

УДК 544.47:544.344

Влияние оксида магния на каталитические свойства ZnO-CuO-MgO/Al₂O₃/кордиерит в процессах парового и паро-кислородного риформинга метанола

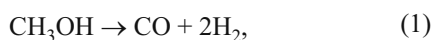
А. Ю. Капран, С. Н. Орлик

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: ayukapran@ukr.net

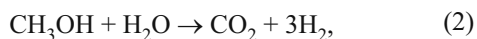
Показано, что оксид магния в составе катализатора ZnO-CuO-MgO/Al₂O₃/кордиерит способствует увеличению выхода водорода в процессах парового и паро-кислородного риформинга метанола наряду со снижением выхода монооксида углерода в широком интервале температур (230—550 °С). Промотирующее оксидом магния и избыток H₂O в реакционной смеси (CH₃OH/H₂O = 1/5÷1/10) нивелируют резкое уменьшение выхода водорода при температурах 320—400 °С в результате снижения способности к восстановлению активного компонента катализатора — оксида меди.

Ключевые слова: метанол, паровой и паро-кислородный риформинг, водород, катализаторы ZnO-MgO-CuO/Al₂O₃/кордиерит, промотирующий эффект MgO.

Все более возрастающий интерес к метанолу как источнику водородного топлива [1] обуславливает необходимость поиска эффективных катализаторов процессов риформинга CH₃OH, который в зависимости от практической направленности осуществляют путем разложения (уравнение (1)), паровой конверсии (уравнение (2)), парциального окисления (уравнение (3)), комбинации паровой конверсии и парциального окисления метанола — паро-кислородный или комбинированный риформинг в условиях, близких к автотермическому режиму (уравнение (4)):



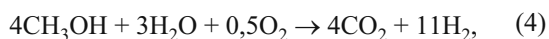
$$\Delta H^0 = +91 \text{ кДж/моль},$$



$$\Delta H^0 = +49 \text{ кДж/моль},$$



$$\Delta H^0 = -192 \text{ кДж/моль},$$



$$\Delta H^{573 \text{ К}} = 0.$$

Процесс разложения метанола представляет интерес для ряда областей использования водородного топлива, в том числе применительно к высокотемпературным твердооксидным топливным элементам [2]. В отношении низкотемпературных топливных ячеек на основе полимер-электролитных протонообменных мембран осуществляют окислительный риформинг, поскольку образующийся в процессе разложения метанола наряду с водородом монооксид углерода дезактивирует платиновые электроды топливных элементов указанного типа [3].

Среди многообразия каталитических композиций в отношении процессов риформинга Cu-ZnO-содержащие системы с различными добавками, которые используются в промышленном синтезе метанола, привлекают повышенное внимание [3—6]. Ранее нами изучено получение водорода путем разложения и парциального окисления CH₃OH в присутствии катализаторов Cu-ZnO-M_xO_y/Al₂O₃ (M — Ce, La, Ni), нанесенных на элементы сотовой структуры из кордиерита, выяснен характер влияния компонентов таких композиций на их каталитические свойства [7, 8].

Предметом настоящей работы являются процессы парового и комбинированного паро-кислородного риформинга метанола. Цель исследования состояла в выяснении влияния оксида магния как допанта в составе катализаторов ZnO-CuO-MgO/Al₂O₃/кордиерит

рит на показатели указанных процессов, прежде всего выход водорода и селективность образования CO.

Носителями катализаторов служили элементы сотовой структуры из синтетического кордиерита ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, $S_{\text{уд}} = 0,4 \text{ м}^2/\text{г}$) с подложкой в виде оксида алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$, $S_{\text{уд}} = 6,0 \text{ м}^2/\text{г}$), процедура нанесения которого описана в работе [9]. Активные компоненты наносили из водных растворов $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с последующими сушкой и прокаливанием ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $800 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $350 \text{ }^\circ\text{C}$). В работе использованы образцы катализаторов состава (% мас.) 9 % ZnO-7 % CuO-0,5 % MgO/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$, 6 % ZnO-8 % CuO/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$.

Рентгенофазовый анализ проводили посредством дифрактометра «D8 ADVANCE» («BRUKER AXS GmbH»). Фазовый состав определяли с использованием базы данных PDF-2 2006.

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВВ) образцов катализаторов проводили в потоке 10 % об. H_2 — Ar в интервале температур 20—800 $^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания 17 $^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Реакции паровой и паро-кислородной конверсии метанола исследовали в реакторе проточного типа при атмосферном давлении с газохроматографическим контролем. Газовый поток $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}(\text{O}_2) - \text{Ar}$ (30 $\text{см}^3/\text{мин}$, 1250 ч^{-1}) пропускали через реактор (стекло «Рухе») с катализатором в виде сотового элемента (~1 г). Смесь $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ подавали с помощью перистальтического насоса MS-CA 4/820 и испарителя при температуре 150—180 $^\circ\text{C}$. Использовали рабочие смеси $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ различного состава (% об.): 4,5/45/0; 14,5/29/0; 20/20/0; 8/40/2; 14,5/29/2,2; 26/19,5/2,2.

Целевые процессы риформинга характеризовали показателями конверсии метанола (%), выхода водорода (моль $\text{H}_2/\text{моль CH}_3\text{OH}_{\text{исх}}$) и селективности образования побочного продукта — монооксида углерода (%), в отдельных случаях также метана, рассчитанными по формулам

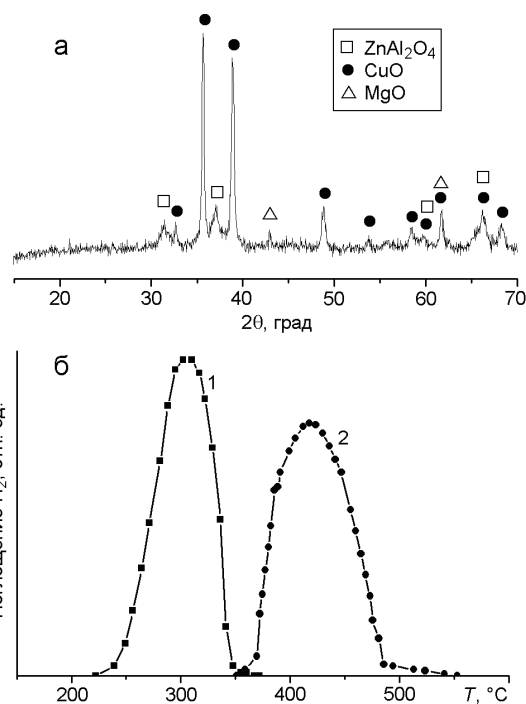


Рис. 1. Физико-химические характеристики образцов катализатора: а — дифрактограмма образца $\text{ZnO-CuO-MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; б — профили ТПВВ образцов $\text{ZnO-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ (1) и $\text{ZnO-CuO-MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ (2).

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = n(C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CH}_4}) \cdot 100 / C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{исх}},$$

$$Y_{\text{H}_2} = nC_{\text{H}_2} / C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{исх}},$$

$$S_{\text{CO}} = C_{\text{CO}} / (C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CH}_4}),$$

$$S_{\text{CH}_4} = C_{\text{CH}_4} / (C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CH}_4}),$$

где $C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{исх}}$ — исходная концентрация метанола (% об.); C_{H_2} , C_{CO} , C_{CO_2} , C_{CH_4} — концентрации продуктов риформинга на выходе из реактора при температуре T , $^\circ\text{C}$; n — коэффициент учета увеличения объема в ходе целевых процессов в зависимости от концентрации реагентов.

Таблица 1

Структурно-размерные характеристики образца $\text{ZnO-CuO-MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Проиндексированные фазы	Параметры элементарной ячейки	Область когерентного рассеивания, нм
Al_2O_3 , рентгеноаморфная	—	—
ZnAl_2O_4 , кубическая	$a = 8,05 \text{ \AA}$	26
MgO , кубическая	$a = 4,211 \text{ \AA}$	38
CuO , моноклинная	$a = 4,662 \text{ \AA}; b = 3,416 \text{ \AA}; c = 5,118 \text{ \AA};$ $\beta = 99,48^\circ; \alpha = \gamma = 90,00^\circ$	32

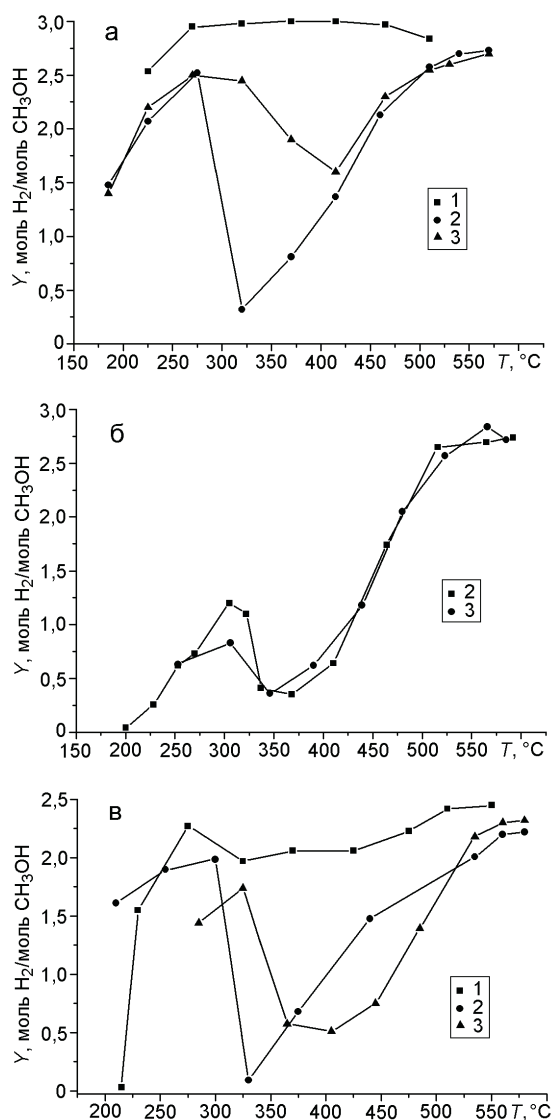


Рис. 2. Температурные зависимости выхода водорода в процессах риформинга метанола на катализаторе 9 % ZnO-7 % CuO-0,5 % MgO/ Al_2O_3 /кордиерит: а, б — паровая конверсия до (а) и после (б) восстановления образца катализатора *in situ* в потоке 8 % об. H_2 — Ag при 400 °C и соотношении CH_3OH/H_2O 1/10 (1), 1/1 (2) и 1/2 (3); в — комбинированный риформинг при $CH_3OH/H_2O/O_2$ 1/5/0,25 (1), 1/2/0,15 (2) и 1/0,75/0,08 (3) ($V_{CH_3OH-H_2O-(O_2)-Ag} = 1250 \text{ ч}^{-1}$).

На рис. 1, а представлена дифрактограмма, на основании которой определены структурно-размерные характеристики композиции ZnO-CuO-MgO/ Al_2O_3 (табл. 1). Согласно данным РФА оксиды меди и магния в составе катализатора присутствуют в виде кристаллитов моноклинной и кубической модификации соответственно со средним размером частиц 32 нм (CuO) и 38 нм (MgO). Цинксодержащая фаза идентифицирована как алюминат $ZnAl_2O_4$ — ганит

кубической модификации со средним размером частиц 26 нм. Оксид алюминия рентгеноаморфен.

Показатели процессов паровой конверсии и комбинированного риформинга метанола в присутствии катализатора ZnO-CuO-MgO/ Al_2O_3 /кордиерит приведены на рис. 2 и обобщены в табл. 2 в сравнении с показателями для ZnO-CuO/ Al_2O_3 /кордиерит.

Согласно полученным результатам при многократном избытке H_2O в реакционной смеси ($CH_3OH/H_2O = 1/10$), благоприятном для предотвращения спекания частиц активной фазы и зауглероживания [10], в процессе паровой конверсии метанола с повышением температуры до 275 °C наблюдается постепенный рост выхода водорода (рис. 2, а, кривая 1). Дальнейший нагрев практически не приводит к изменению показателей Y_{H_2} . В то же время в условиях стехиометрического соотношения реагентов ($CH_3OH/H_2O = 1/1$) после первоначального интенсивного увеличения выхода водорода по мере повышения температуры до 275—300 °C имеет место резкое снижение показателей Y_{H_2} при 320 °C с постепенным увеличением при последующем нагреве (рис. 2, а, кривая 2). Примечательно, что стационарный режим процесса паровой конверсии метанола при 320 °C достигался после ~2 ч уменьшения показателей Y_{H_2} . Такое каталитическое поведение можно было бы объяснить спеканием медьсодержащих частиц в области температур ~300 °C [6]. Однако, принимая во внимание, что характер кривой 2 воспроизводился в ходе парового риформинга при $CH_3OH/H_2O = 1/1$ после реокисления образца ZnO-CuO-MgO/ Al_2O_3 /кордиерит в потоке 4 % об. O_2 — Ag (450 °C), резкое снижение активности при 320 °C логично объяснить расходом целевого продукта (водорода) на восстановление оксида меди — активного компонента катализатора риформинга. Последующее увеличение выхода водорода с повышением температуры (после достижения минимума на кривой $Y_{H_2}(T)$) может быть обусловлено каталитической активностью металлической меди.

Аргументом в пользу такого объяснения температурных зависимостей является существенное снижение выхода водорода в присутствии предварительно восстановленного образца катализатора в процессе паровой конверсии метанола в области температур до 300 °C (рис. 2, б) по сравнению с соответствующими показателями Y_{H_2} для невосстановленного катализатора (рис. 2, а, кривые 2, 3).

Менее резкое уменьшение выхода водорода при соотношении реагентов $CH_3OH/H_2O = 1/2$ в температурном интервале 270—415 °C (рис. 2, а, нисходящая ветвь кривой 3) по сравнению с таковым при $CH_3OH/H_2O = 1/1$ (300—330 °C) можно объяснить снижением способности оксида меди к восстановлению в избытке H_2O . Такая тенденция в наибольшей

Таблица 2

Показатели процессов парового и паро-кислородного риформинга метанола в присутствии оксидных катализаторов на структурированном носителе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ ($V_{\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-(\text{O}_2)-\text{Ar}} = 1250 \text{ ч}^{-1}$)

Состав катализатора, % мас.	Состав реакционной смеси $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, % об.	Конверсия CH_3OH , %/ T , °C	Выход, моль H_2 /моль CH_3OH	Селективность по CO , %/ T , °C
9 % ZnO-7 % CuO-0,5 % MgO	4,5/45/0	84—98/225—415	2,5—2,9	→0
	14,5/29/0	55—92/415—550	1,6—2,7	→0
	20/20/0	11—91/320—580	0,3—2,7	→0
	8/40/2	85—97/425—550	2,1—2,4	<2
	14,5/29/2,2	4—83/330—580	0,1—2,2	2—14/300—535
6 % ZnO-8 % CuO	26/19,5/2,2	19—85/405—580	0,5—2,3	5—11/445—560
	4,5/45/0	64—97/350—530	1,9—2,8	3—24/310—530
	14,5/29/0	24—83/320—560	0,7—2,3	2—34/270—560
	20/20/0	24—81/375—540	0,7—2,4	3—42/225—540
	14,5/29/2,2	23—72/320—545	0,6—1,9	3—49/225—545

степени проявляется в условиях многократного избытка пара в реакционной смеси, что и обуславливает отсутствие минимума на кривой l (рис. 2, а).

В процессе комбинированного риформинга метанола влияние соотношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ на температурные зависимости выхода водорода (рис. 2, в) аналогично описанному выше для паровой конверсии субстрата.

Следует отметить, что процесс паровой конверсии метанола на $\text{ZnO-CuO-MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ в широком интервале температур (230—550 °C) протекает практически без образования монооксида углерода как побочного продукта (табл. 2). В ходе комбинированного риформинга субстрата при 5-кратном избытке H_2O ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1/5/0,25$) селективность по CO не превышала 2 %. В то же время с повышением соотношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1/2/0,15$), в том числе в условиях, приближающихся к автотермическому режиму ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1/0,75/0,08$), селективность образования CO достигает 11—14 %, что может быть обусловлено как разложением метанола, так и протеканием обратной реакции водяного сдвига: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Согласно опубликованным данным оксид магния предотвращает спекание частиц активной фазы CuO-ZnO -катализаторов [11]. Следует отметить, что поверхность образца $\text{ZnO-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ после выдерживания в потоке $\text{CH}_3\text{OH}-\text{Ar}$ при ~500 °C представляла собой сплошной конгломерат частиц без видимых границ вследствие спекания [7].

Помимо стабилизации высокодисперсного состояния активной фазы MgO снижает способность оксида меди к восстановлению, возможно, вследствие

образования смешанной оксидной системы MgCu_2O_3 [12]. Об этом свидетельствуют результаты термопрограммированного восстановления: температурный интервал и температура максимума поглощения водорода поверхностью образца $\text{ZnO-CuO-MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ (350—550 °C, $T_m = 425$ °C) существенно превышают соответствующие величины для $\text{ZnO-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ (220—365 °C, $T_m = 305$ °C) (рис. 1, б). Указанные отличия в способности к восстановлению, по-видимому, проявляются в менее резком снижении активности модифицированного оксидом магния катализатора в процессе паровой конверсии метанола при соотношении реагентов $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ (2,5—1,6 моль H_2 /моль $\text{CH}_3\text{OH}/270—415$ °C) по сравнению с таковым для бинарного ZnO-CuO -образца (2,2—0,7 моль H_2 /моль $\text{CH}_3\text{OH}/270—320$ °C). Более высокие температуры снижения активности $\text{ZnO-CuO-MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ наблюдаются как в процессе парового, так и комбинированного риформинга по сравнению с таковыми для образца $\text{ZnO-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$. При этом, в отличие от катализатора $\text{ZnO-CuO-MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$, температурная зависимость выхода H_2 в присутствии $\text{ZnO-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ характеризуется минимумом в области температур 350—400 °C и при 10-кратном избытке H_2O в реакционной смеси. Кроме того, показатели Y_{H_2} в присутствии $\text{ZnO-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ несколько уступают таковым для MgO -модифицированного катализатора при резком увеличении селективности образования CO ($S_{\text{CO}} \rightarrow 50$ %), что можно объяснить протеканием преимущественно реакции разложения метанола. Наличие в продуктах парового и комбинированного риформин-

га метанола метана ($S_{\text{CH}_4} \approx 1\text{--}4\%$, $350\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$), по-видимому, обусловлено протеканием побочной реакции метанирования: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, модифицирование оксидом магния катализатора $\text{ZnO-CuO/Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит способствует увеличению выхода водорода в процессах паровой и паро-кислородной конверсии метанола наряду со снижением селективности образования монооксида углерода как побочного продукта в широком интервале температур ($230\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$). Обнаружена экстремальная зависимость показателей Y_{H_2} от температуры (наличие минимума в области $320\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$); промотирование оксидом магния и избыток H_2O в реакционной смеси ($\text{CH}_3\text{OH/H}_2\text{O} = 1/5\div 1/10$) нивелируют резкое уменьшение выхода водорода, что обусловлено снижением способности к восстановлению активного компонента катализатора — оксида меди.

Литература

1. Krummrich S., Llabrés J. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2015. — **40**. — P. 5482—5486.
2. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. // Chem. Eng. Sci. — 2006. — **61**. — P. 2540—2549.

3. Geissler K., Newson E., Vogel F. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2001. — **3**. — P. 289—293.
4. Yong S. T., Ooi C. W., Chai S. P., Wu X. S. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2013. — **38**. — P. 9541—9552.
5. Schuyten S., Wolf E. E. // Catal. Lett. — 2006. — **106**. — P. 7—14.
6. Sá S., Silva H., Brandão L. et al. // Appl. Catal. B. — 2010. — **99**. — P. 43—57.
7. Kapran A. Yu., Soloviev S. O., Orlyk S. N. // React. Kinet. Mech. and Catal. — 2010. — **101**. — P. 343—353.
8. Kapran A. Yu., Orlyk S. N., Soloviev S. O. // Ibid. — 2015. — **114**. — P. 135—145.
9. Соловьев С. А., Курилец Я. П., Орлик С. Н. // Теорет. и эксперим. химия. — 2003. — **39**, № 1. — С. 50—54. — [Theor. Exp. Chem. — 2003. — **39**, N 1. — P. 58—63. — (Engl. Transl.)].
10. Valdés-Solís T., Marbán G., Fuertes A. B. // Catal. Today. — 2006. — **116**. — P. 354—360.
11. Basile A., Parmaliana A., Tosti S. et al. // Ibid. — 2008. — **137**. — P. 17—22.
12. Von Drenkhahn H., Müller-Buschbaum Hk. // Z. anorg. und allg. Chem. — 1975. — **418**. — P. 116—120.

Поступила в редакцию 14 июля 2015 г.

Вплив оксиду магнію на каталітичні властивості $\text{ZnO-CuO-MgO/Al}_2\text{O}_3$ /кордієрит у процесах парового і паро-кисневого риформінгу метанолу

А. Ю. Капран, С. М. Орлик

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: ayukapran@ukr.net

Показано, що оксид магнію в складі катализатора $\text{ZnO-CuO-MgO/Al}_2\text{O}_3$ /кордієрит сприяє зростанню виходу водню в процесах парового і паро-кисневого риформінгу метанолу разом зі зниженням виходу монооксида вуглецю в широкому інтервалі температур ($230\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$). Промотування оксидом магнію і надлишок H_2O в реакційній суміші ($\text{CH}_3\text{OH/H}_2\text{O} = 1/5\div 1/10$) нівелюють різке зменшення виходу водню при температурах $320\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ внаслідок зниження здатності до відновлення активного компоненту катализатора — оксиду міді.

Ключові слова: метанол, паровий і паро-кисневий риформінг, водень, катализатори $\text{ZnO-CuO-MgO/Al}_2\text{O}_3$ /кордієрит, промотуючий ефект MgO .

Effect of Magnesium Oxide on Catalytic Properties of $\text{ZnO-CuO-MgO/Al}_2\text{O}_3$ /Cordierite in Steam and Steam-Oxygen Reforming of Methanol

A. Yu. Kapran, S. N. Orlyk

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: ayukapran@ukr.net

It is shown that the magnesium oxide within the $\text{ZnO-CuO-MgO/Al}_2\text{O}_3$ /cordierite catalyst causes increase in hydrogen yield in the steam and steam-oxygen reforming of methanol along with decrease in yield of carbon monoxide in a wide temperature range ($230\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$). Promoting with magnesium oxide as well as H_2O excess in the reaction gas mixture ($\text{CH}_3\text{OH/H}_2\text{O} = 1/5\div 1/10$) level drop of the hydrogen yield at temperatures $320\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ due to decrease in the reducibility of the copper oxide as an active catalyst component.

Key words: methanol, steam and steam-oxygen reforming, hydrogen, $\text{ZnO-CuO-MgO/Al}_2\text{O}_3$ /cordierite catalysts, promoting effect of MgO .