

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<sup>1,2,\*</sup>, Н. О. Ахметов<sup>1,2</sup>, А. А. Печенкин<sup>1,2</sup>,  
В. А. Собянин<sup>1,2</sup>, академик РАН В. Н. Пармон<sup>1,2</sup>

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  $\sim 350$  °С, скорости потока реакционной смеси  $7 \text{ л}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$  и мольном отношении ДМЭ :  $\text{O}_2$  :  $\text{N}_2 = 1 : 1 : 4$  (отношение потоков ДМЭ : воздух =  $1 : 5$ ) обеспечивают полную конверсию ДМЭ в водородсодержащий газ с низким содержанием  $\text{CH}_4$  ( $\leq 0,8$  об.%) и производительность по  $\text{H}_2 \sim 3,1 \text{ л}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ .

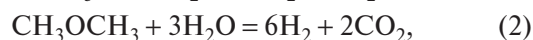
*Ключевые слова:* диметиловый эфир, парциальное окисление, водород,  $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ , топливные элементы.

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):



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  $\leq 350$  °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 прокачивали 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  $\text{CuO}$  и  $\text{CeO}_2$  (возможно, твёрдого раствора  $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ ), либо только из мелкодисперсных частиц  $\text{CuO}$ . После восстановления в водороде

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск

<sup>2</sup> Новосибирский национальный исследовательский  
государственный университет

\*E-mail: [sukhe@catalysis.ru](mailto:sukhe@catalysis.ru)

в катализаторах также присутствуют два типа агломератов, состоящих из мелкодисперсных частиц металлической меди и  $\text{CeO}_2$  (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%  $\text{O}_2$ ; 66,6%  $\text{N}_2$ . 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<sub>кат</sub>·ч). Перед проведением экспериментов свежеприготовленные катализаторы прогревали в реакторе в потоке  $\text{Ar}$  при 250 °С в течение 1 ч. Затем поток  $\text{Ar}$  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  $\text{O}_2$ , выходами ( $Y$ )  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , а также производительностью ( $W$ ) по  $\text{H}_2$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные по конверсии ДМЭ ( $X_{\text{ДМЭ}}$ ), выходам  $Y_{\text{H}_2}$  и  $Y_{\text{CO}}$ , а также производительности по  $\text{H}_2$  ( $W_{\text{H}_2}$ ) 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<sub>кат</sub>·ч). В этих условиях для всех катализаторов конверсия  $\text{O}_2$  составляла ~100%, основными продуктами реакции были  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

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

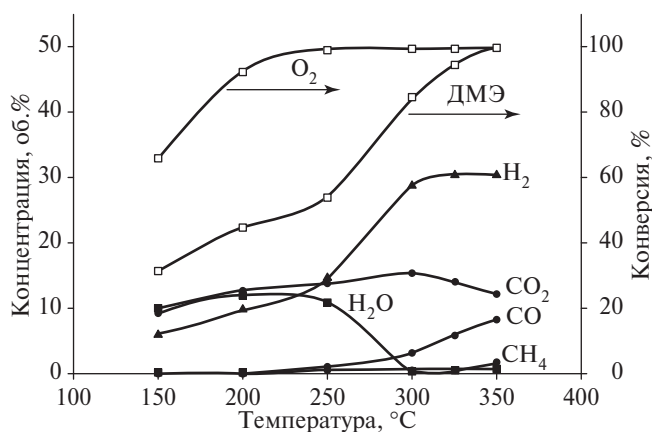
и обеспечивают сопоставимые значения конверсии ДМЭ (74–80%), выходы по  $\text{H}_2$  (52–67%) и  $\text{CO}$  (10–20%), а также производительности по  $\text{H}_2$  (6,5–9,5 л/(г<sub>кат</sub>·ч)).

Температурные зависимости конверсий ДМЭ и  $\text{O}_2$  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  $X_{\text{ДМЭ}}$ ,  $X_{\text{O}_2}$  и концентраций основных продуктов при протекании реакции ПО ДМЭ на катализаторе 10 мас.%  $\text{CuO}$  — 10 мас.%  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Видно, что при увеличении температуры от 150 до 350 °С конверсия  $\text{O}_2$  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  $\text{O}_2$ , 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	$X_{\text{ДМЭ}}$ , %	$Y_{\text{H}_2}$ , %	$Y_{\text{CO}}$ , %	$W_{\text{H}_2}$ , л/(г <sub>кат</sub> ·ч)
5 мас.% $\text{CuO}$ — 20 мас.% $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	74,0	58,5	10	8,0
10 мас.% $\text{CuO}$ — 20 мас.% $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	79,2	52,0	20	6,5
10 мас.% $\text{CuO}$ — 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<sub>кат</sub>·ч), входной состав смеси: 16,7 об.% ДМЭ; 16,7 об.%  $\text{O}_2$ ; 66,6 об.%  $\text{N}_2$ .

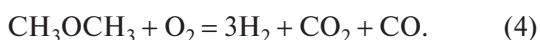


**Рис. 1.** Температурные зависимости конверсий  $\text{O}_2$  и ДМЭ, концентраций продуктов реакции при протекании ПО ДМЭ на катализаторе 10 мас.%  $\text{CuO}$  — 10 мас.%  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Условия эксперимента: давление 1 бар, скорость подачи реакционной смеси 7 л/(г<sub>кат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

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 ( $CH_3$ )<sub>алс</sub>. Затем в присутствии  $O_2$  в реакционной смеси ( $CH_3$ )<sub>алс</sub>-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 <sub>кат</sub> ·ч)	ДМЭ : O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
CuO–CeO <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	38	1 : 1 : 4	100	~60	55	25	20	[7]
Ni/MgO		38		100	~50	45	30	25	
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ni/MgO		19		100	~90	67	25	8	

\* LSGMC – La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>Mg<sub>0,15</sub>Co<sub>0,05</sub>O<sub>3</sub>.

ДМЭ. Отметим, что в таблицу были включены результаты, полученные при мольном отношении ДМЭ/O<sub>2</sub> = 1, когда основными продуктами были H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub>. Видно, что, несмотря на различия в условиях протекания ПО ДМЭ (скорость потока и температура реакции), все катализаторы обеспечивали полную конверсию ДМЭ. Однако катализатор CuO–CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивает высокий выход по H<sub>2</sub> (90%) и низкий выход по CH<sub>4</sub> (4%) при существенно более низкой температуре реакции 350 °C. Это означает, что при проведении реакции ПО ДМЭ в водородсодержащий газ для питания ТЭ CuO–CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторы являются более эффективными, чем катализаторы, испытанные до сих пор.

Таким образом, результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что медьсодержащие катализаторы состава CuO–CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. Wachsman 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<sup>1,2</sup>, N. O. Akhmetov<sup>1,2</sup>, A. A. Pechenkin<sup>1,2</sup>,  
V. A. Sobyenin<sup>1,2</sup>, Academician of the RAS V. N. Parmon<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Novosibirsk, Russian Federation*

<sup>2</sup>*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.%)  $\text{CH}_4$  content and  $\text{H}_2$  productivity  $\sim 3,1$  l/(g<sub>cat</sub> · 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<sub>cat</sub> · h).

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