

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНОЛА  
НА КАТАЛИЗАТОРЕ Ni/ZnO\******Н.В. Лапин, В.В. Гринько, В.С. Бежко, А.Ф. Вяткин***ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых 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.2019.16-18.27-36

Заключение совета рецензентов: 10.06.19 Заключение совета экспертов: 14.06.19 Принято к публикации: 19.06.19

Исследован процесс парциального окисления этанола в кварцевом микрореакторе при атмосферном давлении в области температур 300–450 °С на никелевом катализаторе (20 мас %), нанесенном на оксид цинка. Ректификат этанола (азеотропная смесь состава 95,6 мас.% этанола и 4,4 мас.% воды) подавался в реактор со скоростью 0,4–1,3 г/час перистальтическим насосом сначала в испаритель, а затем в виде газовой фазы – в реактор. В качестве источника кислорода использовали воздух, который подавался воздушным насосом в реактор, и его поток регулировался ротаметром, чтобы молярное соотношение «кислород – этанол» изменялось в интервале 0,45–2,0. Никелевый катализатор приготавливался пропиткой промышленного порошка оксида цинка нитратом никеля с последующим прокаливанием и восстановлением оксида никеля до металлического никеля. Анализ газообразных продуктов осуществляли на газовом хроматографе «Цвет-500», детектор – катарометр.

Показано, что разработанный ранее катализатор Ni/ZnO имеет высокую эффективность при парциальном окислении этанола в области низких температур. Основными продуктами этого процесса являются водород, метан, монооксид и диоксид углерода. С увеличением молярного соотношения «кислород – этанол», содержание водорода в продуктах процесса уменьшается (от 60 об.% до 25 об.%), а двуокиси углерода, наоборот, увеличивается (от 26 об.% до 65 об.%). Выход водорода составлял при температуре 450 °С 1 моль на 1 моль этанола.

Монооксид углерода наблюдается при малом соотношении «кислород – этанол» (до 0,85). Установлено, что при большем соотношении монооксид углерода отсутствует во всей исследованной области температур. Конверсия этанола протекает интенсивно, и уже при температуре 450 °С этанол конверсирован практически полностью. Большое содержание метана (20–30 об.%) в продуктах реформинга указывает на то, что начальной стадией процесса является окисление этанола с последующим разложением образующегося ацетальдегида на метан и монооксид углерода. Незначительное содержание воды в питающей смеси приводит к практически полному отсутствию шифт-реакции, при этом монооксид углерода окисляется кислородом до двуокиси углерода. Пониженное содержание метана в сравнении с процессом водно-парового реформинга этанола может быть объяснено частичным его окислением до двуокиси углерода, о чем свидетельствует высокое содержание последнего в продуктах реформинга.

Ключевые слова: низкотемпературное парциальное окисление; этанол; никелевый катализатор; водород; метан; кислород; диоксид углерода; монооксид углерода; микрореактор; конверсия; реформинг.

\*Лапин Н.В., Гринько В.В., Бежко В.С., Вяткин А.Ф. Низкотемпературное парциальное окисление этанола на катализаторе Ni/ZnO // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019;16-18:27-36.



## LOW-TEMPERATURE PARTIAL OXIDATION 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

doi: 10.15518/isjaee.2019.16-18.27-36

Referred 10 June 2019 Received in revised form 14 June 2019 Accepted 19 June 2019

The paper investigates the partial oxidation of ethanol process in a quartz microreactor at atmospheric pressure in the temperature range 300–450 °C on a nickel catalyst (20 wt%) deposited on zinc oxide. Rectified ethanol (an azeotropic mixture of 95.6 wt.% ethanol and 4.4 wt.% water) is fed into the reactor at a rate of 0.4–1.3 g / hour by a peristaltic pump, first into the evaporator, and then as a gas phase into the reactor. Air is used as a source of oxygen which is supplied by an air pump to the reactor and its flow is controlled by a rotameter so that the oxygen-ethanol molar ratio varied between 0.45 and 2.0. The nickel catalyst is prepared by impregnating industrial zinc oxide powder with nickel nitrate, followed by calcination and reduction of nickel oxide to metallic nickel. Analysis of gaseous products is performed on a Tsvet-500 gas chromatograph. The detector is a katharometer.

A catalyst Ni/ZnO developed earlier is shown to have high efficiency in the partial oxidation of ethanol at low temperatures. The main products of this process are hydrogen, methane, carbon monoxide and dioxide.

With an increase in the oxygen-ethanol molar ratio, the hydrogen content in the products of the process decreases (from 60 to 25 vol.%), carbon dioxide, on the contrary, increases (26 to 65 vol.%). The hydrogen yield is 1 mol per 1 mol of ethanol at a temperature of 450 °C.

Carbon monoxide is observed with a low ratio of oxygen-ethanol (up to 0.85). With a higher ratio, carbon monoxide is absent in the entire temperature range studied. The conversion of ethanol proceeds intensively and already at a temperature of 450 °C ethanol is converted almost completely. A high methane content (20–30% vol.%) in reforming products indicates that the initial stage of the process is the oxidation of ethanol followed by decomposition of the resulting acetaldehyde into methane and carbon monoxide.

The insignificant water content in the supply mixture leads to an almost complete absence of a shift reaction. Carbon monoxide is then oxidized with oxygen to carbon dioxide. The reduced methane content in comparison with the process of water-steam ethanol reforming can be explained by its partial oxidation to carbon dioxide, which explains the high content of the latter in reforming products.

Keywords: low-temperature partial oxidation; ethanol; nickel catalyst; hydrogen; methane; oxygen; carbon dioxide; carbon monoxide; microreactor, conversion, reforming.



*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 интенсивно развивается направление по применению топливных элементов для мобильных и стационарных энергоустановок, для транспортных средств. Среди различных типов топливных элементов наиболее перспективными являются элементы на протонопроводящих мембранах вследствие их высокой эффективности, большой удельной мощности и отсутствия вредных выбросов в окружающую среду [1]. Функционирование таких устройств требует удобного и безопасного источника водорода. Этанол рассматривается как перспективный источник водорода в сравнении с другими углеводородами, такими как метанол, бензин, метан и др., вследствие низкой себестоимости, нетоксичности, сравнительно невысокой температуры каталитической конверсии [2, 3]. Ферментация глюкозы, с

помощью которой производят этанол, – это процесс, который широко применяется и имеет низкую стоимость. А двуокись углерода, которая при этом незначительно выделяется, легко может быть аккумулирована и сохранена [2].

Водород может быть получен из этанола тремя способами: водно-паровой реформинг, окислительный паровой реформинг и парциальное окисление этанола (РОХ) [2–7].

В настоящей работе исследован процесс низкотемпературного парциального окисления этанола на ранее разработанном никелевом катализаторе, нанесенном на оксид цинка, с целью получения водорода с минимальным содержанием монооксида углерода. Исследования проводились в интервале температур 300÷450 °С при разных соотношениях кислород/этанол, разных скоростях подачи этанола, с газом носителем (аргоном) или без газа носителя.

Список обозначений	
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
<i>n</i>	Количество молей этанола
$\sum n_x$	Сумма молей всех продуктов
<i>S</i>	Состав продуктов газовой фазы, мол.%
<i>x</i>	Степень конверсии, мол.%
<i>Индексы нижние</i>	
Вход	На входе в реактор
Выход	На выходе из реактора
Этанол	Этанол
<i>Аббревиатуры</i>	
РОХ	Парциальное окисление
АЦП А-24	Аналого-цифровой преобразователь
МКР	Микроканальные реакторы
«МультиХром 3.0»	Программа обработки хроматографических пиков
Цвет-500М	Хроматограф



## 2. Теоретический анализ

Парциальное окисление (ПОХ) есть процесс неполного окисления этанола. Этот процесс может



Эта реакция термодинамически выгодна при низких температурах, при которых часть этанола сжигается для получения требуемой энергии, одновременно снижая выход водорода в сравнении с водно-паровым реформингом. Несмотря на то что реакция ПОХ может проходить при относительно низкой температуре, высокая экзотермичность реакции может привести к дезактивации катализатора. Преимущество этой реакции заключается в том, что она демонстрирует быстрое время запуска и отклика, при этом потенциально требуется более компактная конструкция реактора, что желательно для мобильных топливных элементов.

Важным фактором при проведении реформинга этанола является разработка высокоэффективных, стабильных и недорогих катализаторов. В идеальном процессе реформинга требуется катализатор, работающий при низких температурах, для создания долговечных и безопасных реформаторов, которые могут быть использованы для мобильных приложений. Следует отметить, что природа металла и носителя в катализаторе сильно влияет на получающиеся продукты и стабильность самого катализатора [3, 4].

Процесс ПОХ этанола проводился на различных катализаторах благородных металлов: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub> [8], Pt/CeZrO<sub>2</sub> [9], Rh, Pt, Pd, биметаллические Rh–Ru, Rh–Ce на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10], Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/TiO<sub>2</sub>, Rh/CeO<sub>2</sub> [11], Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как на монолитном катализаторе [12], так и в реакторах с Pd–Ag мембраной для получения чистого водорода [13]. Для парциального окисления этанола на платиновом катализаторе разработана микрокинетическая модель [14], проведен термодинамический анализ [15, 16]. Кроме того, применялись другие катализаторы: Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [17], Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17–19], Co, Ni/ZnO [19], Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20], смешанные оксиды CoAlZn, NiAlZn [19, 21–23], NiCeSiO<sub>x</sub>, [24], V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V/TiO<sub>2</sub> [25] и даже наночастицы золота на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при изучении в микрореакторе [26].

При изучении разных катализаторов для реформинга этанола на различных носителях (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) [3, 17] было показано, что активность катализаторов можно расположить в ряд: Rh ≥ Ni > Pd > Pt > Cu = Zn > Ru = Fe.

Катализаторы на основе Co, Ni [17–24] интересны и перспективны для реформинга этанола с точки зрения экономики, при этом наблюдается минимальное осаждение углерода на катализаторе и, соответ-

ственно, повышается его стабильность [17, 27]. Смешанные оксиды CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствуют быстрой дегидрогенизации до ацетальдегида [17], тогда как Ni способствует разрыву связи C–C в этаноле с образованием метана и моноокси углерода [28, 29].

Образование нежелательных побочных продуктов (этилен, ацетальдегид, ацетон и др.) в процессе реформинга этанола зависит от свойств носителя. Используемый в качестве носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из-за своих кислотных свойств способствует дегидратации этанола до этилена [30], а ZnO, проявляющий основные свойства, является высокоактивным для дегидрирования этанола до ацетальдегида [30]. В последнее время все большее внимание привлекает низкотемпературная конверсия этанола на катализаторах Ni, Co, Cu на ZnO [28, 31]. При этом исследователи наблюдали отсутствие моноокси углерода при температуре 350 °C в получающейся газовой смеси [31].

Ранее авторами данной статьи был исследован процесс низкотемпературного водно-парового реформинга на различных катализаторах в объемном насынном реакторе и в микрореакторе [32–37]. В этом процессе образуется газовая смесь богатая водородом, которая содержит метан, двуокись углерода и моноокись углерода. Последняя, как упоминалось ранее, является ядом для катализатора топливного элемента. Была показана высокая эффективность этих катализаторов, удалось снизить содержание CO, особенно для смесей близких к биоэтанолу.

Минимальное содержание моноокси углерода наблюдается для катализатора Ni/ZnO [35], который неплохо зарекомендовал себя при изучении низкотемпературного водно-парового реформинга этанола (SRE) [32–36] и окислительного водно-парового реформинга этанола (OSRE) [37].

## 3. Экспериментальная часть

Исследования проводились в кварцевом микрореакторе (внутренний диаметр 7 мм) на проточной установке, описанной в [32]. Реактор помещался в трубчатую печь с резистивным нагревом, температура печи регулировалась высокоточным регулятором с точностью 1 °C. В экспериментах использовался ректификат этанола (смесь азеотропного состава 95,6 мас.% этанола и 4,4 мас.% воды), поток которого изменялся



от 0,4 г/ч до 1,3 г/ч. Ректификат подавался в реактор перистальтическим насосом сначала в испаритель, а затем в виде газовой фазы в реактор. Источником кислорода являлся воздух, который подавался воздушным насосом в реактор, и поток контролировался ротаметром. Соотношение кислород/этанол в экспериментах изменялось в интервале от 0,45 до 2.

Никелевый катализатор готовился пропиткой промышленного порошка оксида цинка нитратом никеля в соответствующих количествах в течение суток. Затем раствор выпаривался и прокаливался при 500÷550 °С в течение 3÷4 ч до образования оксида никеля, который восстанавливался до металла в токе водорода при температуре 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 1,2 г. Анализ газовой фазы осуществлялся на газовом хроматографе "Цвет-500". В качестве детектора применялся катарометр. Использовались три колонки: с молекулярными ситами А5 (регистрация водорода, метана, монооксида углерода) длиной 2 м, с полисорбом-1 длиной 2 м (регистрация этанола, воды и ацетальдегида) и с активированным углем (регистрация двуоксида углерода) длиной 1 м. Эксперименты проводились при атмосферном давлении с газом-носителем (аргон или гелий) и без газа-носителя. В последнем случае носителем являлся воздух, который служил одновременно источником кислорода. Потоки газовых продуктов реформинга измерялись с помощью пенника.

Степень конверсии этанола ( $x_{\text{этанол}}$ , мол. %)

$$x_{\text{этанол}} = \frac{n_{\text{вход}} - n_{\text{выход}}}{n_{\text{вход}}} \times 100\%, \quad (4)$$

где  $n_{\text{вход}}$  – количество молей этанола на входе в реактор;  $n_{\text{выход}}$  – количество молей этанола на выходе из реактора.

Состав продуктов газовой фазы ( $S_x$ , мол. %)

$$S_x = \frac{n_x}{\sum n_x} \times 100\%, \quad (5)$$

где  $n_x$  – число молей каждого из продуктов ( $x = \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4$ );  $\sum n_x$  – сумма молей всех продуктов.

Вода не включалась в расчет.

#### 4. Результаты и их обсуждение

Основными компонентами газовой фазы является водород, метан, монооксид и диоксид углерода. На рис. 1 приведена зависимость состава газовой фазы от температуры как газообразных продуктов парци-

ального окисления этанола, так и конденсирующихся компонентов (этанол, ацетальдегид). Измеренные содержания конденсирующихся компонентов показали, что конверсия этанола протекает интенсивно уже при температуре 300 °С, а при 450 °С – практически полностью. При этом остаток этанола в газовой фазе составляет 1÷1,5 об.%. Ацетальдегид (7÷8 об.%) наблюдается в газовой фазе до температуры 350 °С, далее он отсутствует в пределах ошибки измерения катарометром.

$x$ , об.%

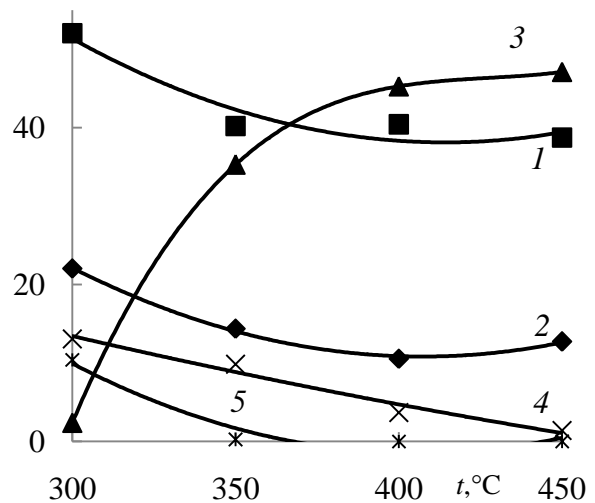
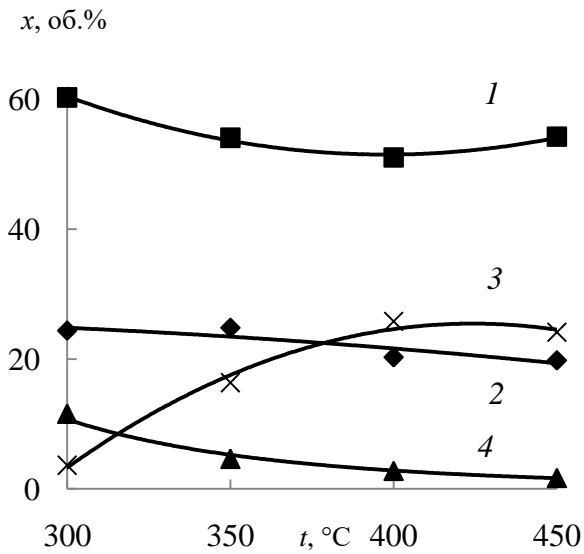


Рис. 1 – Зависимость концентрации компонентов газовой фазы  $x$  (об.%) от температуры  $t$  (°С) при парциальном окислении этанола без газа-носителя (поток этанола 0,55 г/час; молярное соотношение  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1,5$ ): 1 –  $\text{H}_2$ ; 2 –  $\text{CH}_4$ ; 3 –  $\text{CO}_2$ ; 4 –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; 5 –  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

Fig. 1 – The dependence of the concentration of the gas phase components  $x$  (vol.%) on the temperature  $t$  (°C) in the partial oxidation of ethanol without carrier gas. Mixture flow is 0.55 g/hour. The molar ratio of oxygen/ethanol is 1.5: 1 –  $\text{H}_2$ ; 2 –  $\text{CH}_4$ ; 3 –  $\text{CO}_2$ ; 4 –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; 5 –  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

На рис. 2–4 приведены аналогичные зависимости состава газовой фазы от температуры для других соотношений кислород/этанол (0,45÷2,0). На этих рисунках представлены только газообразные продукты парциального окисления этанола.

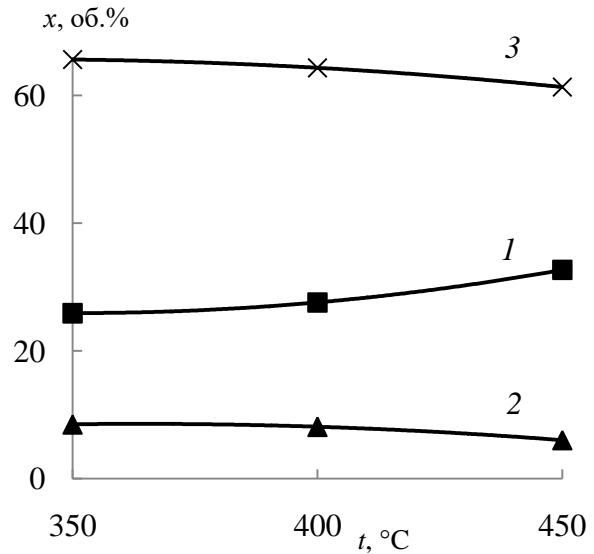
На рис. 1–4 видно, что меняется соотношение разных компонентов газовой смеси в зависимости от соотношения кислород/этанол. При молярном соотношении  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , равном 0,45 и 0,85, содержание водорода заметно больше, чем других компонентов, но в дальнейшем, по мере увеличения соотношения кислород/этанол, концентрация водорода становится сравнима с концентрацией диоксида углерода (см. рис. 1) или даже меньше (рис. 4).



**Рис. 2** – Зависимость концентрации компонентов газовой фазы  $x$  (об.%) от температуры  $t$  (°C) при частичном окислении этанола (поток этанола 0,7 г/час; молярное соотношение  $O_2/C_2H_5OH = 0,45$ ; поток аргона 30 см<sup>3</sup>/мин.):

1 – H<sub>2</sub>; 2 – CH<sub>4</sub>; 3 – CO<sub>2</sub>; 4 – CO

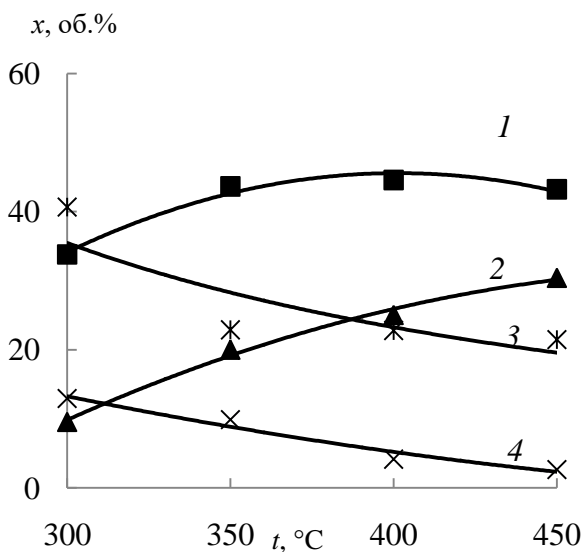
**Fig. 2** – The dependence of the concentration of the gas phase components  $x$  (vol.%) on the temperature  $t$  (°C) in the partial oxidation of ethanol. Mixture flow is 0.7 g/hour. The molar ratio of oxygen/ethanol is 0.45. Carrier gas (argon) flow is 30 cm<sup>3</sup>/min: 1 – H<sub>2</sub>; 2 – CH<sub>4</sub>; 3 – CO<sub>2</sub>; 4 – CO



**Рис. 4** – Зависимость концентрации компонентов газовой фазы  $x$  (об.%) от температуры  $t$  (°C) при частичном окислении этанола без газа-носителя (поток этанола 0,58 г/час; молярное соотношение  $O_2/C_2H_5OH = 2,0$ ):

1 – H<sub>2</sub>; 2 – CH<sub>4</sub>; 3 – CO<sub>2</sub>

**Fig. 4** – The dependence of the concentration of the gas phase components  $x$  (vol.%) on the temperature  $t$  (°C) in the partial oxidation of ethanol without carrier gas. Mixture flow is 0.58 g/hour. The molar ratio of oxygen/ethanol is 2.0: 1 – H<sub>2</sub>; 2 – CH<sub>4</sub>; 3 – CO<sub>2</sub>



**Рис. 3** – Зависимость концентрации компонентов газовой фазы  $x$  (об.%) от температуры  $t$  (°C) при частичном окислении этанола без газа-носителя: (поток этанола 1,28 г/час; молярное соотношение  $O_2/C_2H_5OH = 0,85$ ):

1 – H<sub>2</sub>; 2 – CH<sub>4</sub>; 3 – CO<sub>2</sub>; 4 – CO

**Fig. 3** – The dependence of the concentration of the gas phase components  $x$  (vol.%) on the temperature  $t$  (°C) in the partial oxidation of ethanol without carrier gas. Mixture flow is 1.28 g/hour. The molar ratio of oxygen/ethanol is 0.85: 1 – H<sub>2</sub>; 2 – CH<sub>4</sub>; 3 – CO<sub>2</sub>; 4 – CO

Монооксид углерода наблюдается при малом соотношении кислород/этанол (до 0,85) (см. рис. 2 и 3). При этом количество CO при 300 °C составляет значительную величину (до 20 об.%), по мере повышения температуры снижается, и при 450 °C его доля в общем составе газовой фазы не превышает 3 об.%. При большем соотношении кислород/этанол (см. рис. 1 и 4) в газовой фазе во всей исследованной области температур монооксид углерода уже не обнаруживается в пределах ошибки измерения катарометром.

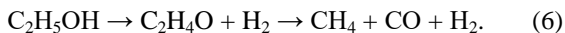
Количество двуокиси углерода в газовых продуктах реформинга нарастает с 24 об.% до 65 об.% при увеличении соотношения кислород/этанол от 0,45 до 2,0.

Содержание метана составляет 30 об.%, но снижается по мере увеличения количества кислорода в питающей смеси до 6,0 об.%. Это можно объяснить окислением метана кислородом в потоке питающей смеси, приводящим при этом к значительному росту концентрации двуокиси углерода.

Водород во всех случаях остается основным компонентом образующейся газовой фазы. При температуре 450 °C содержание H<sub>2</sub> находится в интервале 35–55 об.%. Падение концентрации водорода до 35 об.% по мере роста количества кислорода в питающей смеси происходит вследствие увеличения содержания двуокиси углерода в продуктах реакции.



Наличие в продуктах реформинга метана и монооксида углерода указывает на то, что, как и в случае водно-парового реформинга этанола, начальной стадией процесса является окисление этанола до ацетальдегида, который затем разлагается на метан и монооксид углерода:



На рис. 2 было видно, что при соотношении кислород/этанол, равном 0,45, соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  при росте температуры от 300 °С до 450 °С увеличивается в 6–8 раз. При этом соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  уменьшается от 16,5 до 2,2, что означает значительный рост содержания двуоксида углерода. Помимо этого, наблюдается резкий рост соотношения  $\text{CO}_2/\text{CO}$ . При увеличении потока кислорода в питающей смеси наблюдается (см. рис. 1 и 4) превышение содержания двуоксида углерода над содержанием водорода при полном отсутствии монооксида углерода в продуктах реформинга.

поток водорода при температуре 400–450 °С равен 11 см<sup>3</sup>/мин, что означает выход 1 моля водорода на 1 моль этанола. Это значение в два раза ниже, чем в работах [32–36] по водно-паровому реформингу этанола, однако достаточно для питания топливных элементов небольшой мощности. Расчет показал, что в пределах ошибки измерений баланс по водороду и углероду совпадает с точностью 10 %. Это указывает на то, что в экспериментах зафиксированы все компоненты продуктов реформинга.

## 5. Заключение

Разработанный ранее никелевый катализатор, нанесенный на оксид цинка, имеет высокую эффективность при парциальном окислении этанола в области низких температур. Основными продуктами этого процесса являются водород, метан, монооксид и двуокись углерода.

При низком молярном соотношении кислород/этанол (0,45 и 0,85) в питающей смеси в продуктах реформинга наблюдается значительное количество монооксида углерода, которое при повышении температуры быстро снижается и при температуре 450 °С не превышает 3 об.%. При высоком молярном соотношении кислород/этанол (1,2–2,0) в питающей смеси наличие монооксида углерода в продуктах реформинга не наблюдается во всей исследованной области температур в пределах ошибки измерения катарометром.

Наличие метана в продуктах реформинга указывает на то, что начальной стадией процесса является окисление этанола до ацетальдегида с последующим разложением последнего на метан и монооксид углерода.

Практически полное отсутствие воды в питающей смеси приводит к отсутствию шифт-реакции. Монооксид углерода при этом окисляется кислородом до двуоксида углерода. Пониженное содержание метана также может быть объяснено частичным его окислением до двуоксида углерода, что объясняет высокое содержание последнего в продуктах реформинга.

### Благодарности

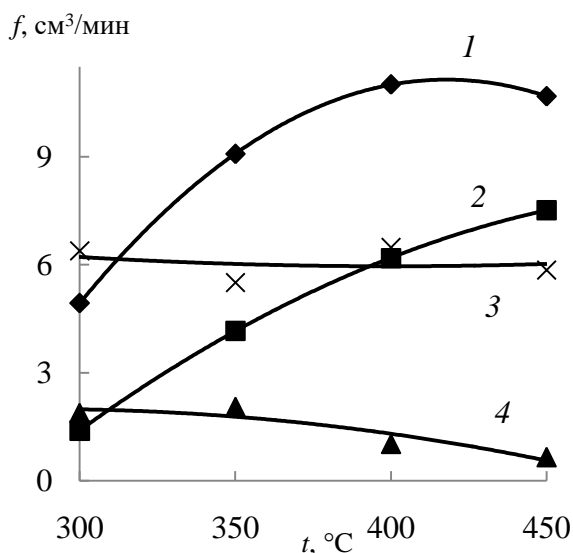
Работа выполнена по государственному заданию № 007-00220-18-00.

### Acknowledgments

The work was performed according to the state task number 007-00220-18-00.

## Список литературы

- [1] Edwards, P.P. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future / P.P. Edwards [et al.] // Energy Policy. – 2008. – Vol. 36. – N. 12. – P. 4356–4362.
- [2] Frusteri, F. Hydrogen production by reforming of bio-alcohols / F. Frusteri, G. Bonura // Compendium of Hydrogen Energy. – Woodhead Publishing, 2015. – P. 109–136.



**Рис. 5** – Зависимость объема газовых продуктов  $f$  (см<sup>3</sup>/мин) при парциальном окислении этанола от температуры  $t$  (°С) без газа-носителя: (поток этанола 1,28 г/час; молярное соотношение  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,85$ ): 1 –  $\text{H}_2$ , 2 –  $\text{CH}_4$ , 3 –  $\text{CO}_2$ , 4 –  $\text{CO}$

**Fig. 5** – The gas products volume dependence  $f$  (cm<sup>3</sup>/min) in the partial oxidation of ethanol on the temperature  $t$  (°C) without carrier gas. Mixture flow is 1.28 g/hour. The molar ratio of oxygen/ethanol is 0.85: 1 –  $\text{H}_2$ , 2 –  $\text{CH}_4$ , 3 –  $\text{CO}_2$ , 4 –  $\text{CO}$

На рис. 5 приведены результаты измерений реальных потоков газообразных продуктов реформинга на выходе из реактора для соотношения кислород/этанол 0,85. На этом рисунке видно, что потоки метана и двуоксида углерода в 1,5 раза меньше потока водорода. Поток монооксида углерода с ростом температуры уменьшается в 3 раза и при температуре 450 °С составляет 0,65 см<sup>3</sup>/мин, что в 15–17 раз меньше потока водорода при этой температуре. Максимальный

- [3] Llorca, J. Hydrogen from Bioethanol / J. Llorca [et al.]. – Renewable Hydrogen Technologies. – Elsevier Science, 2013. – P. 135–169.
- [4] Contreras, J.L. Catalysts for H<sub>2</sub> production using the ethanol steam reforming (a review) / J.L. Contreras [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – No. 33. – P. 18835–18853.
- [5] 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.
- [6] Nikolaidis, P. A comparative overview of hydrogen production processes / P. Nikolaidis, A. Poullikkas // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 67. – P. 597–611.
- [7] Khila, Z. A comparative study on energetic and exergetic assessment of hydrogen production from bioethanol via steam reforming, partial oxidation and autothermal reforming processes / Z. Khila [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2013. – Vol. 112. – P. 19–27.
- [8] Schmal, M. Drifts and TPD Analyses of Ethanol on Pt Catalysts Over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>—Partial Oxidation of Ethanol / M. Schmal [et al.] // Can. J. Chem. Eng. – 2011. – Vol. 89. – No. 5. – P. 1166–1175.
- [9] Lima, S.M. de Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalyst / S.M. de Lima [et al.] // J. of Catalysis. – 2008. – Vol. 257. – No. 2. – P. 356–368.
- [10] Salge, J.R. Catalytic partial oxidation of ethanol over noble metal catalysts / J.R. Salge [et al.] // J. of Catalysis. – 2005. – Vol. 235. – No. 1. – P. 69–78.
- [11] Tóth, M. Partial oxidation of ethanol on supported Rh catalysts: Effect of the oxide support / M. Tóth [et al.] // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2016. – Vol. 411. – P. 377–387.
- [12] Hebben, N. Catalytic partial oxidation of ethanol on alumina-supported rhodium catalysts: An experimental study / N. Hebben [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2010. – Vol. 388. – No. 1/2. – P. 225–231.
- [13] Iulianelli, A. Partial oxidation of ethanol in a membrane reactor for high purity hydrogen production / A. Iulianelli [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35. – No. 22. – P. 12626–12634.
- [14] Koehle, M. Microkinetic modeling and analysis of ethanol partial oxidation and reforming reaction pathways on platinum at short contact times / M. Koehle, A. Mhadeshwar // Chem. Eng. Sci. – 2012. – Vol. 78. – P. 209–225.
- [15] Al-Hamamre, Z. Hydrogen production by thermal partial oxidation of ethanol: Thermodynamics and kinetics study / Z. Al-Hamamre, M.A. Hararah // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35. – No. 11. – P. 5367–5377.
- [16] Wang, W. Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol / W. Wang, Y. Wang // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – Vol. 33. – No. 19. – P. 5035–5044.
- [17] Guarido, C.E.M. Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst / C.E.M. Guarido [et al.] // Catalysis Today. – 2009. – Vol. 142. – No. 3/4. – P. 252–257.
- [18] Rodrigues, C.P. Nickel-alumina washcoating on monoliths for the partial oxidation of ethanol to hydrogen production / C.P. Rodrigues, M. Schmal // Int. J. Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36. – No. 17. – P. 10709–10718.
- [19] Kraveva, E. Support effects on the properties of Co and Ni catalysts for the hydrogen production from bio-ethanol partial oxidation / E. Kraveva [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38. – No. 11. – P. 4380–4388.
- [20] Rodrigues, C.P. Partial oxidation of ethanol over cobalt oxide based cordierite monolith catalyst / C.P. Rodrigues [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – Vol. 96. – No. 1/2. – P. 1–9.
- [21] Kraveva, E. Catalytic performance of CoAlZn and NiAlZn mixed oxides in hydrogen production by bio-ethanol partial oxidation / E. Kraveva [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – No. 1. – P. 209–220.
- [22] Gómez-Cuaspu, J.A. Effect of metal oxides concentration over supported cordierite monoliths on the partial oxidation of ethanol / J.A. Gómez-Cuaspu, M. Schmal // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – Vol. 148. – P. 1–10.
- [23] Carotenuto, G. Hydrogen production by ethanol decomposition and partial oxidation over copper/copper-chromite based catalysts prepared by combustion synthesis / G. Carotenuto [et al.] // Catalysis Today. – 2013. – Vol. 203. – P. 163–175.
- [24] Rodrigues, C.P. Structured Reactors as an Alternative to Fixed-bed Reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol / C.P. Rodrigues [et al.] // Catalysis Today. – 2016. – Vol. 273. – P. 12–24.
- [25] Hidalgo, J.M. (V)/Hydrotalcite, (V)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (V)/TiO<sub>2</sub> and (V)/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of ethanol to acetaldehyde / J.M. Hidalgo [et al.] // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2016. – Vol. 420. – P. 178–189.
- [26] Behraves, E. Experimental and modelling study of partial oxidation of ethanol in a micro-reactor using gold nanoparticles as the catalyst / E. Behraves [et al.] // Chem. Eng. Sci. – 2018. – Vol. 176. – P. 421–428.
- [27] Alberton, A.L. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts / A.L. Alberton [et al.] // Catalysis Today. – 2007. – Vol. 123. – No. 1/4. – P. 257–267.
- [28] Homs, N. Low-temperature steam-reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt-based catalysts / N. Homs [et al.] // Catalysis Today. – 2006. – Vol. 116. – No. 3. – P. 361–366.
- [29] Noronha, F.B. The role of Ni on the performance of automotive catalysts: evaluating the ethanol oxidation reaction / F.B. Noronha [et al.] // Catalysis Today. – 2003. – Vol. 85. – No. 1. – P. 13–21.
- [30] Lima, S.M. de Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxi-



dation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst / S.M. de Lima [et al.] // *J. of Catalysis*. – 2009. – Vol. 268. – No. 2. – P. 268–281.

[31] Llorca, J. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor / J. Llorca [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – Vol. 43. – No. 4. – P. 355–369.

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

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

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

[35] Лапин, Н.В. Выбор носителя катализатора для снижения содержания монооксида углерода при реформинге этанола / Н.В. Лапин [et al.] // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE)*. – 2015. – Т. 185. – No. 21. – С. 216–221.

[36] Гринько, В.В. Низкотемпературная водно-паровая конверсия этанола на катализаторе Ni/ZnO в микроканальном реакторе / В.В. Гринько [et al.] // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE)*. – 2016. – Т. 203. – No. 15–18. – С. 112–121.

[37] Лапин, Н.В. Получение водорода низкотемпературным окислительным водно-паровым реформингом этанола на катализаторе Ni/ZnO / Н.В. Лапин [et al.] // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE)*. – 2019. – Т. 291–293. – No. 7–9. – С. 62–72.

### Reference

[1] Edwards P.P., Kuznetsov V.L., David W.I.F., Brandon N.P. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. *Energy Policy*, 2008;36(12):4356–4362.

[2] Frusteri F., Bonura G. Hydrogen production by reforming of bio-alcohols. *Compendium of Hydrogen Energy*, Chapter 3, Woodhead Publishing, 2015; pp.109–136.

[3] 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.

[4] Contreras J.L., Salmones J., Colín-Luna J.A., Nuno L., Quintana B., Cordova I., Zeifert B., Tapia C., Fuentes G.A. Catalysts for H<sub>2</sub> production using the ethanol steam reforming (a review). *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014;39(33):18835–18853.

[5] 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.

[6] Nikolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017;67:597–611.

[7] Khila Z., Hajjaji N., Pons M-N., Renaudin V., Houas A. A comparative study on energetic and exergetic assessment of hydrogen production from bioethanol via steam reforming, partial oxidation and auto-thermal reforming processes. *Fuel Processing Technology*, 2013;112:19–27.

[8] Schmal M., Cesar D.V., Souza M.M.V.M., Guarido C. E.M. Drifts and TPD Analyses of Ethanol on Pt Catalysts Over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>—Partial Oxidation of Ethanol. *Can. J. Chem. Eng.*, 2011;89(5):1166–1175.

[9] Lima S.M. de, Cruz I.O. da, Jacobs G., Davis B. H., Mattos L. V., Noronha F. B. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalyst. *J. of Catalysis*, 2008;257(2):356–368.

[10] Salge J.R., Deluga G.A., Schmidt L.D. Catalytic partial oxidation of ethanol over noble metal catalysts. *J. of Catalysis*, 2005;235(1):69–78.

[11] Tóth M., Varga E., Oszkó A., Baán K., Kiss J., Erdohelyi A. Partial oxidation of ethanol on supported Rh catalysts: Effect of the oxide support. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016;411:377–387.

[12] Hebben N., Diehm C., Deutschmann O. Catalytic partial oxidation of ethanol on alumina-supported rhodium catalysts: An experimental study. *Applied Catalysis A: General*, 2010;388(1–2):225–231.

[13] Iulianelli A., Liguori S., Calabro V., Pinacci P., Basile A. Partial oxidation of ethanol in a membrane reactor for high purity hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010;35(22):12626–12634.

[14] Koehle M., Mhadeshwar A. Microkinetic modeling and analysis of ethanol partial oxidation and reforming reaction pathways on platinum at short contact times. *Chem. Eng. Sci.*, 2012;78:209–225.

[15] Al-Hamamre Z., Hararah M.A. Hydrogen production by thermal partial oxidation of ethanol: Thermodynamics and kinetics study. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010;35(11):5367–5377.

[16] Wang W., Wang Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008;33(19):5035–5044.

[17] Guarido C.E.M., Cesar D.V., Souza M.V.M., Schmal M. Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst. *Catalysis Today*, 2009;142(3–4):252–257.

[18] Rodrigues C.P., Schmal M. Nickel-alumina washcoating on monoliths for the partial oxidation of ethanol to hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011;36(17):10709–10718.

[19] Kraveva E., Sokolov S., Schneider M., Ehrich H. Support effects on the properties of Co and Ni catalysts for the hydrogen production from bio-ethanol partial oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013;38(11):4380–4388.



- [20] Rodrigues C.P., Silva V.T. de, Schmal M. Partial oxidation of ethanol over cobalt oxide based cordierite monolith catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010;96(1–2):1–9.
- [21] Kraveva E., Sokolov S., Nasillo G., Bentrup U., Ehrich H. Catalytic performance of CoAlZn and NiAlZn mixed oxides in hydrogen production by bioethanol partial oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014;39(1):209–220.
- [22] Gómez-Cuaspad J.A., Schmal M. Effect of metal oxides concentration over supported cordierite monoliths on the partial oxidation of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014;148:1–10.
- [23] Carotenuto G., Kumar A., Miller J., Mukasyan A., Santacesaria E., Wolf E.E. Hydrogen production by ethanol decomposition and partial oxidation over copper/copper-chromite based catalysts prepared by combustion synthesis. *Catalysis Today*, 2013;203:163–175.
- [24] Rodrigues C.P., Kraveva E., Ehrich H., Noronha F.B. Structured Reactors as an Alternative to Fixed-bed Reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol. *Catalysis Today*, 2016;273:12–24.
- [25] Hidalgo J.M., Tisler Z., Kubicka D., Raabova K., Bulanek R (V)/Hydrotalcite, (V)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (V)/TiO<sub>2</sub> and (V)/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of ethanol to acetaldehyde. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016;420:178–189.
- [26] Behravesch E., Kilpiö T., Russo V., Eränen K., Salmi T. Experimental and modelling study of partial oxidation of ethanol in a micro-reactor using gold nanoparticles as the catalyst. *Chem. Eng. Sci.*, 2018;176:421–428.
- [27] Alberton A.L., Souza M.M.V.M., Schmal M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 2007;123(1–4):257–267.
- [28] Homs N., Llorca J., Piscina P.R. de la Low-temperature steam-reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt-based catalysts. *Catalysis Today*, 2006;116(3):361–366.
- [29] Noronha F.B., Durao M.C., Batista M.S., Appel L.G. The role of Ni on the performance of automotive catalysts: evaluating the ethanol oxidation reaction. *Catalysis Today*, 2003;85(1):13–21.
- [30] Lima S.M. de, Silva A.M. da, Costa L.O.O. da, Graham U.M., Jacobs G., Davis B.H., Mattos L.V., Noronha F.B. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst. *J. of Catalysis*, 2009;268(2):268–281.
- [31] Llorca J., Piscina P.R. de la, Dalmon J-A., Sales J., Homs N. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003;43(4):355–369.
- [32] 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 kataliticheskim pirolizom etanola na nikel'evom katalizatore). *Russian Journal of Physical Chemistry A: Focus on Chemistry*, 2009;83(11):1855–1859.
- [33] 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.
- [34] 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 konversiei etanola na katalizatorakh Ni/ZnO i Ni-Cu/ZnO). *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014;87(5):608–612.
- [35] 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.).
- [36] Grinko 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.).
- [37] Lapin N.V., Grinko V.V., Bezhok V.S., Vyatkin A.F. Hydrogen production by low-temperature oxidative water-steam ethanol reforming on Ni / ZnO catalyst (Poluchenie vodoroda nizkotemperaturnym okislitel'nym vodno-parovym reformingom etanola na katalizatore Ni/ZnO). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2019;(7–9);62–72 (in Russ.).

Транслитерация по BSI

