

зы γ -AlOOH — температура дегидратации смещается в область более низких температур (на ≈ 10 °C).

Литература

1. Pat. 2490215 (Fr). Procède pour la preparation de mélanges de methanol et d'alcools superieurs et mélanges ainsi obtenus / A. Paggini, V. Lagana, G. Manara, V. Fattore. 1982.
2. Pat. 2110558 (GB). Catalyst and its use for producing methanol/higher alcohol mixtures / V. Fattore, B. Notary, A. Paggini, V. Lagana. 1983.
3. Pat. 5530168 (USA). Process for synthesis of C.sub.2+Aliphatic alcohol in a slurry reactor comprising an in-situ catalyst impregnation step / R.P. Underwood, B.A. Toseland, T.A. Dahl, J.F. Hugo. 1996.
4. Муренкова А.А., Маркова А.С., Литовченко Н.Н. и др. Влияние калия на структуру и каталитические свойства Zn–Cr–K катализатора синтеза смеси спиртов C₁–C₅ // Сб. «Технология синтетического метанола», М.: НИИТЭХИМ, 1989.
5. Курина Л.Н., Игина Г.В., Леонов В.С., Сушья Л.Э. Физико-химическое изучение катализаторов синтеза метанола и совместного синтеза метанола и высших спиртов // Физико-химические основы синтеза метанола «Метанол-3» // Тез. докл. III Всесоюзн. совещ. Новомосковск, 1986.
6. Костров В.В., Морозов Л.Н., Борисов А.С., Титова Л.Н. Твердофазное взаимодействие при термообработке нанесенных катализаторов CuO,ZnO,K₂O/Al₂O₃ // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1988. Т. 31, № 1. С. 62
7. Бремер Г., Вендлант К.П. Введение в гетерогенный катализ. М.: Мир, 1981.
8. Катализатор медь-цинк-алюминиевый (СНМ-У, СНК-2). ТУ У 6-04687873.047–2000.
9. Овсиенко О.Л., Родин Л.М., Сидоренко Л.П. Методики тестирования и их использование для исследования медьсодержащих катализаторов // Катализ в промышленности. 2004. № 2. С. 27.
10. Овсиенко О.Л., Родин Л.М., Сидоренко Л.П. Медь-цинк-алюминиевые катализаторы синтеза метанола // Украинский химический журнал. 1998. № 7–8. С. 97.

UDK 662.769

H₂ PRODUCTION BY STEAM REFORMING OF BIOETHANOL

© 2011 г. **Cesare Biffi,**
Ilenia Rossetti

Dip. Chimica Fisica ed Elettrochimica,
Universita degli Studi di Milano, Italy

Introduction

In situ H₂ production to be applied to fuel cell systems seems to be a promising way to exploit the potentialities of H₂ as an energy vector, so avoiding the problem of its storage and delivery. Many ways are proposed to produce clean H₂, i.e. without a net emission of CO₂, such as water electrolysis, photo-promoted water splitting. However, the

most mature technology nowadays seems the reforming of biomass derived substrates, such as bioethanol [1–5].

Three different series of Ni-based catalysts were here synthesised. Al₂O₃, TiO₂ and La₂O₃ were chosen as supports and the Ni loading was varied between 5 and 15 wt.% for each set of samples. Metallic Ni was chosen as cheaper active phase with respect to noble metals [6, 7] due to its good C–C bond breaking activity.

Ni supported on Al₂O₃ was prepared at first, because it is the most common SR catalyst commercially available [8] and it was here assumed as reference material. The biggest problem when using alumina as support is extensive

Biffi Cesare – Ph.D. student, Dip. Chimica Fisica ed Elettrochimica, Universita degli Studi di Milano. v. C. Golgi 19, I-20133 Milano, Italy.
Tel.: +39-02-503-142-56. E-mail: cesare.biffi@unimi.it

Ilenia Rossetti – PhD, Senior researcher, Dip. Chimica Fisica ed Elettrochimica, Universita degli Studi di Milano. v. C. Golgi 19, I-20133 Milano, Italy.
Tel.: +39-02-503-140-59. E-mail: ilenia.rossetti@unimi.it

coke formation due to the acidic nature of the support, depressing selectivity and deactivating the catalyst [9, 10]. Coke formation is a key problem affecting many reactions involving hydrocarbons reagents [11]. Many reaction may lead to coke formation during SR, such as CH_4 cracking, inverse Boudouard reaction, CO-dismutation and, in particular for the SR of ethanol, its dehydration to C_2H_4 and its subsequent fast polymerisation [11, 12]. The latter sequence is favored by acidic sites. For this reason, binary oxides such as $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ are sometimes used to tune support acidity [12]. In the present work, catalysts directly supported on pure La_2O_3 were also prepared. At last TiO_2 — supported samples, rather new for this application, were prepared to investigate the effect of the interesting redox properties of titania for a possible surface cleaning action.

All the supports were prepared in nano-powder form by flame spray pyrolysis (FP, [13–15]) and Ni was added in proper amount by impregnation. The FP method grants a relatively high surface area coupled with a suitable thermal resistance, a must for this high temperature application. The effect of support nature and metal loading on products distribution and H_2 productivity, as well as the resistance towards catalyst coking have been addressed in the present work.

Experimental

Samples preparation

Metal oxides to be used as supports for the Ni active phase were produced by flame pyrolysis (FP), starting from a solution of an organic and combustible solvent in which the oxide precursors were dissolved. This solution was fed to the nozzle of a home-designed burner, where a flux of oxygen disperses it in small droplets. The mixture is ignited by a ring of O_2/CH_4 flamelets generating the main flame, where the organic solvent burns and oxide precursors decompose and oxidise [13–15].

For Al_2O_3 synthesis, aluminum tri-sec-butoxide (Aldrich, pur. 97 %) was dissolved in xylene (Aldrich, pur. 97 %) with a concentration 0.35 M referred to the final product. TiO_2 was synthesised using a dispersion of Titan(IV)-isopropylate (Aldrich, pur. 97 %) in xylene, with a 0.67 M concentration referred to TiO_2 . Finally, the solution for La_2O_3 synthesis was prepared by dissolving 2.9 grams of Lanthanum Acetate Hydrate (Aldrich, pur. 99.9 %) in 25 ml of propionic acid (Aldrich, pur. 99 %). Before spaying into the burner, it was diluted with 25 ml of xylene, the final concentration of the solution referred to La_2O_3 being 0.18 M.

The three solutions were fed to the nozzle using a 50 ml glass syringe with a flow rate of 2.2 ml/min and a 1.5 bar pressure drop across the nozzle, cofed with 5L/min of O_2 .

Ni was loaded on the FP prepared supports by wet impregnation from a solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) dissolved in distilled water. The proper amount of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was calculated in order to achieve a final 5–15 % Ni loading. The support was suspended in the Ni-containing solution and heated under vigorous stirring till drying. Then it was left for overnight at 150 °C. The samples were further reduced at 800 °C for 1h in 10cc/min of H_2 plus 40 cc/min of N_2 .

Catalyst characterization

Surface area of the as-prepared supports and catalysts was measured by N_2 adsorption/desorption with a Micromeritics ASAP2010 instrument.

XRD analysis was performed on a Phillips PW3710 diffractometer and phase recognition was possible by comparison with literature data [16].

A Scanning Electron Microscope (SEM, Leica LEO 1420) was used to assess particle size and composition by EDX analysis. Back scattering (BS) images were also collected on activated samples to check possible metal agglomeration and sintering.

The Ni-based catalysts were analysed by temperature programmed reduction (TPR) analysis. Samples were pressed, ground and sieved into 0.15–0.25 mm particles and then loaded (0.15 g) in a continuous quartz reactor. The analysis was carried out by feeding 40 cm^3/min (STD) of 10 vol.% H_2 in He, while heating by 10 °C/min up to 800 °C. Consumption of H_2 and evolution of other gaseous products was monitored by in-line mass spectrometry using a quadrupolar detector (MKS, PPT Residual Gas Analyser). Some samples were also analysed after the TPR by temperature programme oxidation TPO, by feeding 40 cm^3/min (STD) of 10 vol.% O_2 in He, while heating by 10 °C/min up to 600 °C.

Catalytic activity testing

Activity test were performed by means of a micropilot plant constituted by an Incoloy 800 continuous down-flow reactor (i.d. 0.9 cm, length 40 cm), heated by an electric oven. The reactor temperature was controlled by an Eurotherm 3204 TIC. The reactor may be fed both with liquid and gaseous reactants and at the reactor outlet there is a trap for possible liquid products and a gas sampling point.

The catalysts were pressed, ground and sieved into 0.15–0.25 mm particles and ca. 0.5 g were then loaded

into the reactor after dilution 1:3 (vol/vol) with SiC of the same particle size.

Catalyst activation was accomplished by feeding 50 cm³/min of a 20 % H₂ in N₂ gas mixture, while heating by 10 °C/min up to 800 °C, the kept for 1h. During activity testing 0.017 cm³/min of a 3:1 (mol/mol) H₂O:CH₃CH₂OH mixture were fed to the reactor by means of a Hitachi, mod. L7100, HPLC pump, added with 56 cm³/min of N₂, used as internal standard and 174 cm³/min of He. The activity tests were carried out at atmospheric pressure, GHSV = 2500 h⁻¹ (referred to the ethanol + water gaseous mixture), 750 °C.

The analysis of the out-flowing gas was carried out by a gaschromatograph (Agilent, mod. 7980) equipped with two columns connected in series (MS and Poraplot Q) with a thermal conductivity detector (TCD), properly calibrated for the detection of ethanol, acetaldehyde, acetic acid, water, ethylene, CO, CO₂, H₂. Material balance on C-containing products was checked to quantify coke deposition.

Repeated analyses of the effluent gas were carried out every hour and the whole duration of each test was ca. 8 h.

Results and discussion

The specific surface area (SSA) of the supports strongly varied depending on its composition, being 185 m²/g for

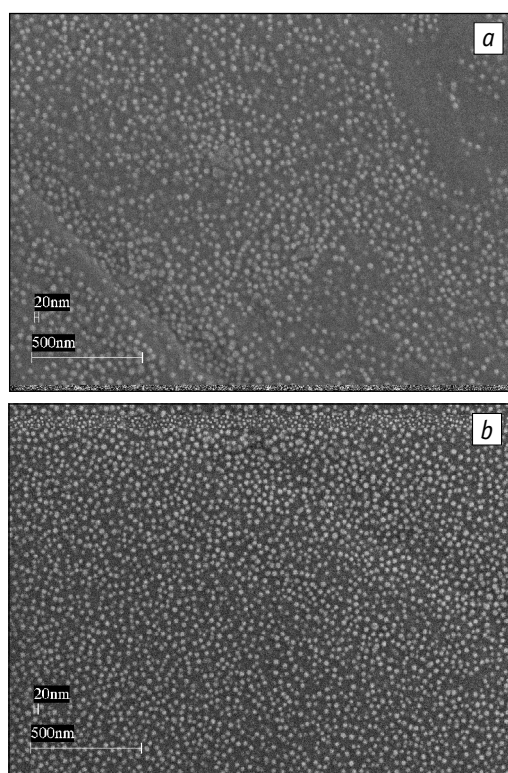


Fig. 1. SEM image of FP made TiO₂ (a) and Al₂O₃ (b)

Al₂O₃, 84 m²/g for TiO₂ and 40 m²/g for La₂O₃. This was due to the preparation route and the precursors selected as extensively detailed elsewhere [13–15, 17, 18]. After activation of the Ni-based catalysts the SSA ranged between 5 and 10 m²/g.

The as prepared supports were constituted by very uniform nanoparticles, whose size ranged between 10 and 20 nm, as exemplified in Fig. 1. The highest dispersion has been achieved by optimization of the preparation procedure according to the basic principles of this technique detailed elsewhere [13–15]. After Ni loading and activation the mean particle size increased to ca. 50–70 nm, as exemplified in Fig. 2 for the 10 wt.% Ni/TiO₂ sample though some sintering occurred, the particle size remained rather small and uniformly distributed. The nominal composition of the sample was confirmed by spot EDX analysis, which also indicated a rather uniform Ni distribution.

In order to check for possible agglomeration of the metallic phase upon activation, electron back scattering (BS) analysis was also carried out. An example is reported in Fig. 3, relative to 10 wt.% Ni/La₂O₃. In BS pictures the brighter spots indicate a higher probability of electron

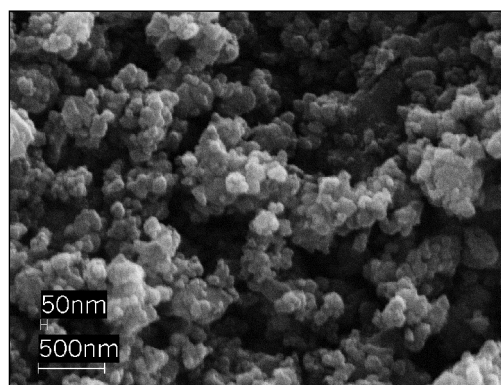


Fig. 2. SEM image of 10 wt.% Ni/TiO₂

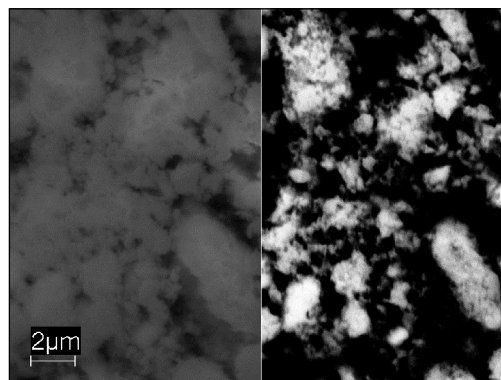


Fig. 3. SEM (left side) and Back Scattering (right side) images of 10 wt.% Ni/La₂O₃

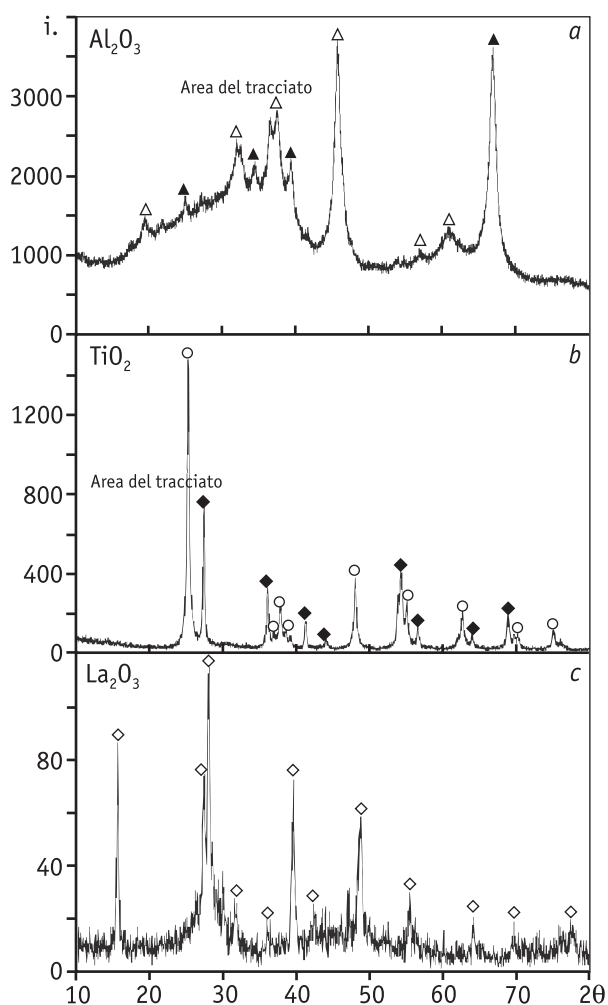


Fig. 4. XRD patterns of the as prepared alumina (a), titania (b) and lanthana (c)

△ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ([16], file 00-046-1215); ▲ – $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ([16], file 00-050-0741); ○ – TiO_2 , Anatase ([16], file 00-021-1272); ◆ – TiO_2 , Rutile ([16], file 00-021-1276); ◇ – Lanthanum hydroxide ([16], file 00-036-1481)

backscattering, which is in turn due to a surface portion more exposed to the source/detection devices or to the accumulation of heavier compounds present in the matrix. In this case, the former contribution may be ruled out by comparing the BS profile (Fig. 3, right) with the equivalent image captured with secondary electrons (Fig. 3, left), which renders the surface morphology. The arrows evidence some zones enriched by lighter elements than the lanthanum hydroxide matrix, so constituted by Ni.

XRD patterns show that the as-prepared Al_2O_3 (Fig. 4, a) was constituted by a mixture of gamma and delta alumina, characterized by very small crystals, as evidenced by a huge broadening of the main reflections. Rutile and anatase (predominant) constitute the titania support (Fig.

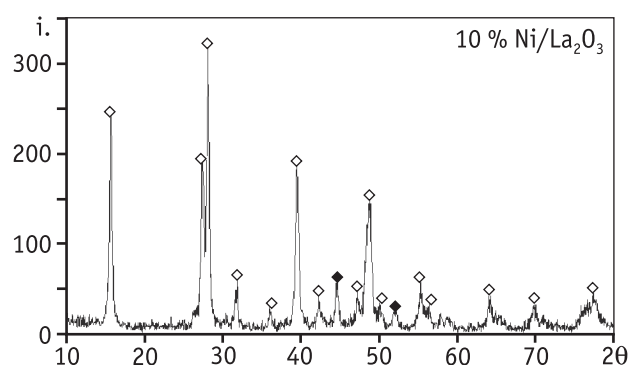


Fig. 5. XRD pattern of activated 10 wt.% Ni/La₂O₃.
◆ – Nickel ([16], file 00-004-0850)

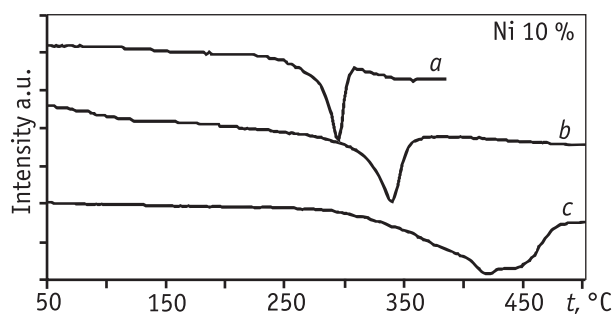


Fig. 6. TPR patterns of 10 wt.% Ni supported on TiO_2 (a), Al_2O_3 (b) and La_2O_3 (c)

4, b), whereas lanthana was strongly hydrated, being identifiable as lanthanum hydroxide (Fig. 4, c).

After Ni loading and its reduction two typical reflections of metallic Ni, were recognized, as shown in Fig. 5.

TPR patterns of selected samples, collected after impregnation with Ni and drying, are reported in Fig. 6. The Ni precursor was reduced at ca. 350 °C in the titania supported sample and around 400 °C in the case of the alumina supported one. In both cases a sharp reduction feature was observed, indicating a rather homogeneous distribution of the active species. By contrast, a much broader TPR pattern was observed in the case of lanthana-based samples (also with different Ni loading). The comparison with the bare support indicated a negligible contribution of the support and, thus, a lower energetic homogeneity of the active Ni species, i.e. a different reducibility of Ni sites. Ni loading did not affect the reduction temperature of the metal oxide, except of course a different intensity of the reduction pattern.

The comparison of these results with literature data denoted a much higher reducibility (at least 100 °C lower reduction temperature) of the present FP-prepared sam-

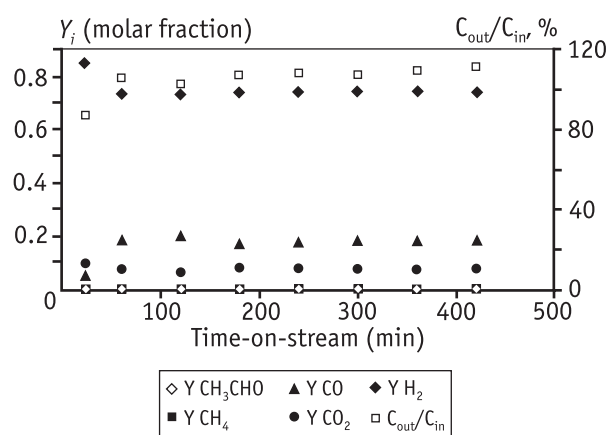


Fig. 7. Products distribution and C balance for sample 10 wt.% Ni/La₂O₃

ples with analogous formulations prepared by other routes [10, 19–21].

Activity testing showed complete ethanol conversion for every sample in the selected reaction conditions. Steam conversion varied depending on the mutual relationship between the reforming and water gas shift reactions, as well as on the equilibrium established between possible coke deposition and removal. In every case, among the 8–9 tests carried out hourly every day, steady state conditions were reached after ca. 4 hours, when products distribution and carbon balance reached constant values, as exemplified in Fig. 7. The carbon balance (%) has been calculated as C_{out}/C_{in} , acceptable if closing at $100 \pm 5\%$, whereas in the Figure the mol.% of each product has been averaged out in steady state conditions considering the whole outlet gas on a dry basis if not else specified.

The results of activity testing may be further summarized in terms of products distribution in steady state conditions (averaging the results between 4 and 8 h-on-stream, as exemplified in Fig. 8.

When keeping constant the Ni loading on three different supports (Fig. 8, a) the products distribution (Y_i , mol.%) was similar considering the gaseous outlet. In particular H₂ concentration in the gas phase was always higher than 70 mol.% and a similar promotion of the water gas shift reaction, i.e. a similar CO/CO₂ ratio was observed for all the supports. It should be also noticed that no acetaldehyde or ethylene have been found in the products stream and only a small amount of methane was observed when supporting Ni on lanthana. However, by looking at the carbon balance, catalyst coking was evident when using Al₂O₃ as support, whereas it was negligible under steady state conditions for La₂O₃ and TiO₂-supported samples, at least at 750 °C. This may be

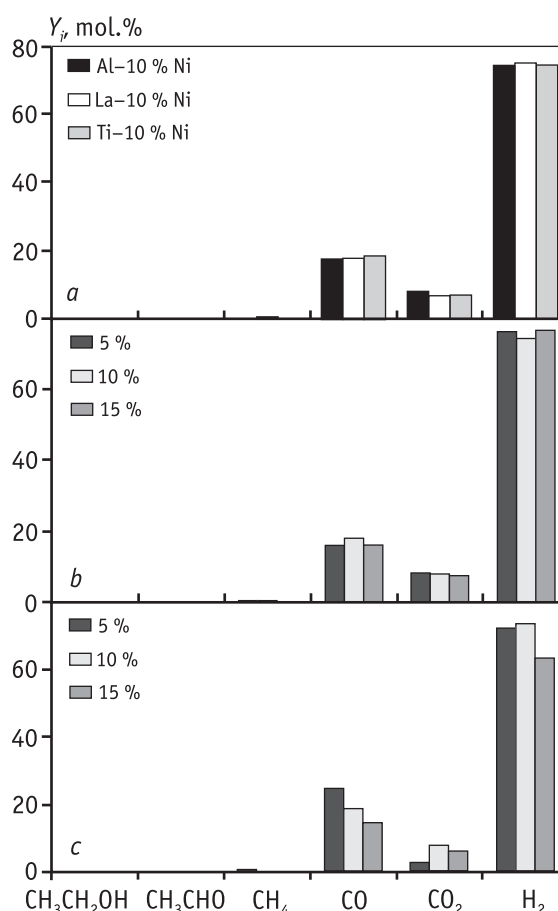


Fig. 8. Products distribution (averaged between 4–8 h-on-stream)

a – for 10 wt.% Ni supported on different materials. C balance: 94 % for Al₂O₃, 104 % for La₂O₃ and 103 % for TiO₂;
 b – for La₂O₃-supported samples with different Ni loading. C balance: 97 % for 5 wt.% (oscillating between 79 and 110 %), 104 % for 10 wt.% and 105 % for 15 wt.% Ni;
 c – for TiO₂-supported samples with different Ni loading. C balance: 104 % for 5 wt.%, 103 % for 10 wt.% and 105 % for 15 wt.% Ni

related to surface acidity. Nevertheless, during the first hours-on-stream some coke formation may be possible (see the first data of Fig. 7).

The effect of Ni loading for La₂O₃ and TiO₂-supported catalysts on products distribution is shown in Fig. 8, b and 8, c. A high Ni loading seems beneficial for La₂O₃-supported samples, leading to the highest H₂ concentration, whereas it appears detrimental for the titania-based ones.

However, together with the molar composition of the outlet gas one should deal with productivity, i.e. with the mol/min produced per gram of catalyst. The results are reported in Table.

From such results it is evident that for both supports H₂ productivity increased with increasing Ni loading,

H₂, CO and CO₂ productivities

Sample	Productivity (mol/min kg _{cat})			
	H ₂	CO	CO ₂	CO/CO ₂
5 wt.% Ni/TiO ₂	1.72	0.58	0.058	10.09
10 wt.% Ni/TiO ₂	1.78	0.45	0.18	2.45
15 wt.% Ni/TiO ₂	1.96	0.44	0.18	2.40
5 wt.% Ni/La ₂ O ₃	1.80	0.38	0.19	1.94
10 wt.% Ni/La ₂ O ₃	1.81	0.44	0.19	2.33
15 wt.% Ni/La ₂ O ₃	2.32	0.49	0.23	2.12

the highest value being reached with sample 15 wt.% Ni/La₂O₃. In addition, the CO/CO₂ ratio is important, especially if H₂ careful purification from CO is required for application to fuel cells. Though the high operating temperature here adopted depressed thermodynamically the exothermal water gas shift reaction, in average a lower CO and a higher CO₂ amount was obtained for La₂O₃ samples.

As for catalyst resistance to deactivation, the carbon balance was satisfactory for all these lanthana and titania supported catalysts, without indication of extensive coking. The only exception was the 5 wt.% Ni/La₂O₃ sample, showing a C_{out}/C_{in} balance in line with the experimental error, but characterised by fluctuations between 79 and 110 %, even in the commonly considered steady state operation. Another important parameter was thermal resistance under the operating conditions. Every test ranged ca. 8 h, but prolonged time-on-stream tests were also carried out up to ca. 80 h, without any evidence of thermal or chemical deactivation.

The FP preparation procedure showed therefore suitable for the preparation of thermally resistant catalysts for ethanol steam reforming. From the present results we can conclude that the best performing catalysts of this series was 15 wt.% Ni/La₂O₃, leading to the highest H₂ productivity, couples with satisfactory carbon balance and CO/CO₂ ratio.

The comparison with literature data is usually possible basing on products distribution in the outlet gas, though poor data are available about prolonged time on stream tests, carbon balance (or coke deposition quantification) and above all productivity is usually missing. For example similar results on products distribution have been reported by Benito et al. [22] on a Co/Zr/La system, though tested under different operating conditions. By contrast, a lower selectivity to H₂ was claimed for La—Fe—Ni catalysts, for

which coking seems to be an additional problem [9]. Ni supported on Mg—Al oxides showed a lower H₂ yield, accompanied by a poor promotion of the water gas shift reaction, since CO₂ was substantially negligible [10]. Furthermore, the negative effect of support acidity was confirmed by the same authors showing extensive coking on pure alumina. Similar results were presented by Profeti et al. [23] on a Ni/CeO—Al₂O₃ catalyst, leading to ca. 60 mol.% H₂ at 600 °C, with poor CH₄ conversion and non-negligible coking problems.

Conclusions

Nanostructured catalysts with variable Ni loading on three different supports have been prepared by flame pyrolysis. Proper thermal resistance and much higher reducibility with respect to what reported in the literature has been shown by the present samples.

Their activity for the steam reforming of ethanol has been studied at 750 °C at atmospheric pressure, always obtaining full conversion of the reactant and of its decomposition/dehydrogenation byproducts (methane, acetaldehyde). Under the selected reaction conditions the products distribution was poorly dependent on the support nature by keeping fixed the metal loading. However, alumina showed too prone to coke deposition with respect to less acidic supports such as titania and lanthana. An increase of metal loading showed beneficial to improve H₂ productivity, the best results being obtained with 15 wt.% Ni/La₂O₃.

References

1. D. Hotza, J.C. Diniz da Costa // Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008) 4915.
2. J. Xuan, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, M. Ni // Renew. Sust. Energy Rev., 13 (2009) 1301.
3. P. Ramirez de la Piscina, N. Homs // Chem. Soc. Rev., 37 (2008) 2459.
4. M. Ni, D.Y.C. Leung, M. K.H. Leung // Int. J. Hydrogen Energy, 32 (2007) 3238.
5. P.D. Vaidya, A.E. Rodrigues // Chem. Eng. J., 117 (2006) 39.
6. F. Gallucci, A. Basile // Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008) 1671.
7. H.-S. Roh, Y. Wang, D.L. King // Top. Catal., 49 (2008) 32.
8. L.E. Arteaga, L.M. Peralta, V. Kafarov, Y. Casas, E. Gonzales // Chem. Eng. J., 136 (2008) 256.
9. S.Q. Chen, Y. Liu // Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 4735.
10. L.J.I. Coleman, W. Epling, R.R. Hudgins, E. Croiset // Appl. Catal. A: General, 363 (2009) 52.
11. G.F. Froment // Catal. Rev, 50 (2008) 1.

12. A.N. Fatsikostas, X.E. Verykios // *J. Catal.*, 225 (2004) 439.
13. G.L. Chiarello, I. Rossetti, P. Lopinto, G. Migliavacca, L. Forni // *Catal. Today*, 117 (2006) 549.
14. G.L. Chiarello, I. Rossetti, L. Forni // *J. Catal.*, 236 (2005) 251.
15. G.L. Chiarello, I. Rossetti, L. Forni, P. Lopinto, G. Migliavacca // *Appl. Catal. B: Environmental*, 72 (2007) 218 (part 1) and 227 (part 2).
16. Selected Powder Diffraction Data, Miner. DBM (1-40), J.C.P.D.S., Swarthmore, PA, 1974–1992.
17. I. Rossetti, L. Fabbrini, N. Ballarini, C. Oliva, F. Cavani, A. Cericola, B. Bonelli, M. Piumetti, E. Garrone, H. Dyrbeck, E.A. Blekkan, L. Forni // *Catal. Today*, 141 (2009) 271.
18. I. Rossetti, L. Fabbrini, N. Ballarini, C. Oliva, F. Cavani, A. Cericola, B. Bonelli, M. Piumetti, E. Garrone, H. Dyrbeck, E.A. Blekkan, L. Forni // *J. Catal.*, 256 (2008) 45.
19. K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, N. Abadjieva, D. Klissurski // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94 (1998) 3711.
20. J. Juan-Juan, M.C. Román-Martinez, M.J. Illán-Gómez // *Appl. Catal. A: General*, 355 (2009) 27.
21. E. Ruckenstein, H.Y. Hu // *J. Catal.*, 161 (1996) 55.
22. M. Benito, R. Padilla, A. Serrano-Lotina, L. Rodriguez, J.J. Brey, L. Daza // *J. Power Sources*, 192 (2009) 158.
23. L.P.R. Profeti, E.A. Ticianelli, E.M. Assaf // *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 5049.

UDK 662.769

ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА БИОЭТАНОЛА

© 2011 г. Ч. Биффи,
И. Россетти

Кафедра физической химии и электрохимии,
Миланский университет, Италия

Введение

В последнее время возрос промышленный интерес к паровому риформингу биоэтанола [1, 2] с получением водорода, который может применяться в топливных элементах для преобразования энергии. Кроме того, использование производных биомассы в качестве сырья для производства водорода значительно снижает выбросы диоксида углерода.

За последние несколько лет опубликовано много научных работ на данную тему. Однако недостаточно внимания уделено таким важным практическим вопросам, как устойчивость катализатора к высоким температурам и коксованию. Чтобы уменьшить стоимость очистки водорода, необходимо максимально снизить концентрацию CO в риформате.

Были синтезированы три серии образцов катализаторов на носителях Al_2O_3 , TiO_2 и La_2O_3 с содержанием Ni от 5 до 15 мас.%. Металлический Ni в сравнении с благородными металлами был выбран из-за его дешевизны и хорошей активности разрыва связей C—C.

Нанесенный на Al_2O_3 Ni был подготовлен первым, так как это — наиболее распространенный коммерчески доступный SR катализатор [3], и именно он рассматривался в качестве стандартного образца. Al_2O_3 характеризуется рядом недостатков: обширным образованием кокса из-за кислотной природы носителя, низкой селективностью и быстрой дезактивацией катализатора [4, 5]. Для исследования влияния редокс-свойств оксида титана на очистку поверхности катализатора готовили, нанося на чистый La_2O_3 , а также подготовили образцы на основе TiO_2 , новые для подобного процесса.

Методом пиролизного пламенного нанесения (FP) носители были приготовлены в виде нанопорошка [6–8], Ni добавлялся в надлежащем количестве пропиткой. Метод пламенного нанесения (FP) обеспечивает большую площадь поверхности в сочетании с достаточной термической устойчивостью, обязательной для такого высокотемпературного процесса. В настоящей работе рассмотрены

12. A.N. Fatsikostas, X.E. Verykios // J. Catal., 225 (2004) 439.
13. G.L. Chiarello, I. Rossetti, P. Lopinto, G. Migliavacca, L. Forni // Catal. Today, 117 (2006) 549.
14. G.L. Chiarello, I. Rossetti, L. Forni // J. Catal., 236 (2005) 251.
15. G.L. Chiarello, I. Rossetti, L. Forni, P. Lopinto, G. Migliavacca // Appl. Catal. B: Environmental, 72 (2007) 218 (part 1) and 227 (part 2).
16. Selected Powder Diffraction Data, Miner. DBM (1-40), J.C.P.D.S., Swarthmore, PA, 1974–1992.
17. I. Rossetti, L. Fabbrini, N. Ballarini, C. Oliva, F. Cavani, A. Cericola, B. Bonelli, M. Piumetti, E. Garrone, H. Dyrbeck, E.A. Blekkan, L. Forni // Catal. Today, 141 (2009) 271.
18. I. Rossetti, L. Fabbrini, N. Ballarini, C. Oliva, F. Cavani, A. Cericola, B. Bonelli, M. Piumetti, E. Garrone, H. Dyrbeck, E.A. Blekkan, L. Forni // J. Catal., 256 (2008) 45.
19. K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, N. Abadjieva, D. Klissurski // J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 (1998) 3711.
20. J. Juan-Juan, M.C. Román-Martinez, M.J. Illán-Gómez // Appl. Catal. A: General, 355 (2009) 27.
21. E. Ruckenstein, H.Y. Hu // J. Catal., 161 (1996) 55.
22. M. Benito, R. Padilla, A. Serrano-Lotina, L. Rodriguez, J.J. Brey, L. Daza // J. Power Sources, 192 (2009) 158.
23. L.P.R. Profeti, E.A. Ticianelli, E.M. Assaf // Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 5049.

UDK 662.769

ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА БИОЭТАНОЛА

© 2011 г. **Ч. Биффи,**
И. Россетти

Кафедра физической химии и электрохимии,
Миланский университет, Италия

Введение

В последнее время возрос промышленный интерес к паровому риформингу биоэтанола [1, 2] с получением водорода, который может применяться в топливных элементах для преобразования энергии. Кроме того, использование производных биомассы в качестве сырья для производства водорода значительно снижает выбросы диоксида углерода.

За последние несколько лет опубликовано много научных работ на данную тему. Однако недостаточно внимания уделено таким важным практическим вопросам, как устойчивость катализатора к высоким температурам и коксованию. Чтобы уменьшить стоимость очистки водорода, необходимо максимально снизить концентрацию CO в риформате.

Были синтезированы три серии образцов катализаторов на носителях Al_2O_3 , TiO_2 и La_2O_3 с содержанием Ni от 5 до 15 мас.%. Металлический Ni в сравнении с благородными металлами был выбран из-за его дешевизны и хорошей активности разрыва связей C—C.

Нанесенный на Al_2O_3 Ni был подготовлен первым, так как это — наиболее распространенный коммерчески доступный SR катализатор [3], и именно он рассматривался в качестве стандартного образца. Al_2O_3 характеризуется рядом недостатков: обширным образованием кокса из-за кислотной природы носителя, низкой селективностью и быстрой дезактивацией катализатора [4, 5]. Для исследования влияния редокс-свойств оксида титана на очистку поверхности катализатора готовили, нанося на чистый La_2O_3 , а также подготовили образцы на основе TiO_2 , новые для подобного процесса.

Методом пиролизного пламенного нанесения (FP) носители были приготовлены в виде нанопорошка [6–8], Ni добавлялся в надлежащем количестве пропиткой. Метод пламенного нанесения (FP) обеспечивает большую площадь поверхности в сочетании с достаточной термической устойчивостью, обязательной для такого высокотемпературного процесса. В настоящей работе рассмотрены

влияние природы носителя и содержания металла на распределение продуктов и производительность по водороду, а также устойчивость катализатора к коксованию.

Экспериментальная часть

Носители были приготовлены пиролизным плазменным нанесением, начиная с обработки органическими и горючими смесями с растворенными в них оксидными прекурсорами. Раствор подается через сопло горелки собственной конструкции, в которой поток кислорода рассеивает его на мелкие капли. Смесь воспламеняется с помощью кольца язычков пламени O_2/CH_4 , затем образуется основное пламя, в котором органический растворитель горит, разлагает и окисляет оксидные прекурсоры [6, 8].

Площадь свежеприготовленных носителей и катализаторов измерялась адсорбцией/десорбцией N_2 на приборе ASAP2010 Micromeritics. PCA анализ проводили на дифрактометре Phillips PW3710, а фазы распознавали, основываясь на литературных данных. Сканирующий электронный микроскоп (SEM, Leica LEO 1420) использовали для оценки состава и размеров частиц энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализом (ЭДРСМ). Изображения обратного рассеяния (BS) активированных образцов использовали для проверки возможной агломерации металла и спекания.

Катализаторы анализировались термопрограммируемым восстановлением (ТПВ) с подачей со скоростью $40 \text{ см}^3/\text{мин}$ 10 об.% H_2 в гелии и нагревом со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Некоторые образцы были проанализированы после ТПВ при термопрограммируемом окислении 10 об.% кислородом в гелии, подаваемым со скоростью $40 \text{ см}^3/\text{мин}$ 10 об.% при нагреве до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Активность исследовали в микропилотной установке, состоящей из реактора Incoloy 800 непрерывного действия с нисходящим потоком. Катализаторы (0,15–0,25 мм, около 0,5 г) смешивали в объемном отношении 1/3 с SiC частицами того же размера. Катализатор активировали подачей $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ газовой смеси 20 % водорода в азоте при нагреве по $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали 1 ч. Для анализа активности в реактор фирмы «Hitachi», модели L7100, ВЭЖХ-насосом подавали со скоростью $17 \text{ мм}/\text{мин}$ смесь H_2O с CH_3CH_2OH в мольном отношении 3 : 1. Добавляли азот со скоростью $56 \text{ см}^3/\text{мин}$ и гелия — $174 \text{ см}^3/\text{мин}$. Испытания про-

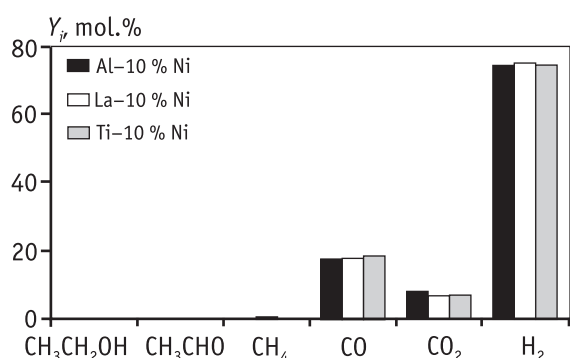
водились при атмосферном давлении, объемной скорости 2500 ч^{-1} , с использованием упомянутой газовой смеси этанола с водой при $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Анализировали выходящий газовый поток газовым хроматографом, откалиброванным для обнаружения этанола, ацетальдегида, уксусной кислоты, воды, этилена, CO, CO_2 , H_2 . Материальный баланс C-содержащих продуктов был проверен по количеству осажденного кокса. Повторные анализы отходящего газа проводились каждый час, время каждого испытания составляло около 8 ч.

Результаты и обсуждение

Удельная поверхность носителей, $\text{м}^2/\text{г}$, сильно варьируется в зависимости от состава: 185 для Al_2O_3 , 84 для TiO_2 и 40 для La_2O_3 . Подготовленные носители образованы равномерными наночастицами, размер которых колебался от 10 до 20 нм, после введения Ni и активации катализатора средний размер частиц увеличился до 50–70 нм. Хотя произошло некоторое спекание, частицы остались достаточно малыми и равномерно распределенными. Номинальный состав образца был подтвержден ЭДРСМ анализом, который также показал достаточно равномерное распределение Ni.

Рентгенограммы показывают, что подготовленный Al_2O_3 состоит из смеси γ - и δ - Al_2O_3 с характерными очень мелкими кристаллами рутила и анатаза (преобладающими), составляющими титановый носитель; оксид лантана был сильно гидратирован и идентифицировался как гидроксид лантана. После добавления и восстановления Ni были выявлены два типичных пика металлического никеля.

Прекурсоры Ni были восстановлены при $t \approx 350 \text{ }^\circ\text{C}$ в образце с Ti-носителем и при $t \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$ в образце с алюмооксидным. В обоих случаях наблюдалось резкое смягчение рельефа, что свидетельствует о довольно однородном распределении активных частиц. ТПВ для образцов на оксиде лантана (также с разным содержанием Ni) имеет другой характер, подтверждая низкую энергетическую однородность активных Ni-центров, т.е. их разную восстановительную способность. Содержание Ni не влияет на снижение температуры оксидов металлов, за исключением, конечно, разной интенсивности восстановления. Сравнение этих результатов с литературными данными выявляет гораздо более высокую восстановительную способность (по крайней мере на $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ниже температуры восстановления)



Распределение продуктов (усредненные значения между 4 и 8 ч) для 10 мас.% Ni, нанесенного на разные материалы. Баланс по углероду, %: 94 на Al₂O₃, 104 на La₂O₃ и 103 на TiO₂

представленных ФР-образцов с аналогичным составом, приготовленных другими способами [5, 9].

Испытание активности показало полное превращение этанола для каждого образца при выбранных условиях реакции. Паровая конверсия варьируется в зависимости от соотношения между реакциями риформинга и конверсией водяного газа, а также от равновесия, установленного между возможными осаждением и удалением кокса. В каждом случае из восьми-девяти испытаний, проведенных ежедневно каждый день, стационарные условия достигались после приблизительно четырех часов, когда распределение продуктов и углеродного баланса достигало постоянного значения. Углеродный баланс, %, был рассчитан как отношение C_{out}/C_{in} , приемлемое при достижении 100 ± 5 %.

Для образцов с постоянным содержанием Ni на трех разных носителях (см. рисунок) распределение продуктов на выходе (Y_i) было схожим. В частности, концентрация H₂ в газовой фазе в реакции риформинга всегда выше чем 70 мол.% и аналогично в конверсии водяного газа, т.е. похожее отношение

Продуктивность (Π) по H₂, CO и CO₂, моль/(мин·кг_{кат})

Образец	Π_{H_2}	Π_{CO}	Π_{CO_2}	CO/CO ₂
5 мас.% Ni/TiO ₂	1,72	0,58	0,058	10,09
10 мас.% Ni/TiO ₂	1,78	0,45	0,18	2,45
15 мас.% Ni/TiO ₂	1,96	0,44	0,18	2,40
5 мас.% Ni/La ₂ O ₃	1,80	0,38	0,19	1,94
10 мас.% Ni/La ₂ O ₃	1,81	0,44	0,19	2,33
15 мас.% Ni/La ₂ O ₃	2,32	0,49	0,23	2,12

CO/CO₂ наблюдалось для всех носителей. Отметим, что в продуктах ацетальдегид или этилен найдены не были, и только небольшое количество метана наблюдалось на Ni/La₂O₃. Коксуемость катализатора очевидна при использовании Al₂O₃ в качестве носителя, тогда как в стационарных условиях для образцов La₂O₃ и TiO₂ она незначительна по крайней мере при 750 °С. Это может быть связано с кислотностью поверхности. Тем не менее, в первые часы образования кокса возможно.

Высокое содержание Ni на La₂O₃-носителе приводит к самой высокой концентрации H₂, но для образцов с Ti-носителем это не характерно.

Однако вместе с молярным составом газа на выходе нужно представить и производительность: сколько H₂, моль/мин, H₂ производится на 1 г катализатора (см. таблицу).

Из таблицы видно, что для обоих носителей производительность H₂ возрастает с увеличением содержания Ni, максимальное значение было достигнуто на образце 15 мас.% Ni/La₂O₃. Кроме того, содержание CO особенно важно при необходимости тщательной очистки H₂ от CO для применения в топливных элементах. Для La₂O₃ образцов было получено содержание CO ниже, а CO₂ выше среднего значения, так как была подобрана высокая рабочая температура, чтобы уменьшить термодинамически экзотермическую реакцию конверсии водяного газа.

В отношении устойчивости катализатора к дезактивации баланс углерода удовлетворителен для всех образцов катализаторов на оксидах лантана и титана, обширного коксования не обнаруживается. Единственное исключение — образец с 5 мас.% Ni/La₂O₃, на котором баланс C_{out}/C_{in} был в пределах экспериментальной ошибки, но характеризовавшийся колебаниями между 79 и 110 %, даже в обычном стабильном рабочем состоянии.

Литература

1. *Piscina P. Ramirez de la, Homs N.* // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 37. P. 2459.
2. *Vaidya P.D., Rodrigues A.E.* // Chem. Eng. J. 2006. Vol. 117. P. 39.
3. *Arteaga L.E., Peralta L.M., Kafarov V. et al.* // Chem. Eng. J. 2008. Vol. 136. P. 256.
4. *Chen S.Q., Liu Y.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34. P. 4735.
5. *Coleman L.J.I., Epling W., Hudgins R.R., Croiset E.* // Appl. Catal. A: General. 2009. Vol. 363. P. 52.

6. *Chiarello G.L., Rossetti I., Lopinto P. et al. // Catal. Today. 2006. Vol. 117 P. 549.*
7. *Chiarello G.L., Rossetti I., Forni L. // J. Catal. 2005. Vol. 236. P. 251.*
8. *Chiarello G.L., Rossetti I., Forni L. // Appl. Catal. B: Environmental. 2007. Vol. 72. P. 218, P. 227.*
9. *Juan-Juan J., Román-Martínez M.C., Illán-Gómez M.J. // Appl. Catal. A: General. 2009. Vol. 355. P. 27.*

РАБОЧЕЕ СОВЕЩАНИЕ «КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ. ЗАДАЧИ. ПУТИ РЕШЕНИЯ»

26–29 июля 2011 г., Горный Алтай

В конце июля 2011 г. на базе ОАО «РЖД», расположенной в Горном Алтае, прошло очередное III совещание российских производителей катализаторов «Катализ в промышленности. Задачи. Пути решения». Мероприятие проводится ежегодно по инициативе Института катализа СО РАН. Организаторами совещания в этом году стали ООО «НПК «Синтез» (г. Барнаул) и администрация Алтайского края при активной поддержке и участии сотрудников Минпромторга России. На совещании собрались представители ведущих российских предприятий по выпуску катализаторов, в том числе ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», ООО «Салаватский катализаторный завод», ЗАО «Промышленные катализаторы» (Рязань), ООО «Экоальянс» (бывший Завод автомобильных катализаторов ФГУП «УЭХК»), ОАО «Синтез-Каучук» («Стерлитамакский завод СК»), ОАО «Катализатор», ОАО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», ООО «Новомичуринский катализаторный завод», а также поставщиков сырья и материалов для данного производства — «Sasol Germany GmbH» (Германия), ОАО «Русал», ОАО «Красцветмет», Новосибирский завод редких металлов, НПФ «Балтийская мануфактура».

Цель рабочего совещания — обсудить современное состояние и перспективы развития промышленного выпуска катализаторов в России.

Рассматривались следующие проблемы:

- новые формы взаимодействия науки, государственных структур и бизнеса;
- потенциал научно-исследовательских организаций, занимающихся разработкой катализаторов;
- обеспечение катализаторных производств сырьем и термическим оборудованием;

— современные методы испытаний и контроля качества катализаторов;

— сервисные услуги для индустрии по их выпуску.

Основополагающие доклады представили академик В.Н. Пармон, директор Института проблем переработки углеводов СО РАН (Омск), член-корр. РАН В.А. Лихолобов, генеральный директор ОАО «ВНИПИнефть» (Москва), д-р техн. наук В.М. Капустин.

Академик В.Н. Пармон информировал о создании и функционировании технологической платформы «Глубокая переработка углеводородного сырья». Проект реализован благодаря совместным усилиям государства, бизнеса и науки, что позволяет устанавливать инновационные приоритеты в данной области, определять программу исследований и пути ее осуществления.

Директором Института проблем переработки углеводов СО РАН В.А. Лихолобовым были представлены перспективные разработки катализаторов, используемых в процессах нефтепереработки и нефтехимии. В частности, это катализаторы, предназначенные для систем риформинга как со стационарным слоем и периодической регенерацией катализатора, так и с движущимся слоем и непрерывной его регенерацией. По своим свойствам новые катализаторы не уступают зарубежным аналогам и способны заменить их на отечественных НПЗ.

Генеральный директор ОАО «ВНИПИнефть» В.М. Капустин выразил обеспокоенность развитием российской нефтепереработки в целом и катализаторной подотрасли в частности. Так, было отмечено усиление негативных тенденций в этих производствах: