

УДК 544.473

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ
ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ
НА $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -КАТАЛИЗАТОРАХ ДЛЯ ПИТАНИЯ
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВС. Д. Бадмаев^{1,2,*}, Н. О. Ахметов^{1,2}, А. А. Печенкин^{1,2},
В. А. Собянин^{1,2}, академик РАН В. Н. Пармон^{1,2}

Поступило 22.04.2019 г.

Показана перспективность использования катализаторов $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для проведения реакции парциального окисления диметилового эфира воздухом с целью получения водородсодержащего газа для питания топливных элементов. Установлено, что эти катализаторы при атмосферном давлении, температуре ~ 350 °С, скорости потока реакционной смеси $7 \text{ л}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ и мольном отношении ДМЭ : O_2 : $\text{N}_2 = 1 : 1 : 4$ (отношение потоков ДМЭ : воздух = $1 : 5$) обеспечивают полную конверсию ДМЭ в водородсодержащий газ с низким содержанием CH_4 ($\leq 0,8$ об.%) и производительность по $\text{H}_2 \sim 3,1 \text{ л}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$.

Ключевые слова: диметиловый эфир, парциальное окисление, водород, $\text{CuO}-\text{CeO}_2$, топливные элементы.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524874396-400>

Диметиловый эфир (ДМЭ) рассматривают как перспективный источник водорода для питания топливных элементов (ТЭ) [1–8]. Одним из эффективных способов получения водородсодержащего газа из ДМЭ является его каталитическое парциальное окисление (ПО) кислородом воздуха [5–8]. Эта реакция выгодно отличается от паровой конверсии (ПК) ДМЭ [1–4] с точки зрения энергоэффективности, водонезависимости и скорости запуска энергоустановки на базе ТЭ даже при отрицательных температурах [9].

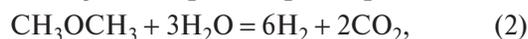
Исследование реакции ПО ДМЭ находится на начальном этапе [5–8]. Известна попытка использовать для ПО ДМЭ катализаторов на основе Ni, Pt и Rh, однако ПО ДМЭ на этих катализаторах приводит к образованию не только синтез-газа, но и значительного количества метана. Поэтому для эффективного получения водородсодержащего газа в этом случае требуются высокие температуры (>600 °С), необходимые для конверсии метана.

В то же время известно, что медьсодержащие катализаторы обеспечивают ПК метанола (1) [1, 4] и ДМЭ (2) [2, 3] и ПО метанола (3) [10, 11] уже при невысокой температуре ($<300-350$ °С):

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

² Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет

*E-mail: sukhe@catalysis.ru



С нашей точки зрения, это стимулирует исследование реакции ПО ДМЭ на медьсодержащих катализаторах. В настоящей работе показана перспективность использования катализаторов $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для осуществления реакции ПО ДМЭ в синтез-газ с низким содержанием метана при температуре ≤ 350 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ готовили пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}} = 200 \text{ м}^2/\text{г}$) раствором азотнокислых солей меди и церия, взятых в заданном соотношении. Полученные образцы сушили и затем в течение 2 ч прокаливали при 400 °С. Удельная поверхность приготовленных образцов была близка к $150 \text{ м}^2/\text{г}$.

Согласно данным работы [4] катализаторы $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются бифункциональными и содержат на своей поверхности льюисовские кислотные центры, типичные для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также медьсодержащие центры. В свежеприготовленных катализаторах на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют два типа агломератов, состоящих либо из смеси мелкодисперсных частиц CuO и CeO_2 (возможно, твёрдого раствора $\text{CuO}-\text{CeO}_2$), либо только из мелкодисперсных частиц CuO . После восстановления в водороде

в катализаторах также присутствуют два типа агломератов, состоящих из мелкодисперсных частиц металлической меди и CeO_2 (возможно, твёрдого раствора $\text{CuO}-\text{CeO}_2$) и только частиц металлической меди. Отмеченная особенность обсуждаемых катализаторов позволяет, в частности, предполагать, что при осуществлении ПО ДМЭ в проточном реакторе состояние меди в катализаторе по длине каталитического слоя также может изменяться: в начале слоя медь будет присутствовать в окисленном состоянии, а в конце слоя — в восстановленном. Это предположение естественно, поскольку по длине каталитического слоя изменяется состав реакционной среды: от окислительной на входе в реактор до восстановительной в конце каталитического слоя.

Реакцию ПО ДМЭ изучали в проточном кварцевом реакторе ($d_{\text{внутр}} = 5$ мм) при атмосферном давлении в интервале температур 150–350 °С. Эксперименты проводили с использованием реакционной смеси следующего состава (об.%): 16,7% ДМЭ; 16,7% O_2 ; 66,6% N_2 . Это соответствует смеси, получаемой смешением потоков ДМЭ и воздуха в соотношении 1/5. Объёмную скорость подачи реакционной смеси в реактор варьировали в пределах 7–30 л/(г_{кат}·ч). Перед проведением экспериментов свежеприготовленные катализаторы прогревали в реакторе в потоке Ar при 250 °С в течение 1 ч. Затем поток Ar заменяли на реакционную смесь и проводили измерения каталитических характеристик при 150–350 °С как при понижении, так и при повышении температуры. Сразу же отметим, что каталитические характеристики в ходе этих экспериментов оставались стабильными.

Состав и концентрации компонентов газовой фазы определяли при помощи газового хроматографа “Хромос ГХ-1000”. Протекание ПО ДМЭ характеризовали конверсией (X) ДМЭ и O_2 , выходами (Y) H_2 , CO , CO_2 и CH_4 , а также производительностью (W) по H_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные по конверсии ДМЭ ($X_{\text{ДМЭ}}$), выходам Y_{H_2} и Y_{CO} , а также производительности по H_2 (W_{H_2}) при протекании ПО ДМЭ на $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах разного состава при 350 °С и скорости подачи реакционной смеси 30 л/(г_{кат}·ч). В этих условиях для всех катализаторов конверсия O_2 составляла ~100%, основными продуктами реакции были H_2 , CO , CO_2 и H_2O .

Видно, что независимо от состава все катализаторы являются эффективными в реакции ПО ДМЭ

и обеспечивают сопоставимые значения конверсии ДМЭ (74–80%), выходы по H_2 (52–67%) и CO (10–20%), а также производительности по H_2 (6,5–9,5 л/(г_{кат}·ч)).

Температурные зависимости конверсий ДМЭ и O_2 и концентраций продуктов реакции ПО ДМЭ на катализаторах $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ различного состава также оказались идентичными. В качестве примера на рис. 1 приведены температурные зависимости $X_{\text{ДМЭ}}$, X_{O_2} и концентраций основных продуктов при протекании реакции ПО ДМЭ на катализаторе 10 мас.% CuO — 10 мас.% $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Видно, что при увеличении температуры от 150 до 350 °С конверсия O_2 достигает ~100% при 250, а ДМЭ при 350 °С. Для интерпретации результатов, представленных на рис. 1, целесообразно выделить две температурные области: неполной и полной конверсии O_2 , соответственно 150–250 и 250–350 °С. С нашей точки зрения, это обусловлено тем, что

Таблица 1. Каталитические характеристики $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -систем в парциальном окислении ДМЭ

Катализатор	$X_{\text{ДМЭ}}$, %	Y_{H_2} , %	Y_{CO} , %	W_{H_2} , л/(г _{кат} ·ч)
5 мас.% CuO — 20 мас.% $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	74,0	58,5	10	8,0
10 мас.% CuO — 20 мас.% $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	79,2	52,0	20	6,5
10 мас.% CuO — 10 мас.% $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	77,5	67,0	14	9,5

Примечание. Условия эксперимента: $T = 350$ °С, скорость подачи реакционной смеси 30 л/(г_{кат}·ч), входной состав смеси: 16,7 об.% ДМЭ; 16,7 об.% O_2 ; 66,6 об.% N_2 .

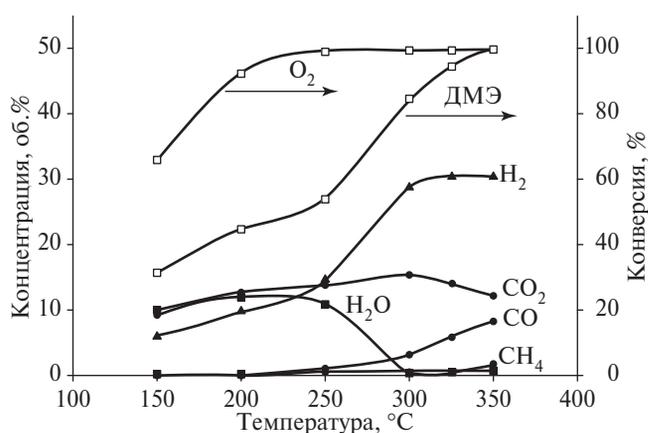
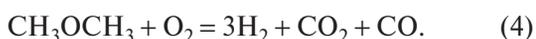


Рис. 1. Температурные зависимости конверсий O_2 и ДМЭ, концентраций продуктов реакции при протекании ПО ДМЭ на катализаторе 10 мас.% CuO — 10 мас.% $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Условия эксперимента: давление 1 бар, скорость подачи реакционной смеси 7 л/(г_{кат}·ч), входной состав смеси: 16,7 об.% ДМЭ; 16,7 об.% O_2 ; 66,6 об.% N_2 .

присутствие O_2 в реакционной смеси может влиять на степень окисления меди и, как следствие, на распределение продуктов реакции окисления ДМЭ: медь в окисленном состоянии способствует протеканию полного окисления, тогда как медь в металлическом состоянии — протеканию парциального окисления.

Итак, низкотемпературная область 150–250 °С характеризуется неполным превращением O_2 и значением $X_{\text{ДМЭ}} = 40\text{--}60\%$. При этих условиях наблюдаются продукты полного окисления ДМЭ — CO_2 и H_2O (их концентрации составляли ~10 об.%) и ПО ДМЭ — H_2 и CO (их концентрации составляли соответственно ~10 и <1 об.%). При более высоких температурах (250–350 °С) наблюдается увеличение $X_{\text{ДМЭ}}$ до 100%, концентраций H_2 до 30 об.%, CO до 8 об.%, резкое уменьшение концентрации воды до ~1 об.% и незначительное уменьшение концентрации CO_2 до ~10 об.%. Метан в продуктах реакции регистрируется при температуре >250 °С, его концентрация увеличивалась с ростом температуры и достигала 0,8 об.% при 350 °С. Концентрация метанола (на рис. 1 не показана) проходила через максимум (0,4 об.%) при 200 °С и при дальнейшем увеличении температуры уменьшалась до 0.

В целом рис. 1 показывает, что при 350 °С на катализаторе $CuO\text{--}CeO_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ наблюдается ~100%-я конверсия ДМЭ и O_2 , а основными продуктами реакции являются H_2 , CO_2 и CO . Учитывая состав реакционной смеси на входе в реактор (мольное отношение ДМЭ/ $O_2 = 1$) и мольное отношение основных продуктов реакции, протекание ПО ДМЭ при этой температуре соответствует следующей брутто-реакции:



Вместе с тем возникает вопрос, почему при $T < 250$ °С ($X_{O_2} < 100\%$ и $X_{\text{ДМЭ}} \sim 50\%$) в продуктах присутствуют H_2 , CO_2 и H_2O , тогда как при $T > 250$ °С ($X_{O_2} = 100\%$, а $X_{\text{ДМЭ}}$ увеличивается до ~100%) в продуктах присутствуют H_2 , CO_2 , CO и практически отсутствует вода.

Для ответа на этот вопрос обратим внимание на то, что температурные зависимости концентрации H_2 , CO , CO_2 и H_2O при протекании реакций как ПО ДМЭ на $CuO\text{--}CeO_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (рис. 1), так и ПО метанола на медьсодержащих катализаторах [11] на качественном уровне идентичны. Это обстоятельство даёт основание полагать, что механизмы протекания реакций ПО ДМЭ и метанола на медьсодержащих катализаторах в значительной степени аналогичны. Иначе говоря, они включают одинаковые поверх-

ностные интермедиаты превращений и стадии с их участием.

Согласно [10], метанол при протекании ПО метанола диссоциативно адсорбируется на поверхности медьсодержащих катализаторов с образованием метоксигрупп ($CH_3O_{\text{алс}}$) и атома $H_{\text{алс}}$. Направление дальнейшего превращения $CH_3O_{\text{алс}}$ зависит от состояния (окисленное или восстановленное) меди. Так, в присутствии O_2 в реакционной смеси превращение $CH_3O_{\text{алс}}$ приводит к образованию CO_2 и H_2O на меди в окисленном состоянии и к CO_2 и H_2 на меди в металлическом состоянии. В отсутствие O_2 в реакционной среде медь в металлическом состоянии обеспечивает разложение $CH_3O_{\text{алс}}$ на CO и H_2 по сути за счёт протекания реакции разложения метанола ($CH_3OH = CO + 2H_2$).

Авторы работ [5, 7] полагают, что ДМЭ при протекании ПО ДМЭ диссоциативно адсорбируется на поверхности катализатора с образованием $CH_3O_{\text{алс}}$ и метильной группы (CH_3)_{алс}. Затем в присутствии O_2 в реакционной смеси (CH_3)_{алс}-группы окисляются до $CH_3O_{\text{алс}}$. Если это так и дальнейшие превращения $CH_3O_{\text{алс}}$ протекают аналогично и при ПО ДМЭ, и при ПО метанола, то наиболее вероятной представляется следующая схема протекания ПО ДМЭ на катализаторе $CuO\text{--}CeO_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$: при $T < 250$ °С (в реакционной смеси присутствует O_2 , $X_{O_2} < 100\%$, $X_{\text{ДМЭ}} < 100\%$) ДМЭ окисляется до CO_2 и H_2O на меди в окисленном состоянии и до CO_2 и H_2 на меди в металлическом состоянии. Это приводит к наблюдаемым продуктам H_2 , CO_2 и H_2O (рис. 1). При $T > 250$ °С (в реакционной смеси на выходе из реактора отсутствует O_2 , $X_{O_2} = 100\%$, $X_{\text{ДМЭ}}$ увеличивается до 100%) протекает гидролиз ДМЭ с участием образовавшейся воды [12] на кислотных центрах $\gamma\text{-}Al_2O_3$, что приводит к образованию метанола, который быстро разлагается на CO и H_2 на меди в металлическом состоянии. В итоге это приводит к наблюдаемому при $T > 250$ °С (рис. 1) увеличению $X_{\text{ДМЭ}}$ до 100%, резкому уменьшению концентрации воды и увеличению концентраций H_2 и CO на выходе из реактора.

Известно, что для медьсодержащих систем при температурах выше 300–350 °С характерна потеря активности в различных каталитических реакциях за счёт спекания частиц меди. В нашем случае катализаторы $CuO\text{--}CeO_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ в этом температурном диапазоне оказались весьма стабильными.

В табл. 2 сопоставлены свойства катализатора 10 мас.% CuO — 10 мас.% $CeO_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ при температуре 350 °С и наиболее эффективных катализаторов, предложенных в литературе для реализации ПО

Таблица 2. Сопоставление свойств катализаторов в реакции парциального окисления ДМЭ

Катализатор	Условия реакции			$X_{\text{ДМЭ}}, \%$	Выход, %				Ссылка
	T, °C	Поток реакционной смеси, л/(г _{кат} ·ч)	ДМЭ : O ₂ : N ₂		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
CuO–CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	350	7	1 : 1 : 4	100	~90	38	58	4	Данная работа
Ni/LSGMC*	500	30	1 : 1 : 3	100	70	50	37	13	[6]
Pt/Al ₂ O ₃	700	38	1 : 1 : 4	100	~60	55	25	20	[7]
Ni/MgO		38		100	~50	45	30	25	
Pt/Al ₂ O ₃ + Ni/MgO		19		100	~90	67	25	8	

* LSGMC – La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,15}Co_{0,05}O₃.

ДМЭ. Отметим, что в таблицу были включены результаты, полученные при мольном отношении ДМЭ/O₂ = 1, когда основными продуктами были H₂, CO, CO₂, H₂O и CH₄. Видно, что, несмотря на различия в условиях протекания ПО ДМЭ (скорость потока и температура реакции), все катализаторы обеспечивали полную конверсию ДМЭ. Однако катализатор CuO–CeO₂/γ-Al₂O₃ обеспечивает высокий выход по H₂ (90%) и низкий выход по CH₄ (4%) при существенно более низкой температуре реакции 350 °C. Это означает, что при проведении реакции ПО ДМЭ в водородсодержащий газ для питания ТЭ CuO–CeO₂/γ-Al₂O₃-катализаторы являются более эффективными, чем катализаторы, испытанные до сих пор.

Таким образом, результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что медьсодержащие катализаторы состава CuO–CeO₂/γ-Al₂O₃ являются перспективным классом катализаторов для получения синтез-газа за счёт реакции ПО ДМЭ при относительно низких температурах. Представляется целесообразным проведение дальнейших исследований, направленных на разработку ещё более эффективных медьсодержащих катализаторов процесса ПО ДМЭ и изучение природы их активных центров и механизма реакции.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА–А17–117041710088–0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li D., Li X., Gong J. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 11 529–11 653.
2. Galvita V.V., Semin G.L., Belyaev V.D., et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 216. P. 85–90.
3. Takeishi K., Suzuki H. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 260. P. 111–117.
4. Pechenkin A.A., Badmaev S.D., Belyaev V.D., et al. // Appl. Catal. B: Env. 2015. V. 166–167. P. 535–543.
5. Wang S., Ishihara T., Takita Y. // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 228. P. 167–176.
6. Zhang Q., Li X., Fujimoto K., et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 288. P. 169–174.
7. Chen Y., Shao Z., Xu N. // J. Nat. Gas Chem. 2008. V. 17. P. 75–80.
8. Zhang Q., Du F., He X., et al. // Catal. Today. 2009. V. 146. P. 50–56.
9. Wachsmann E.D., Lee K.T. // Science. 2011. V. 334. P. 935–939.
10. Chi H., Andolina C.M., Li J., et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 556. P. 64–72.
11. Agrell J., Birgersson H., Boutonnet M., et al. // J. Catal. 2003. V. 219. P. 389–403.
12. Badmaev S.D., Belyaev V.D., Volkova G.G., et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 2007. V. 90. P. 197–204.

**LOW TEMPERATURE PARTIAL OXIDATION OF DIMETHYL
ETHER TO HYDROGEN-RICH GAS OVER $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CATALYSTS
FOR FUEL CELL FEEDING**

**S. D. Badmaev^{1,2}, N. O. Akhmetov^{1,2}, A. A. Pechenkin^{1,2},
V. A. Sobyenin^{1,2}, Academician of the RAS V. N. Parmon^{1,2}**

¹*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation*

Received April 22, 2019

The promise of $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for partial oxidation of dimethyl ether (DME) to hydrogen-rich gas for fuel cell feeding was demonstrated. The catalysts provided complete conversion of DME to hydrogen-rich gas with low ($\leq 0,8$ vol.%) CH_4 content and H_2 productivity $\sim 3,1$ l/(g_{cat} · h) at 350 °C under ambient pressure using a reaction mixture (molar ratio): $\text{DME} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1 : 4$ ($\text{DME} : \text{air} = 1 : 5$) at a flow rate 7 l/(g_{cat} · h).

Keywords: dimethyl ether, partial oxidation, hydrogen, $\text{CuO}-\text{CeO}_2$, fuel cells.