

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

Печенкин Алексей Александрович

**Паровая конверсия диметоксиметана в водородсодержащий газ:
катализаторы и механизм реакции**

02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Бадмаев Сухэ Дэмбрылович

Новосибирск – 2017

Оглавление

Введение.....	5
Глава I. Обзор литературы	10
1. Свойства, получение и применение диметоксиметана.....	10
2. Паровая конверсия ДММ в водородсодержащий газ: катализаторы, условия и кинетическая схема реакции	13
3. Паровая конверсия формальдегида.....	17
4. Медьсодержащие катализаторы и их свойства в паровой конверсии метанола	18
5. Медьсодержащие катализаторы и их свойства в паровой конверсии ДМЭ.....	23
6. Выводы из литературного обзора и задачи работы.....	27
Глава II. Экспериментальная часть	29
1. Каталитические эксперименты.....	29
1.1. Схема экспериментальной установки.....	29
1.2. Анализ состава реакционной смеси и обработка результатов	32
1.3. Условия экспериментов и используемые кинетические характеристики реакций.....	33
1.3.1. Гидратация ДММ.....	33
1.3.2. Паровая конверсия ДММ.....	34
1.3.3. Паровая конверсия метанола	35
1.3.4. Паровая конверсия ДМЭ.....	36
2. Катализаторы, методы приготовления и их состав	37
3. Физико-химические методы исследования катализаторов	38
Глава III. Паровая конверсия ДММ на бифункциональных катализаторах $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	41
1. Скрининг катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ПК ДММ.....	41
2. Физико-химические характеристики катализаторов	45
2.1. Химический состав и кислотные свойства катализаторов	45

2.2. Температурно-программируемое восстановление	47
2.3. Рентгенофазовый анализ	48
2.4. Электронная микроскопия	53
2.5. Модели катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: природа активных центров.....	59
3. Роль компонентов катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в протекании ПК ДММ	60
3.1. Каталитические свойства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в условиях ПК ДММ.....	60
3.2. ПК ДММ на $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в водородсодержащий газ.....	66
3.3. Кинетическая схема протекания реакции ПК ДММ.....	71
4. Закономерности протекания паровой конверсии ДММ на катализаторах $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	72
4.1. Влияние температуры.....	72
4.2. Влияние отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{ДММ}$	76
4.3. Влияние скорости подачи реакционной смеси	78
5. Сопоставление свойств $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с другими катализаторами в реакции паровой конверсии ДММ.....	80
Глава IV. Паровая конверсия синтетических кислородсодержащих органических соединений химии C1 (метанола, ДМЭ и ДММ) в водородсодержащий газ	83
1. Вводные замечания.....	83
2. Паровая конверсия метанола и ДМЭ на $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	86
3. Паровая конверсия метанола и ДМЭ на $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	87
4. Оценка возможности использования катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для создания мультитопливного процессора получения водородсодержащего газа	93
Выводы.....	96
Список литературы	98

Благодарности	111
Приложение	112

Введение

В настоящее время энергоустановки на основе низко- и высокотемпературных топливных элементов с протон-обменной мембраной (ПОМ ТЭ) рассматриваются как альтернативные и экологически чистые источники электрической энергии для различных применений [1–6]. Топливом для ПОМ ТЭ является водород или водородсодержащий газ, который может быть получен, в частности, при помощи каталитической паровой конверсии (ПК) кислородсодержащих органических соединений.

Так, получение водородсодержащего газа из метанола и диметилового эфира (ДМЭ) для питания ПОМ ТЭ длительное время привлекает значительное внимание исследователей [7–15]. Показано, что метанол и ДМЭ можно селективно конвертировать в водородсодержащий газ при относительно низкой температуре (~250–350°C). Предложены эффективные катализаторы ПК метанола и ДМЭ, и на их основе созданы “топливные процессоры” – генераторы водородсодержащего газа.

Диметоксиметан (ДММ), так же как метанол и ДМЭ, относится к легко получаемым синтетическим кислородсодержащим органическим соединениям химии C1. ДММ синтезируют путем конденсации метанола и формальдегида. При нормальных условиях ДММ представляет собой жидкость, и, следовательно, его легко хранить и транспортировать. Существенно, что ДММ является коррозионно-инертным нетоксичным соединением, которое находит различное применение [16]. Принимая во внимание эти факты и результаты недавних работ по ПК ДММ [17-19], можно ожидать, что ДММ может быть весьма перспективным исходным сырьем при получении водородсодержащего газа для питания ПОМ ТЭ.

Исследования ПК ДММ находятся на начальном этапе, и в этом направлении имеется лишь несколько работ [17-19]. Показано, что процесс протекает по последовательной кинетической схеме через стадию гидратации ДММ в метанол и формальдегид и стадии ПК образовавшихся метанола и формальдегида в водородсодержащий газ. Для проведения ПК ДММ

предложены механически смешанные каталитические системы, состоящие из кислотного катализатора гидратации ДММ и медьсодержащего катализатора ПК метанола/формальдегида. Эти системы оказались достаточно эффективными и в зависимости от природы использованных катализаторов обеспечивали полную конверсию ДММ и производительность по водороду 1.2–7.4 л $\text{H}_2 \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$ при температуре $\sim 250^\circ\text{C}$. Однако механически смешанные каталитические системы неудобны в эксплуатации из-за проблем организации равномерно перемешанного каталитического слоя и возможности его расслоения на отдельные катализаторы в ходе реакции. Бифункциональные катализаторы, содержащие на поверхности одновременно как кислотные центры для гидратации ДММ, так и медьсодержащие центры для ПК метанола и формальдегида, являются более перспективными.

Перечисленные обстоятельства позволяют считать исследования в области поиска и разработки эффективных бифункциональных катализаторов и изучение их свойств в отношении реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ весьма актуальными.

Цель работы - разработка эффективных бифункциональных катализаторов реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ для питания топливных элементов. Основными задачами работы являлись:

- Исследование каталитических свойств $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в условиях протекания ПК ДММ. Выявление роли компонентов катализаторов в протекании реакций гидратации ДММ и ПК ДММ;

- Изучение закономерностей протекания реакций ПК ДММ в водородсодержащий газ на бифункциональных $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах: влияние температуры, скорости потока и состава реакционной смеси;

- Изучение природы активных центров катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ комплексом физико-химических методов;

- Исследование каталитических свойств $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в отношении реакций ПК метанола и ДМЭ. Оценка возможности использования этих катализаторов для создания мультитопливного процессора (генератора водородсодержащего газа, способного использовать различное сырье в близких реакционных условиях без смены катализатора) получения водородсодержащего газа из ДММ, ДМЭ и метанола для питания ПОМ ТЭ.

В настоящей работе впервые проведены систематические исследования протекания реакции ПК ДММ на бифункциональных $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. Определены оптимальные условия проведения реакции, при помощи физико-химических методов и каталитических экспериментов установлена природа активных центров и роль каждого из компонентов этих катализаторов. Показана высокая активность катализатора $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакциях ПК метанола, ДМЭ и ДММ. На основании полученных данных проведена оценка возможности использования предложенных катализаторов для создания мультитопливного процессора получения водородсодержащего газа из ДММ, ДМЭ и метанола для питания ПОМ ТЭ.

Настоящая работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. В **Главе I** (обзор литературы) представлены методы получения, свойства и области применения ДММ. Рассмотрены литературные данные по ПК ДММ в водородсодержащий газ (катализаторы, условия и кинетическая схема протекания реакции). Суммированы сведения о протекании реакций гидратации ДММ в метанол и формальдегид и ПК метанола и формальдегида в водородсодержащий газ. Эти реакции являются стадиями ПК ДММ и тем самым имеют непосредственное отношение к её протеканию. Кратко рассмотрены результаты исследований по ПК ДМЭ, необходимые для анализа возможности использования одного и того же катализатора для мультитопливного процессора получения водородсодержащего газа из ДММ, метанола и ДМЭ для питания топливных элементов. На основании

литературного обзора поставлены задачи работы. В **Главе II** описаны использованные в работе экспериментальные методики каталитических экспериментов, синтеза катализаторов и исследования их физико-химических свойств. В **Главе III** представлены физико-химические характеристики и свойства наиболее эффективных бифункциональных катализаторов 10 вес.% CuO – 5 вес.% CeO₂/γ-Al₂O₃ и 10 вес.% CuO – 5 вес.% ZnO/γ-Al₂O₃ в реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ. Для сопоставления также приведены физико-химические характеристики и каталитические свойства в условиях реакции ПК ДММ γ-Al₂O₃, 5 вес.% CeO₂/γ-Al₂O₃, 5 вес.% ZnO/γ-Al₂O₃ и 10 вес.% CuO/γ-Al₂O₃. На основании полученных данных обсуждаются закономерности и кинетическая схема протекания ПК ДММ; роль каждого из компонентов катализаторов в проведении реакции; природа активных центров предложенных катализаторов; перспектива использования ДММ для получения водородсодержащего газа для питания ПОМ ТЭ. В **Главе IV** представлены результаты исследований протекания реакций ПК метанола и ДМЭ на катализаторах CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃. Сопоставлены свойства этих катализаторов в реакциях ПК метанола, ДМЭ и ДММ. Обсуждается возможность их использования для создания мультитопливного процессора получения водородсодержащего газа из ДММ, ДМЭ и метанола для питания ПОМ ТЭ.

Работа изложена на 112 страницах и содержит 22 рисунка, 9 таблиц и 1 приложение.

Личный вклад соискателя

Соискателем были синтезированы катализаторы, модернизирована экспериментальная установка, проведены каталитические эксперименты. Исследование катализаторов физико-химическими методами и анализ полученных результатов проводились совместно со специалистами Института катализа СО РАН. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач, обработке экспериментальных данных, обсуждении результатов и написании статей.

Апробация работы

По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в российских и международных рецензируемых журналах, получено 2 патента РФ. Результаты работы были представлены и обсуждались на II Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014), на 2-ом международном конгрессе по энергоэффективности и связанными с ней материалами «ENEFM» (Олудениз, Турция, 2014), на XII Европейском каталитическом конгрессе EUROPACAT XII (Казань, 2015), на конференции «AIChE Annual Meeting» (Солт-Лейк Сити, США, 2015), на 16-ом международном конгрессе по катализу «ICC» (Пекин, 2016), на X Международной конференции «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Светлогорск, 2016), на IV международной научной школе-конференции для молодых ученых «Catalysis: from Science to Industry» (Томск, 2016), на четвертой всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, 2017).

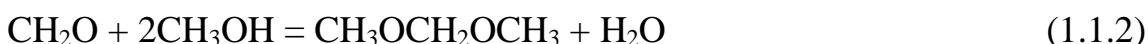
Глава I. Обзор литературы

В этой главе представлены методы получения, свойства и области применения ДММ. Рассмотрены литературные данные по ПК ДММ в водородсодержащий газ (катализаторы, условия и кинетическая схема протекания реакции). Суммированы сведения о протекании реакций гидратации ДММ в метанол и формальдегид и ПК метанола и формальдегида в водородсодержащий газ. Эти реакции являются стадиями ПК ДММ и тем самым имеют непосредственное отношение к её протеканию. Кратко рассмотрены результаты исследований по ПК ДМЭ, необходимые для анализа возможности использования одного и того же катализатора для мультитопливного процессора получения водородсодержащего газа из ДММ, метанола и ДМЭ для питания топливных элементов.

1. Свойства, получение и применение диметоксиметана

Диметоксиметан (метилаль) - вещество, принадлежащее к классу ацеталей. При нормальных условиях ($T_{\text{кип}} = 42 \text{ }^\circ\text{C}$) это бесцветная жидкость, которую легко хранить и перевозить. ДММ в отличие от метанола относится к категории коррозионно-инертных и низкотоксичных веществ. Он не вызывает аллергии и не является мутагеном. Эти свойства ДММ обуславливают его широкое применение в различных областях и более того стимулируют поиск новых приложений.

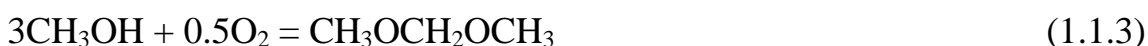
В настоящее время ДММ получают по двухстадийной схеме [20]. На первой стадии метанол в газовой фазе окисляют в формальдегид (реакция 1.1.1), затем на второй стадии проводят конденсацию образовавшегося формальдегида с метанолом в жидкой фазе (реакция 1.1.2):



Для окисления метанола в формальдегид используют нанесенные серебряные катализаторы или катализаторы на основе смешанного Fe-Mo оксида. Конденсацию метанола и формальдегида в ДММ проводят в присутствии сильных кислот H_2SO_4 или H_3PO_4 . Использование этих кислот в

качестве катализаторов влечет за собой ряд недостатков, таких как коррозия аппаратов и трудность отделения продуктов от катализатора. Для преодоления этих недостатков предлагается использовать в качестве катализаторов для конденсации метанола и формальдегида в ДММ твердые кислоты (катионообменные смолы и кристаллические алюмосиликаты).

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям, направленным на разработку катализаторов для получения ДММ прямым окислением метанола в газовой фазе:



Реализация этого способа получения ДММ, очевидно, оправдана с экологической точки зрения и приведет к снижению вредных выбросов, энергетических затрат и себестоимости ДММ. Для проведения селективного окисления метанола в ДММ согласно [21-30] необходимы бифункциональные катализаторы, одновременно содержащие на поверхности слабые кислотные и окислительно-восстановительные центры. В противном случае основными продуктами реакции окисления метанола являются формальдегид, ДМЭ или метилформиат. В литературе для проведения реакции селективного окисления метанола в ДММ были предложены различные катализаторы. В частности, показано, что нанесенные катализаторы, содержащие Ru [21], Re [22,23], $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [24], $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ [25] и V_2O_5 [26-29] активны и селективны в реакции окисления метанола в ДММ. Особо отметим работу [30], в которой было обнаружено, что оксидный Fe-Mo катализатор при исходном составе реакционной смеси (об.%): 40 CH_3OH , 13 O_2 и 47 He обеспечивает конверсию метанола ~60%, селективность по ДММ ~90% и приемлемую для промышленного производства производительность по ДММ ~4.6 кг/(кг_{кат}·ч).

Таким образом, до сих пор ДММ получают в промышленном масштабе по двухстадийной схеме. Вместе с тем интенсивные исследования в области прямого газофазного каталитического окисления метанола в ДММ позволяют ожидать внедрение этого более эффективного способа получения

ДММ в ближайшем будущем. Такое положение дел, наиболее вероятно связано с тем, что потребность в ДММ будет возрастать поскольку он находит много различных применений.

ДММ используется в фармацевтической и парфюмерной промышленности в качестве растворителя для производства духов, клеёв и защитных пленок [31], в органическом синтезе как метилирующий агент [32], является одним из компонентов синтеза полиоксометилен диметилового эфира ($\text{H}_3\text{C-O-(CH}_2\text{O)}_n\text{-CH}_3$), который, в свою очередь применяется в качестве бальзамирующего вещества вместо формальдегида [33]. Согласно [34,35] ДММ является полезной добавкой в дизельное топливо, которая снижает выбросы СО и дыма, а также массу твердых частиц сажи в выхлопных газах. В работах [36-38] продемонстрирована принципиальная возможность создания низкотемпературных ПОМ ТЭ, в которых в качестве топлива, как альтернатива метанолу, используется ДММ.

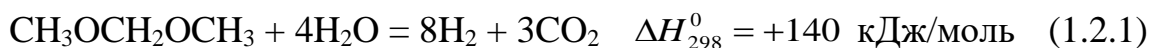
В ряде работ предлагается использование ДММ в качестве сырья для получения других востребованных продуктов. Так, в [39] показано, что селективное окисление ДММ в газовой фазе на оксидном Fe-Mo катализаторе позволяет более эффективно, чем традиционный способ, получать высококонцентрированные растворы формальдегида. Недавно была продемонстрирована возможность газофазного карбонилирования ДММ в метилметоксиацетат на твердых кислотах Бренстеда [40-42]. Отметим, что интерес к данной реакции в первую очередь связан с поиском новых путей синтеза этиленгликоля, который широко применяют в промышленности для получения полиэфирных волокон и пленок, а также в производстве антифризов. Наконец, обратим внимание на то, что результаты работ [17-19] показывают, что ПК ДММ является весьма перспективным методом получения водородсодержащего газа для питания низко- и высокотемпературных ПОМ ТЭ.

Ниже обсудим более подробно литературные данные по ПК ДММ в водородсодержащий газ.

2. Паровая конверсия ДММ в водородсодержащий газ:

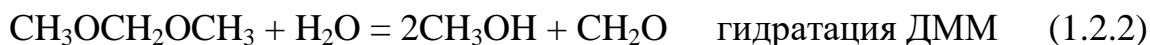
катализаторы, условия и кинетическая схема реакции

Брутто реакция ПК ДММ в водородсодержащий газ является эндотермической и представлена ниже:



Расчеты показывают, что при $T \geq 150$ °С она не имеет ограничений с точки зрения термодинамики (ΔG_T^0 для этой реакции существенно ниже нуля). К настоящему времени исследования ПК ДММ находятся на начальном этапе и имеются лишь несколько работ [17-19]. Рассмотрим полученные результаты более подробно.

В [17-19] было высказано предположение, что реакция ПК ДММ в водородсодержащий газ протекает по последовательной кинетической схеме, включающей гидратацию ДММ в метанол и формальдегид и ПК метанола и формальдегида в водородсодержащий газ:



Монооксид углерода в ходе этой реакции образуется по реакции обратной паровой конверсии СО:



При этом полагалось, что твердые кислоты (Бренстеда или Льюиса) могут быть ответственны за гидратацию ДММ, а медьсодержащие катализаторы – за ПК продуктов гидратации ДММ в водородсодержащий газ. Эта идея оказалась работоспособной и позволила авторам [17-19] предложить активные для ПК ДММ механически смешанные системы, состоящие из типичного медьсодержащего катализатора ПК метанола в водородсодержащий газ и твердых кислот различной природы для гидратации ДММ в метанол и формальдегид.

В работах [17-19] изучали реакцию ПК ДММ в водородсодержащий газ на механически смешанных системах, состоящих из традиционного для ПК

метанола медьсодержащего катализатора CuZnAlO_x (содержание (вес.%): 63 Cu, 21 Zn и 16 Al, далее обозначен как CuZnAlO_x) [43-46] и различных твердых кислот. Эксперименты проводили при атмосферном давлении, в интервале температур 140 – 260 °С, скорости подачи реакционной смеси ($\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{ДММ} = 80:16.7:3.3$ об.%) равной $4.55\text{-}32 \text{ л}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$. Было показано, что катализатор CuZnAlO_x проявляет низкую активность в реакции ПК ДММ – при 260 °С конверсия ДММ достигала значения лишь ~50 %, основными продуктами являлись не только H_2 и CO_2 , но и ДМЭ. Производительность по водороду составляла $0.5 \text{ л}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$. Добавка к катализатору CuZnAlO_x твердых кислот значительно увеличивала активность и селективность в реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ.

В работе [17] реакцию ПК ДММ изучали на механической смеси катализатора CuZnAlO_x и твердых кислот: оксида и фосфатов ниобия. Было установлено, что эти каталитические системы имеют близкие каталитические характеристики в отношении ПК ДММ. Они обеспечивали при 240 °С и скорости потока реакционной смеси $4.5 \text{ л}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ полную конверсию ДММ и производительность по водороду $\sim 1.2 \text{ л}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$. Это представляется вполне ожидаемым, поскольку каталитические свойства твердых кислот (Nb_2O_5 и NbOPO_4) в реакции гидратации ДММ в метанол и формальдегид также были близкими. Так при температурах 240-260 °С конверсия ДММ изменялась в пределах 98-100% и селективность в отношении гидратации ДММ – 97-99%.

В работе [18] ПК ДММ изучали на механической смеси, состоящей из катализатора CuZnAlO_x и твердых кислот: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, цеолит H-ZSM-5 и углеродные нановолокна H-CNF. Показано, что производительность по водороду исследованных катализаторов убывала в ряду: H-CNF + CuZnAlO_x > $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CuZnAlO_x > H-ZSM-5 + CuZnAlO_x > CuZnAlO_x . В частности, на наиболее активном катализаторе H-CNF + CuZnAlO_x при 240 °С и скорости подачи смеси $21 \text{ л}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ достигалась полная конверсия ДММ, производительность по водороду составляла $\sim 5.2 \text{ л}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$. Наблюдаемый

ряд каталитической активности, по мнению авторов, обусловлен тем, что изученные твердые кислоты обладают разными каталитическими свойствами в отношении гидратации ДММ в метанол и формальдегид. Твердая кислота H-CNF была наиболее активной и селективной в отношении гидратации ДММ в метанол и формальдегид, чем H-ZSM-5 и γ -Al₂O₃. H-CNF уже при 220-240 °С обеспечивал полную конверсию ДММ и близкую к 100% селективность в реакции гидратации ДММ в метанол и формальдегид. γ -Al₂O₃ обладал меньшей активностью и при 240 °С обеспечивал конверсию ДММ – лишь 16%, однако близкую к 100% селективность в отношении гидратации ДММ в метанол и формальдегид. H-ZSM-5 был активным катализатором, уже при 220 °С он обеспечивал полную конверсию ДММ, однако крайне низкую селективность в отношении реакции гидратации ДММ в метанол и формальдегид – среди основных продуктов был ДМЭ. В этой связи, ради объективности, необходимо заметить, что, несмотря на более низкую активность γ -Al₂O₃ по сравнению с H-ZSM-5 в реакции гидратации ДММ, механически смешанная система CuZnAlO_x + γ -Al₂O₃ была более эффективна, чем CuZnAlO_x + H-ZSM-5 в ПК ДММ. В частности, механически смешанный катализатор CuZnAlO_x + γ -Al₂O₃ обеспечивал полную конверсию ДММ и производительность по водороду ~ 1.2 л H₂·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹.

В продолжение предыдущих исследований в [19] изучали реакцию ПК ДММ с использованием механически смешанных систем, состоящих из катализатора CuZnAlO_x и твердых кислот H-HSCNF и H-HSPRC, представляющих собой модифицированные углеродные нановолокна, полученные из пропилена и фенольной смолы, соответственно. Оказалось, что механически смешанный катализатор CuZnAlO_x + H-HSPRC был более активен и селективен, чем катализатор CuZnAlO_x + H-HSCNF. Он обеспечивал при 240 °С и скорости подачи смеси 32 л·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹ полную конверсию ДММ и производительность по водороду ~ 7.4 л H₂·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹. Этот факт авторы связывают с тем, что твердая кислота H-HSPRC была более

активна, селективна и стабильна в реакции гидратации ДММ в метанол и формальдегид по сравнению с твердой кислотой H-HSCNF.

Приведенные выше литературные результаты свидетельствуют о том, что ПК ДММ может протекать на механически смешанных системах, состоящих из твердой кислоты, которая отвечает за реакцию гидратации ДММ в метанол и формальдегид, и медьсодержащего катализатора, который отвечает за ПК метанола и формальдегида в водородсодержащий газ. Некоторые из этих катализаторов оказались достаточно эффективными и обеспечивали полную конверсию ДММ и производительность по водороду $1.2-7.4 \text{ л H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ при $\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако механически смешанные каталитические системы неудобны в эксплуатации из-за проблем организации равномерно перемешанного каталитического слоя и возможности его расслоения на отдельные катализаторы в ходе реакции. Бифункциональные катализаторы, содержащие на поверхности одновременно как кислотные центры для гидратации ДММ, так и медьсодержащие центры для ПК продуктов гидратации ДММ в водородсодержащий газ, лишены этих недостатков, поэтому являются более перспективными, и, тем самым, требуют исследований, направленных на их разработку.

На бифункциональных катализаторах ПК ДММ, по-видимому, так же как и на механически смешанных каталитических системах, может протекать через стадию гидратации ДММ в метанол и формальдегид и последующую стадию ПК продуктов гидратации ДММ. Если это так, то для разработки бифункциональных катализаторов ПК ДММ необходимы сведения о ПК метанола и формальдегида. Ниже в разделах 3 и 4 суммированы данные по этим реакциям.

3. Паровая конверсия формальдегида

Реакция паровой конверсии формальдегида в водородсодержащий газ, если и привлекала к себе внимание, то лишь как одна из стадий протекания реакции ПК метанола. В работах [47-49] были проведены сопоставительные исследования протекания реакций ПК метанола и формальдегида на медьсодержащих катализаторах. Было обнаружено, что скорость реакции ПК формальдегида более, чем на порядок выше скорости ПК метанола. В продуктах реакции ПК формальдегида были обнаружены H_2 , CO_2 и метанол, которые по мнению авторов этих работ образуются по следующим реакциям:



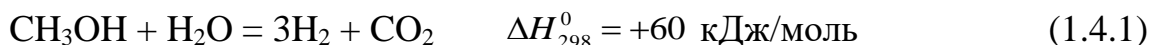
Эти реакции протекают на поверхности меди, поскольку в [47] было показано, что атомная каталитическая активность (скорость реакции), рассчитанная на один поверхностный атом меди практически совпадала для массивных и нанесенных катализаторов. В этой связи отметим, что согласно теоретической работе [50] реакция 1.3.1, наиболее вероятно, протекает через стадию образования на поверхности меди формиатов, разложение которых приводит к образованию H_2 и CO_2 .

Таким образом, несмотря на небольшое число работ по ПК формальдегида можно уверенно полагать, что медьсодержащие системы обладают высокой активностью в отношении этой реакции.

4. Медьсодержащие катализаторы и их свойства в паровой конверсии метанола

Метанол уже давно (более 50 лет) рассматривается как перспективное сырье для получения водородсодержащего газа. В частности, получение водородсодержащего газа при помощи ПК метанола уже используют в энергоустановках на основе топливных элементов [1-5].

Паровая конверсия метанола

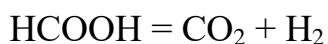
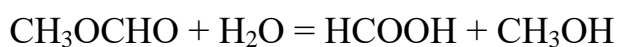
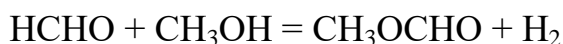
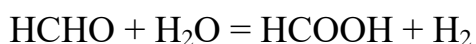


является эндотермической реакцией, протекание которой сопровождается образованием оксида углерода (II), например, по реакции:



Для проведения реакции ПК метанола предложены катализаторы двух типов – это медь- [7-9,12,15,43-46,49,51-64] и палладийсодержащие [49,65-71] системы. Медьсодержащие катализаторы для этой реакции считаются более эффективными, чем Pd-содержащие, поскольку обеспечивают при сопоставимых условиях большую производительность по водороду и селективность по CO_2 . Рассмотрим результаты по ПК метанола на Cu-содержащих катализаторах более подробно.

Кинетическая схема протекания реакции ПК метанола, на медьсодержащих катализаторах была предложена в [49,52] и, по-видимому, на настоящий момент является общепризнанной. Она включает в качестве промежуточных веществ формальдегид, муравьиную кислоту и метилформиат и состоит из следующих реакций:



Оксид углерода (IV), который образуется по реакции 1.4.2, в заметных количествах наблюдается в водородсодержащем газе при $T > 250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Вопросы механизма протекания ПК метанола в водородсодержащий газ обсуждались в обзорах [7-9] и обстоятельно изучались в [53,54] на массивных катализаторах CuZnAlO_x . Предполагается, что эти катализаторы на своей поверхности содержат центры двух типов, а именно центры S_B и S_A , которые отвечают, соответственно, за образование адсорбированных атомов водорода и всех кислородсодержащих поверхностных частиц при протекании ПК метанола. На Рис. 1 представлен детальный механизм ПК метанола в водородсодержащей газ.

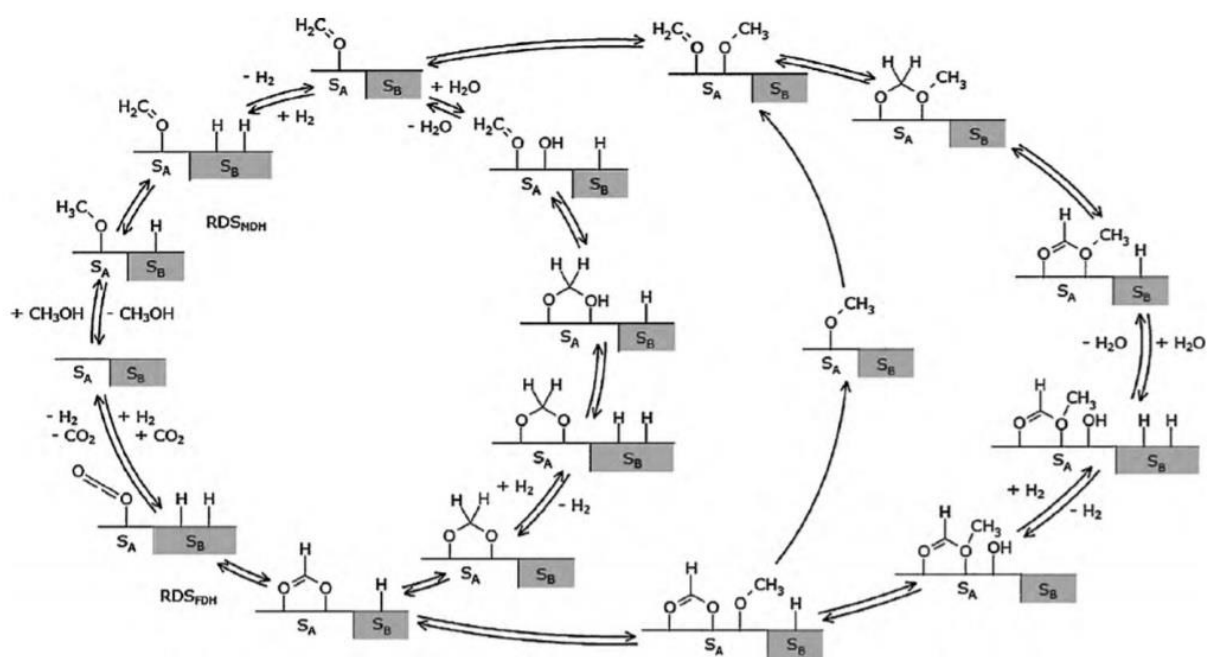


Рис. 1. Механизм реакции паровой конверсии метанола на катализаторе CuZnAlO_x [53].

Видно, что механизм состоит из двух каталитических циклов, которые начинаются с диссоциативной адсорбции метанола с образованием метоксигрупп на центрах S_A и адсорбированных атомов водорода на центрах S_B . Затем метоксигруппы разлагаются на адсорбированные формальдегид и атомы водорода. Эта стадия полагается скоростью-определяющей. Адсорбированный формальдегид далее превращается по двум направлениям: реагирует с метокси-группой, образуя промежуточный продукт – метилформиат, или с поверхностными гидроксильными группами, образуя промежуточную поверхностную частицу диоксометилен. Заключительными

стадиями обоих циклов являются разложение поверхностных формиатов на адсорбированные молекулы CO_2 и атомы Н и их последующую десорбцию с центров S_A и S_B , соответственно.

Ниже приведены свойства медьсодержащих катализаторов в реакции ПК метанола.

Паровая конверсия метанола по сути является реакцией обратной синтезу метанола, поэтому катализаторы, типичные для синтеза метанола, оказались весьма активными и в реакции ПК метанола. Обычно эти катализаторы имеют состав: 20 - 50 вес.% CuO , 20 - 50 вес.% ZnO , 10 - 40 вес.% Al_2O_3 (далее обозначены как CuZnAlO_x). Согласно обзорам [7-9] в этих катализаторах активным компонентом являются частицы меди, оксид цинка стабилизирует медь в дисперсном состоянии и облегчает восстановление оксида меди. Оксид алюминия увеличивает удельную поверхность катализатора и препятствует спеканию медных частиц. В работах [12,43-46,51] были исследованы различные массивные катализаторы CuZnAlO_x в отношении реакции ПК метанола в водородсодержащий газ. Было показано, что на промышленных катализаторах BASF K3-110 [12,43], C18HC [43], G66B [43,51], MDC-3 [51], в интервале температур 225-250 °С, скорости подачи реакционной смеси 3600-22000 ч⁻¹ достигалась конверсия метанола 90-100% и производительность по водороду от 1 до 13 л $\text{H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Для реакции ПК метанола в водородсодержащий газ наряду с типичными катализаторами синтеза метанола CuZnAlO_x были предложены [12,15,55-64] нанесенные, обычно на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, медьсодержащие катализаторы.

Известно, что активность таких катализаторов в реакции ПК метанола зависит от дисперсности и стабильности частиц меди. В связи с этим значительное внимание уделяется исследованию влияния промоторов на их каталитические свойства. Одними из наиболее эффективных промоторов являются CeO_2 [55-64] и ZnO [12,63].

В работах [55,56] приведено сопоставительное исследование активности нанесенных медьсодержащих катализаторов Cu/CeO_2 , Cu/ZnO ,

Cu-Zn/Al₂O₃ и Cu/Al₂O₃ в реакции ПК метанола. Наиболее активным оказался катализатор Cu/CeO₂, что, по мнению авторов, обусловлено высокой дисперсностью частиц Cu за счет сильного взаимодействия металл (Cu)-носитель (CeO₂). Однако, согласно [57,58] катализаторы Cu/CeO₂ в ходе реакции ПК метанола зауглероживаются, и, соответственно, дезактивируются. Для решения этой проблемы были предложены [59] нанесенные Cu/Al₂O₃ катализаторы, промотированные оксидом церия. Эти катализаторы были стабильными в течение 200 ч и при 250 °С, скорости подачи реакционной смеси (CH₃OH:H₂O:Ar = 30:30:40 об.%) 7500 ч⁻¹ и обеспечивали конверсию метанола ~90% и производительность по водороду ~7 л H₂·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹.

Высокая активность, стабильность и селективность в ПК метанола, нанесенных на γ-Al₂O₃ медно-цериевых катализаторов подтверждена в работе [15]. В частности, было установлено, что катализатор 10 вес.% CuO – 2.5 вес.% CeO₂/γ-Al₂O₃ при 280 °С и скорости подачи реакционной смеси (40 об.% CH₃OH, 40 об.% H₂O, 20 об.% N₂) 10000 ч⁻¹ обеспечивал полную конверсию метанола и производительность по водороду ~15 л H₂·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹.

В недавней работе [64] было показано, что катализаторы Cu_xCe_yMg_z/Al₂O₃ активны и селективны в реакции ПК метанола в водородсодержащий газ. В частности, катализатор Cu_{0.3}Ce_{0.25}Mg_{0.05}/Al при 250 °С обеспечивал полную конверсию метанола, производительность по водороду ~6 л H₂·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹, низкую селективность по СО ~1% и был стабилен в течение 72 ч. Авторы [15,64], как и в предыдущих работах [55,56], связывают высокую активность нанесенных медно-цериевых систем с сильным взаимодействием частиц меди и оксида церия на поверхности катализатора, которое стабилизирует частицы меди в высокодисперсном состоянии.

Нанесенные на γ-Al₂O₃ медно-цинковые композиции, также как и медно-цериевые, были весьма эффективны в ПК метанола в водородсодержащий газ. В работе [12] было установлено, что катализатор 5.5 вес.% CuO – 3.5 вес.% ZnO/γ-Al₂O₃ в реакции ПК метанола при 275 °С и

скорости подачи реакционной смеси (40 об.% CH_3OH , 40 об.% H_2O , 20 об.% N_2) равной 3600 ч^{-1} обеспечивал полную конверсию метанола и производительность по водороду $\sim 2 \text{ л H}_2 \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. В работе [63] были предложены более активные катализаторы $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu-ZnO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ для реакции ПК метанола. Показано, что при $260 \text{ }^\circ\text{C}$, скорости подачи реакционной смеси $80 \text{ л} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ и мольном отношении $\text{H}_2\text{O/CH}_3\text{OH} = 1.4$ на катализаторе 10 вес.% $\text{CuO} - 5 \text{ вес.}\% \text{ ZnO/Al}_2\text{O}_3$ достигалась конверсия метанола 76% и производительность по водороду $\sim 18 \text{ л H}_2 \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. При добавлении к этому катализатору CeO_2 в количестве 3 вес.%, конверсия метанола и производительность по водороду возросли до 90% и $\sim 20 \text{ л H}_2 \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. При этом концентрация CO в получаемом водородсодержащем газе составляла $\sim 0.06 \text{ об.}\%$, что было существенно меньше равновесного значения. Увеличение активности катализаторов $\text{Cu-ZnO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ в реакции ПК метанола авторы связывают с увеличением дисперсности медных частиц.

Рассмотренные в этом разделе литературные результаты позволяют считать, что Cu -содержащие катализаторы, типичные для синтеза метанола, и нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ медно-цериевые и медно-цинковые композиции являются активными и селективными катализаторами реакции ПК метанола в водородсодержащий газ.

5. Медьсодержащие катализаторы и их свойства в паровой конверсии ДМЭ

В конце прошлого и начале нынешнего столетия было показано, что ДМЭ является перспективным синтетическим топливом для промышленного и бытового назначения [72-74], топливом для дизельных двигателей [72-76] и сырьем для получения водородсодержащего газа по реакции ПК ДМЭ для питания топливных элементов [9-15].

ПК ДМЭ



хотя и является эндотермическим процессом, однако уже при $T \geq 200 \text{ }^\circ\text{C}$ термодинамически неограничена (ΔG^0 существенно меньше нуля) [77]. В ходе этой реакции также образуется СО, наиболее вероятно, по реакции обратной ПК оксида углерода (II).

В настоящее время устоялись представления [10-15,78-87] о том, что ПК ДМЭ протекает по последовательной двухстадийной схеме:



На первой стадии (реакция 1.5.2) протекает гидратация ДМЭ в метанол на катализаторах, содержащих кислотные центры, а на второй стадии (реакция 1.5.3) протекает ПК метанола, катализаторами которой, как показано выше, могут быть медьсодержащие системы. Соответственно, для проведения реакции ПК ДМЭ можно использовать два типа катализаторов:

- механически смешанные системы катализаторов гидратации ДМЭ в метанол (твердые кислоты) и ПК метанола (медьсодержащие системы);
- бифункциональные катализаторы, содержащие на поверхности как кислотные центры (они ответственны за гидратацию ДМЭ в метанол), так и медьсодержащие центры (они ответственны за ПК метанола).

ПК ДМЭ на механической смеси катализаторов гидратации ДМЭ в метанол и ПК метанола изучали в работах [10,12,13,78-84]. В этих работах в

качестве катализаторов гидратации ДМЭ были использованы различные твердые кислоты, и катализаторы для ПК метанола (типичные медьсодержащие системы, рассмотренные в разделе 4 этой Главы). Показано, что механически смешанные каталитические системы достаточно активны в ПК ДМЭ и в зависимости от состава механической смеси и условий реакции способны обеспечивать производительность по водороду от 1 до ~ 7 л $\text{H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Вместе с тем, механически смешанные каталитические системы имеют ряд недостатков. Для обеспечения их высокой каталитической активности требуется однородное перемешивание катализаторов и исключение возможности их расслаивания, в противном случае активность и селективность механических смесей в ПК ДМЭ значительно уменьшаются [78,82]. Поэтому бифункциональные катализаторы, содержащие на своей поверхности кислотные центры для гидратации ДМЭ и медьсодержащие центры для реакции ПК метанола более перспективны и будут рассматриваться ниже.

В работе [12] ПК ДМЭ изучали на бифункциональных катализаторах, представляющих собой медно-цинковые оксиды, нанесенные на различные цеолитные и оксидные носители. На наиболее активном катализаторе Cu-Zn-O/ γ - Al_2O_3 при 400 °С и скорости подачи реакционной смеси (20 об.% ДМЭ, 60 об.% H_2O , 20 об.% N_2) равной 3600 ч^{-1} достигалась конверсия ДМЭ 100% и производительность по водороду ~ 1.5 л $\text{H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

В работе [84] предложены для проведения ПК ДМЭ медьсодержащие катализаторы, нанесенные на ZrO_2 , SiO_2 и Al_2O_3 , и промотированных Zn, Pd, Ru, Rh, Au и Pt. Эксперименты проводили при атмосферном давлении, в интервале температур 150 - 500 °С и скорости подачи реакционной смеси ($\text{H}_2\text{O}:\text{ДМЭ} = 3$) равной ~ 200 ч^{-1} . Среди исследованных систем только катализатор CuO/ γ - Al_2O_3 проявлял активность. Было показано, что введение небольшого количества (1 вес. %) Zn, Pd, Ru и Rh увеличивало каталитическую активность CuO/ γ - Al_2O_3 , в то время как добавки Au и Pt её снижали. Наиболее активным оказался катализатор Cu-ZnO/ Al_2O_3 , при 350 °С

он обеспечивает полную конверсию ДМЭ и производительность по водороду $\sim 0.3 \text{ л H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

В работе [85] исследовали реакцию ПК ДМЭ в водородсодержащий газ на бифункциональных катализаторах Cu-ZnO/Al₂O₃. Эксперименты проводили при атмосферном давлении, в интервале температур 200-500 °С и скорости подачи сильно разбавленной реакционной смеси (0.19 об.% ДМЭ, 0.53 об.% H₂O, остальное N₂) 35000 ч⁻¹. Было установлено, что при 300 °С наиболее активный катализатор 29 вес.% Cu – 1 вес.% Zn/Al₂O₃ обеспечивает конверсию ДМЭ $\sim 92 \%$ и производительность по водороду $\sim 0.25 \text{ л H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

В работе [86] ПК ДМЭ изучали на катализаторах Cu-SiO₂/Al₂O₃ при атмосферном давлении, в интервале температур 370-410 °С и скорости подачи реакционной смеси (H₂O:ДМЭ:N₂ = 54:18:28 об.%) $\sim 9 \text{ л} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Было обнаружено, что катализатор 7.5 вес.% Cu – 17.5 вес.% SiO₂/γ-Al₂O₃ обеспечивает полную конверсию ДМЭ при 390 °С и производительность по водороду $10 \text{ л H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Однако после 25 ч работы конверсия ДМЭ и производительность по H₂ значительно уменьшились. По мнению авторов, дезактивация связана с зауглероживанием катализатора.

В работах [11,14,15] были изучены бифункциональные катализаторы CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ в отношении реакции ПК ДМЭ. Эксперименты проводили при атмосферном давлении, в интервале температур 200-370 °С и скорости подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹ (H₂O:ДМЭ:N₂ = 60:20:20 об.%). Установлено, что катализатор 10 вес.% CuO-2.5 вес.% CeO₂/γ-Al₂O₃ был наиболее активным в отношении реакции ПК ДМЭ в водородсодержащий газ. На нем при 350 °С достигалась полная конверсия ДМЭ и производительность по водороду $15 \text{ л H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Более того, данный катализатор был стабилен, что обусловлено, по мнению авторов, образованием на поверхности γ-Al₂O₃ смешанного медно-цериевого оксида.

В заключении принципиально обратить внимание на то, что все рассмотренные выше нанесенные на γ-Al₂O₃ медьсодержащие катализаторы,

промотированные оксидами цинка и церия [11-15,84-86] были весьма активны и селективны в отношении ПК ДМЭ в водородсодержащий газ. По мнению авторов [11-15,84-86], наблюдаемые каталитические свойства этих систем обусловлены тем, что они являются бифункциональными катализаторами: типичные для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ кислотные центры отвечают за протекание реакции гидратации ДМЭ в метанол, а нанесенные частицы меди, стабилизированные оксидами цинка и церия – за ПК образовавшегося метанола в водородсодержащий газ.

6. Выводы из литературного обзора и задачи работы

Из литературного обзора можно сделать следующие выводы:

- ДММ, так же как метанол и ДМЭ, относится к легко получаемым синтетическим кислородсодержащим органическим соединениям химии С1. Можно ожидать, что он будет весьма перспективным сырьем для получения водородсодержащего газа для питания топливных элементов.

- Реакция ПК ДММ в водородсодержащий газ до сих пор остается мало исследованной, в отличие от ПК метанола и ДМЭ. В настоящее время в реакции ПК ДММ изучены только механически смешанные катализаторы, состоящие из твердой кислоты и медьсодержащего катализатора. В то же время для реакции ПК ДМЭ, протекающей по идентичной с ПК ДММ кинетической схеме, предложены весьма эффективные бифункциональные катализаторы, содержащие на своей поверхности, как кислотные, так и медные центры.

- ПК ДММ наиболее вероятно протекает по последовательной кинетической схеме, включающей в себя гидратацию ДММ в метанол и формальдегид на первой стадии и ПК образовавшихся метанола и формальдегида на второй. Показано, что гидратация ДММ протекает на твердых кислотах различной химической природы, а реакции ПК метанола и формальдегида на медьсодержащем катализаторе.

- Оксидные медно-цериевые и медно-цинковые системы, нанесенные на Al_2O_3 , активны и селективны в отношении реакций ПК метанола и ДМЭ в водородсодержащий газ. Эти катализаторы обеспечивают полную конверсию метанола и ДМЭ при относительно низких температурах ≤ 350 °С.

Учитывая это, поиск и разработка эффективных бифункциональных катализаторов и изучение их свойств в отношении ПК ДММ в водородсодержащий газ представляется актуальным. Также значительный интерес представляет разработка мультитопливного (т.е. из различных видов

сырья – ДММ, метанола и ДМЭ) процессора получения водорода на одном и том же катализаторе.

Итак, основными задачами работы являлись:

- Исследование каталитических свойств $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в условиях протекания ПК ДММ. Выявление роли компонентов катализаторов в протекании реакций гидратации ДММ и ПК ДММ;

- Изучение закономерностей протекания реакций ПК ДММ в водородсодержащий газ на бифункциональных $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах: влияние температуры, скорости потока и состава реакционной смеси;

- Изучение природы активных центров катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ комплексом физико-химических методов;

- Исследование каталитических свойств $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в отношении реакций ПК метанола и ДМЭ. Оценка возможности использования этих катализаторов для создания мультитопливного процессора (генератора водородсодержащего газа, способного использовать различное сырье в близких реакционных условиях без смены катализатора) получения водородсодержащего газа из ДММ, ДМЭ и метанола для питания ПОМ ТЭ.

Глава II. Экспериментальная часть

В этой главе рассмотрены методические вопросы работы. Описаны методики проведения каталитических экспериментов и приготовления катализаторов, приведены сведения о приборах и физико-химических методах, использованных для охарактеризования катализаторов.

1. Каталитические эксперименты

1.1. Схема экспериментальной установки

Для исследования каталитических реакций гидратации ДММ, ПК ДММ, метанола и ДМЭ была создана кинетическая установка, позволяющая проводить эксперименты при атмосферном давлении и в интервале температур 100 – 600 °С. Схема установки показана на Рис. 2. Установка состояла из системы подачи и регулирования газовых потоков; системы подводящих и отводящих капилляров, расположенных в обогреваемом термостате; каталитического реактора, помещенного в электрическую печь и системы анализа газовой смеси с последующей компьютерной обработкой.

Реакционные смеси готовились из газов промышленного производства: водород ($\geq 99\%$), азот ($>99\%$), диметиловый эфир ($>99\%$) и аргон ($\sim 99\%$). Газы из баллонов (1) при помощи редукторов давления (2), вентилях (3) и регуляторов потока газов (4), управляемых компьютером с помощью программы подавались в каталитический реактор (9). Для подачи в реакционную смесь паров воды или водно-метанольной смеси, воду или водный раствор метанола из емкости для жидкости (5) подавали с помощью дозатора жидкости (6) в испаритель/смеситель (8). ДММ подавали в испаритель/смеситель (8) пропуская азот через сатуратор (7), заполненный ДММ.

Для исследования реакций гидратации ДММ, ПК ДММ, ДМЭ и метанола использовали проточный кварцевый реактор (9). Реактор представлял собой U-образную трубку длиной 40 см, с внутренним диаметром 4 - 8 мм и толщиной стенок 1 мм. В реактор помещали навеску катализатора 0.1 – 1.0 г. (диаметр гранул 0.25 – 0.50 мм). На входе и выходе

из реактора ставили фильтры для исключения возможности попадания мелких частиц катализатора в систему соединительных капилляров, по которым осуществлялся подвод и отвод газов. Каталитический реактор (9) нагревали в трубчатой электропечи с вентилятором (10). Температуру печи задавали регулятором температуры «Протерм-100» (13). Контроль и измерение температуры осуществляли двумя хромель-алюмелевыми термопарами (11). Одна термопара была закреплена снаружи каталитического реактора для измерения температуры печи. Вторая термопара была помещена непосредственно в центр каталитического слоя для измерения температуры катализатора. Температуру регистрировали потенциометром ЦР-7701-01 (12) с точностью ± 1 °С. В ходе экспериментов изменение температуры по слою катализатора обычно не превышало 2°. Отметим, что термопара не проявляла каталитическую активность в исследуемых реакциях в интервале температур 150 – 400 °С. Для предотвращения конденсации воды, содержащейся в реакционной смеси, все газовые линии до и после реактора, в том числе и система отбора проб, находились в термостате при постоянной температуре 120 °С.

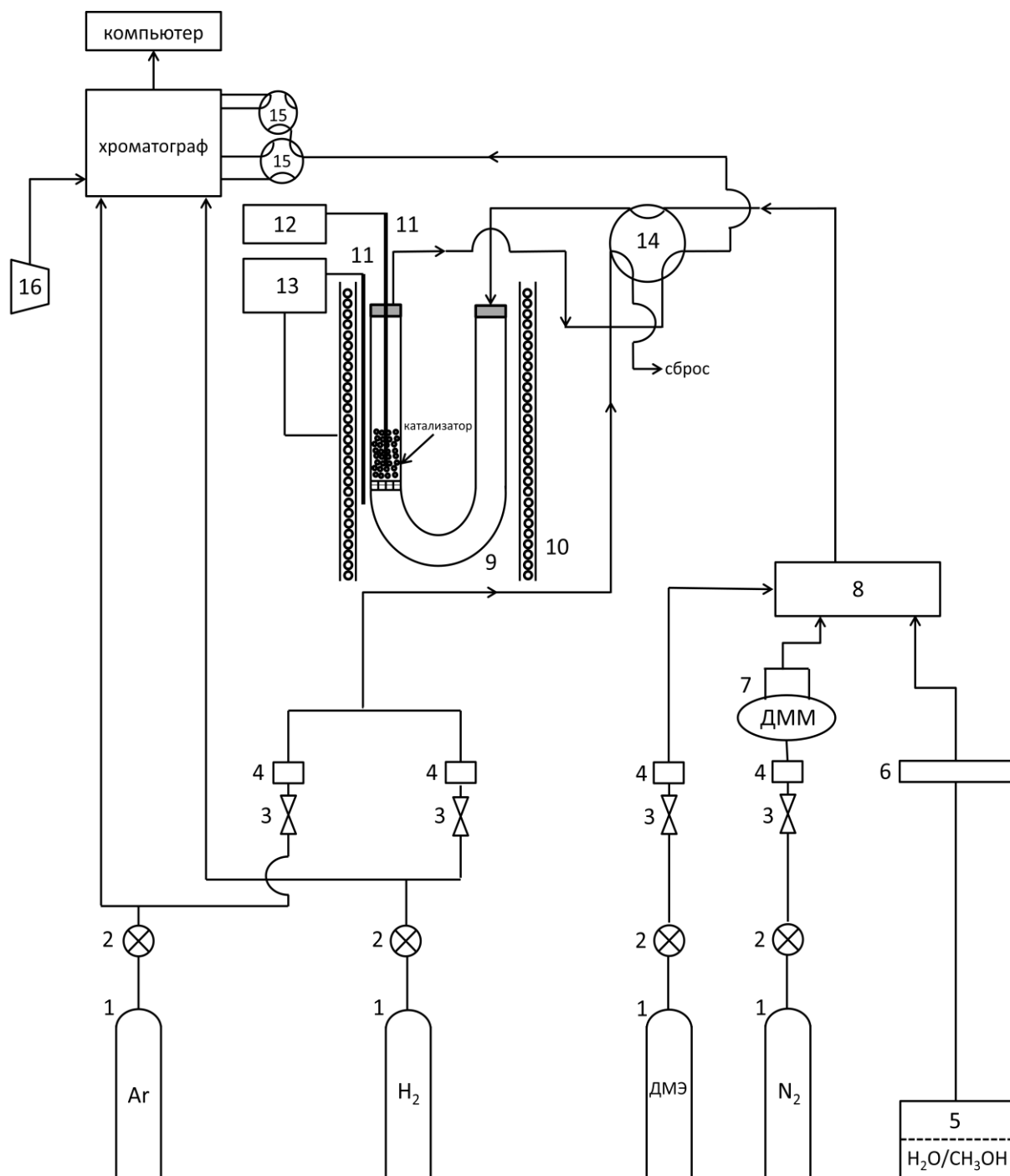


Рис. 2. Схема кинетической установки. 1 – баллоны с газами; 2 – редукторы давления; 3 – запорные вентили; 4 – регуляторы потока газа; 5 – емкость для жидкости (вода и водный раствор метанола); 6 – дозатор жидкости; 7 – сатуратор; 8 – испаритель/смеситель; 9 – каталитический реактор; 10 – печь; 11 – термопара; 12 – потенциометр; 13 – регулятор температуры; 14 – шестиходовой кран; 15 – автоматический кран-дозатор; 16 – подача воздуха.

1.2. Анализ состава реакционной смеси и обработка результатов

Для определения концентраций всех веществ в реакционной смеси до и после реактора была разработана хроматографическая методика анализа. Газовую смесь анализировали при помощи хроматографа Хромос ГХ-1000, снабженного детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором. Для анализа газовой смеси до и после реактора использовали шестиходовой кран (14, Рис. 2). При помощи автоматического крана-дозатора (15, Рис. 2) проводили отбор проб реакционной смеси на хроматограф. ДММ, метанол, воду, ДМЭ, формальдегид, метилформиат, СО и СО₂ разделяли на колонке с адсорбентом Porapak-T длиной 2 м (внутренний диаметр 3 мм) с использованием программируемого нагрева колонки от 110 до 140°C. Н₂ и N₂ разделяли при комнатной температуре на колонке, заполненной молекулярным ситом - СаА. Данная колонка имела длину 3 м и внутренний диаметр 2 мм. В качестве газа-носителя для хроматографа использовался аргон.

Сигналы от хроматографа поступали на персональный компьютер, где с помощью программы «Хромос 2.16.44» осуществляли запись хроматограммы и обработку результатов. Идентификацию веществ проводили на основе определения времен удерживания. Хроматограф был предварительно откалиброван по всем компонентам. Расчет концентраций реагентов и продуктов реакции выполнялся с использованием калибровочных зависимостей. Чувствительность метода обеспечивала измерение концентраций Н₂ до уровня 10⁻³ об.% и СН₃ОСН₂ОСН₃, СН₃ОСН₃, СН₃ОСНО, СН₂О, СН₃ОН, СО, СО₂, СН₄, Н₂О и N₂ до 10⁻² об.%.

Заметим, что при исследовании всех реакций, реакционные смеси всегда содержали инертный газ (азот), который играл роль внутреннего стандарта при определении концентраций реагентов и продуктов. Более того, во избежание ошибок определения концентраций в ходе кинетических экспериментов проверялось выполнение баланса по углероду. При всех

экспериментах, если специально не оговорено в тексте, разбаланс по углероду не превышал ± 5 отн. %.

1.3. Условия экспериментов и используемые кинетические характеристики реакций

1.3.1. Гидратация ДММ

Гидратацию ДММ в метанол и формальдегид исследовали на катализаторах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (размер гранул 0.25 – 0.50 мм). Катализаторы перед проведением экспериментов восстанавливали в потоке смеси 5 об. % H_2 + 95 об. % N_2 при 300 °С в течение 1 ч. Эксперименты проводили при атмосферном давлении в интервале температур 150 – 300 °С с использованием реакционной смеси 14 об. % ДММ, 70 об. % H_2O , 16 об. % N_2 при объёмной скорости её подачи 10000 ч⁻¹. Как уже отмечалось, инертный газ – азот, играл роль внутреннего стандарта при определении концентраций реагентов и продуктов из хроматографических данных.

Протекание реакции гидратации ДММ в метанол и формальдегид характеризовали выходной концентрацией основных продуктов реакции – формальдегида и метанола, а также конверсией ДММ ($X_{\text{ДММ}}$).

$$X_{\text{ДММ}}(\%) = \frac{C_{\text{ДММ}}^0 - C_{\text{ДММ}} \times \frac{C_{\text{N}_2}^0}{C_{\text{N}_2}}}{C_{\text{ДММ}}^0} \times 100 \quad (2.1.1)$$

где $C_{\text{ДММ}}^0$ и $C_{\text{N}_2}^0$ - концентрации ДММ и N_2 в реакционной смеси на входе в реактор (об. %), $C_{\text{ДММ}}$, C_{N_2} - концентрации ДММ и N_2 в реакционной смеси на выходе из реактора (об. %);

В качестве побочных продуктов наблюдались метилформиат и ДМЭ.

Выполнение баланса по углероду проверялось в соответствии с уравнением:

$$3 \times C_{\text{ДММ}}^0 \times \frac{C_{\text{N}_2}}{C_{\text{N}_2}^0} = C_{\text{CH}_2\text{O}} + C_{\text{CH}_3\text{OH}} + 2 \times C_{\text{МФ}} + 2 \times C_{\text{ДМЭ}} + 3 \times C_{\text{ДММ}} \quad (2.1.2)$$

где C_{CH_2O} , C_{CH_3OH} , C_{MF} , $C_{DMЭ}$, $C_{ДММ}$ - концентрации формальдегида, метанола, метилформиата, ДМЭ и ДММ в реакционной смеси на выходе из реактора (об.%).

1.3.2. Паровая конверсия ДММ

Паровую конверсию ДММ в водородсодержащий газ изучали на $CuO/\gamma-Al_2O_3$, $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ и $CuO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$ катализаторах (размер гранул 0.25 – 0.50 мм). Катализаторы перед проведением экспериментов восстанавливали в потоке смеси 5 об.% H_2 + 95 об.% N_2 при 350 °С в течение 1 ч. Эксперименты проводили при атмосферном давлении в интервале температур 150-300 °С с использованием реакционной смеси 14 об.% ДММ, 70 об.% H_2O , 16 об.% N_2 и при объёмной скорости её подачи 5000 - 40000 ч⁻¹.

Протекание ПК ДММ характеризовали выходной концентрацией основных продуктов реакции – H_2 , CO и CO_2 . В качестве промежуточных продуктов наблюдались метанол и формальдегид (в следовых количествах). Побочным продуктом реакции был ДМЭ. Конверсию ДММ ($X_{ДММ}$) и производительность по водороду (W_{H_2}) рассчитывали по уравнениям:

$$X_{ДММ}(\%) = \frac{C_{ДММ}^0 - C_{ДММ}}{C_{ДММ}^0} \times \frac{C_{N_2}^0}{C_{N_2}} \times 100 \quad (2.1.3)$$

$$W_{H_2} \left(\frac{\text{моль}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кат}}} \right) = \frac{F \times C_{H_2} \times \frac{C_{N_2}^0}{C_{N_2}}}{100 \times m_{\text{кат}}} \quad (2.1.4)$$

где $C_{ДММ}^0$, $C_{N_2}^0$ - концентрации ДММ и N_2 в реакционной смеси на входе в реактор (об.%)

$C_{ДММ}$, C_{N_2} , C_{H_2} , C_{CO_2} - концентрации ДММ, N_2 , H_2 и CO_2 в реакционной смеси на выходе из реактора (об.%)

F – скорость подачи реакционной смеси (моль/ч);

$m_{\text{кат}}$ – масса катализатора (г).

Выполнение баланса по углероду проверялось в соответствии с уравнением:

$$3 \times C_{\text{ДММ}}^0 \times \frac{C_{\text{N}_2}}{C_{\text{N}_2}^0} = C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CH}_3\text{OH}} + 2 \times C_{\text{ДМЭ}} + 3 \times C_{\text{ДММ}} \quad (2.1.5)$$

$C_{\text{CH}_3\text{OH}}$, C_{CO} , $C_{\text{ДМЭ}}$ - концентрации метанола, СО и ДМЭ в реакционной смеси на выходе из реактора (об. %);

1.3.3. Паровая конверсия метанола

Паровую конверсию метанола в водородсодержащий газ исследовали на $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах (размер гранул 0.25 – 0.50 мм). Катализаторы перед проведением экспериментов восстанавливали в потоке смеси 5 об. % H_2 + 95 об. % N_2 при 350 °С в течение 1 ч. Эксперименты проводили при атмосферном давлении и температурах 150 - 350°С с использованием реакционной смеси 40 об. % CH_3OH , 40 об. % H_2O и 20 об. % N_2 при объемной скорости её подачи 10000 ч⁻¹.

Протекание ПК метанола характеризовали выходной концентрацией основных продуктов реакции – H_2 , СО и CO_2 , а также конверсией метанола ($X_{\text{CH}_3\text{OH}}$) и производительностью по водороду (W_{H_2}), которые рассчитывались по уравнениям:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} (\%) = \frac{C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - C_{\text{CH}_3\text{OH}} \times \frac{C_{\text{N}_2}^0}{C_{\text{N}_2}}}{C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0} \times 100 \quad (2.1.6)$$

$$W_{\text{H}_2} \left(\frac{\text{моль}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кат}}} \right) = \frac{F \times C_{\text{H}_2} \times \frac{C_{\text{N}_2}^0}{C_{\text{N}_2}}}{100 \times m_{\text{кат}}} \quad (2.1.7)$$

где $C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$ и $C_{\text{N}_2}^0$ - концентрации CH_3OH и N_2 в реакционной смеси на входе в реактор (об. %), $C_{\text{CH}_3\text{OH}}$, C_{H_2} , C_{CO_2} , C_{N_2} - концентрации CH_3OH , H_2 , CO_2 и N_2 в реакционной смеси на выходе из реактора (об. %);

F – скорость подачи реакционной смеси (моль/ч);

$m_{\text{кат}}$ – масса катализатора (г).

Выполнение баланса по углероду проверялось в соответствии с уравнением:

$$C_{CH_3OH}^0 \times \frac{C_{N_2}}{C_{N_2}^0} = C_{CH_3OH} + C_{CO} + C_{CO_2} \quad (2.1.8)$$

где C_{CO} , C_{CO_2} - концентрации CO и CO₂ в реакционной смеси на выходе из реактора (об.%).

1.3.4. Паровая конверсия ДМЭ

Паровую конверсию ДМЭ в водородсодержащий газ исследовали на CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ катализаторах (размер гранул 0.25 – 0.50 мм). Перед проведением экспериментов все катализаторы восстанавливали в потоке смеси 5 об.% H₂ + 95 об.% N₂ при 350 °С в течение 1 ч. Эксперименты проводили при атмосферном давлении в интервале температур 200-400 °С с использованием реакционной смеси 20 об.% ДМЭ, 60 об.% H₂O, 20 об.% N₂ и при объёмной скорости её подачи 10000 ч⁻¹. Протекание ПК ДМЭ характеризовали выходной концентрацией основных продуктов реакции – H₂, CO и CO₂. В качестве промежуточного продукта наблюдался метанол. Конверсию ДМЭ ($X_{DMЭ}$) и производительность по водороду (W_{H_2}) рассчитывали по уравнениям:

$$X_{DMЭ}(\%) = \frac{C_{DMЭ}^0 - C_{DMЭ} \times \frac{C_{N_2}^0}{C_{N_2}}}{C_{DMЭ}^0} \times 100 \quad (2.1.9)$$

$$W_{H_2} \left(\frac{\text{моль}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кат}}} \right) = \frac{F \times C_{H_2} \times \frac{C_{N_2}^0}{C_{N_2}}}{100 \times m_{\text{кат}}} \quad (2.1.10)$$

где $C_{DMЭ}^0$, $C_{N_2}^0$ - концентрации ДМЭ и N₂ в реакционной смеси на входе в реактор (об.%);

$C_{DMЭ}$, C_{N_2} , C_{H_2} , C_{CO_2} - концентрации ДМЭ, N₂, H₂ и CO₂ в реакционной смеси на выходе из реактора (об.%);

F – скорость подачи реакционной смеси (моль/ч);

$m_{\text{кат}}$ – масса катализатора (г);

Выполнение баланса по углероду проверялось в соответствии с уравнением:

$$2 \times C_{DMЭ}^0 \times \frac{C_{N_2}}{C_{N_2}^0} = C_{CO_2} + C_{CO} + C_{CH_3OH} + 2 \times C_{DMЭ} \quad (2.1.11)$$

C_{CH_3OH} и C_{CO} , - концентрации метанола и CO в реакционной смеси на выходе из реактора (об.%).

2. Катализаторы, методы приготовления и их состав

Для проведения каталитических экспериментов была приготовлена серия нанесенных на γ -Al₂O₃ катализаторов CeO₂/ γ -Al₂O₃, ZnO/ γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃, CuO-CeO₂/ γ -Al₂O₃, CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃.

В работе использовали γ -Al₂O₃ производства ОАО «Катализатор», г. Новосибирск с удельной поверхностью 200 м²/г и объемом пор 0.7 см³/г, полученный из продуктов термодиспергирования гиббсита. Перед использованием γ -Al₂O₃ в качестве носителя его предварительно прогревали в муфельной печи в течение 4 ч при 600 °С.

CuO/ γ -Al₂O₃, ZnO/ γ -Al₂O₃ и CeO₂/ γ -Al₂O₃ готовили пропиткой по влагоемкости гранул γ -Al₂O₃ (0.25 – 0.5 мм) растворами азотнокислых солей меди (II), цинка (II) и церия (III), соответственно. Полученные после пропитки образцы сушили при 100 °С в течение 2 ч, и затем в течение 3 ч прокаливали при 400 °С.

Бифункциональные катализаторы CuO-CeO₂/ γ -Al₂O₃ готовили пропиткой по влагоемкости гранул γ -Al₂O₃ (0.25 – 0.5 мм) раствором азотнокислых солей меди (II) и церия (III), взятых в заданном соотношении. Полученные образцы сушили при 100 °С в течение 2 ч, затем в течение 3 ч прокаливали при 400 °С. Были получены образцы катализаторов CuO-CeO₂/ γ -Al₂O₃ с различным массовым отношением Cu/Ce. Массовое отношение нанесенных металлов Cu/Ce варьировалось от 1 до 3 (атомное отношение Cu/Ce от 2.2 до 6.5).

Бифункциональные катализаторы CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ готовили пропиткой по влагоемкости гранул γ -Al₂O₃ (0.25 – 0.5 мм) раствором

азотнокислых солей меди (II) и цинка (II), взятых в заданном соотношении. Полученные образцы сушили при 100 °С в течение 2 ч, затем в течение 3 ч прокаливали при 400 °С. Были получены образцы катализаторов CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ с различным массовым отношением Cu/Zn. Массовое отношение нанесенных металлов Cu/Zn варьировалось от 1 до 3 (атомное отношение Cu/Zn от 1 до 3).

3. Физико-химические методы исследования катализаторов

Катализаторы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

Содержание компонентов в катализаторах определяли при помощи атомно-эмисионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе “Optima” (изготовитель “Perken-Elmer”) или атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на приборе Hitachi Z-8000. Методика включала несколько стадий: перевод твердых образцов катализаторов в раствор; разбавление полученных растворов до концентраций, требуемых для спектрометрического анализа; фотометрические измерения с использованием калибровочных графиков. Погрешность определения содержания металлов составляла 0.1 абс. %.

Удельную поверхность ($S_{уд}$) для катализаторов и носителей определяли по полным изотермам низкотемпературной адсорбции азота при -196 °С. Изотермы адсорбции получали на приборе ASAP-2400 (Micromeritics). Относительная ошибка определения $S_{уд}$ составляла 5 – 10 %.

Природу, силу и количество кислотных центров на поверхности катализаторов определяли из ИК-спектров адсорбированного СО по методике, описанной в работе [87]. Эта методика была использована для исследования кислотных свойств катализаторов γ -Al₂O₃, 5 мас.% CeO₂/ γ -Al₂O₃, 5 мас.% ZnO/ γ -Al₂O₃, 10 мас.% CuO/ γ -Al₂O₃, 10 мас.% CuO – 5 мас.% CeO₂/ γ -Al₂O₃ и 10 мас.% CuO – 5 мас.% ZnO/ γ -Al₂O₃. Катализатор в виде диска помещали в кювету ИК-спектрометра, затем восстанавливали в

потоке водорода, дегазировали в вакууме при 300-400 °С, охлаждали до -196 °С и затем с помощью дозирочного крана производили напуск в кювету малых доз СО при -196 °С и давлениях 0.1; 0.4; 0.9, 0.15 и 10 торр. ИК-спектры регистрировали при помощи спектрометра Shimadzu FTIR-8300 в интервале 1000 - 6000 см⁻¹ с разрешением равным 4 см⁻¹. В соответствии с этой методикой БКЦ и ЛКЦ характеризовали полосами поглощения адсорбированного СО в области 2150-2175 см⁻¹ и 2175 - 2240 см⁻¹, соответственно; силу БКЦ - сродством к протону и силу ЛКЦ - теплотой адсорбции СО (Q_{co}) (см. Приложение).

Исследования катализаторов CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) проводили на электронном микроскопе JEM-2010 фирмы JEOL (разрешающая способность по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ). Структуры на снимках ПЭМ ВР анализировали методом Фурье-преобразования. Электронный микроскоп был оснащен спектрометром EDAX Co, позволяющим получать спектры характеристического рентгеновского излучения элементов (EDX) с разрешением по энергиям 130 эВ и локальностью до 10 нм. Распределение нанесенных частиц и их химический состав исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии в режиме темного поля на больших углах (HAADF-STEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Эксперименты выполняли на электронном микроскопе JEM2200FS (“JEOL”, Япония), оснащенном HAADF-детектором для получения микрофотографий и EDX-анализатором фирмы JEOL для локального химического анализа и картирования.

Рентгенофазовый анализ катализаторов CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ проводили на дифрактометре URD-63 (Германия) с использованием CuK_α излучения и графитового монохроматора на отраженном пучке. Съёмки дифрактограмм проводили методом сканирования по точкам в области углов 2θ = 20 – 80° с шагом 0.02° и временем накопления 1 с.

Рентгенофазовый анализ катализаторов CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ изучали при помощи дифрактометра ARL X'TRA с использованием CuK _{α} излучения и графитового монохроматора. Дифрактограммы от образцов регистрировали в интервале углов $2\theta = 5-75^\circ$ с шагом 0.1° и временем накопления в каждой точке 5 с.

В качестве стандартов сравнения для обеих систем использовали данные международной картотеки дифракционных данных JCPDS (компьютерная версия PCPDFWIN). Полученные дифракционные данные обрабатывали по программе PowderCell 2.4, которая позволяла проводить расчет параметров решетки и размера областей когерентного рассеяния исследуемых образцов.

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) образцов проводили с использованием дериватографа STA 409 PC Luxx, оснащенного масс-спектрометром QMS-200. Образцы (~50 мг) нагревали от комнатной температуры до 400°C ($5^\circ\text{C}/\text{мин}$) в смеси 5 об.% H₂ + 95 об.% Ar и при скорости её подачи $140\text{ см}^3/\text{мин}$.

Глава III. Паровая конверсия ДММ на бифункциональных катализаторах CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃

В этой главе представлены физико-химические характеристики и свойства наиболее эффективных бифункциональных катализаторов 10 вес.% CuO – 5 вес.% CeO₂/γ-Al₂O₃ и 10 вес.% CuO – 5 вес.% ZnO/γ-Al₂O₃ в реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ. Для сопоставления также приведены физико-химические характеристики и каталитические свойства в условиях реакции ПК ДММ γ-Al₂O₃, 5 вес.% CeO₂/γ-Al₂O₃, 5 вес.% ZnO/γ-Al₂O₃ и 10 вес.% CuO/γ-Al₂O₃.

На основании полученных данных обсуждаются закономерности и кинетическая схема протекания ПК ДММ; роль каждого из компонентов катализаторов в проведении реакции; природа активных центров предложенных катализаторов; перспектива использования ДММ для получения водородсодержащего газа для питания ПОМ ТЭ.

Основные результаты данной главы опубликованы в работах [88-91] и докладывались на конференциях [92-99], было получено два патента РФ [100,101].

1. Скрининг катализаторов CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ в ПК ДММ

В таблицах 1 и 2 представлены каталитические свойства CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ систем с различным содержанием оксидов меди, церия и цинка в отношении реакции ПК ДММ. Приведенные в таблицах результаты были получены при атмосферном давлении, температуре 250 °С, скорости подачи реакционной смеси (ДММ:H₂O:N₂ (об.%) = 14:70:16) 10000 ч⁻¹. В этих условиях для всех катализаторов конверсия ДММ составляла 100%, основными продуктами реакции были H₂, CO₂, CO и CH₃OH. Концентрация монооксида углерода в получаемом водородсодержащем газе не превышала 0.4 об.%, формальдегид и ДМЭ присутствовали в следовых количествах.

Учитывая эти факты, для определения эффективности катализаторов с целью получения водородсодержащего газа при помощи ПК ДММ использовали производительность по водороду и концентрацию метанола на выходе из реактора. Именно эти характеристики приведены в таблицах. Очевидно, что чем больше производительность по водороду и меньше концентрация метанола тем наиболее эффективным является катализатор в ПК ДММ. Обсудим полученные результаты более подробно.

Видно (Таблицы 1 и 2), что содержание CuO в $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ изменяется от 5 до 15 вес.%, содержание CeO_2 в $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – от 5 до 10 вес.%, содержание ZnO в $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – от 2.5 до 5 вес.%. Среди перечисленных в таблицах катализаторов наиболее эффективными являются 10 вес.% CuO – 5 вес.% $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 10 вес.% CuO – 5 вес.% $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Они обеспечивали наибольшее значение производительности по водороду ($W_{\text{H}_2} \sim 10 \text{ л H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) и наименьшее содержание метанола ($\sim 8 \text{ об.}\%$) в получаемом водородсодержащем газе. Для дальнейшего более подробного исследования были выбраны именно эти катализаторы, далее обозначенные как $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 1. Каталитические свойства CuO–CeO₂/γ-Al₂O₃ систем в реакции ПК ДММ. Условия экспериментов: P = 1 атм, T = 250 °С, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹, состав реакционной смеси ДММ:H₂O:N₂ (об.%) = 14:70:16.

Катализатор	Производительность по H ₂ , л H ₂ ·Γ _{кат} ⁻¹ ·ч ⁻¹	Концентрация CH ₃ OH на выходе из реактора, об.%
5 вес.% CuO - 5 вес.% CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	2	17.4
10 вес.% CuO - 5 вес.% CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	9.8	8
15 вес.% CuO - 5 вес.% CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	8.5	8.5
10 вес.% CuO - 10 вес.% CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	7.3	9.8

Таблица 2. Каталитические свойства CuO–ZnO/ γ -Al₂O₃ систем в реакции ПК ДММ. Условия экспериментов: P = 1 атм, T = 250 °С, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹, состав реакционной смеси ДММ:H₂O:N₂ (об.%) = 14:70:16.

Катализатор	Производительность по H ₂ , л H ₂ ·Г _{кат} ⁻¹ ·ч ⁻¹	Концентрация CH ₃ OH на выходе из реактора, об.%
5 вес.% CuO - 5 вес.% ZnO/ γ - Al ₂ O ₃	2.9	15.1
10 вес.% CuO - 5 вес.% ZnO/ γ - Al ₂ O ₃	9.5	7.6
15 вес.% CuO - 5 вес.% ZnO/ γ - Al ₂ O ₃	8.1	8.5
5 вес.% CuO – 2.5 вес.% ZnO/ γ - Al ₂ O ₃	1.5	17.6

2. Физико-химические характеристики катализаторов

В этом разделе приводятся результаты исследования наиболее эффективных катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. предыдущий раздел), а также образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5 вес.% $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5 вес.% $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 10 вес.% $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые далее обозначены как $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, соответственно, при помощи комплекса физико-химических методов, описанных в главе II, раздел 3.

2.1. Химический состав и кислотные свойства катализаторов

В таблице 3 представлены рассчитанные и экспериментальные значения содержания CuO , CeO_2 и ZnO , удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) и кислотные свойства (концентрация ЛКЦ ($N_{\text{ЛКЦ}}$) и их сила – теплота адсорбции CO (Q_{CO})) для исследованных образцов. Видно, что экспериментально измеренные и рассчитанные значения количеств CuO , CeO_2 и ZnO в образцах близки. Удельная поверхность образцов уменьшается от $200 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до $160 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Образцы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются Льюисовскими твердыми кислотами. Концентрация ЛКЦ составляет $600 \text{ мкмоль}/\text{г}$ для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и значительно уменьшается при нанесении на его поверхность CeO_2 , ZnO и CuO . Причем сила ЛКЦ для всех исследованных образцов одинакова, поскольку они характеризуются близкими значениями Q_{CO} . Во избежание недоразумений отметим, что на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ были обнаружены слабые БКЦ, однако их концентрация была ниже $20 \text{ мкмоль}/\text{г}$, а БКЦ на $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не обнаружены.

Таблица 3. Химический состав, удельная поверхность и кислотные свойства катализаторов.

Катализатор	Содержание, мас. %						$S_{уд}$, м ² /г	$N_{ЛКЦ}$, мкмоль/г	Q_{CO} , кДж/моль
	Расчет			Эксперимент					
	CuO	CeO ₂	ZnO	CuO	CeO ₂	ZnO			
γ -Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	200	600	~30
CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	-	5	-	-	4.4	-	170	200	~30
ZnO/ γ -Al ₂ O ₃	-	-	5	-	-	4.4	180	430	~29
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	10	-	-	9.3	-	-	170	90	~30
CuO–CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	10	5	-	9.3	4.4	-	160	60	~30
CuO–ZnO/ γ -Al ₂ O ₃	10	-	5	9.6	-	4.5	160	240	~28

2.2. Температурно-программируемое восстановление

Для определения температуры восстановления образцов был использован метод ТПВ. На Рис. 3 показано поглощение водорода при ТПВ свежеприготовленных образцов $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Видно, что $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 50-400 °С не поглощают водород, т.е. не восстанавливаются. Этот факт является закономерным, поскольку известно, что оксиды церия и цинка восстанавливаются при существенно более высоких температурах [102,103].

Для катализатора $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдаются два пика поглощения водорода при 220 и 255 °С. Согласно [104,105] эти пики связаны с восстановлением мелких и крупных частиц CuO на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, соответственно. В то же время, для $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается только один широкий пик поглощения водорода при более низких температурах ~175°С и ~190°С, соответственно. Учитывая [106], можно полагать, что столь низкая температура восстановления свидетельствует о высокой дисперсности нанесенных частиц CuO .

Расчет количества поглощенного водорода при ТПВ для $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показал, что весь нанесенный CuO полностью восстанавливается до металлической меди. Для $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, однако, восстанавливается только 90% оксида меди. Это, по-видимому, свидетельствует о взаимодействии между частицами CuO и CeO_2 на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и возможном образовании твердого раствора меди в оксиде церия [102,106,107].

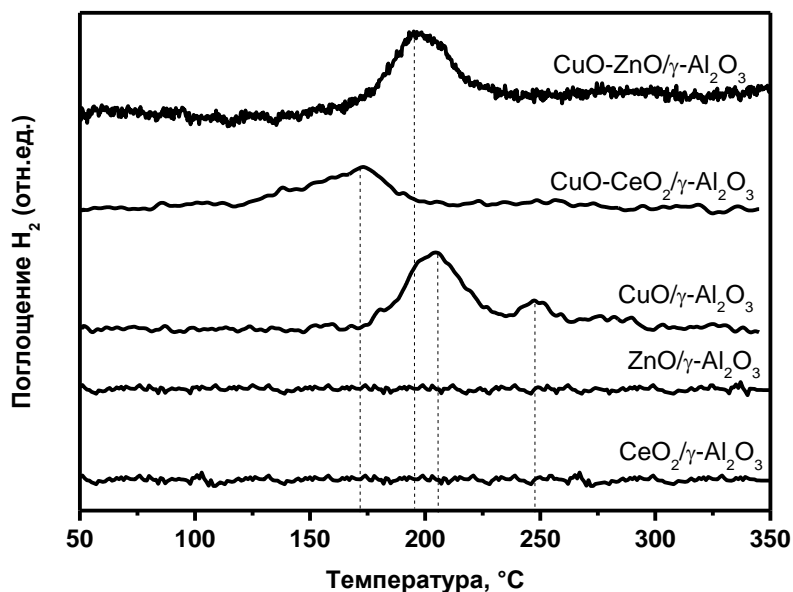


Рис. 3. Поглощение H_2 при ТПВ свежеприготовленных образцов $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$, $ZnO/\gamma-Al_2O_3$, $CuO/\gamma-Al_2O_3$, $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ и $CuO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$.

2.3. Рентгенофазовый анализ

Для изучения фазового состава $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ и $CuO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$ образцов был использован метод РФА.

Катализатор $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$

На Рис. 4 приведены дифрактограммы $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$, $CuO/\gamma-Al_2O_3$ и $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ свежеприготовленных образцов (т.е. до восстановления и проведения реакции ПК ДММ) и после реакции ПК ДММ. В таблице 4 представлены результаты, полученные при обработке дифрактограмм. Отметим, что дифрактограммы $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ до и после реакции не отличались, и на рисунке изображена только дифрактограмма для свежеприготовленного образца.

Видно (Рис. 4), что все образцы содержат пики характерные для $\gamma-Al_2O_3$, он имеет параметр элементарной ячейки 0.7924-0.7945 нм и размер области когерентного рассеяния (ОКР) 5 нм. Для свежеприготовленных

катализаторов $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не наблюдается пиков, характерных для оксида меди, что свидетельствует об аморфном или высокодисперсном состоянии частиц CuO на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Дифрактограммы катализаторов $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после реакции содержат пики металлической меди с размерами ОКР (Таблица 4) 67 и 53 нм, соответственно. Это вполне логично, так как катализаторы были предварительно восстановлены и работали в восстановительной атмосфере. Для образцов $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, как до, так и после реакции наблюдаются пики, характерные для CeO_2 (Рис. 4) с размерами ОКР 3.5-5 нм (Таблица 4). Параметры элементарной ячейки CeO_2 (Таблица 4) для катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до и после реакции равны 0.5354 и 0.5389 нм, соответственно. Эти величины меньше, чем табличное значение для чистой фазы CeO_2 (0.5411 нм) и меньше, чем для CeO_2 в образце $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.5405 нм). Согласно [102,106,108] такие результаты свидетельствуют об образовании смешанного медно-цериевого оксида (твердого раствора) благодаря внедрению частиц Cu^{2+} в решетку CeO_2 .

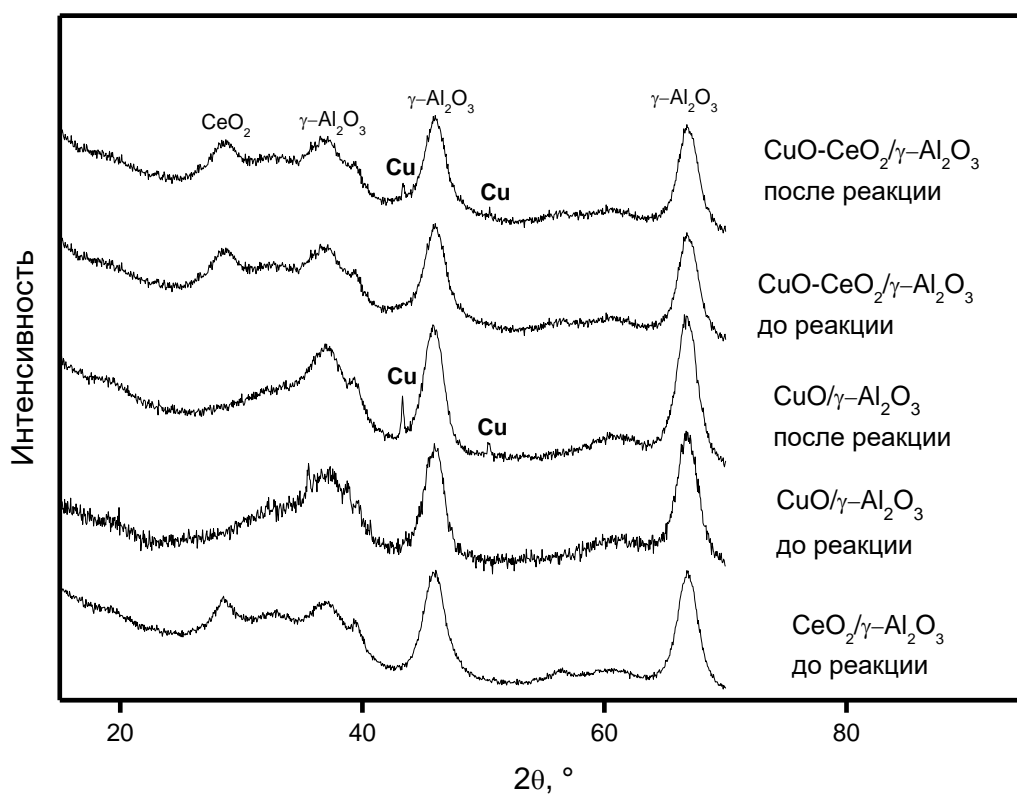


Рис. 4. Диффрактограммы образцов $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 4. Данные РФА для образцов $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Катализатор		Фазовый состав	Параметр решетки CeO_2 , нм	ОКР, нм	
				D (CeO_2)	D (Cu)
$\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	до/после реакции	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$	0.5405	5	-
$\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	до реакции	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	-
	после реакции	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}$	-	-	67
$\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	до реакции	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$	0.5354	4	-
	после реакции	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ + Cu	0.5389	3.5	53

Катализатор CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃

На Рис. 5 приведены дифрактограммы γ -Al₂O₃, а также свежеприготовленного катализатора CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ (т.е. до восстановления и проведения ПК ДММ) и катализатора после проведения ПК ДММ. Видно, что дифрактограммы от всех образцов содержат только пики характерные для γ -Al₂O₃. Пики от меди и цинка или их оксидов в дифрактограммах отсутствуют, что обычно связывают с высокой дисперсностью фаз [103] и соответствует результатам по ТПВ (см. эту Главу, раздел 2.2). Обработка дифрактограмм свидетельствует о том, что γ -Al₂O₃ имеет параметр элементарной ячейки 0.7918 нм и размер ОКР 4.5 нм. Для катализаторов CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ (до и после реакции) параметр элементарной ячейки и ОКР γ -Al₂O₃ оказались незначительно выше, чем для γ -Al₂O₃, и составляют величины 0.7924 и 5 нм, соответственно. Вместе с тем, для катализаторов CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ (до и после реакции) по сравнению с γ -Al₂O₃ наблюдалось увеличение интенсивности пика при $2\theta \sim 37^\circ$ и практическое исчезновение пика при $2\theta \sim 39^\circ$. Мы не исключаем, что эти факты могут указывать на внедрение катионов меди и цинка в структуру оксида алюминия с образованием смешанных шпинелеподобных фаз.

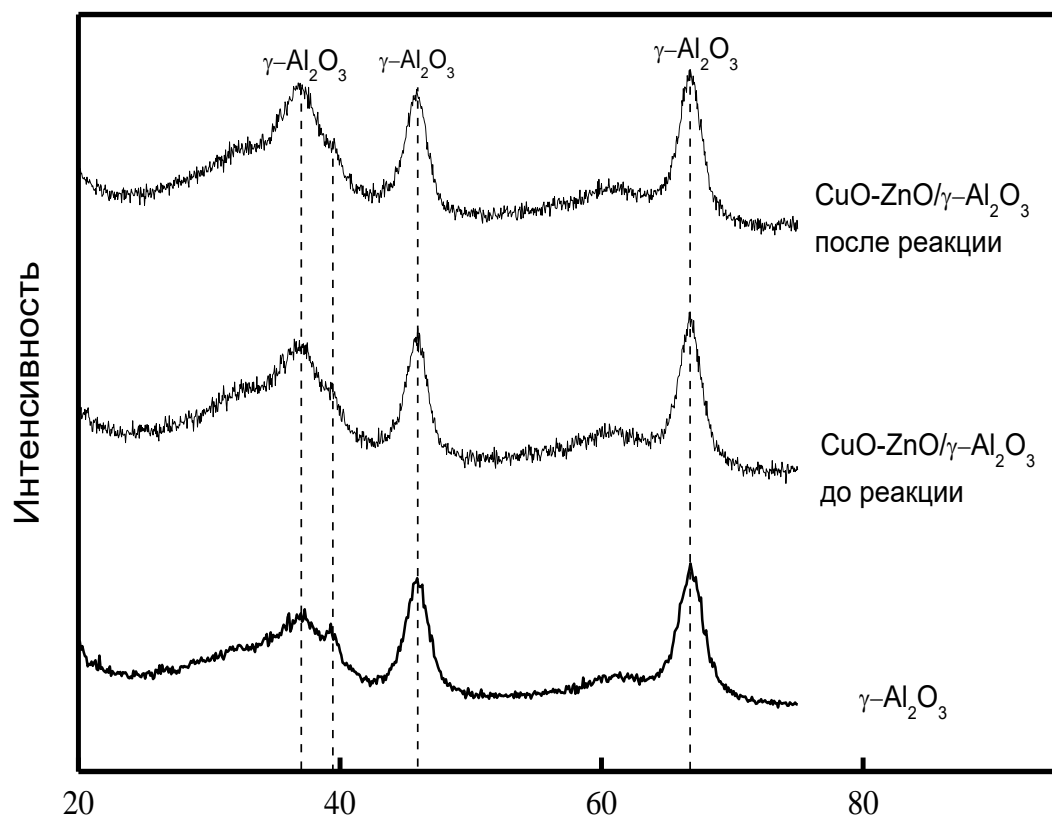


Рис. 5. Дифрактограммы образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CuO-ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.4. Электронная микроскопия

Для более детального изучения природы медьсодержащих центров были применены методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), HAADF-STEM-микроскопии (HAADF-STEM) и энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Катализатор $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

На Рис. 6 представлены микроснимки, полученные методом ПЭМ, для катализатора $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Видно, что фотографии катализатора $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до (Рис. 6а) и после (Рис. 6б) реакции практически одинаковы, на них присутствуют агломераты (темные пятна) размером 80-100 нм. Эти агломераты были изучены методами EDX и ПЭМ ВР. В качестве примера на Рис. 7 представлены EDX-спектр и микроснимок ПЭМ ВР агломерата для катализатора $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обозначенного стрелкой на Рис. 6а. Видно (Рис. 7а), что агломерат содержит медь и церий в атомном соотношении $\text{Cu/Ce} \sim 1$. Отметим, что эта величина меньше, чем рассчитанное атомное отношение Cu/Ce из данных о химическом составе. Данные ПЭМ ВР (Рис. 7б) свидетельствуют о наличии оксида церия (межплоскостные расстояния $d_{(111)}=0.312$ and $d_{(200)}=0.271$ нм) в агломерате. В целом, агломераты в катализаторе $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до и после реакции непостоянны по химическому составу и содержат медь и церий в атомном отношении $\text{Cu/Ce} \approx 1 \div 2$ (согласно EDX-спектрам разных агломератов), и частицы оксида церия (согласно ПЭМ ВР). Отметим, что метод ПЭМ ВР не позволил обнаружить медьсодержащие частицы, по-видимому, из-за их низкой контрастности.

На Рис. 8 представлены результаты, полученные методом HAADF-STEM-микроскопии и EDX-картирования, для катализатора $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до и после реакции. Видно, что HAADF-STEM снимки (Рис. 10а,г) и EDX-картирование Cu и Ce (Рис. 10 б,в и д,е) для катализатора до и после реакции идентичны. Наблюдаются две области: первая (отмечена на рисунке цифрой 1), представляет собой агломераты размером 80-100 нм, в которых одновременно присутствуют медьсодержащие частицы и частицы оксида

церия, что соответствует данным ПЭМ; вторая (отмечена цифрой 2) - агломераты примерно такого же размера, которые преимущественно состоят из медьсодержащих частиц.

Эти данные, а также результаты методов ТПВ и РФА (разделы 2.2 и 2.3 этой главы) позволяют заключить, что в свежеприготовленном катализаторе на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют два типа агломератов – компактных образований, состоящих из мелкодисперсных частиц оксида меди и оксида церия (или твердого раствора CuO-CeO_2), и только из мелкодисперсных частиц оксида меди; в использованном катализаторе на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ также присутствуют два типа агломератов, состоящих из мелкодисперсных частиц металлической меди и оксида церия (возможно твердого раствора CuO-CeO_2) и только из частиц металлической меди; состав агломератов одновременно содержащих медь и церий для обоих катализаторов был непостоянным – атомное отношение Cu/Ce изменялось в пределах 1-2, что ниже, чем расчетное значение из данных о химическом составе образцов.

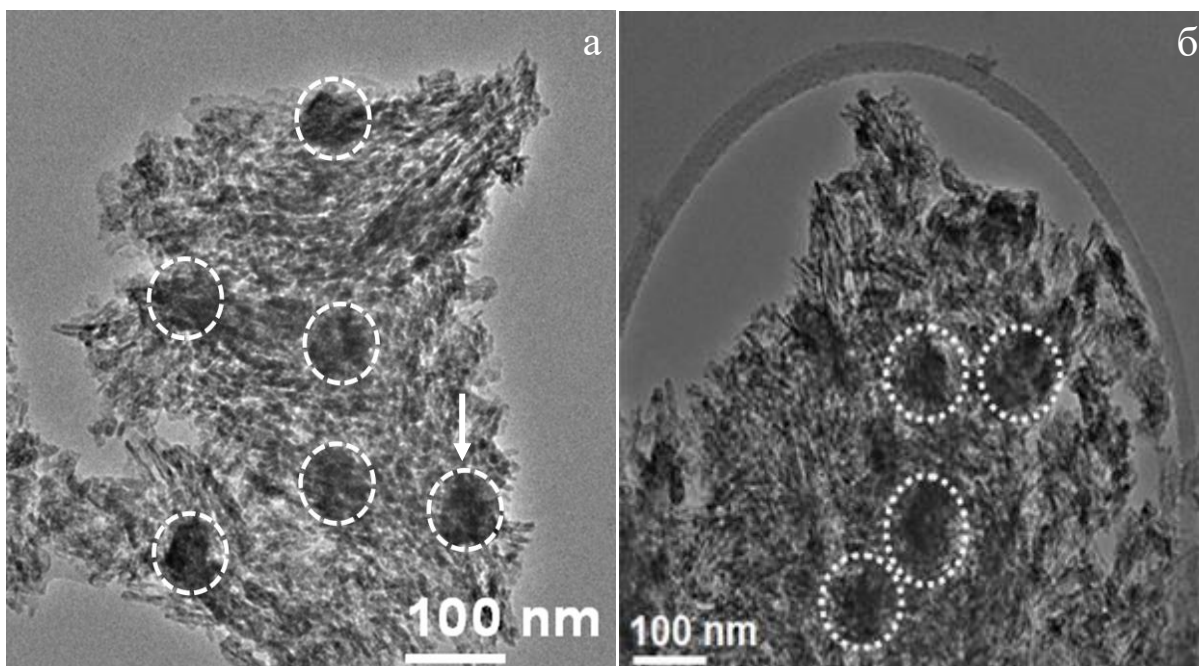


Рис. 6. Микроснимки ПЭМ катализатора $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до (а) и после (б) реакции ПК ДММ.

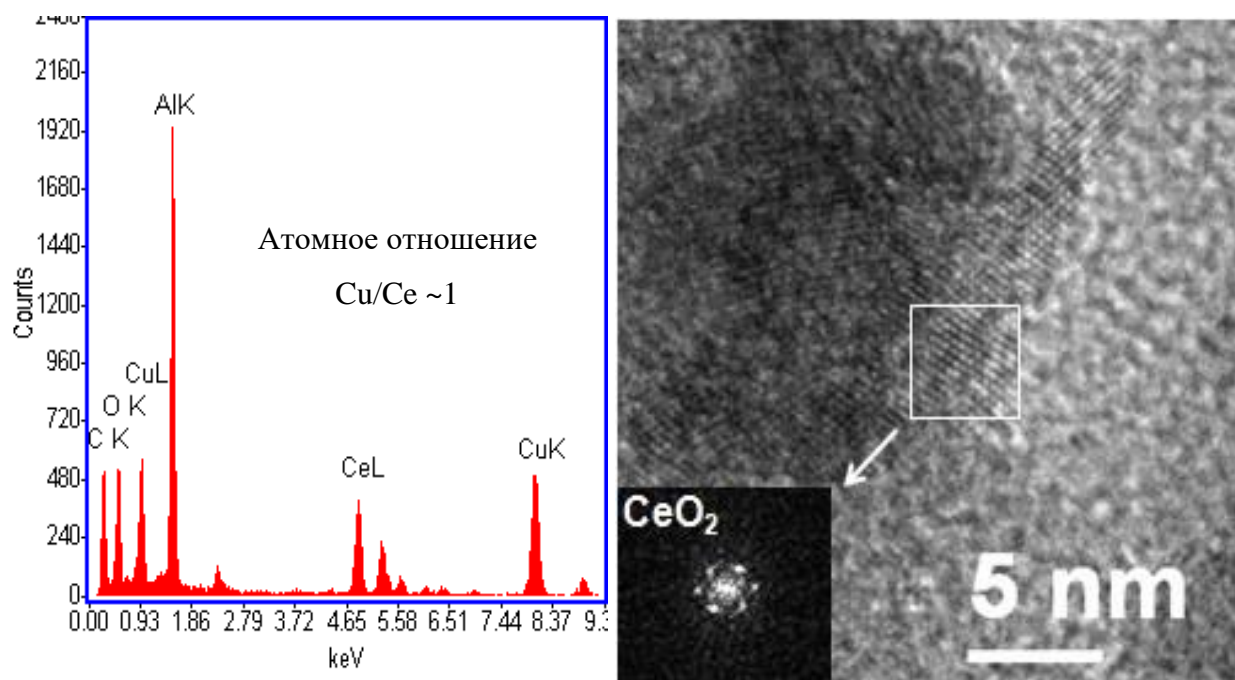


Рис. 7. EDX спектр (а) и микроснимок ПЭМ ВР (б) агломерата для катализатора $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обозначенного стрелкой на Рис. 6а. Вставка на Рис. 7б – дифрактограмма Фурье выделенного участка.

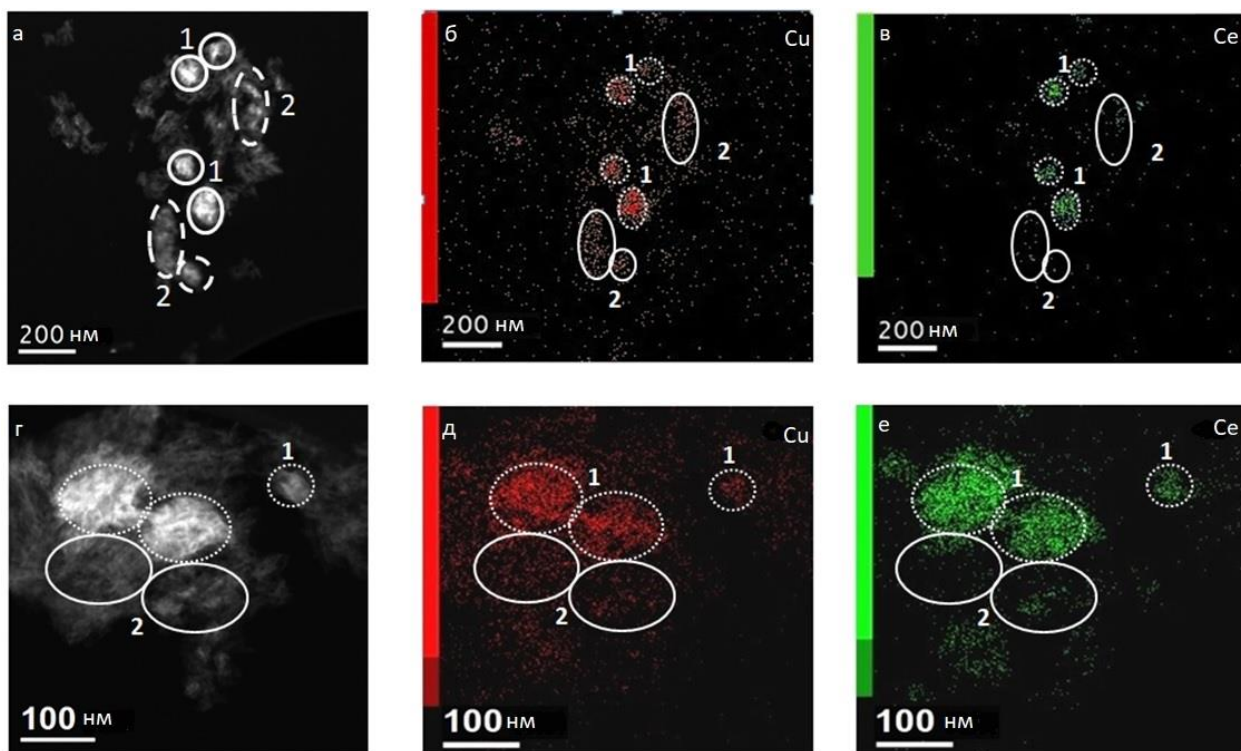


Рис. 8. Микроснимки HAADF-STEM (а,г) и EDX-картирование (распределение) Cu (б,д) и Ce (в,е) для катализатора $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до (а-в) и после (г-е) проведения реакции ПК ДММ. 1 – области, где Cu и Ce присутствуют одновременно, 2 – области, где в основном присутствует Cu.

Катализатор CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃

На Рис. 9 представлены результаты, полученные методами HAADF-STEM-микроскопии и EDX-спектроскопии, для катализатора CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ до и после реакции ПК ДММ.

На HAADF-STEM-снимке свежеприготовленного катализатора (до восстановления и проведения реакции ПК ДММ) видны только крупные агломераты (белые пятна) размером 80–100 нм (рис. 9а). EDX-картирование (рис. 9б и 9в) указывает на то, что в агломерате одновременно присутствуют Cu и Zn. Согласно EDX-спектроскопии, атомное отношение Cu/Zn \approx 2, что практически совпадает со значением, рассчитанным из данных о химическом составе катализатора (Таблица 3). Для использованного катализатора (после восстановления и проведения реакции ПК ДММ) методом HAADF-STEM наблюдались (рис. 9г и 9д) как крупные (~50–80 нм), так и мелкие (~20 нм) агломераты (белые пятна). EDX-спектр от участка с мелкими агломератами показан на Рис. 9е и свидетельствует о том, что атомное отношение Cu/Zn \approx 2.

Учитывая эти данные и результаты методов ТПВ и РФА (разделы 2.2 и 2.3 этой главы) можно заключить, что в свежеприготовленном катализаторе агломераты представляют собой компактные образования, состоящие из высокодисперсных частиц оксидов меди и цинка, тогда как для использованного катализатора – компактные образования, состоящие из высокодисперсных частиц металлической меди и оксида цинка. Для обоих катализаторов состав агломератов (атомное отношение Cu/Zn \approx 2) совпадал с рассчитанным из данных о химическом составе образцов.

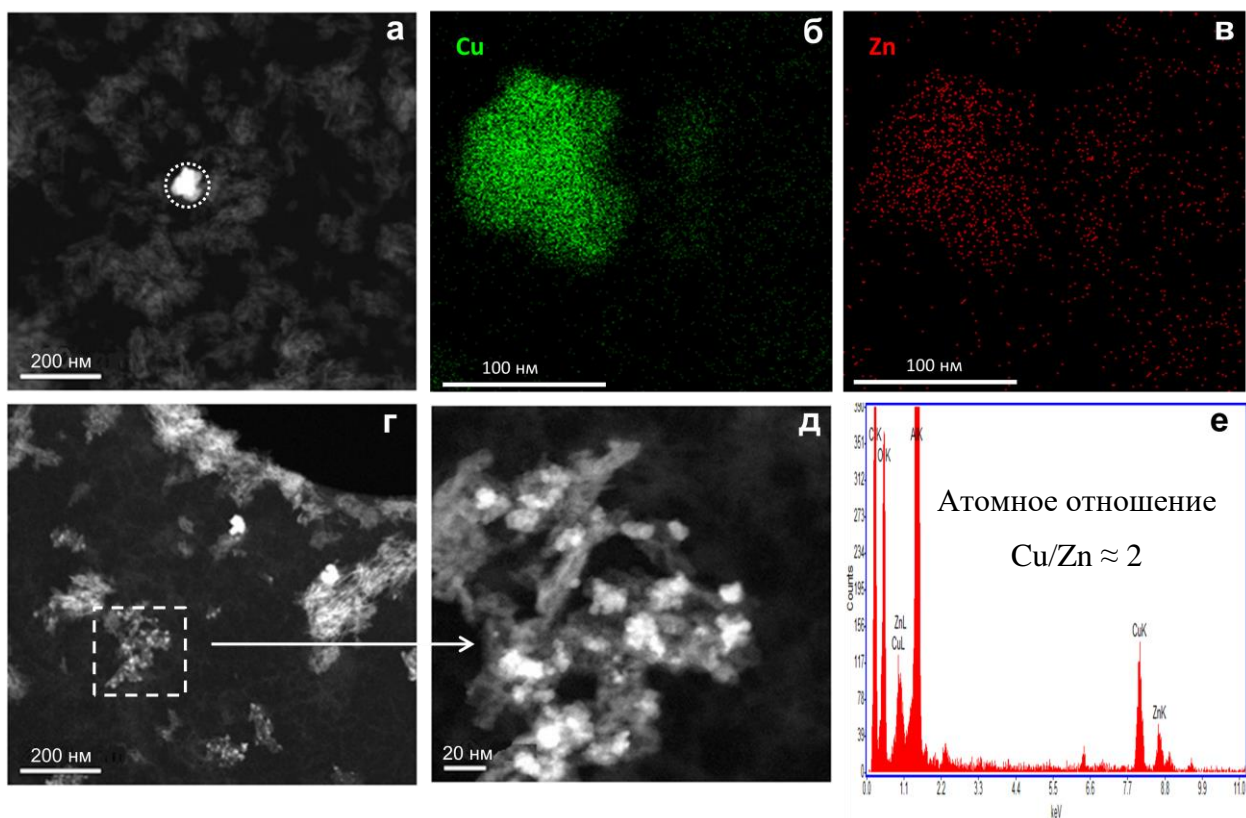


Рис. 9. Микроснимок HAADF-STEM (а) и EDX-картирование (распределение) Cu (б) и Zn (в) выделенного участка для свежеприготовленного катализатора CuO–ZnO/γ-Al₂O₃. Микроснимки HAADF-STEM (г, д) и EDX-спектр (е) выделенного участка для катализатора CuO–ZnO/γ-Al₂O₃ после проведения реакции паровой конверсии ДММ.

2.5. Модели катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: природа активных центров

В предыдущих разделах были представлены и обсуждены результаты сопоставительного исследования катализаторов до и после восстановления и проведения реакции ПК ДММ при помощи комплекса физико-химических методов. Ниже на основании полученных данных представлены модели образцов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после восстановления и проведения реакции, с нашей точки зрения, как наиболее точно отражающие «работающие» катализаторы при протекании ПК ДММ. Итак:

- оба катализатора являются бифункциональными и содержат на своей поверхности кислотные и медьсодержащие центры, которые могут быть ответственны за протекание реакций гидратации ДММ в метанол и формальдегид и ПК образовавшихся метанола и формальдегида в водородсодержащий газ, соответственно;

- для обоих катализаторов кислотные центры являются Льюисовскими, типичными для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;

- в катализаторе $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют медьсодержащие центры двух типов и представляют собой нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ компактные агломераты (размер $\sim 80\text{-}100$ нм), состоящие из высокодисперсных частиц металлической меди и оксида церия (возможно твердого раствора CuO-CeO_2) и только из металлической меди;

- в катализаторе $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ медьсодержащие центры представляют собой компактные агломераты (размер $20\text{-}80$ нм), состоящие из высокодисперсных частиц металлической меди и оксида цинка.

Эти представления о кислотных и медьсодержащих центрах будут использованы дальше при интерпретации каталитических свойств $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в отношении реакции ПК ДММ.

3. Роль компонентов катализаторов CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ в протекании ПК ДММ

В данном разделе приводятся результаты сопоставительного исследования γ-Al₂O₃, CeO₂/γ-Al₂O₃, ZnO/γ-Al₂O₃, CuO/γ-Al₂O₃, CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ в отношении реакций ПК ДММ. На основании полученных данных с учетом физико-химических характеристик этих катализаторов (см. раздел 2 этой главы) обсуждаются роль компонентов в нанесенных на γ-Al₂O₃ медно-цериевых и медно-цинковых катализаторов в проведении ПК ДММ, природа активных центров и кинетическая схема реакции.

3.1. Каталитические свойства γ-Al₂O₃, CeO₂/γ-Al₂O₃ и ZnO/γ-Al₂O₃ в условиях ПК ДММ

На Рис. 10 представлены температурные зависимости конверсии ДММ и концентрации H₂ в условиях реакции ПК ДММ на катализаторах γ-Al₂O₃, CeO₂/γ-Al₂O₃ и ZnO/γ-Al₂O₃. Видно, что на этих катализаторах конверсия ДММ увеличивается с ростом температуры и достигает 100% при T ≥ 250°C. Водород (Рис. 10), оксиды углерода, ДМЭ и метилформиат наблюдались в продуктах лишь в незначительных количествах. Основными продуктами реакции были метанол и формальдегид. Таким образом, в условиях ПК ДММ на γ-Al₂O₃, ZnO/γ-Al₂O₃ и CeO₂/γ-Al₂O₃ протекает реакция гидратации ДММ:



Эта реакция является типичной реакцией кислотно-основного катализа. Поэтому естественно полагать, что в нашем случае кислотные центры, типичные для γ-Al₂O₃ (см. Таблицу 3) отвечают за гидратацию ДММ в метанол и формальдегид – первую стадию ПК ДММ в водородсодержащий газ. Рассмотрим свойства γ-Al₂O₃, CeO₂/γ-Al₂O₃ и ZnO/γ-Al₂O₃ в реакции гидратации ДММ более подробно.

На Рис. 11,12 приведены температурные зависимости конверсии ДММ и концентраций основных продуктов реакции (метанола и формальдегида)

при протекании реакции гидратации ДММ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На этих рисунках также показаны равновесные значения конверсии ДММ и концентраций метанола и формальдегида, которые рассчитывали в предположении, что в системе протекает только реакция гидратации ДММ (реакция 3.3.1). Видно, что температурные зависимости для катализаторов одинаковы. При увеличении температуры от 150 до 250–300°C конверсия ДММ и концентрация метанола увеличиваются и практически достигают равновесных значений 100% и 23.8 об.% соответственно. Заметим, что немного более низкая концентрация метанола по сравнению с равновесным значением связана с протеканием побочной реакции дегидратации метанола в ДМЭ.



ДМЭ наблюдался в продуктах реакции при $T \geq 250^\circ\text{C}$ в небольших количествах ≤ 0.5 об.%. Концентрация формальдегида с увеличением температуры вначале увеличивается и приближается к равновесному значению, а затем уменьшается. Это обусловлено протеканием побочной реакции диспропорционирования формальдегида в метилформиат (реакция Тищенко-Клайзена):



Метилформиат был обнаружен в продуктах реакции при $T \geq 225\text{-}250^\circ\text{C}$ в количестве ≤ 2 об.%.

Температурные зависимости (Рис. 11,12) для катализаторов $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сдвинуты в сторону более высоких температур. Это свидетельствует о том, что в реакции гидратации ДММ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является более активным, чем $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Принимая во внимание, что реакция гидратации ДММ протекает на кислотных центрах, такое положение представляется вполне закономерным, поскольку концентрация кислотных центров для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ больше, чем для $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Таблица 3), а атомная каталитическая активность, рассчитанная на один кислотный центр, при 175°C (конверсия

ДММ $\leq 15\%$) оказалась для катализаторов примерно одинаковой – $6.0 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $5.7 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ для $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $5.3 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ для $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, кислотные свойства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ответственны за протекание реакции гидратации ДММ в метанол и формальдегид (первой стадии реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ). Ниже в следующем разделе будут представлены результаты по влиянию меди, введенной в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на протекание ПК ДММ в водородсодержащий газ и показана роль CeO_2 и ZnO в катализаторах $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

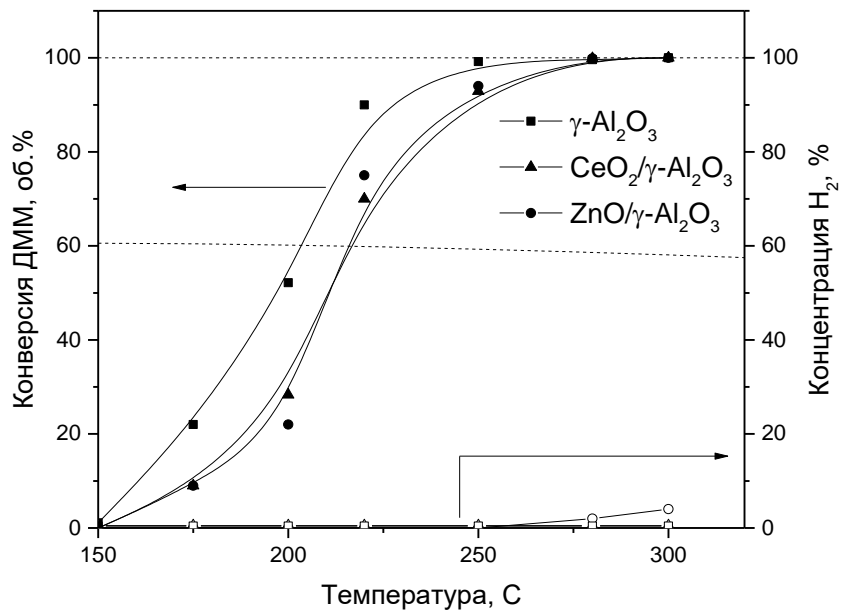


Рис. 10. Температурные зависимости конверсии ДММ и концентрации H₂ в условиях протекания реакции ПК ДММ на γ -Al₂O₃ (■), CeO₂/ γ -Al₂O₃ (▲) и ZnO/ γ -Al₂O₃ (●) катализаторах. Условия экспериментов: P = 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹. Состав смеси, об.%: ДММ:H₂O:N₂ = 14:70:16. Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – равновесные значения.

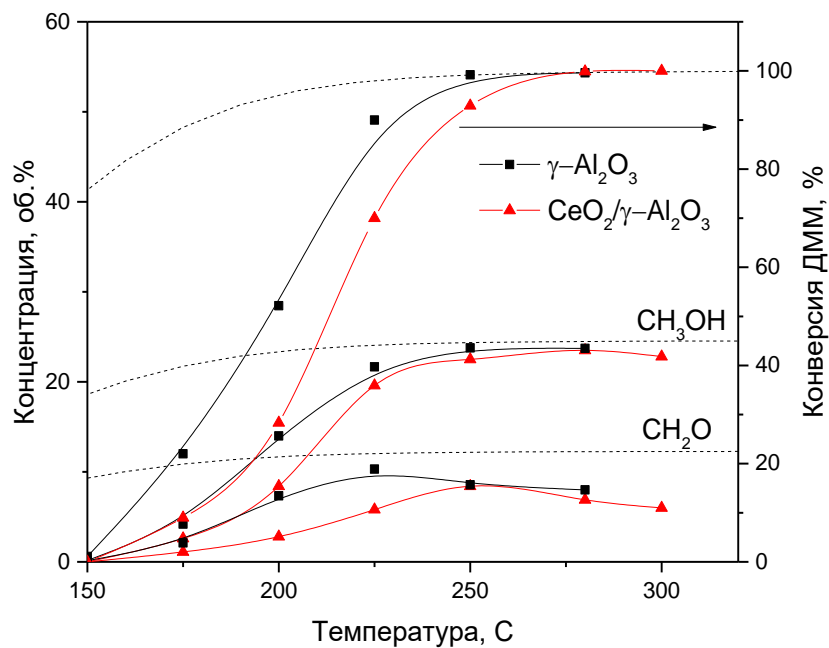


Рис. 11. Температурные зависимости концентраций метанола и формальдегида и конверсии ДММ при протекании реакции гидратации ДММ на γ -Al₂O₃ и CeO₂/ γ -Al₂O₃. Условия экспериментов: P = 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹. Состав смеси, об.%: ДММ:H₂O:N₂ = 14:70:16. Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – равновесные значения.

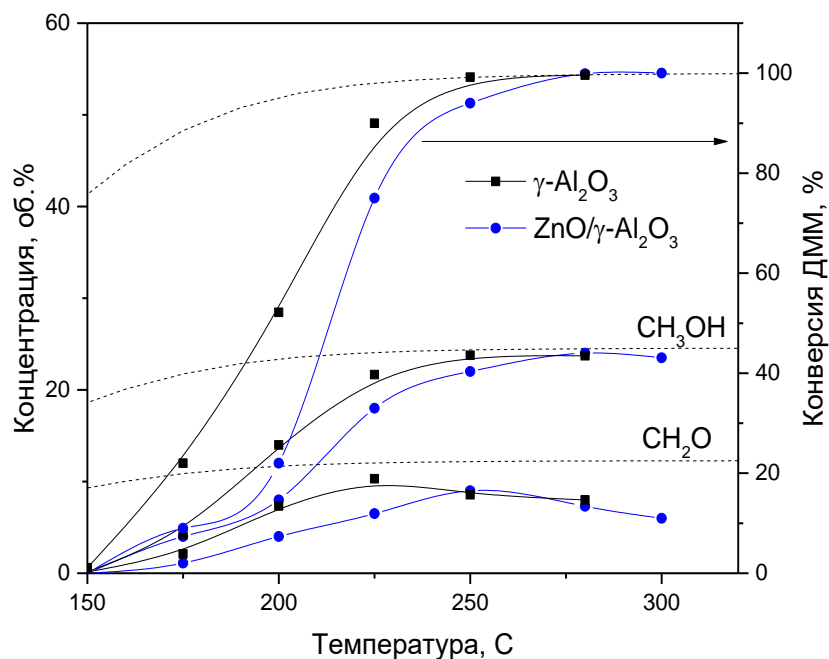


Рис. 12. Температурные зависимости концентраций метанола и формальдегида и конверсии ДММ при протекании реакции гидратации ДММ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Условия экспериментов: $P = 1$ атм, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч^{-1} . Состав смеси, об. %: ДММ: H_2O : $\text{N}_2 = 14:70:16$. Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – равновесные значения.

3.2. ПК ДММ на $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в водородсодержащий газ

В отличие от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, на которых протекает гидратация ДММ, медьсодержащие катализаторы $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ были активны в реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ. Отметим, что метанол, как промежуточный продукт, и оксиды углерода наблюдались в продуктах реакции.

На Рис. 13 приведены температурные зависимости конверсии ДММ и концентрации H_2 при протекании ПК ДММ на этих медьсодержащих катализаторах. Видно, что эти зависимости для исследованных катализаторов практически совпадают. С увеличением температуры конверсия ДММ достигает 100% при $T \sim 250^\circ\text{C}$, а концентрация водорода приближается к равновесному значению $\sim 60\%$ при $280\text{-}300^\circ\text{C}$.

Эти факты свидетельствует о том, что каталитическая активность $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивается наличием кислотных центров типичных для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ответственных за гидратацию ДММ в метанол и формальдегид (см. раздел 3.1, глава III), и медьсодержащих центров, ответственных за ПК метанола и формальдегида (вторую стадию ПК ДММ):



В этой связи можно полагать, что наличие CeO_2 и ZnO в катализаторах является необязательным для проведения ПК ДММ в водородсодержащий газ. Для выяснения влияния CeO_2 и ZnO на свойства катализаторов была изучена стабильность работы $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при протекании ПК ДММ (т.е. зависимость каталитических характеристик от времени).

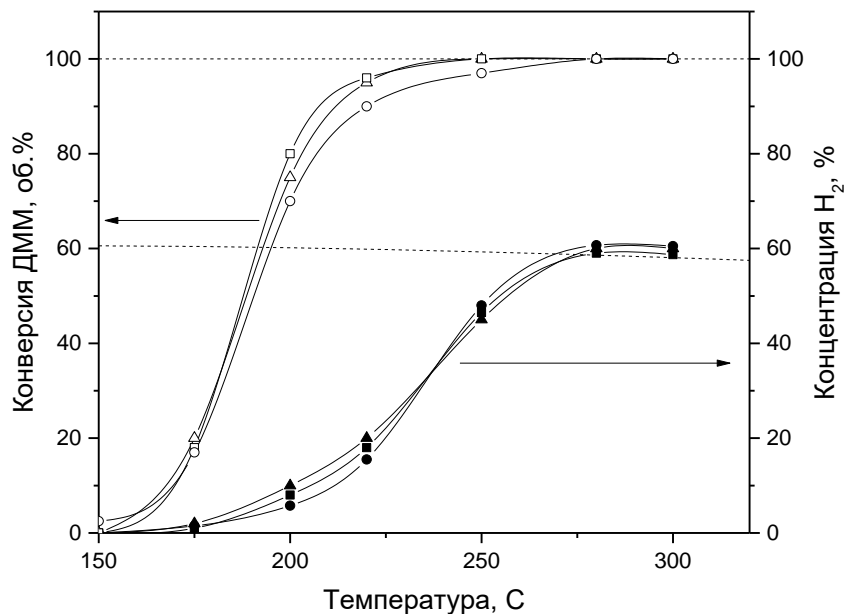


Рис. 13. Температурные зависимости конверсии ДММ и концентрации Н₂ в условиях протекания реакции ПК ДММ на CuO/ γ -Al₂O₃ (■□), CuO-CeO₂/ γ -Al₂O₃ (▲Δ) и CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ (●○) катализаторах. Условия экспериментов: P = 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹. Состав смеси, об. %: ДММ:Н₂О:Н₂ = 14:70:16. Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – равновесные значения.

Результаты этих экспериментов приведены на Рис. 14, где сопоставлены концентрации водорода и метанола на выходе из реактора от времени эксперимента при протекании ПК ДММ на катализаторах $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эксперименты проводили при температуре 280 °С, составе исходной смеси (об.%) ДММ: H_2O : N_2 = 14:70:20 и скорости подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹. Отметим, что при этих условиях на всех катализаторах достигалась полная конверсия ДММ. Формальдегид наблюдался лишь в следовых количествах. Концентрации CO_2 и CO в продуктах были равны ~20 об.% и ~0.5 об.%, соответственно.

Видно (Рис. 14), что концентрации водорода и метанола для катализаторов в первый час эксперимента одинаковы, т.е. одинакова их начальная активность. Вместе с тем, для катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ концентрации водорода и метанола остаются постоянными на протяжении 8 ч эксперимента, в то время как концентрация H_2 для $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ уменьшается с 60 об.% до 40 об.%, а концентрация метанола увеличивается с 0.4 об.% до 4 об.%. Эти данные дают основания считать, что кислотные центры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ответственные за реакцию гидратации ДММ в метанол и формальдегид, остаются стабильными для всех катализаторов, в то время как медьсодержащие центры, ответственные за протекание реакций ПК метанола и формальдегида, остаются стабильными для $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и теряют активность для $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Согласно данным температурно-программированного окисления содержание углерода в $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после проведения реакции ПК ДММ (~8 ч) было равно 0.05 вес.%, что не превышало содержание углерода в свежеприготовленном катализаторе. Поэтому маловероятно то, что уменьшение активности $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ПК ДММ обусловлено его зауглероживанием. В то же время данные РФА (см. Таблицу 4) свидетельствуют о том, что если в свежеприготовленном катализаторе $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ медьсодержащие частицы находятся в высокодисперсном или

аморфном состоянии, то в катализаторе после восстановления и проведения реакции частицы металлической меди имеют значительный размер 67 нм. Этот факт означает, что в ходе реакции медьсодержащие частицы спекаются, что, наиболее вероятно, отвечает за дезактивацию катализатора $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Учитывая данные приведенные в разделе 2 этой главы, можно полагать, что активность и стабильность $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ПК ДММ обусловлена тем, что на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в этих катализаторах, в отличие от $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, присутствуют компактные агломераты, в которых высокодисперсные частицы металлической меди стабилизируются за счет взаимодействия с наночастицами CeO_2 (возможно твердого раствора CuO-CeO_2) и ZnO , соответственно.

Таким образом, одновременное наличие CuO (Cu), CeO_2 и ZnO в составе нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ медно-цериевых и медно-цинковых катализаторов принципиально важно для обеспечения их активности, селективности и стабильности при протекании реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ.

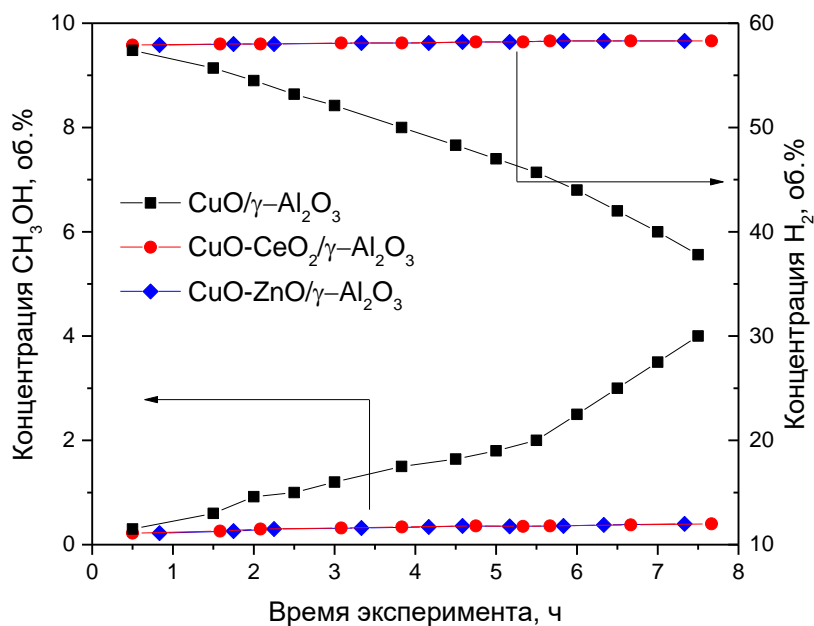
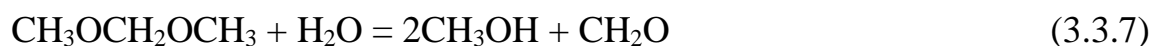


Рис. 14. Зависимости концентраций метанола и водорода от времени эксперимента при протекании реакции ПК ДММ на CuO/γ-Al₂O₃, CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃. Условия экспериментов: P = 1 атм, T = 280 °C, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹. Состав смеси (об.%): ДММ:H₂O:N₂ = 14:70:16.

3.3. Кинетическая схема протекания реакции ПК ДММ

Как обращалось внимание в главе «Литературный обзор», уже в первой работе по ПК ДММ [17] было высказано предположение о том, что эта каталитическая реакция протекает по последовательной кинетической схеме: гидратация ДММ в метанол и формальдегид и паровая конверсия образовавшихся метанола и формальдегида в водородсодержащий газ:



Монооксид углерода, который также обнаружен при протекании ПК ДММ, наиболее вероятно, образуется по реакции обратной ПК СО.



Основываясь на этой кинетической схеме, авторы [17-19] предложили для осуществления ПК ДММ весьма эффективные катализаторы, представляющие собой механическую смесь твердой кислоты, обеспечивающей протекание гидратации ДММ и медьсодержащего катализатора, обеспечивающего протекание ПК продуктов гидратации ДММ.

В настоящем исследовании для реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ предложены бифункциональные катализаторы $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (см. разделы 3.1 и 3.2 этой главы), которые одновременно на своей поверхности содержат кислотные центры для гидратации ДММ в метанол и формальдегид и медьсодержащие центры для ПК метанола и формальдегида в водородсодержащий газ. Более того, показано, что в этих катализаторах кислотные центры, типичные для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, весьма активны в реакции гидратации ДММ в метанол и формальдегид, а высокодисперсные частицы меди, стабилизированные CeO_2 (или твердым раствором CuO-CeO_2) и ZnO , в реакции ПК метанола и формальдегида. По существу эти результаты подтверждают, что идея о последовательной кинетической схеме протекания ПК ДММ в водородсодержащий газ, предложенная в [17-19], является достаточно обоснованной.

4. Закономерности протекания паровой конверсии ДММ на катализаторах $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

В этом разделе более подробно представлены результаты по ПК ДММ в водородсодержащий газ на наиболее эффективных катализаторах $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые обсуждаются в рамках последовательной двухстадийной схемы протекания этой реакции, и проведено сопоставление полученных данных с литературными результатами.

4.1. Влияние температуры

Температурные зависимости конверсии ДММ и концентрации продуктов реакции ПК ДММ, протекающей на наиболее эффективных бифункциональных катализаторах $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, были изучены при атмосферном давлении, скорости подачи реакционной смеси 10000 ч^{-1} и исходном составе смеси ДММ: $\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$ (об.%)= 14:70:16. Для всех катализаторов в температурном интервале 150-300 °С основными продуктами реакции являлись H_2 , CO_2 , CH_3OH и CO . Формальдегид и ДМЭ присутствовали в следовых количествах ($<10^{-1}$ об.%). Полученные данные приведены на Рис. 15 и 16. На этих рисунках также показаны равновесные значения конверсии ДММ и концентраций H_2 , CO_2 и CO . Равновесные концентрации были рассчитаны в предположении, что в системе могут образовываться H_2 , CO_2 , CO , метанол, формальдегид, ДМЭ и метилформиат. Отметим, что равновесные значения концентраций CH_3OH , CH_2O , ДМЭ, метилформиата и ДММ не превышали 6×10^{-3} об. % и на Рис. 15 и 16 не приведены.

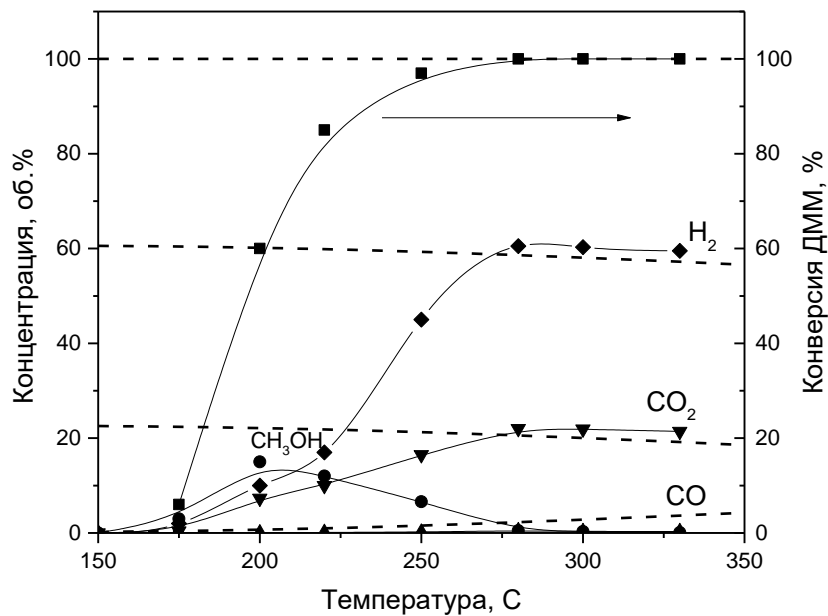


Рис. 15. Температурные зависимости концентраций H_2 , CO_2 и CO и конверсии ДММ при протекании реакции ПК ДММ на катализаторе $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$. Условия реакции: $P = 1$ атм, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч^{-1} . Состав смеси, об.-%: ДММ: H_2O : $N_2 = 14:70:16$. Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – равновесные значения.

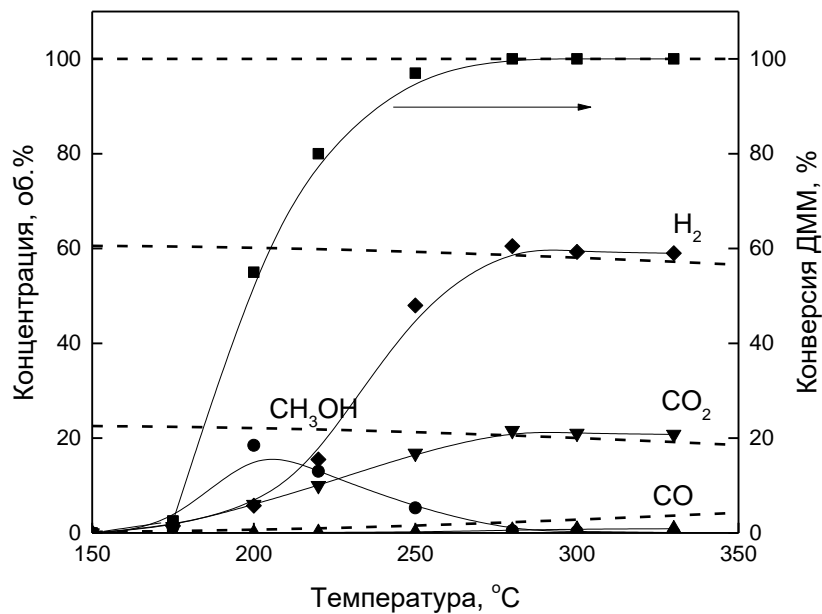


Рис. 16. Температурные зависимости концентраций H_2 , CO_2 и CO и конверсии ДММ при протекании реакции ПК ДММ на катализаторе $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Условия экспериментов: $P = 1$ атм, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч^{-1} . Состав смеси, об.%: ДММ: H_2O : $\text{N}_2 = 14:70:16$. Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – равновесные значения.

Видно, что температурные зависимости для $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Рис. 15) и $\text{CuO}-\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Рис. 16) являются идентичными. Конверсия ДММ увеличивается с ростом температуры и достигает 100% при температурах выше 250°C . Концентрация метанола проходит через максимум при 200°C и при дальнейшем увеличении температуры уменьшается до нуля. Такой ход температурной зависимости концентрации метанола вполне соответствует предложенной кинетической схеме протекания реакции ПК ДММ с образованием метанола в качестве промежуточного продукта (реакции 3.3.7–3.3.9). Он образуется за счет протекания гидратации ДММ (реакция 3.3.7) на кислотных центрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и расходуется по реакции ПК метанола (3.3.8), протекающей на Cu -содержащих центрах. Существенно, что формальдегид, который также образуется по реакции 3.3.7 и является промежуточным продуктом, образуется лишь в следовых количествах ($\leq 10^{-2}$ об.%). Это не противоречит кинетической схеме протекания ПК ДММ и связано с тем, что формальдегид в реакции ПК (реакция 3.3.9) обладает более высокой реакционной способностью, чем метанол [49].

Концентрации H_2 , CO_2 и CO (рис. 15 и 16) увеличиваются с ростом температуры. При температурах $280\text{--}300^\circ\text{C}$ концентрации H_2 и CO_2 несколько превышают равновесные значения, тогда как концентрация CO (≤ 0.9 об. %) ниже равновесной величины. По-видимому, это связано с тем, что H_2 и CO_2 являются первичными продуктами реакций (3.3.8) и (3.3.9), тогда как CO образуется по реакции (3.3.10). Очевидно, что если в ходе эксперимента равновесие реакции (3.3.10) не достигается, то концентрации H_2 и CO_2 должны быть выше, а концентрация CO ниже соответствующих равновесных значений.

В целом приведенные на Рис. 15 и 16 результаты свидетельствуют о том, что в температурном интервале $280\text{--}300^\circ\text{C}$ достигается полная конверсия ДММ и основными продуктами реакции являются H_2 , CO_2 и CO . При этих условиях производительность катализаторов по водороду максимальна и составляет $\sim 16 \text{ л } \text{H}_2 \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, а концентрация CO в

водородсодержащем газе не превышает 1 об. %, что ниже равновесного значения.

Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что катализаторы $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются весьма эффективными для ПК ДММ в водородсодержащий газ с низким содержанием СО.

4.2. Влияние отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{ДММ}$

Одним из параметров, влияющих на протекание каталитической реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ, является отношение реагентов $\text{H}_2\text{O}/\text{ДММ}$ в реакционной смеси на входе в реактор. Этот вопрос был изучен с использованием катализатора $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученные результаты приведены в Таблице 5. Эксперименты проводили при $280\text{ }^\circ\text{C}$, концентрации ДММ на входе в реактор 14 об.% и мольном отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{ДММ} = 5-2$. Скорость подачи реакционной смеси поддерживали постоянной равной 10000 ч^{-1} , что достигалось изменением скорости подачи азота в реакционную смесь. При этих экспериментальных условиях основными продуктами были H_2 , CO_2 , СО, CH_3OH и ДМЭ, их концентрации приведены в Таблице 5. В этой таблице также указаны равновесные значения концентраций H_2 , CO_2 и СО. Равновесные концентрации метанола и ДМЭ были ниже 10^{-3} об.% и в таблице не приведены. Во избежание недоразумений отметим, что ДММ и формальдегид в продуктах реакции не обнаружены, а их равновесные концентрации были близки к нулю.

Видно (Таблица 5), что при уменьшении мольного отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{ДММ}$ от 5 до 2 наблюдается уменьшение концентраций H_2 , CO_2 и увеличение концентраций СО, метанола и ДМЭ при полной конверсии ДММ. Обсудим эти данные более подробно. При мольном отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{ДММ}$ 5 и 4 (т.е. больше и равно стехиометрии брутто-реакции ПК ДММ: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 8\text{H}_2 + 3\text{CO}_2$) концентрации H_2 и CO_2 выше своих равновесных значений, концентрация СО – ниже, а концентрации CH_3OH и ДМЭ – незначительны. Вместе с тем при мольном отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{ДММ} = 3$

и 2 (т.е. меньше стехиометрии брутто-реакции ПК ДММ) концентрации H_2 , CO_2 и CO ниже своих равновесных значений, а концентрации CH_3OH и ДМЭ весьма значительны. Принципиально заметить, что при мольном отношении H_2O/DMM 3 и 2 концентрации продуктов уменьшались с увеличением времени проведения эксперимента, а в Таблице 5 приведены их начальные значения, полученные в первые 30-60 мин протекания ПК ДММ. Это наиболее вероятно связано с отложением на поверхности катализатора углеродсодержащих соединений, поскольку термопрограммируемое окисление катализатора после проведения реакции в этих условиях в течение 2-3 ч приводило к значительному образованию CO_2 (в пересчете на углерод в катализаторе ~3-5 вес.%).

В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что для эффективного получения водородсодержащего газа с низкой концентрацией CO при помощи реакции ПК ДММ необходимо использовать реакционную смесь с мольным отношением H_2O/DMM не ниже 4. Это заключение согласуется с предложенной и детально проанализированной кинетической схемой протекания ПК ДММ (см. раздел 3.3 этой главы).

Таблица 5. Влияние мольного отношения H_2O/DMM на концентрации продуктов (в скобках указаны их равновесные значения) при протекании реакции ПК ДММ на катализаторе $CuO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$. Условия экспериментов: $P = 1$ атм, $T = 280$ °С, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹, концентрация ДММ на входе в реактор 14 об.%.

ДММ/ H_2O	H_2	CO_2	CO	CH_3OH	ДМЭ	X (ДММ)
5	61.5 (59.3)	21.9 (20.7)	0.9 (2)	0.4	0.04	100
4	58 (56)	21 (18.4)	1.0 (4.4)	0.6	0.1	100
3	48 (52)	17.2 (13.8)	3.8 (9)	1.6	0.8	100
2	42 (45)	13.8 (7.2)	5.8 (16)	1.9	2	100

4.3. Влияние скорости подачи реакционной смеси

В таблице 6 представлены данные о влиянии скорости подачи реакционной смеси на каталитические свойства $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ. Эти данные были получены при давлении 1 атм, температуре 300 °С и составе входной смеси (об.%) 14 ДММ, 70 H_2O , 16 N_2 и скорости её подачи 5000-40000 ч^{-1} . В этих условиях конверсия ДММ для обоих катализаторов была равна 100%. Основными продуктами реакции были H_2 , CO , CO_2 и CH_3OH . Формальдегид и ДМЭ были обнаружены в следовых количествах $\leq 2 \cdot 10^{-2}$ об.%.

Видно, что для обоих катализаторов уменьшение скорости подачи реакционной смеси от 40000 до 5000 ч^{-1} приводит к увеличению концентраций H_2 и CO_2 и уменьшению концентрации метанола вплоть до величины $\sim 10^{-2}$ об.%. При этом концентрация CO не превышала 1 об.%, что ниже равновесного значения при всех потоках реакционной смеси, а концентрации H_2 и CO_2 выше равновесного значения при скорости потока 10000 и 5000 ч^{-1} , т.е. в условиях, когда H_2 , CO_2 и CO были основными продуктами.

Эти факты предоставляются вполне естественными и подтверждают ранее сделанные заключения о том, что ПК ДММ протекает по последовательной двухстадийной схеме: гидратация ДММ в метанол и формальдегид и ПК образовавшихся метанола и формальдегида в водородсодержащий газ с низкой концентрацией CO .

Таблица 6. Влияние скорости потока реакционной смеси на каталитические свойства $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции ПК ДММ. Условия эксперимента: $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ атм}$, состав исходной смеси: 14 об.% ДММ, 70 об.% H_2O , 16 об.% N_2 .

Катализатор	Скорость потока, ч ⁻¹	Концентрация продуктов, об.%*			
		H_2	CO_2	CH_3OH	CO
$\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	40000	44	15.6	6.5	0.4
	25000	47	17.8	4.5	0.47
	10000	59.4	21.9	0.05	0.5
	5000	60.5	22.1	0.01	0.5
$\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	40000	43	15.3	6.7	0.55
	25000	46.5	17.4	4.8	0.6
	10000	60.5	21.6	0.05	0.9
	5000	61.5	22	0.01	0.9

*при этих условиях равновесные концентрации $\text{H}_2 = 58.1$, $\text{CO}_2 = 20$, $\text{CH}_3\text{OH} = 2 \cdot 10^{-4}$ и $\text{CO} = 2.8$ об.%.

5. Сопоставление свойств CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ с другими катализаторами в реакции паровой конверсии ДММ

До сих пор нам не известно, чтобы в литературе предпринимались попытки сопоставления свойств катализаторов ПК ДММ в водородсодержащий газ. Это, по-видимому, обусловлено тем, что слишком мало экспериментальных данных в этой области, а также тем, что эксперименты по ПК ДММ выполнялись в различных условиях. Вместе с тем, такое сопоставление с нашей точки зрения, разумно, поскольку позволяет оценить целесообразность использования ДММ в качестве первичного топлива для ПОМ ТЭ.

В таблице 7 представлены результаты по ПК ДММ известные нам. Среди них данные по предложенным в настоящей работе бифункциональным катализаторам (CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃, CuO-ZnO/γ-Al₂O₃) и наиболее эффективным механически смешанным системам твердая кислота (NbOPO₄, H-CNF, H-HSPRC) + катализатор ПК формальдегида и метанола (CuZnAlO_x), предложенным в литературе [17-19]. В таблице приведены условия экспериментов, конверсия ДММ, производительность по водороду (W_{H₂}) и селективности по H₂ и углеродсодержащим продуктам. Селективность по H₂ (S_{H₂}) – это отношение количества получаемого водорода в эксперименте к теоретически возможному количеству водорода, получаемого по брутто-реакции ПК ДММ:



Селективности по углеродсодержащим продуктам CO₂, CO, CH₃OH и ДМЭ – это отношение количества углерода в продукте к полному количеству углерода в прореагировавшем ДММ.

Видно, что бифункциональные катализаторы обеспечивают более высокую производительность по H₂ по сравнению с механически смешанными системами. Это обусловлено тем, что концентрация ДММ в реакционной смеси в экспериментах по ПК ДММ на бифункциональных катализаторах была выше, чем в опытах на механически смешанных

системах. Вместе с тем и несмотря на то, что условия экспериментов ПК ДММ различались (температура, состав реакционной смеси и скорость потока), все катализаторы обеспечивали $X_{\text{ДММ}} \sim 100\%$, высокие значения S_{H_2} , S_{CO_2} и низкие значения S_{CO} и $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$. Это означает, что бифункциональные и механически смешанные системы являются эффективными катализаторами для проведения реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ. В частности, бифункциональные катализаторы $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. раздел 4.1 этой Главы) при $300\text{ }^\circ\text{C}$ и полной конверсии ДММ обеспечивали получение водородсодержащей смеси с практически одинаковой концентрацией H_2 (~ 60 об.%) и низкой (<1 об.%) концентрацией CO . Последнее обстоятельство является важным, поскольку упрощает технологическую схему получения водородсодержащего газа для питания высоко- и низкотемпературных ПОМ ТЭ. Действительно, получаемый при протекании реакции ПК ДММ водородсодержащий газ без какой-либо очистки от CO можно использовать для питания высокотемпературных ПОМ ТЭ [2]. Для питания низкотемпературных ПОМ ТЭ необходима доочистка от CO до уровня 10 ppm [4], что можно достичь селективным окислением [109] или метанированием CO [110], минуя стадию ПК оксида углерода (II).

Производительность катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по водороду (Таблица 7) в реакции ПК ДММ оказались близкими $\sim 15\text{-}16\text{ л H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Следовательно, для обеспечения работы энергоустановки на базе ПОМ ТЭ мощностью 1 кВт при использовании в качестве первичного топлива ДММ необходимо $\sim 50\text{ г}$ этих катализаторов.

Таким образом, предложенные в настоящей работе бифункциональные катализаторы $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ весьма эффективны в реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ для питания ПОМ ТЭ, а ДММ является перспективным первичным топливом.

Таблица 7. Активность и селективность катализаторов паровой конверсии ДММ в водородсодержащий газ.

Катализатор	T* °C	Условия реакции		Конверсия ДММ, %	Селективность по углеродсодержащим продуктам				S(H ₂), %	W(H ₂), л H ₂ ·г _{кат} ⁻¹ ·ч ⁻¹	Литература
		ДММ-H ₂ O-N ₂ об. %	Скорость потока реакционной смеси, л·г ⁻¹ ·ч ⁻¹		CO ₂	CO	CH ₃ OH	ДМЭ			
CuO-ZnO/γ- Al ₂ O ₃	300	14 - 70 - 16	16	100	94	4.9	0.3	0.8	96	16.5	Эта работа
CuO-CeO ₂ /γ- Al ₂ O ₃	300	14 - 70 - 16	16	100	90	2	4	4	90	15.5	
CuZnO/Al ₂ O ₃ + NbOPO ₄	240	3.3 - 16.7 - 80	4.55	100	96	4	0	0.1	нет данных	1.2	[17]
CuZnO/Al ₂ O ₃ + H-CNF	240	3.3 - 16.7 - 80	21	99.7	93.3	0.6	6.1	0	93	5.2	[18]
CuZnO/Al ₂ O ₃ + H-HSPRC	240	3.3 - 16.7 - 80	32	97	93	0.3	6.3	0	93	7.4	[19]

*T – температура при которой наблюдалась практически полная конверсия ДММ и основными продуктами были H₂, CO₂ и CO

Глава IV. Паровая конверсия синтетических кислородсодержащих органических соединений химии С1 (метанола, ДМЭ и ДММ) в водородсодержащий газ

1. Вводные замечания

Метанол, ДМЭ и ДММ относятся к родственным легко получаемым синтетическим кислородсодержащим органическим соединениям химии С1. На Рис. 17 схематически представлены методы получения этих соединений. Метанол более 50 лет получают в промышленном масштабе непосредственно из синтез-газа [111]. Примерно 15-20 лет назад были предложены технологии получения ДМЭ по реакции дегидратации метанола и непосредственно из синтез-газа [72-76]. В настоящее время ДММ получают по реакции конденсации метанола и формальдегида, и ведется разработка его синтеза прямым окислением метанола (см. Главу I, раздел 1).

Интерес к производству метанола, ДМЭ и ДММ в промышленном масштабе обусловлен тем, что они находят много различных применений. В частности, как отмечалось неоднократно выше, эти соединения предлагается использовать в качестве сырья (первичного топлива) для получения водородсодержащего газа для питания топливных элементов. Считается, что одним из наиболее эффективных способов получения водородсодержащего газа из метанола, ДМЭ и ДММ является их паровая конверсия:



Все эти реакции относятся к эндотермическим процессам и, как видно из Рис. 18, в интервале 200-400 °С не имеют термодинамических ограничений (ΔG_T^0 для этих реакций существенно ниже нуля). Согласно экспериментальным данным (см. Главы I и III) паровая конверсия этих топлив в водородсодержащий газ протекает при относительно низких температурах ~250-350 °С на катализаторах имеющих близкую химическую

природу. Более того (Таблица 8) содержание водорода в расчете на 1 г топлива (метанола, ДМЭ и ДММ) или 1 г реакционной смеси для ПК топлива составляют близкие значения 0.11-0.13 г H₂ на 1 г топлива и 0.11-0.12 г H₂ на 1 г реакционной смеси.

Принимая во внимание эти факты, закономерным возникает вопрос о возможности разработки мультитопливного процессора – генератора водородсодержащего газа способного использовать различное сырье (в нашем случае синтетические кислородсодержащие органические соединения химии С1) в близких реакционных условиях без смены катализатора.

В этой главе представлены результаты исследований протекания реакций ПК метанола и ДМЭ на наиболее эффективных в ПК ДММ катализаторах CuO–CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO–ZnO/γ-Al₂O₃ (см. Главу III). На основании полученных данных обсуждается возможность использования этих катализаторов для создания мультитопливного процессора получения водородсодержащего газа при помощи ПК метанола, ДМЭ и ДММ для питания ПОМ ТЭ.

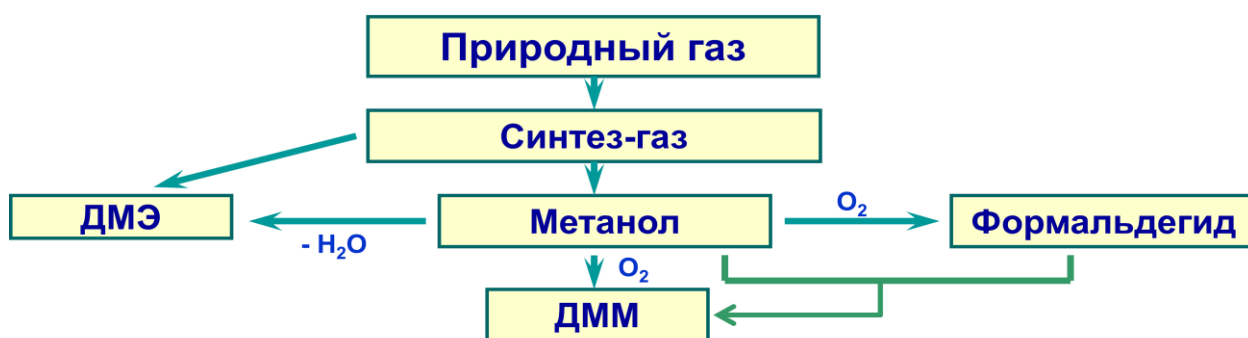


Рис. 17. Схема синтеза кислородсодержащих органических соединений химии С1.

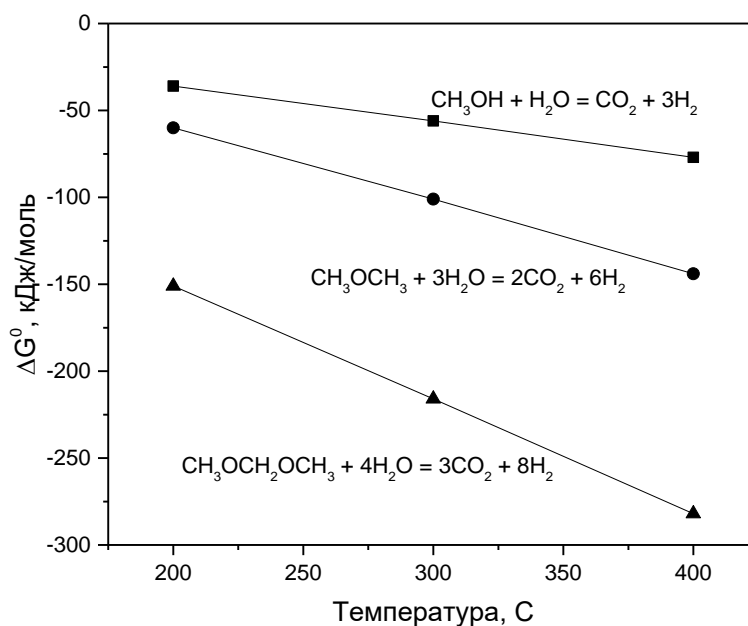


Рис. 18. Температурные зависимости стандартной энергии Гиббса реакций: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$; $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$; $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{CO}_2 + 8\text{H}_2$.

Таблица 8. Стоимость топлива (метанола, ДМЭ и ДММ), содержание водорода в топливе и в реакционной смеси для паровой конверсии топлива в водородсодержащий газ.

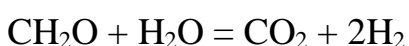
Топливо	Стоимость топлива, \$/тонна	г H_2 /г топлива	г H_2 /г реакционной смеси ПК топлива
Метанол	~400-600	0.12	0.13
ДМЭ	~1000	0.12	0.12
ДММ	~700-2000	0.11	0.11

2. Паровая конверсия метанола и ДМЭ на $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

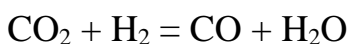
ПК метанола и ДМЭ изучали на катализаторе $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при атмосферном давлении, в интервале температур 200-375 °С, скорости подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹ и исходном составе смесей $\text{CH}_3\text{OH:H}_2\text{O:N}_2$ (об.%)= 40:40:20 и $\text{DMЭ:H}_2\text{O:N}_2$ (об.%)= 20:60:20, соответственно.

Для ПК ДМЭ и ПК метанола основными продуктами реакции являлись H_2 , CO_2 , и CO . Полученные данные приведены на Рис. 19 и 20. На этих рисунках также показаны равновесные значения конверсии метанола и ДМЭ и концентраций H_2 , CO_2 и CO . Равновесные концентрации были рассчитаны в предположении, что в системе могут образовываться H_2 , CO_2 и CO для ПК метанола, и H_2 , CO_2 , CO и CH_3OH для ПК ДМЭ. Отметим, что равновесные значения концентрации CH_3OH в случае ПК ДМЭ не превышали 6×10^{-3} об.% и на Рис. 19 не приведены.

Видно, что для обеих реакций конверсия топлива и концентрации H_2 , CO_2 , CO увеличиваются с ростом температуры. В случае ПК ДМЭ (Рис. 19) при $T \geq 365$ °С достигается полная конверсия ДМЭ, концентрации H_2 и CO_2 несколько превышают равновесные значения, тогда как концентрация CO (~1 об.%) ниже равновесной величины. Для ПК метанола (Рис. 20) температурные зависимости похожи – при $T \geq 275$ °С достигается полная конверсия метанола, концентрации H_2 и CO_2 несколько превышают равновесные значения, тогда как концентрация CO (~0.7 об.%) ниже равновесной величины. Эти факты наблюдались на медьсодержащих катализаторах при ПК метанола во многих работах [10, 11, 15, 89] и обусловлены тем, что H_2 и CO_2 являются первичными продуктами реакций



тогда как CO образуется по реакции



Очевидно, что если в ходе эксперимента равновесие реакции обратной ПК СО не достигается, то концентрации H_2 и CO_2 должны быть выше, а концентрация СО ниже соответствующих равновесных значений. Такое же поведение мы наблюдали и в случае ПК ДММ (см. Главу III, раздел 4.1). Отметим, что в случае ПК ДМЭ метанол образуется по реакции гидратации ДМЭ (см. Главу I, раздел 5).

В целом приведенные на Рис. 19 и 20 результаты свидетельствуют о том, что катализатор $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является весьма эффективным для ПК ДМЭ и метанола в водородсодержащий газ с низким содержанием СО (≤ 1.0 об.%). В частности, при $\sim 365^\circ\text{C}$ для ПК ДМЭ и при $\sim 300^\circ\text{C}$ для ПК метанола достигались практически полная конверсия ДМЭ и метанола и производительность по водороду $\sim 15 \text{ л H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, что сопоставимо с производительностью наиболее активных медьсодержащих катализаторов в этих реакциях [11,12,15,55-64,84-86] (см. Главу I, разделы 4,5).

3. Паровая конверсия метанола и ДМЭ на $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

ПК метанола и ДМЭ изучали на катализаторе $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при атмосферном давлении, в интервале температур $200\text{-}375^\circ\text{C}$, скорости подачи реакционной смеси 10000 ч^{-1} и исходном составе смесей $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$ (об.%)= 40:40:20 и ДМЭ: $\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$ (об.%)= 20:60:20.

При протекании реакций ПК ДМЭ и метанола основными продуктами были H_2 , CO_2 и СО. На Рис. 21 и 22 приведены температурные зависимости конверсий ДМЭ и метанола и концентраций H_2 , CO_2 и СО для паровой конверсии ДМЭ и метанола на $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На этих рисунках также показаны равновесные значения конверсии метанола и ДМЭ и концентраций H_2 , CO_2 и СО. Равновесные концентрации были рассчитаны в предположении, что в системе могут образовываться H_2 , CO_2 и СО для ПК метанола, и H_2 , CO_2 , СО и CH_3OH для ПК ДМЭ. Отметим, что равновесные значения концентрации CH_3OH в случае ПК ДМЭ не превышали 6×10^{-3} об.% и на Рис. 21 не приведены.

Видно, что для обеих реакций конверсии топлив и концентрации продуктов увеличиваются с ростом температуры. В случае ДМЭ (Рис. 21) при увеличении температуры от 250 до 350°C наблюдаемые значения конверсии ДМЭ и концентраций продуктов значительно ниже равновесных значений. При более высокой температуре активность катализатора нестабильна – конверсия ДМЭ и концентрации продуктов реакции уменьшаются во времени. В отличие от ДМЭ, в ПК метанола (Рис. 22) катализатор $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ был существенно более эффективен. При увеличении температуры от 200 до 330°C конверсия метанола достигла равновесного значения ~100%. Концентрации H_2 и CO_2 незначительно превышали равновесные значения, тогда как концентрация CO (≤ 1 об. %) была ниже равновесной величины. Заметим, что этот факт наблюдался при ПК метанола на медьсодержащих катализаторах во многих работах и его происхождение уже обсуждалось в предыдущем разделе.

Сопоставление данных, полученных в этом и предыдущем разделе позволяет заключить, что катализатор $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является менее активным в ПК ДМЭ. Так при 350 °C он был нестабильным и обеспечивал начальную конверсию ДМЭ 40%. Вместе с тем, $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является эффективным катализатором ПК метанола в водородсодержащий газ с низкой концентрацией CO . При 300°C он обеспечивает полную конверсию метанола и производительность по водороду $\sim 15 \text{ л H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$, что сопоставимо с производительностью наиболее активных медьсодержащих катализаторов [12,15,55-64] (см. Главу I, раздел 4), в том числе и с рассмотренным в предыдущем разделе катализатором $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

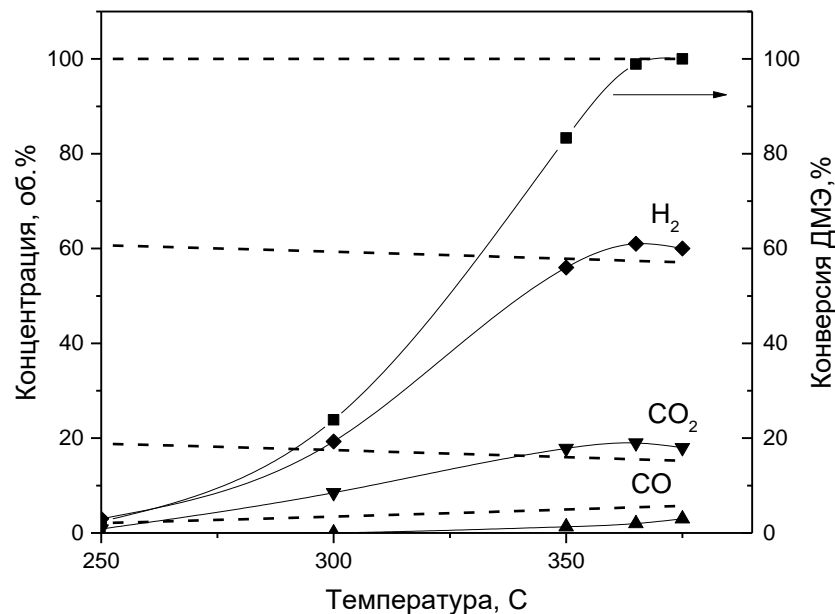


Рис. 19. Температурные зависимости конверсии ДМЭ и концентраций H₂, CO₂ и CO при протекании реакции паровой конверсии ДМЭ на катализаторе CuO–CeO₂/γ-Al₂O₃. Условия реакции: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹, состав исходной смеси (об. %) ДМЭ : H₂O : N₂ (20 : 60 : 20). Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – равновесные значения.

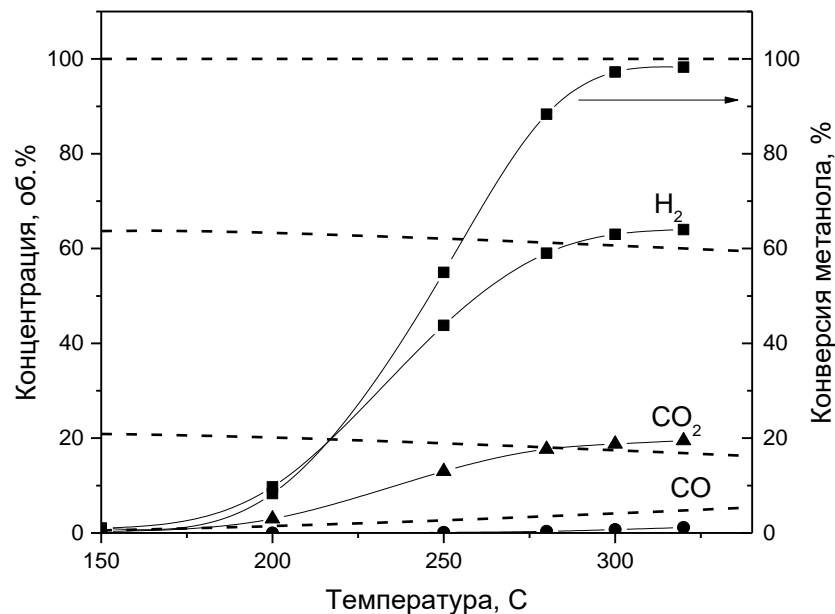


Рис. 20. Температурные зависимости конверсии метанола и концентраций H_2 , CO и CO_2 при протекании реакции ПК метанола на катализаторе $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$. Условия реакции: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч^{-1} , состав исходной смеси (об. %) $CH_3OH : H_2O : N_2$ (40 : 40 : 20). Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – равновесные значения.

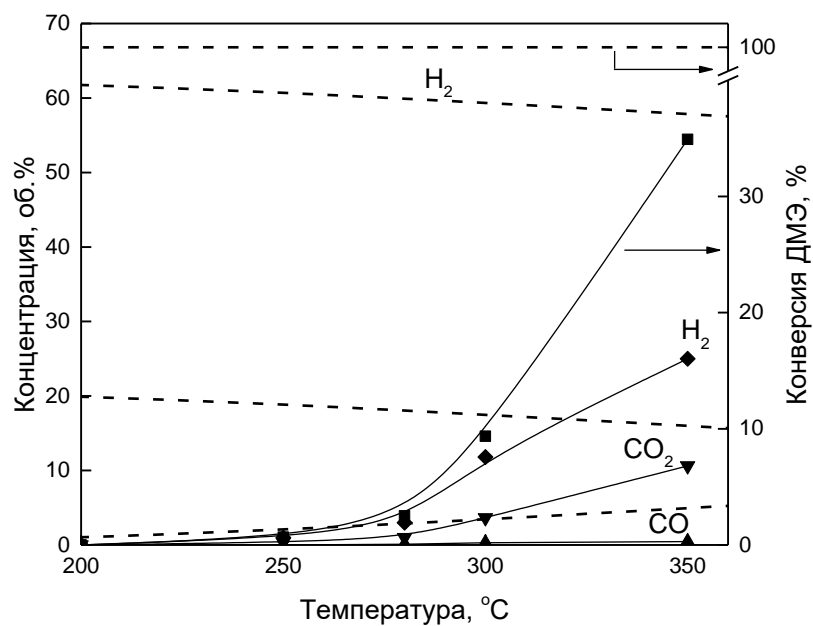


Рис. 21. Температурные зависимости конверсии ДМЭ и концентраций H₂, CO₂ и CO при протекании реакции паровой конверсии ДМЭ на катализаторе CuO–ZnO/γ-Al₂O₃. Условия реакции: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹, состав исходной смеси (об. %) ДМЭ : H₂O : N₂ (20 : 60 : 20). Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – равновесные значения.

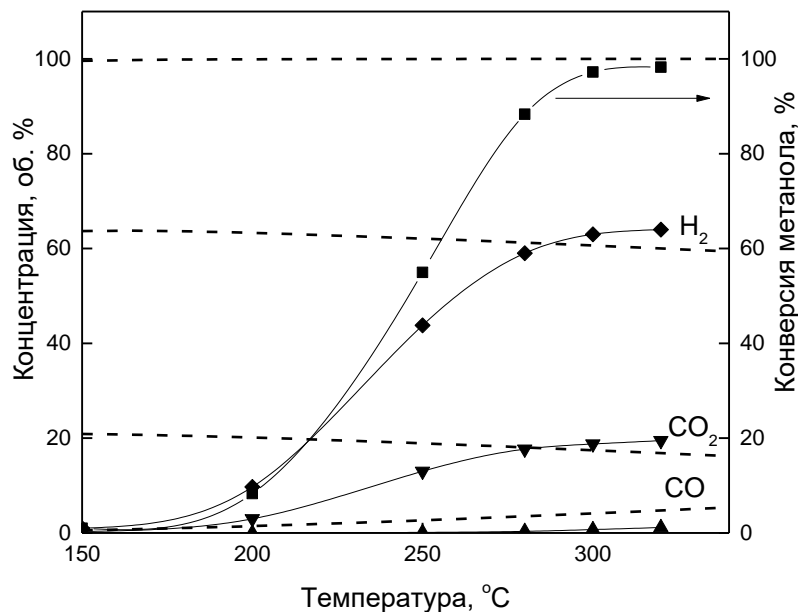


Рис. 22. Температурные зависимости конверсии метанола и концентраций H₂, CO₂ и CO при протекании реакции ПК метанола на катализаторе CuO–ZnO/γ-Al₂O₃. Условия реакции: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹, состав исходной смеси (об. %) CH₃OH : H₂O : N₂ (40 : 40 : 20). Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – равновесные значения.

4. Оценка возможности использования катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для создания мультитопливного процессора получения водородсодержащего газа

Рассмотренные выше результаты (см. Главу III, раздел 3; Главу IV, разделы 2,3) свидетельствуют о том, что $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является активным и селективным катализатором для ПК кислородсодержащих синтетических органических соединений химии С1, таких как ДММ, ДМЭ и метанол, в водородсодержащий газ, тогда как $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ только для ПК метанола и ДММ. Для оценки возможности применения этих катализаторов при создании мультитопливного процессора (генератора водородсодержащего газа, способного использовать различное сырье в близких реакционных условиях без смены катализатора) представлялось целесообразным сравнить их свойства в отношении реакций ПК ДММ, ДМЭ и метанола. В Таблице 9 приведены необходимые для сопоставления данные: температура T (при которой наблюдали практически полную конверсию ДММ, ДМЭ и метанола с образованием в качестве основных продуктов H_2 , CO_2 и CO), концентрации H_2 и CO в получаемом водородсодержащем газе и производительность по водороду (W_{H_2}).

Видно, что на катализаторе $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ полная конверсия метанола, ДМЭ и ДММ достигается, соответственно, при 280, 365 и 300°C. В то же время, для катализатора $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ полная конверсия достигается только для метанола и ДММ при тех же температурах. При этом вне зависимости от типа сырья оба катализатора обеспечивают получение смеси с практически одинаковой концентрацией H_2 (~60 об. %) и низкой (< 1 об. %) концентрацией CO . Последнее обстоятельство является важным, поскольку упрощает схему получения водородсодержащего газа для питания ПОМ ТЭ с требуемой чистотой в отношении содержания CO . Действительно, получаемый водородсодержащий газ при протекании реакций ПК метанола, ДМЭ и ДММ на $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ПК метанола и ДММ на $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без какой-либо очистки от CO можно использовать для

питания высокотемпературных ПОМ ТЭ, в которых в качестве электролита используются полимеры на основе производных полибензоимидазола [2]. Для питания низкотемпературных ПОМ ТЭ, с электролитом на основе «Nafion», необходима доочистка водородсодержащего газа от СО до уровня 10 м.д. [4], что можно достичь селективным окислением [109] или метанированием СО [110], минуя стадию ПК СО. Производительность по водороду катализатора $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакциях паровой конверсии метанола, ДМЭ и ДММ и катализатора $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакциях ПК метанола и ДММ оказывается близкой и составляет $\sim 16 \text{ л H}_2 \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (Таблица 9). Следовательно, для обеспечения работы энергоустановки на базе ПОМ ТЭ мощностью 1 кВт при использовании в качестве топлива метанола, ДМЭ или ДММ необходимо $\sim 50 \text{ г}$ катализатора $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и то же количество катализатора $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для метанола и ДММ.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что катализатор $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представляется более перспективным для использования в мультитопливном процессоре по сравнению с $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ благодаря возможности конвертировать не только метанол и ДММ, но и ДМЭ в водородсодержащий газ. В настоящее время стоимость метанола, ДМЭ и ДММ (Таблица 8) изменяются в широких пределах и составляют, соответственно, величины $\sim 400\text{-}600$, ~ 1000 и ~ 2000 \$/тонна. Более того нанесенный на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ медно-цериевый катализатор позволяет использовать сырец метанола, ДМЭ и ДММ для получения водородсодержащего газа, поскольку обеспечивает протекание паровой конверсии этих топлив в близких реакционных условиях. Это, очевидно, позволяет исключить очистку метанола, ДМЭ и ДММ при их промышленном производстве и тем самым уменьшить стоимость этих топлив.

Таблица 9. Свойства катализаторов CuO–CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO–ZnO/γ-Al₂O₃ в реакциях паровой конверсии метанола, ДМЭ и ДММ в водородсодержащий газ. Условия экспериментов: P = 1 атм, скорость подачи реакционной смеси = 10000 ч⁻¹.

Реакция	Катализатор	Состав исходной смеси, об.%	T, °C	Концентрация, об.%		W (H ₂), л H ₂ /(г _{кат} ·ч)
				H ₂	CO	
ПК метанола	CuO-CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	CH ₃ OH:H ₂ O:N ₂ = 40:40:20	300	61.5	0.7	15
	CuO-ZnO/γ-Al ₂ O ₃			59.4	0.9	15
ПК ДМЭ	CuO-CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	ДМЭ:H ₂ O:N ₂ = 20:60:20	365	60	1	15
	CuO-ZnO/γ-Al ₂ O ₃		350*	нестабилен		
ПК ДММ	CuO-CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	ДММ:H ₂ O:N ₂ = 14:70:16	300	59.4	0.5	15.5
	CuO-ZnO/γ-Al ₂ O ₃			60.5	0.9	16.5

* температура эксперимента, при которой катализатор оказывался нестабильным и обеспечивал начальную конверсию ДМЭ ~40%.

Выводы

1. Проведены систематические исследования гетерогенной каталитической реакции паровой конверсии диметоксиметана в водородсодержащий газ. Установлено, что эта реакция протекает по последовательной двухстадийной схеме: гидратация ДММ в метанол и формальдегид и паровая конверсия образовавшегося метанола и формальдегида в водородсодержащий газ. Показано, что диметоксиметан, также как метанол и диметиловый эфир, является весьма перспективным сырьем для получения водородсодержащего газа для питания низко- и высокотемпературных топливных элементов с протон-обменной мембраной.

2. Впервые предложены активные и селективные бифункциональные катализаторы $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для паровой конверсии диметоксиметана в водородсодержащий газ. Показано, что эти катализаторы обеспечивают при 300 °С производительность по водороду $\sim 16 \text{ л H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ при полной конверсии диметоксиметана и содержании СО в водородсодержащем газе менее 1 об.%, что ниже равновесного значения.

3. При помощи физико-химических методов и каталитических экспериментов установлена природа активных центров бифункциональных катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ответственных за паровую конверсию диметоксиметана. Показано, что кислотные центры, типичные для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и агломераты состоящие из высокодисперсных частиц меди и CeO_2 или ZnO ответственны, соответственно, за протекание гидратации диметоксиметана в метанол и формальдегид и паровую конверсию этих соединений в водородсодержащий газ.

4. Изучены свойства предложенных $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в отношении реакций паровой конверсии метанола и диметилового эфира. Обнаружено, что медно-цинковый катализатор является весьма эффективным только в паровой конверсии метанола, тогда как медно-цериевый катализатор в паровой конверсии метанола и диметилового эфира. В частности, он обеспечивал, соответственно, при 300 и 365 °С полную

конверсию метанола и диметилового эфира, производительность по водороду $\sim 15 \text{ л Н}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ и низкую концентрацию CO в получаемом водородсодержащем газе.

5. Проведены анализ свойств катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в отношении реакций паровой конверсии диметоксиметана, метанола и диметилового эфира в водородсодержащий газ и оценка возможности применения этих катализаторов для создания «мультитопливного процессора» (генератора водородсодержащего газа, способного использовать различное сырье в близких реакционных условиях без смены катализатора). Показано, что медно-цериевый катализатор является весьма эффективным для использования в «мультитопливном процессоре», 50 г этого катализатора достаточно для обеспечения работы энергоустановки на основе топливных элементов мощностью 1 кВт при использовании в качестве топлива любого сырья – диметоксиметана, диметилового эфира и метанола.

Список литературы

1. Mehta V., Cooper J. S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing // *Journal of Power Sources*. – 2003. – Т. 114. – №. 1. – С. 32-53.
2. Peighambardoust S. J., Rowshanzamir S., Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Т. 35. – №. 17. – С. 9349-9384.
3. Wang Y., Chen K. S., Mishler J., Cho S. C., Adroher X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research // *Applied Energy*. – 2011. – Т. 88. – №. 4. – С. 981-1007.
4. Chandan A., Hattenberger M., El-kharouf A., Du S., Dhir A., Self V., Pollet B.G., Ingram A., Bujalski W. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – a review // *Journal of Power Sources*. – 2013. – Т. 231. – С. 264-278.
5. Wu H. W. A review of recent development: transport and performance modeling of PEM fuel cells // *Applied Energy*. – 2016. – Т. 165. – С. 81-106.
6. Araya S. S., Zhou F., Liso V., Sahlin S. L., Vang J. R., Thomas S., Gao X., Jeppesen C., Kær, S. K. A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Т. 41. – №. 46. – С. 21310-21344.
7. Sá S., Silva H., Brandão L., Sousa J. M., Mendes, A. Catalysts for methanol steam reforming—a review // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – Т. 99. – №. 1. – С. 43-57.
8. Yong S. T., Ooi C. W., Chai S. P., Wu X. S. Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Т. 38. – №. 22. – С. 9541-9552.
9. Li D., Li X., Gong J. Catalytic reforming of oxygenates: state of the art and future prospects // *Chemical reviews*. – 2016. – Т. 116. – №. 19. – С. 11529-11653.

10. Galvita V., Semin G., Belyaev V., Yurieva T., Sobyenin V. Production of hydrogen from dimethyl ether // *Applied Catalysis A: General.* – 2001. – T. 216. – №. 1. – C. 85-90.
11. Badmaev S. D., Snytnikov P. V. Hydrogen production from dimethyl ether and bioethanol for fuel cell applications // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2008. – T. 33. – №. 12. – C. 3026-3030.
12. Semelsberger T., Ott K., Borup R., Greene H. Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using Cu/Zn supported on various solid-acid substrates // *Applied Catalysis A: General.* – 2006. – T. 309. – №. 2. – C. 210-223.
13. Badmaev S., Volkova G., Belyaev V., Sobyenin V. Steam reforming of dimethyl ether to hydrogen-rich gas // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* – 2007. – T. 90. – №. 1. – C. 205-211.
14. Volkova G., Badmaev S., Belyaev V., Plyasova L., Budneva A., Paukshtis E., Zaikovskiy V., Sobyenin V. Bifunctional catalysts for hydrogen production from dimethyl ether // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – 2007. – T. 167. – C. 445-450.
15. Snytnikov P., Badmaev S., Volkova G., Potemkin D., Zyryanova M., Belyaev V., Sobyenin V. Catalysts for hydrogen production in a multifuel processor by methanol, dimethyl ether and bioethanol steam reforming for fuel cell applications // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2012. – T. 37. – №. 21. – C. 16388-16396.
16. <http://huayan-formaldehyde.com/methylal.html>
17. Sun Q., Auroux A., Shen J. Surface acidity of niobium phosphate and steam reforming of dimethoxymethane over CuZnO/Al₂O₃-NbP complex catalysts // *Journal of Catalysis.* – 2006. – T. 244. – №. 1. – C. 1-9.
18. Fu Y., Shen J. Production of hydrogen by catalytic reforming of dimethoxymethane over bifunctional catalysts // *Journal of Catalysis.* – 2007. – T. 248. – №. 1. – C. 101-110.

19. Shen H., Fu Y., Sun Q., Zuo S., Auroux A., Shen J. High surface area carbons as acidic components with Cu–ZnO/Al₂O₃ for the reforming of dimethoxymethane // *Catalysis Communications*. – 2008. – T. 9. – №. 5. – C. 801-806.
20. Thavornprasert K., Capron M., Jalowiecki-Duhamel L., Dumeignil F. One-pot 1,1-dimethoxymethane synthesis from methanol: a promising pathway over bifunctional catalysts // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – T. 6. – №. 4. – C. 958-970.
21. Liu H., Iglesia E. Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – T. 109. – №. 6. – C. 2155-2163.
22. Yuan Y., Shido T., Iwasawa Y. The new catalytic property of supported rhenium oxides for selective oxidation of methanol to methylal // *Chemical Communications*. – 2000. – №. 15. – C. 1421-1422.
23. Yuan Y., Iwasawa Y. Performance and characterization of supported rhenium oxide catalysts for selective oxidation of methanol to methylal // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – T. 106. – №. 17. – C. 4441-4449.
24. Rocchiccioli-Deltcheff C., Aouissi A., Bettahar M. M., Launay S., Fournier, M. Catalysis by 12-molybdophosphates: 1. Catalytic reactivity of 12-molybdophosphoric acid related to its thermal behavior investigated through IR, Raman, polarographic, and X-ray diffraction studies: a comparison with 12-molybdosilicic acid // *Journal of Catalysis*. – 1996. – T. 164. – №. 1. – C. 16-27.
25. Liu H., Iglesia E. Selective One-Step Synthesis of Dimethoxymethane via Methanol or Dimethyl Ether Oxidation on H_{3+n}V_nMo_{12-n}PO₄₀ Keggin Structures // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – T. 107. – №. 39. – C. 10840-10847.
26. Tatibouët J. M., Lauron-Pernot H. Transient isotopic study of methanol oxidation on unsupported V₂O₅: Mechanism of methylal formation // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – T. 171. – №. 1. – C. 205-216.

27. Fu Y., Shen J. Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane under mild conditions over V_2O_5/TiO_2 with enhanced surface acidity // *Chemical Communications*. – 2007. – №. 21. – C. 2172-2174.

28. Cai J., Fu, Y., Sun, Q., Jia, M., Shen, J. Effect of acidic promoters on the titania-nanotubes supported V_2O_5 catalysts for the selective oxidation of methanol to dimethoxymethane // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2013. – T. 34. – №. 11. – C. 2110-2117.

29. Kaichev V. V., Popova G. Ya., Chesalov Yu. A., Saraev A. A., Zemlyanov D., Beloshapkin S. A., Knop-Gericke A., Schloegl R., Andrushkevich T. V., Bukhtiyarov V. I.. Selective oxidation of methanol to form dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer V_2O_5/TiO_2 catalyst // *Journal of Catalysis*. – 2014. – T. 311. – C. 59-70.

30. Gornay J., Secordel X., Tesquet G., de Ménorval B., Cristol S., Fongarland P., Capron M., Duhamel L., Payen E., Duboisf J.-L., Dumeignilet F. Direct conversion of methanol into 1,1-dimethoxymethane: remarkably high productivity over an FeMo catalyst placed under unusual conditions // *Green Chemistry*. – 2010. – T. 12. – №. 10. – C. 1722-1725.

31. Cheremisinoff N. P. *Industrial solvents handbook, revised and expanded*. – CRC Press, 2003.

32. Kaoru F., Nakano S., Fujita E. An improved method for methoxymethylation of alcohols under mild acidic conditions // *Synthesis*. – 1975. – T. 1975. – №. 04. – C. 276-277.

33. Burger J., Ströfer E., Hasse H. Chemical equilibrium and reaction kinetics of the heterogeneously catalyzed formation of poly (oxymethylene) dimethyl ethers from methylal and trioxane // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2012. – T. 51. – №. 39. – C. 12751-12761.

34. Zhu R., Wang X., Miao H., Yang X., Huang Z. Effect of dimethoxymethane and exhaust gas recirculation on combustion and emission characteristics of a direct injection diesel engine // *Fuel*. – 2011. – T. 90. – №. 5. – C. 1731-1737.

35. Zhu R., Miao H., Wang X., Huang Z. Effects of fuel constituents and injection timing on combustion and emission characteristics of a compression-ignition engine fueled with diesel-DMM blends // Proceedings of the combustion institute. – 2013. – T. 34. – №. 2. – С. 3013-3020.

36. Prakash G. K. S., Smart M. C., Olah G. A., Narayanan S. R., Chun W., Surampudi S., Halpert G. Performance of dimethoxymethane and trimethoxymethane in liquid-feed direct oxidation fuel cells // Journal of Power Sources. – 2007. – T. 173. – №. 1. – С. 102-109.

37. Chetty R., Scott K. Dimethoxymethane and trimethoxymethane as alternative fuels for fuel cells // Journal of Power Sources. – 2007. – T. 173. – №. 1. – С. 166-171.

38. Kim J. H., Kang Y. M., Kim H. K. Air-breathing fuel cells fed with dimethoxymethane (DMM) vapor // Electrochemistry Communications. – 2010. – T. 12. – №. 9. – С. 1145-1148.

39. Łojewska J., Wasilewski, J., Terelak, K., Łojewski, T., Kołodziej, A. et al. Selective oxidation of methylal as a new catalytic route to concentrated formaldehyde: Reaction kinetic profile in gradientless flow reactor // Catalysis Communications. – 2008. – T. 9. – №. 9. – С. 1833-1837.

40. Celik F. E., Kim T. J., Bell A. T. Vapor-Phase Carbonylation of Dimethoxymethane over H-Faujasite // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – T. 48. – №. 26. – С. 4813-4815.

41. Liu S. Zhu W., Shi L., Liu H., Liu Y., Ni Y., Li N., Zhou H., Xu S., He Y., Liu Z. Activity enhancement of Nafion resin: Vapor-phase carbonylation of dimethoxymethane over Nafion-silica composite // Applied Catalysis A: General. – 2015. – T. 497. – С. 153-159.

42. Бадмаев С. Д., Потемкин Д. И., Печенкин А. А., Волкова Г. Г., Собянин В. А., Пармон В. Н. Газофазное карбонилирование диметоксиметана в метилметоксиацетат на катализаторе $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ // Доклады Академии Наук. – 2016. – Т.468. – №4. – С. 1–5.

43. Amphlett J. C. Creber K. A. M., Davis J. M., Mann R. F., Peppley B. A., Stokes D. M. Hydrogen production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1994. – T. 19. – №. 2. – C. 131-137.
44. Emonts B., Hansen J. B., Jørgensen S. L., Höhle B., Peters R. Compact methanol reformer test for fuel-cell powered light-duty vehicles // *Journal of Power Sources*. – 1998. – T. 71. – №. 1. – C. 288-293.
45. Takeguchi T., Kani Y., Inoue M., Eguchi K. Steam Reforming of Methanol on Copper Catalysts Supported on Large-Surface-Area $ZnAl_2O_3$ // *Catalysis letters*. – 2002. – T. 83. – №. 1. – C. 49-53.
46. Shen J. P., Song C. Influence of preparation method on performance of Cu/Zn-based catalysts for low-temperature steam reforming and oxidative steam reforming of methanol for H_2 production for fuel cells // *Catalysis Today*. – 2002. – T. 77. – №. 1. – C. 89-98.
47. Takahashi K., Takezawa N., Kobayashi H. Mechanism of formation of methyl formate from formaldehyde over copper catalysts // *Chemistry Letters*. – 1983. – T. 12. – №. 7. – C. 1061-1064.
48. Takahashi K., Kobayashi H., Takezawa N. On the difference in reaction pathways of steam reforming of methanol over copper-silica and platinum-silica catalysts // *Chemistry Letters*. – 1985. – T. 14. – №. 6. – C. 759-762.
49. Takezawa N., Iwasa N. Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals // *Catalysis Today*. – 1997. – T. 36. – №. 1. – C. 45-56.
50. Li X., Lim K. H. DFT study of steam reforming of formaldehyde on Cu, PdZn, and Ir // *ChemCatChem*. – 2012. – T. 4. – №. 9. – C. 1311-1320.
51. Lin Y. M., Rei M. H. Study on the hydrogen production from methanol steam reforming in supported palladium membrane reactor // *Catalysis Today*. – 2001. – T. 67. – №. 1. – C. 77-84.

52. Takahashi K., Takezawa N., Kobayashi H. The mechanism of steam reforming of methanol over a copper-silica catalyst // *Applied Catalysis*. – 1982. – T. 2. – №. 6. – C. 363-366.
53. Frank B., Jentoft F. C., Soerijanto H., Kröhnert J., Schlögl R., Schomäcker R. Steam reforming of methanol over copper-containing catalysts: Influence of support material on microkinetics // *Journal of Catalysis*. – 2007. – T. 246. – №. 1. – C. 177-192.
54. Peppley B. A., Amphlett J. C., Kearns L. M., Mann R. F. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – T. 179. – №. 1. – C. 31-49.
55. Liu Y., Hayakawa T., Suzuki K., Hamakawa S., Tsunoda T., Ishii T., Kumagai M. Highly active copper/ceria catalysts for steam reforming of methanol. // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – T. 223. – №. 1. – C. 137-145.
56. Liu Y., Hayakawa T., Tsunoda T., Suzuki K., Hamakawa S., Murata K., Shiozaki R., Ishii T., Kumagai M., Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂ catalysts studied in comparison with Cu/ZnO and Cu/Zn(Al)O catalysts. // *Topics in catalysis*. – 2003. – T. 22. – №. 3. – C. 205-213.
57. Liu Y., Hayakawa T., Suzuki K., Hamakawa S. Production of hydrogen by steam reforming of methanol over Cu/CeO₂ catalysts derived from Ce_{1-x}Cu_xO_{2-x} precursors. // *Catalysis Communications*. – 2001. – T. 2. – №. 6. – C. 195-200.
58. Oguchi H., Nishiguchi T., Matsumoto T., Kanai H., Utani K., Matsumura Y., Imamura S. Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂/ZrO₂ catalysts. // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – T. 281. – №. 1. – C. 69-73.
59. Zhang X., Shi P. Production of hydrogen by steam reforming of methanol on CeO₂ promoted Cu/Al₂O₃ catalysts. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2003. – T. 194. – №. 1. – C. 99-105.
60. Papavasiliou J., Avgouropoulos G., Ioannides T., Production of hydrogen via combined steam reforming of methanol over CuO-CeO₂ catalysts. // *Catalysis Communications*. – 2004. – T. 5. – №. 5. – C. 231-235.

61. Valdes-Solis T., Marban G., Fuertes A. B. Nanosized catalysts for the production of hydrogen by methanol steam reforming // *Catalysis today*. – 2006. – T. 116. – №. 3. – C. 354-360.

62. Papavasiliou J., Avgouropoulos G., Ioannides T. Effect of dopants on the performance of CuO–CeO₂ catalysts in methanol steam reforming // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2007. – T. 69. – №. 3. – C. 226-234.

63. Patel S., Pant K. K. Activity and stability enhancement of copper–alumina catalysts using cerium and zinc promoters for the selective production of hydrogen via steam reforming of methanol // *Journal of Power Sources*. – 2006. – T. 159. – №. 1. – C. 139-143.

64. Phongboonchoo Y., Thouchprasitchai N., Pongstabodee S. Hydrogen production with a low carbon monoxide content via methanol steam reforming over Cu_xCe_yMg_z/Al₂O₃ catalysts: Optimization and stability // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – T. 42. – №. 17. – C. 12220-12235.

65. Iwasa N. Mayanagi T., Ogawa N., Sakata K., Takezawa N. New catalytic functions of Pd–Zn, Pd–Ga, Pd–In, Pt–Zn, Pt–Ga and Pt–In alloys in the conversions of methanol // *Catalysis Letters*. – 1998. – T. 54. – №. 3. – C. 119-123.

66. Iwasa N., Kudo S., Takahashi H., Masuda S., Takezawa N. Highly selective supported Pd catalysts for steam reforming of methanol // *Catalysis Letters*. – 1993. – T. 19. – №. 2. – C. 211-216.

67. Iwasa N., Masuda S., Ogawa N., Takezawa N. Steam reforming of methanol over Pd/ZnO: effect of the formation of PdZn alloys upon the reaction // *Applied Catalysis A: General*. – 1995. – T. 125. – №. 1. – C. 145-157.

68. Iwasa N., Masuda S., Takezawa N. Steam reforming of methanol over Ni, Co, Pd and Pt supported on ZnO // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1995. – T. 55. – №. 2. – C. 349-353.

69. Iwasa N., Mayanagi T., Masuda S., Takezawa N. Steam reforming of methanol over Pd-Zn catalysts // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2000. – T. 69. – №. 2. – C. 355-360.

70. Iwasa N., Mayanagi T., Nomura W., Arai M., Takezawa N. Effect of Zn addition to supported Pd catalysts in the steam reforming of methanol // *Applied Catalysis A: General.* – 2003. – T. 248. – №. 1. – C. 153-160.

71. Iwasa N., Takezawa N. New supported Pd and Pt alloy catalysts for steam reforming and dehydrogenation of methanol // *Topics in Catalysis.* – 2003. – T. 22. – №. 3. – C. 215-224.

72. Shikada T., Ohno Y., Ogawa T., Ono M., Mizuguchi M., Tomura K., Fujimoto K. Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas. // *Studies in surface science and catalysis.* – 1998. – T. 119. – C. 515-520.

73. Dybjaer I., Hansen J.B. Large-scale production of alternative synthetic fuels from natural gas. // *Studies in surface science and catalysis.* – 1997. – T. 107. – C. 99-116.

74. Ogawa T., Inoue N., Shikada T., Ohno Y. Direct dimethyl ether synthesis. // *Journal of natural gas chemistry.* – 2003. – T. 12. – №. 4. – C. 219-227.

75. Fleisch T.H., Basu A., Gradassi M.J., Masin J.G. Dimethyl ether: a fuel for the 21st century. // *Studies in surface science and catalysis.* – 1997. – T. 107. – C. 117-125.

76. Fleisch T.H., Sills R.A., Briscoe M.D. – Emergence of the Gas-to-Liquids industry: a review of global GTL developments. // *Journal of Natural Gas Chemistry.* – 2002. – T. 11. – C. 1-14.

77. Semelsberger T.A., Borup R.L. Thermodynamic equilibrium calculations of dimethyl ether steam reforming and dimethyl ether hydrolysis // *Journal of Power Sources.* – 2005. – T. 152. – C. 87-96.

78. Kawabata T., Matsuoka H., Shishido T., Li D., Tian Y., Sano T., Takehira K. Steam reforming of dimethyl ether over ZSM-5 coupled with Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst prepared by homogeneous precipitation. // *Applied Catalysis A: General.* – 2006. – T. 308. – C. 82-90.

79. Semelsberger T.A., Ott K.C., Borup R.L., Greene H.L. Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using physical mixtures

of a commercial Cu/Zn/Al₂O₃ catalyst and several solid-acid substrates. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2006. – Т. 65. – №. 3. – С. 291-300.

80. Faungnawakij K., Tanaka Y., Shimoda N., Fukunaga T., Kawashima S., Kikuchi R., Eguchi K. Influence of solid–acid catalysts on steam reforming and hydrolysis of dimethyl ether for hydrogen production. // Applied Catalysis A: General. – 2006. – Т. 304. – С. 40-48.

81. Matsumoto T., Nishiguchi T., Kanai H., Utani K., Matsumura Y., Imamura S. Steam reforming of dimethyl ether over H-mordenite-CuO/CeO₂ catalysts. // Applied Catalysis A: General. – 2004. – Т. 276. – №. 1. – С. 267-273.

82. Nishiguchi T., Oka K., Matsumoto T., Kanai H., Utani K., Imamura S. Durability of WO₃/ZrO₂-CuO/CeO₂ catalysts for steam reforming of dimethyl ether. // Applied Catalysis A: General. – 2006. – Т. 301. – №. 1. – С. 66-74.

83. Dongmei F., Yizan Z. U. O., Dezheng W., Jinfu W. Steam reforming of dimethyl ether over coupled ZSM-5 and Cu-Zn-based catalysts // Chinese Journal of Catalysis. – 2009. – Т. 30. – №. 3. – С. 223-229.

84. Takeishi K., Suzuki H. Steam reforming of dimethyl ether. // Applied Catalysis A: General. – 2004. – Т. 260. – №. 1. – С. 111-117.

85. Takeishi K., Akaike Y. Hydrogen production by dimethyl ether steam reforming over copper alumina catalysts prepared using the sol–gel method // Applied Catalysis A: General. – 2016. – Т. 510. – С. 20-26.

86. Zang Y., Dong X., Wang C. One-pot synthesis of mesoporous Cu-SiO₂-Al₂O₃ bifunctional catalysts for hydrogen production by dimethyl ether steam reforming // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Т. 313. – С. 1583-1592.

87. Паукштис Е.А., Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе, Новосибирск: Наука. 1992, 255 с.

88. Бадмаев С.Д., Печенкин А.А., Беляев В.Д., Веньяминов С.А., Снытников П.В., Собянин, В.А., Пармон, В.Н. Паровая конверсия диметоксиметана в водородсодержащий газ для питания топливных элементов // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 452. – №. 6. – С. 1-4.

89. Pechenkin A. A., Badmaev S. D., Belyaev V. D., Sobyenin V. A. Performance of bifunctional CuO–CeO₂/γ-Al₂O₃ catalyst in dimethoxymethane steam reforming to hydrogen-rich gas for fuel cell feeding // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – Т. 166. – С. 535-543.

90. Badmaev S. D. Pechenkin A. A., Belyaev V. D., Sobyenin V. A. Hydrogen production by steam reforming of dimethoxymethane over bifunctional CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ catalyst // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Т. 40. – №. 40. – С. 14052-14057.

91. Печенкин А.А., Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Паукштис Е.А., Стонкус О.А., Собянин, В.А., Пармон, В.Н. Паровая конверсия диметоксиметана, метанола и диметилового эфира на катализаторе CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ // *Кинетика и Катализ*. – 2017. – Т. 58. – №. 5. – С. 589-597.

92. Печенкин А.А., Бадмаев С.Д., Потемкин Д.И., Беляев В.Д., Собянин В.А. «Каталитические превращения диметоксиметана: реакции и закономерности их протекания», II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Самара, 2014.

93. Badmaev S.D., Pechenkin A. A., Belyaev V.D., Sobyenin V.A. «Hydrogen Production from Dimethyl Ether, Methanol and Dimethoxymethane over Bifunctional CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ Catalyst», 2nd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM), Oludeniz, 2014.

94. Pechenkin A.A., Badmaev S.D., Belyaev V.D., Ven'yaminov S.A., Sobyenin V.A. «Comparative Study of Alumina Supported CuO-CeO₂ and CuO-ZnO Catalysts for Steam Reforming of Dimethoxymethane», XII European Congress on Catalysis “Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources” (EuropaCat-XII), Казань, 2015.

95. Snytnikov P.V., Malakhov A., Pechenkin A.A., Badmaev S.D., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. «Conversion of Alcohols, Ethers and Light Hydrocarbons - on the Way to Multifuel Reformer», AIChE Annual Meeting, Salt Lake City, 2015

96. Badmaev S.D., Pechenkin A.A., Belyaev V.D., Sobyenin V.A. «Hydrogen Production from Oxygenated Compounds of C1 Chemistry», 16th International Congress on Catalysis (ICC 16), Beijing, 2016.

97. Pechenkin A.A., Badmaev S.D., Belyaev V.D., Sobyenin V.A. «Mechanism of Dimethoxymethane Steam Reforming to Hydrogen-Rich Gas over Alumina Supported CuO-ZnO and CuO-CeO₂ Catalysts», X International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (MCR-X), Светлогорск, 2016.

98. Pechenkin A.A., Badmaev S.D., Belyaev V.D., Sobyenin V.A. «Dimethoxymethane Steam Reforming over CuO-CeO₂ and CuO-ZnO Alumina Supported Catalysts», IV International Scientific School-Conference for Young Scientists in Memory of Professor L.N. Kurina «Catalysis: from Science to Industry», Томск, 2016.

99. Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Конищева М.В., Печенкин А.А., Потемкин Д.И., Снытников П.В., Собянин В.А. «Получение водорода из кислородсодержащих органических соединений химии С1 для питания ВТ- и НТ ПОМТЭ», Четвертая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Суздаль, 2017.

100. Бадмаев С.Д., Печенкин А.А., Беляев В.Д., Снытников П.В., Собянин В.А., Кириллов В.А., Кузин Н.А., Киреев В.В., Амосов Ю.И. Устройство получения обогащенной водородом газовой смеси // Патент РФ № 2013125737 – 2014.

101. Бадмаев С.Д., Печенкин А.А., Беляев В.Д., Собянин В.А. Катализатор и способ получения обогащенной по водороду газовой смеси из диметоксиметана // Патент РФ №2013117633. – 2014.

102. Xiaoyuan J., Liping L., Yingxu C., Xiaoming Z. Effects of CuO/CeO₂ and CuO/ γ -Al₂O₃ catalysts on NO+CO reaction // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2003. – Т. 197. – №. 1. – С. 193-205.

103. Yahiro H., Murawaki K., Saiki K., Yamamoto T., Yamaura H. Study on the supported Cu-based catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction // *Catalysis Today*. – 2007. – T. 126. – №. 3. – C. 436-440.
104. Tschöpe A., Trudeau M. L., Ying J. Y. Redox properties of nanocrystalline Cu-doped cerium oxide studied by isothermal gravimetric analysis and X-ray photoelectron spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – T. 103. – №. 42. – C. 8858-8863.
105. Dow W. P., Wang Y. P., Huang T. J. TPR and XRD studies of yttria-doped ceria/ γ -alumina-supported copper oxide catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – T. 190. – №. 1. – C. 25-34.
106. Caputo T. Lisi L., Pirone R., Russo G. On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – T. 348. – №. 1. – C. 42-53.
107. Bera P., Aruna S. T., Patil K. C., Hegde M. S. Studies on Cu/CeO₂: A new NO reduction catalyst // *Journal of Catalysis*. – 1999. – T. 186. – №. 1. – C. 36-44.
108. Menon U. Poelman H., Bliznuk V., Galvita V. V., Poelman D., Marin G. B. Nature of the active sites for the total oxidation of toluene by CuO-CeO₂/Al₂O₃ // *Journal of catalysis*. – 2012. – T. 295. – C. 91-103.
109. Snytnikov P. V. Potemkin D. I., Rebrov E. V., Sobyenin V. A., Hessel V., Schouten J. C. Design, scale-out, and operation of a microchannel reactor with a Cu/CeO_{2-x} catalytic coating for preferential CO oxidation // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – T. 160. – №. 3. – C. 923-929.
110. Zyryanova M. M. Snytnikov P. V., Amosov Y. I., Kuzmin V. A., Kirillov V. A., Sobyenin V. A. Design, scale-out, and operation of a preferential CO methanation reactor with a nickel-ceria catalyst // *Chemical engineering journal*. – 2011. – T. 176. – C. 106-113.
111. Klier K. Methanol synthesis // *Advances in Catalysis*. – 1982. – T. 31. – C. 243-313.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. **Бадмаеву Сухэ Дэмбрыловичу** за помощь в работе над диссертацией и всестороннюю поддержку;

д.х.н. **Собянину Владимиру Александровичу** за неоценимую помощь в проведении работы, а также за ценные советы и всестороннюю поддержку;

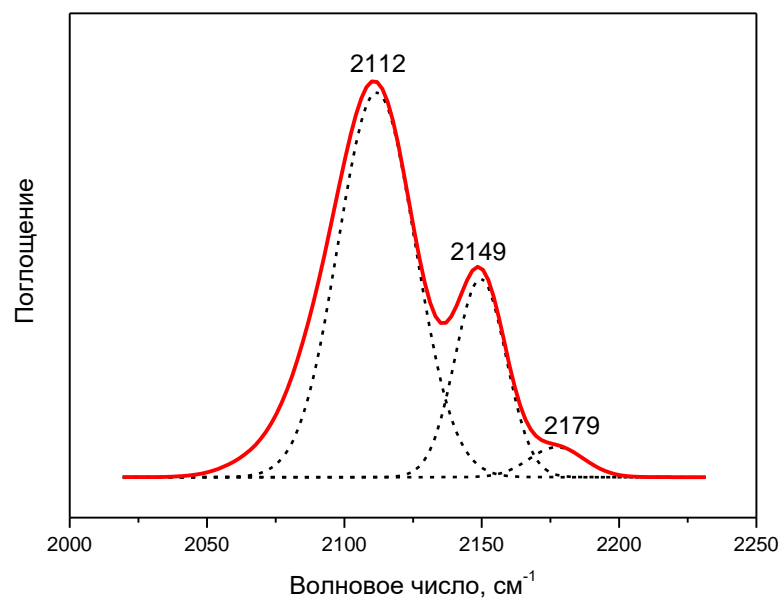
к.х.н. **Беляеву Владимиру Дмитриевичу** за исследование образцов методом ТПВ, помощь в обработке и интерпретации результатов и всестороннюю поддержку;

д.х.н. **Евгению Александровичу Паукштису** за исследование образцов методом ИК, помощь в обработке и интерпретации результатов;

к.х.н. **Пахаруковой Вере Павловне**, к.х.н. **Булавченко Ольге Александровне** и к.х.н. **Зюзину Дмитрию Альбертовичу** за исследование образцов методом рентгенофазового анализа;

к.х.н. **Стонкус Ольге Александровне** за исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и сканирующей электронной микроскопии в режиме темного поля на больших углах.

Приложение



Приложение 1. ИК-спектр CO (10 торр), адсорбированного на CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ и разложение этого спектра на отдельные компоненты. T = -196 °C.