

На правах рукописи



ПЕЧЕНКИН Алексей Александрович

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

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук

Научный руководитель:

Бадмаев Сухэ Дэмбрылович
кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Белый Александр Сергеевич
доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией синтеза
моторных топлив Института проблем
переработки углеводородов СО РАН;

Верещагин Сергей Николаевич
кандидат химических наук, старший
научный сотрудник, ведущий
научный сотрудник лаборатории
каталитических превращений малых
молекул Института химии и
химической технологии СО РАН

Ведущая организация:

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва)

Защита диссертации состоится " 7 " февраля 2018 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН и на сайте института <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

30 ноября 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., профессор РАН



О.Н. Мартьянов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 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. Топливом для ПОМ ТЭ является водород или водородсодержащий газ, которые могут быть получены, 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. Диметоксиметан (ДММ), так же как метанол и ДМЭ, относится к легко получаемым синтетическим кислородсодержащим органическим соединениям химии С1. 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. Принимая во внимание эти факты и результаты недавних работ по ПК ДММ, 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. Сделано предположение, 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 не удобны в эксплуатации из-за проблем организации равномерно перемешанного каталитического слоя и возможности его расслоения на отдельные катализаторы в ходе эксплуатации. 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 этой реакции;
- 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.

Научная новизна работы. Проведены систематические исследования гетерогенной каталитической реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ. Предложены эффективные бифункциональные ($\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) каталитические системы для ее осуществления. Показано, что эти системы обладают высокой активностью в реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ с низким содержанием СО. Высказано предположение, что кислотные центры, типичные для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, являются ответственными за первую стадию ПК ДММ – гидратацию ДММ, а медьсодержащие центры – за вторую стадию ПК ДММ, а именно ПК образующихся метанола и формальдегида в водородсодержащий газ. Проведено сопоставительное исследование активности 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 ПК метанола, ДМЭ и ДММ в водородсодержащий газ. Показано, что бифункциональные катализаторы $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ могут быть использованы для обеспечения работы энергоустановки на базе ПОМ ТЭ, используя в качестве топлива метанол, ДМЭ или ДММ для катализатора $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и метанол и ДММ для катализатора $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Практическая значимость работы. Результаты настоящего исследования имеют прямое отношение к разработке мультитопливного процессора (генератора водородсодержащего газа, способного использовать различное сырье в близких реакционных условиях без смены катализатора) для питания высоко- и низкотемпературных ПОМ ТЭ, используя в качестве топлива ДММ, ДМЭ, метанол или их смеси. По результатам работы получено 2 патента РФ.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования гетерогенной каталитической реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ на бифункциональных катализаторах $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
2. Результаты исследования природы активных центров бифункциональных катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных с помощью каталитических экспериментов и комплекса физико-химических методов.
3. Результаты исследования гетерогенной каталитической реакции ПК ДМЭ и метанола в водородсодержащий газ на бифункциональных катализаторах $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
4. Оценка возможности применения 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 (генератора водородсодержащего газа, способного использовать различное сырье в близких реакционных условиях без смены катализатора).

Личный вклад автора. Автором 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. 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 конгрессе по катализу 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).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в российских и международных рецензируемых журналах, 8 тезисов докладов на конференциях, получено 2 патента РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 111 ссылок. Работа изложена на 112 страницах, содержит 9 таблиц и 22 рисунка, 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность работы, формулируется цель и основные задачи работы.

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 образующихся продуктов 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.

В Главе II изложены методические вопросы работы. В частности, приведены методики проведения каталитических экспериментов и приготовления катализаторов. Описаны принципы использованных для исследования катализаторов физико-химических методов, таких как температурно-программируемое восстановление (ТПВ), измерение удельной поверхности, инфракрасная спектроскопия (ИКС), рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР), сканирующая электронная микроскопия в режиме темного поля на больших углах (HAADF-STEM) и энерго-дисперсионный рентгеновский микроанализ (EDX). Исследования реакции ПК ДММ, метанола и ДМЭ проводили в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении в интервале температур $150 \div 400$ °С. Реактор представлял собой U-образную трубку с внутренним диаметром $4 \div 8$ мм. Для определения концентраций всех веществ в реакционной смеси была разработана хроматографическая методика, обеспечивающая измерение концентрации H_2 до уровня 10^{-3} об.% и ДММ, ДМЭ, CH_3OCHO , CH_2O , CH_3OH , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O и N_2 до 10^{-2} об.%.

В Главе III представлены физико-химические характеристики и свойства наиболее эффективных бифункциональных катализаторов $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ и $CuO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$ в реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ. Для сопоставления также приведены физико-химические характеристики и каталитические свойства в условиях реакции ПК ДММ $\gamma-Al_2O_3$, $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$, $ZnO/\gamma-Al_2O_3$ и $CuO/\gamma-Al_2O_3$. 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 литературе [1-3] было высказано предположение о том, что эта каталитическая реакция протекает по последовательной кинетической схеме:

на первой стадии протекает гидратация (гидролиз) ДММ в метанол и формальдегид, на второй - паровая конверсия образовавшихся продуктов в водородсодержащий газ. CO, наиболее вероятно, образуется по реакции гидрирования CO₂. На основании этой схемы в данной работе были предложены бифункциональные катализаторы CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃, которые на своей поверхности содержат кислотные центры для гидратации ДММ в метанол и формальдегид и медьсодержащие центры для ПК метанола и формальдегида в водородсодержащий газ. Были изучены каталитические свойства этих систем с различным содержанием оксидов меди и церия/цинка. Наиболее эффективными оказались катализаторы 10 вес.% CuO – 5 вес.% CeO₂/γ-Al₂O₃ и 10 вес.% CuO – 5 вес.% ZnO/γ-Al₂O₃. Для дальнейшего исследования были выбраны именно эти катализаторы, далее обозначенные как CuO–CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO–ZnO/γ-Al₂O₃.

На Рис. 1 приведены температурные зависимости конверсии ДММ и концентрации продуктов реакции ПК ДММ, протекающей на бифункциональных катализаторах CuO–CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO–ZnO/γ-Al₂O₃.

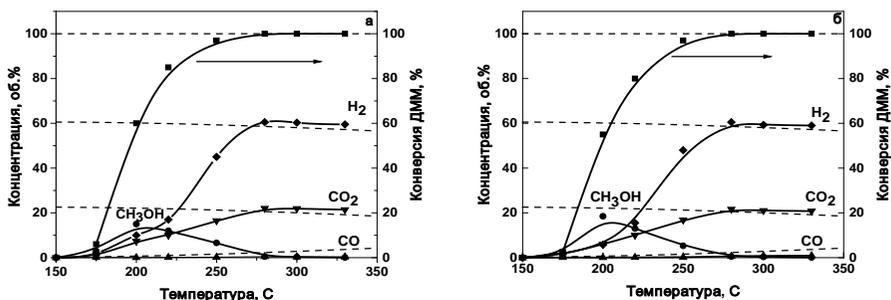


Рис. 1. Температурные зависимости концентраций H₂, CO₂ и CO и конверсии ДММ при протекании реакции ПК ДММ на катализаторах CuO–CeO₂/γ-Al₂O₃ (а) и CuO–ZnO/γ-Al₂O₃ (б). Условия реакции: P = 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹. Состав смеси, об.%.: ДММ:H₂O:N₂ = 14:70:16. Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – равновесные значения.

Для всех катализаторов в температурном интервале 200 – 330 °С основными продуктами реакции являлись H₂, CO₂ и CO. В качестве промежуточного продукта наблюдался метанол (при T ≤ 250 °С), формальдегид присутствовал в следовых количествах. Концентрации H₂, CO₂ и CO увеличиваются с ростом температуры, конверсия ДММ также растет и достигает 100% при 280–300°С. При этих условиях CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ катализаторы обеспечивали получение водородсодержащей смеси с практически одинаковой концентрацией H₂ (~60 об.%) и низкой (<1 об.%) концентрацией CO.

Результаты по активности катализаторов CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ в реакции ПК ДММ были сопоставлены с литературными данными, полученными на механически смешанных катализаторах, состоящих из типичных катализаторов ПК метанола CuZnAlO_x и различных твердых кислот: NbOPO₄, H-CNF и H-HSPRC (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Активность катализаторов паровой конверсии ДММ в водородсодержащий газ.

Катализаторы	T, °С	Скорость подачи смеси, л/(Г _{кат} ·ч)	Состав смеси ДММ-H ₂ O-N ₂ , об. %	W (H ₂), л H ₂ /(Г _{кат} ·ч)	Ссылка
CuO-CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	300	16	14-70-16	16.5	Эта работа
CuO-ZnO/γ-Al ₂ O ₃	300	16	14-70-16	15.5	
CuZnAlO _x + NbOPO ₄	240	4.55	3.3-16.7-80	1.2	[1]
CuZnAlO _x + H-CNF	240	21	3.3-16.7-80	5.2	[2]
CuZnAlO _x + H-HSPRC	240	32	3.3-16.7-80	7.4	[3]

Видно, что и бифункциональные, и механически смешанные системы являются эффективными катализаторами для проведения реакции ПК ДММ в водородсодержащий газ. В то же время бифункциональные катализаторы

обеспечивают более высокую производительность по H_2 ($\sim 16 \text{ л } H_2 \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) 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.

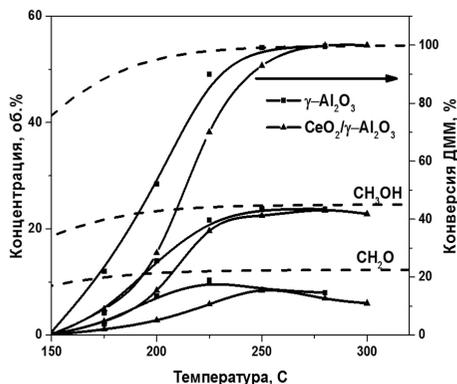


Рис. 2. Температурные зависимости концентраций метанола и формальдегида и конверсии ДММ при протекании реакции гидратации ДММ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Условия экспериментов: $P = 1 \text{ атм}$, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч^{-1} . Состав смеси, об. %: ДММ: H_2O : $N_2 = 14:70:16$. Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – равновесные значения.

Таким образом, в условиях ПК ДММ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекает реакция гидратации ДММ в метанол и формальдегид. Эта реакция является типичной реакцией кислотно-основного катализа. Поэтому естественно полагать, что в нашем случае кислотные центры, типичные для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, отвечают за гидратацию ДММ в метанол и формальдегид – первую стадию ПК ДММ в водородсодержащий газ.

Для выявления роли компонентов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ систем, были исследованы образцы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в условиях протекания реакции ПК ДММ. На Рис. 2 представлены температурные зависимости конверсии ДММ и концентраций метанола и формальдегида на катализаторах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Отметим, что температурные зависимости для $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ были идентичны таковым для $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Основными продуктами реакции были метанол и формальдегид.

В случае медьсодержащих катализаторов $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ основными продуктами реакции ПК ДММ являются H_2 , CO_2 и CO , 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. Эти факты свидетельствуют 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ответственных за гидратацию ДММ, и медьсодержащих центров, ответственных за ПК метанола и формальдегида. По существу полученные результаты подтверждают, что идея о последовательной кинетической схеме протекания

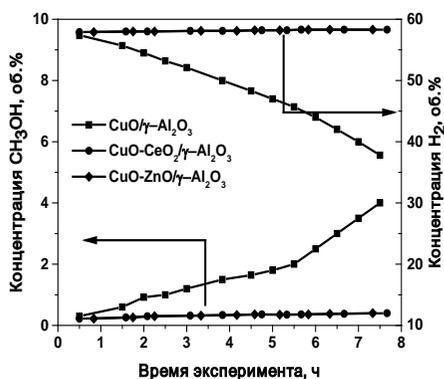


Рис. 3. Зависимости концентраций метанола и водорода от времени эксперимента при протекании реакции ПК ДММ на $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Условия экспериментов: $P = 1$ атм, $T = 280$ °С, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹. Состав смеси (об.%): ДММ: $\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2 = 14:70:16$.

ПК ДММ в водородсодержащий газ, предложенная в [1-3], является достаточно обоснованной.

На Рис. 3 приведены концентрации H_2 и CH_3OH 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 $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Видно, что концентрации H_2 и CH_3OH 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 H_2 и CH_3OH

остаются постоянными на протяжении времени эксперимента, в то время как концентрация H_2 для $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ уменьшается с 60 до 40 об.%, а

концентрация метанола увеличивается с 0.4 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 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Из полученных результатов следует, что Cu-содержащие центры катализатора $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ стабилизируются в присутствии CeO_2 и ZnO , соответственно.

Таким образом, 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 каталитических свойств. По-видимому, они связаны с одновременным присутствием кислотных центров $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и медьсодержащих центров, отвечающих, соответственно, за протекание гидратации ДММ и паровой конверсии метанола и формальдегида.

При помощи физико-химических методов была предпринята попытка выяснить природу активных центров $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Методом ИКС определена природа кислотных центров на поверхности $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ систем. Показано, что поверхностные кислотные центры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представляют собой льюисовские кислотные центры с силой, характеризующейся $Q_{\text{co}} = 30$ кДж/моль, концентрация которых варьируется в пределах $60 \div 240$ $\mu\text{моль}/\text{г}_{\text{кат}}$ в зависимости от состава катализатора.

Для более детального исследования морфологии и структуры $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов были применены методы ПЭМВР, HAADF-STEM и EDX. На Рис. 4 приведены микроснимок, полученный методом HAADF-STEM, и EDX-картирование Cu и Ce для катализатора $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после реакции ПК ДММ. На микроснимке (Рис. 4а)

наблюдаются две области: первая (отмечена цифрой 1), представляет собой агломераты размером 80-100 нм, в которых одновременно присутствуют медьсодержащие частицы и частицы оксида церия, вторая (отмечена цифрой 2) - агломераты примерно такого же размера, которые преимущественно состоят из медьсодержащих частиц. Анализ элементного состава этих агломератов (участков, отмеченных цифрой 1) при помощи метода EDX позволил заключить, что они непостоянны по химическому составу и содержат медь и церий в атомном отношении $\text{Cu/Ce} \approx 1 \div 2$.

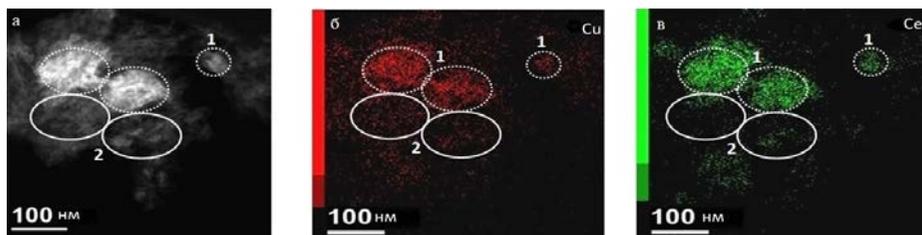


Рис. 4. Микроснимок HAADF-STEM (а) и EDX-картирование (распределение) Cu (б) и Ce (в) для катализатора $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после проведения реакции ПК ДММ. 1 – области, где Cu и Ce присутствуют одновременно, 2 – области, где в основном присутствует Cu.

На Рис. 5 представлены результаты, полученные методами HAADF-STEM-микроскопии и EDX-спектроскопии, для катализатора $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после реакции ПК ДММ.

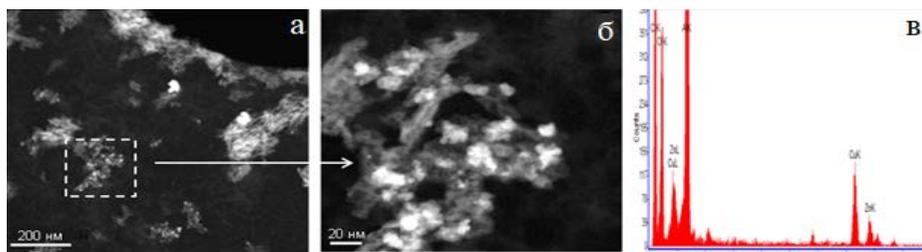


Рис. 5. Микроснимки HAADF-STEM (а,б) и EDX-спектр (в) выделенного участка для катализатора $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после реакции ПК ДММ.

На HAADF-STEM-снимке (Рис. 5а,б) наблюдались как крупные (~50–80 нм), так и мелкие (~20 нм) агломераты (белые пятна). EDX-анализ этих агломератов (Рис. 5в) показывает, что атомное отношение Cu/Zn \approx 2.

На основании полученных данных предложены модели образцов CuO-CeO₂/ γ -Al₂O₃ и CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ 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 типичными для γ -Al₂O₃;

- в катализаторе CuO-CeO₂/ γ -Al₂O₃ присутствуют медьсодержащие центры двух типов, которые представляют собой нанесенные на γ -Al₂O₃ компактные агломераты (размер ~80-100 нм), состоящие из высокодисперсных частиц металлической меди и оксида церия и только из металлической меди;

- в катализаторе CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ медьсодержащие центры представляют собой компактные агломераты (размер 20-80 нм), состоящие из высокодисперсных частиц металлической меди и оксида цинка.

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.

Метанол, ДМЭ и ДММ относятся к родственным легко получаемым синтетическим кислородсодержащим органическим соединениям химии С1. 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. Содержание водорода в расчете на 1 г реакционной смеси для ПК топлива составляет близкие значения 0.11-0.12 г H₂. Принимая во внимание эти факты, возникает закономерный вопрос о возможности разработки мультитопливного процессора – генератора водородсодержащего газа способного использовать различное сырье в близких реакционных условиях без смены катализатора.

В качестве примера на Рис. 6 приведены температурные зависимости конверсии и концентраций продуктов реакций ПК метанола и ДМЭ, протекающих на катализаторе CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃.

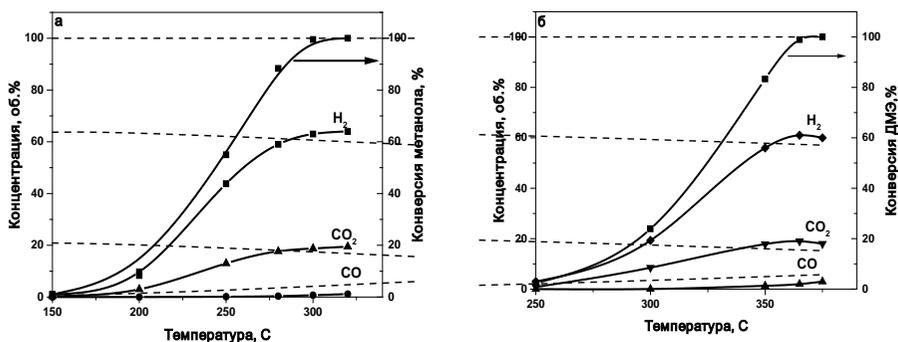


Рис. 6. Температурные зависимости конверсий метанола и ДМЭ и концентраций H₂, CO₂ и CO при протекании реакции ПК метанола (а) и ДМЭ (б) на катализаторе CuO–CeO₂/γ-Al₂O₃. Условия реакции: P = 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 10000 ч⁻¹. Состав смеси, об. %: CH₃OH:H₂O:N₂ = 40:40:20; ДМЭ:H₂O:N₂ = 20:60:20. Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – равновесные значения.

Для обеих реакций при температурах 200 – 370 °С основными продуктами реакции являлись H_2 , CO_2 и CO . Концентрации H_2 , CO_2 и CO увеличиваются с ростом температуры, конверсии метанола и ДМЭ также растут и достигают 100% при 300 и 365°С, соответственно. При этих условиях катализатор $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ обеспечивал получение водородсодержащей смеси с практически одинаковой концентрацией H_2 (~60 об.%) и низкой (<1 об.%) концентрацией CO .

В Таблице 2 сопоставлены свойства $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ и $CuO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов в реакциях ПК метанола, ДМЭ и ДММ в водородсодержащий газ, а именно температура T (при которой наблюдали полную конверсию метанола, ДМЭ и ДММ), концентрации H_2 и CO в получаемом водородсодержащем газе и производительность по водороду (W_{H_2}). Видно, что на катализаторе $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ полная конверсия метанола, ДМЭ и ДММ достигается, соответственно, при 300, 365 и 300 °С. В то же время, для катализатора $CuO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$ 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 получаемый водородсодержащий газ при протекании реакций ПК метанола, ДМЭ и ДММ на $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ и ПК метанола и ДММ на $CuO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$ без какой-либо очистки от CO можно использовать для питания высокотемпературных ПОМ ТЭ. Для питания низкотемпературных ПОМ ТЭ необходима доочистка водородсодержащего газа от CO до уровня 10 м.д., что можно достичь селективным окислением или метанированием CO , минуя стадию паровой конверсии CO . Производительность по H_2 катализатора $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ в реакциях ПК метанола, ДМЭ и ДММ и катализатора $CuO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$ в реакциях ПК метанола и ДММ оказывается близкой и

составляет $\sim 15 \text{ л H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (Таблица 2). 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.

Таблица 2. Свойства катализаторов $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакциях ПК метанола, ДМЭ и ДММ в водородсодержащий газ. Условия экспериментов: $P = 1 \text{ атм}$, скорость подачи реакционной смеси = 10000 ч^{-1} .

Реакция	Катализатор	Т, °С	Концентрация, об.%		W (H ₂), л H ₂ /(Γ _{кат} ·ч)
			H ₂	CO	
ПК метанола	$\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	300	61.5	0.7	15
	$\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		59.4	0.9	15
ПК ДМЭ	$\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	365	60	1	15
	$\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	350*	нестабилен		
ПК ДММ	$\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	300	59.4	0.5	15.5
	$\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		60.5	0.9	16.5

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

Отметим, что катализатор $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет использовать сырец (т.е. неочищенный продукт) 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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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 $300\text{ }^\circ\text{C}$ производительность по водороду $\sim 16\text{ л H}_2 \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ при полной конверсии диметоксиметана и содержании CO 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 ~15 л Н₂·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹ и низкую концентрацию СО в получаемом водородсодержащем газе.

5. Проведены анализ свойств катализаторов CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ 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.

Основной материал диссертации изложен в следующих работах:

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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

9. 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.

10. 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.

11. 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.

12. Бадмаев С.Д., Беяев В.Д., Конищева М.В., Печенкин А.А., Потемкин Д.И., Снытников П.В., Собынин В.А. «Получение водорода из кислородсодержащих органических соединений химии C1 для питания ВТ- и НТ ПОМТЭ», Четвертая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Суздаль, 2017.

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

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

Список литературы

1. 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. – Т. 244. – № 1. – С. 1-9.

2. Fu Y., Shen J. Production of hydrogen by catalytic reforming of dimethoxymethane over bifunctional catalysts // Journal of Catalysis. – 2007. – Т. 248. – № 1. – С. 101-110.

3. 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. – Т. 9. – № 5. – С. 801-806.

ПЕЧЕНКИН Алексей Александрович

**ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ДИМЕТОКСИМЕТАНА: КАТАЛИЗАТОРЫ И
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 27.11.2017. Заказ № 67.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>