

УДК 544.47:544.344

Каталитические свойства CuFe_2O_4 в паровом риформинге этанола

Л. Ю. Долгих, И. Л. Столярчук, Л. А. Старая, И. В. Василенко,
Ю. И. Пятницкий, П. Е. Стрижак

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: ldolgykh@inphyschem-nas.kiev.ua

Установлена высокая активность феррита меди в процессе риформинга водно-спиртовых смесей, моделирующих биоэтанол, при 300—550 °С. Катализатор характеризуется значительной дегидрирующей активностью: селективность по ацетальдегиду достигает 97 % при 300 °С при конверсии этанола более 90 %. Ацетон, CO_2 и водород являются основными продуктами риформинга при 400—500 °С; выход водорода составляет 3,9 моль H_2 /моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Ключевые слова: этанол, паровой риформинг, катализатор, феррит меди, ацетальдегид, водород.

В настоящее время возрастает актуальность создания новых и усовершенствования существующих процессов получения химических продуктов на основе биосырья различного происхождения. Биоэтанол, получаемый в достаточно больших количествах из возобновляемых ресурсов, перспективен для синтеза ряда химических соединений и топлива — водорода, низкомолекулярных оксигенатов, а также углеводородов, начиная от легких олефинов до алкенов/алканов с длинной углеродной цепью и ароматических соединений [1]. Значительный интерес представляет использование водно-спиртовых смесей (с содержанием 12—15 % об. этанола), образующихся в результате ферментации биомассы.

Согласно обзорам [2—5] в последние годы проводятся интенсивные исследования парового риформинга этанола (ПРЭ):



с целью получения водорода для дальнейшего его использования как моторного топлива или в топливных ячейках. Вместе с тем в результате превращений этанола, включающих стадии дегидрирования, наряду с водородом могут быть получены ацетальдегид, этилацетат, ацетон и другие оксигенаты.

Медь достаточно часто используется как компонент катализаторов парового риформинга этанола благодаря высокой активности и селективности в реакции дегидрирования этанола в ацетальдегид (промежуточный продукт в процессе ПРЭ на многих катализаторах) [6—12]. В работе [8] сопоставлены в

процессе ПРЭ ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 5$) предварительно восстановленные CuO , CuO/SiO_2 , $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и CuO/CeO_2 . На CuO и CuO/SiO_2 при температурах 200—400 °С этанол дегидрировался в ацетальдегид с практически 100 %-ной селективностью, на $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдалось также образование этилена, который выше 350 °С становился основным продуктом. На CuO/CeO_2 при 200 °С этанол дегидрируется в основном в ацетальдегид, выше 350 °С направление процесса меняется практически полностью в сторону образования H_2 , CO_2 и ацетона с мольным соотношением, близким к 4 : 1 : 1. В работах [13—17] изучены нанесенные биметаллические системы Cu-Ni , Cu-Fe и Cu-Co . На CuNi -содержащих катализаторах при 300—600 °С и $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3,7$ основными продуктами реакции были H_2 , CO_2 , CO и CH_4 при конверсии этанола, близкой к 100 % [16, 17]. В работе [14] установлено, что среди катализаторов $\text{M-Cu}/\text{ZrO}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) повышенную активность и селективность проявляет $\text{Fe-Cu}/\text{ZrO}_2$, в котором присутствуют высокодисперсные частицы меди и оксида железа.

Анализ литературы показывает, что подавляющее большинство исследований ПРЭ выполнено на нанесенных металлах, в гораздо меньшей степени изучены катализаторы других типов, например простые и сложные оксиды.

Настоящая работа посвящена изучению каталитических свойств сложного оксида шпинельной структуры — феррита меди — в процессе парового риформинга этанола при низких и средних температурах в

разбавленных водно-спиртовых смесях, моделирующих биоэтанол.

Экспериментальная часть

Синтез феррита CuFe_2O_4 осуществляли методом соосаждения по методике [18]. К раствору $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3,0 г, 12,5 ммоль) в 100 мл воды и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (10,1 г, 25 ммоль) в 150 мл воды медленно добавляли 50 мл раствора NaOH (10 г) при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь нагревали при 90 °С в течение 6 ч. Полученный осадок отмывали водой путем декантации, высушивали на воздухе при 100 °С и прокаливали при 700 °С 5 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра «D8 Advance» («Bruker»), трубка с Co -анодом, $\lambda = 0,179$ нм. Фазовый состав образцов определяли по базе данных ICDD PDF-2 Version 2.0602 (2006).

Удельную поверхность катализаторов измеряли методом адсорбции-десорбции азота.

Температурно-программированное восстановление (H_2 -ТПВ) проводили в потоке 10 % об. H_2/Ar (50 мл/мин) в интервале 25—700 °С при подъеме температуры со скоростью 10 °С/мин. Количественные расчеты поглощенного водорода проводили путем интегрирования экспериментального профиля H_2 -ТПВ с использованием предварительной калибровки по известному количеству порошка CuO .

Основные свойства поверхности катализатора изучали методом термопрограммированной десорбции CO_2 (CO_2 -ТПД). Образец предварительно продували гелием при 300 °С в течение 2 ч. Адсорбцию CO_2 осуществляли при комнатной температуре в потоке смеси 50 % об. CO_2/He 30 мин, продували He в течение 2 ч и затем повышали температуру в интервале 25—500 °С со скоростью 10 °С/мин в потоке He (40 мл/мин).

Исследование каталитических свойств осуществляли в проточном кварцевом реакторе при 300—550 °С и составе исходной реакционной смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{N}_2 = 1 : 18,5 : 17,5$ (содержание $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ соответствовало составу биоэтанола, получаемого ферментацией растительного сырья). Методика каталитических опытов и анализа реакционной смеси подробно описана ранее [9]. Катализатор (1,1 г, размер гранул 1—2 мм) помещали в реактор между двумя слоями кварцевых гранул того же размера. Предварительно образец прогревали в токе азота при 250 °С в течение 2 ч. По завершении каталитических измерений при 550 °С катализатор охлаждали до комнатной температуры в потоке N_2 , после чего проводили определение его фазового состава и удельной поверхности.

Конверсию этанола (X , %), селективность по углеродсодержащим продуктам (S_{C_n} , %) и выход водорода (Y_{H_2}) рассчитывали по формулам

$$X = \frac{\sum nF_{C_n}}{2F_{\text{Et,in}}} \cdot 100, \quad (2)$$

$$S_{C_n} = \frac{nF_{C_n}}{\sum nF_{C_n}} \cdot 100, \quad (3)$$

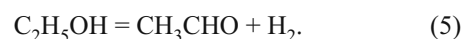
$$Y_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2}}{F_{\text{Et,in}}}, \quad (4)$$

где n — число атомов углерода в продукте C_n ; $F_{\text{Et,in}}$ — скорость потока этанола на входе в реактор, моль·ч⁻¹; F_{C_n} , F_{H_2} — скорости потока соответствующих продуктов реакции и водорода соответственно, моль·ч⁻¹.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы CuFe_2O_4 до и после катализа. Исходный образец состоял из кристаллической фазы феррита со структурой шпинельного типа (ICDD N 01-077-0427). В условиях катализа происходило восстановление образца с образованием металлической меди (ICDD N 01-085-1326). Удельная поверхность исходного CuFe_2O_4 составляла 31 м²·г⁻¹, после катализа наблюдалось уменьшение поверхности до 26 м²·г⁻¹, что вызвано кристаллизацией и изменением фазового состава образца в условиях эксперимента.

На рис. 2 представлены температурные зависимости конверсии этанола и селективностей по основным углеродсодержащим продуктам на CuFe_2O_4 . При 300 °С образовывались ацетальдегид (селективность 97 % при конверсии $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ более 90 %) и водород в эквивалентном количестве, т. е. происходило дегидрирование этанола:



Достижение практически 100 %-ной селективности по ацетальдегиду свидетельствует о том, что в условиях ПРЭ на феррите меди реакционная способность этанола намного выше, чем у ацетальдегида.

С ростом температуры селективность по ацетальдегиду снижается, в то же время в продуктах реакции появляется ацетон, селективность по CH_3COCH_3 возрастает до 41 % при 450 °С. Образование ацетона может происходить по механизму альдольной конденсации ацетальдегида с участием кислорода поверхности катализатора, убыль которого компенси-

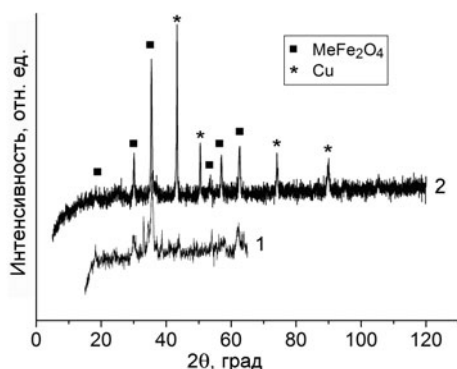
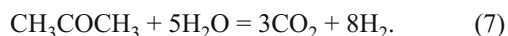


Рис. 1. Дифрактограммы CuFe_2O_4 до (1) и после катализа (2). Me = Cu и/или Fe.

руется за счет разложения воды [8, 19]. Суммарная реакция может быть выражена следующим уравнением:



Подтверждением протекания этой реакции может быть то, что при 300–450 °C селективности по ацетону и CO_2 практически одинаковы (рис. 2) в соответствии со стехиометрией реакции (6). Выше 450 °C селективность по ацетону уменьшается, а по CO_2 продолжает расти. Очевидно, это следствие реакции парового риформинга ацетона с образованием CO_2 и H_2 :



При $T > 450$ °C в продуктах реакции увеличивается содержание метана (до 28 % при 550 °C). Как показано в работе [20], метан может образовываться при разложении ацетальдегида на поверхности катализатора. Следует отметить, что феррит меди не катализирует реакцию водяного сдвига, что могло бы приводить к появлению CO за счет реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ при повышенных температурах. Монооксид углерода не обнаружен в продуктах на CuFe_2O_4 , хотя другие медные катализаторы, согласно [20], активны в реакции водяного сдвига. Возможно, это связано с тем, что в отличие от других исследований в нашей работе не проводилось предварительное восстановление катализатора.

Восстановление феррита меди, установленное по результатам РФА образцов до и после катализа, происходит под действием водорода — продукта реакции ПРЭ, вероятнее всего, по схеме $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Восстановление Fe_2O_3 в Fe_3O_4 в условиях ПРЭ показано нами в работе [21]. Заметим также, что

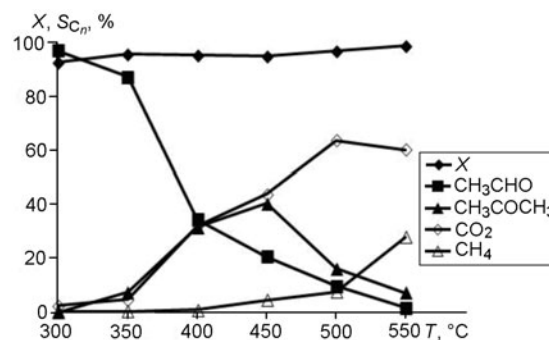


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии этанола и селективностей по основным углеродсодержащим продуктам на CuFe_2O_4 .

рефлексы CuFe_2O_4 и Fe_3O_4 трудно различимы, поэтому представленные на рис. 1 дифрактограммы могут свидетельствовать как о частичном, так и полном восстановлении образца с образованием Cu и Fe_3O_4 .

На профиле температурно-программированного восстановления CuFe_2O_4 (рис. 3, а) наблюдается ярко выраженный пик при 290 °C с плечом при 312 °C, что может указывать на восстановление образца до Cu^0 и Fe_3O_4 . Разделение пиков проведено с помощью гауссовой функции. Первый пик характеризует восстановительное превращение $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ с образованием частиц металлической меди, второй соответствует восстановлению катионов железа $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ с образованием частиц магнетита. Этот вывод подтверждает также оценка количества поглощенного водорода в области пика восстановления, что составляет величину 5,64 ммоль $\text{H}_2 \cdot \text{г}^{-1}$, близкую к стехиометрии реакции $3\text{CuFe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Cu} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Поглощение водорода при $T > 450$ °C, по-видимому, обусловлено восстановлением Fe_3O_4 в FeO. Следует отметить существенное снижение температуры восстановительных превращений для CuFe_2O_4 по сравнению с величинами, полученными для индивидуальных оксидов CuO (330 °C) и Fe_2O_3 (380 °C) в тех же экспериментальных условиях, что указывает на значительную подвижность кислорода в кристаллической решетке феррита. Полученные результаты согласуются с данными литературы [22].

Профиль ТПД- CO_2 феррита меди (рис. 3, б) показывает наличие одного широкого пика с максимумом скорости десорбции CO_2 при 89 °C. Основываясь на данных литературы [23], можно предположить, что данный пик относится к разложению бикарбонатных частиц, образованных CO_2 , адсорбированным на слабых основных ОН-группах CuFe_2O_4 .

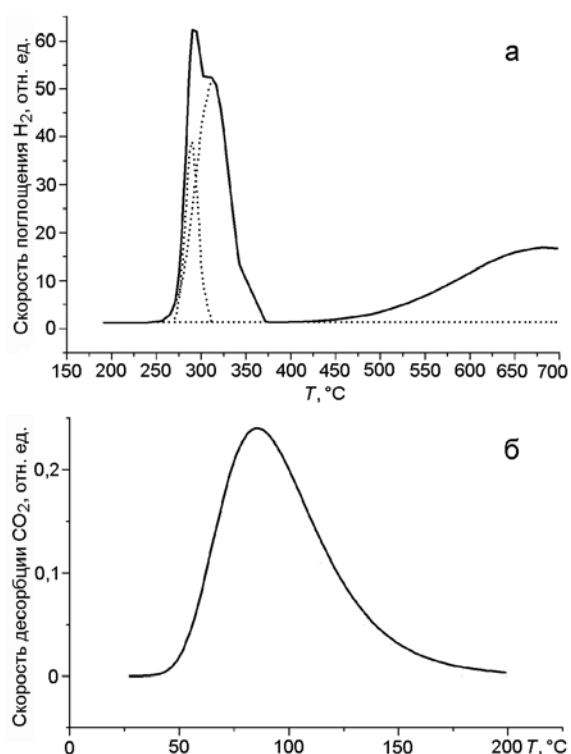


Рис. 3. Профили температурно-программированного восстановления CuFe_2O_4 (а) и температурно-программированной десорбции CO_2 с поверхности CuFe_2O_4 (б).

По каталитической активности в реакции ПРЭ феррит меди CuFe_2O_4 значительно превосходит исследованные ранее ферриты никеля, кобальта и марганца [24]. Высокая активность CuFe_2O_4 , вероятно, связана с легкостью обратимых переходов $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$ в кристаллической структуре феррита в окислительно-восстановительной реакции дегидрирования этанола в ацетальдегид. Можно предположить, что в реакции участвует пара $[\text{Cu}-\text{O}]$, на которой происходит первоначально расщепление связи $\text{O}-\text{H}$ в молекуле этанола, образующаяся этоксичастица связывается с ионом меди, а атом водорода — с ионом кислорода поверхности катализатора. Затем происходит отщепление второго атома водорода с десорбцией молекулы ацетальдегида и молекулы водорода в результате рекомбинации атомов водорода. При гомолитическом механизме реакции происходит попеременное восстановление-окисление ионов меди.

Альтернативный механизм с гетеролитической диссоциацией связей $\text{O}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{H}$ на кислотно-основной паре $[\text{Cu}-\text{O}]$ представляется менее вероятным для данного катализатора, поскольку на его основе трудно объяснить резкое различие в каталитической активности феррита меди и ферритов других исследованных нами металлов: по данным

ТПД CO_2 нет больших различий в основности поверхностных центров этих ферритов.

Образование значительных количеств ацетона на CuFe_2O_4 связано, по-видимому, с наличием на поверхности оксида основных центров, катализирующих реакции конденсации, приводящие к превращению ацетальдегида в ацетон [8, 25]. Протекание реакции парового риформинга ацетона, в результате которой образуются CO_2 и H_2 , обусловлено легкостью окислительно-восстановительных переходов как ионов меди, так и железа в решетке CuFe_2O_4 , что подтверждается данными H_2 -ТПВ. Следовательно, большая подвижность кислорода кристаллической решетки феррита способствует более эффективному окислению поверхностных углеродсодержащих промежуточных соединений.

Полученные результаты свидетельствуют, что феррит меди проявляет высокую каталитическую активность в процессе парового риформинга биоэтанола. При 300 °С осуществляется селективное дегидрирование спирта с образованием эквимолярных количеств ацетальдегида и водорода. При повышенных температурах образование водорода происходит в результате более глубоких превращений этанола с участием паров воды: дегидроконденсация в ацетон и его дальнейший паровой риформинг. Выход водорода составляет 1,1—3,9 моль H_2 /моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 300—500 °С. Селективность по продуктам и выход водорода зависят как от окислительно-восстановительных, так и от кислотно-основных свойств катализатора.

Литература

1. Sun J., Wang Y. // ACS Catal. — 2014. — 4. — P. 1078—1090.
2. Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. // Energy Fuels. — 2005. — 19. — P. 2098—2106.
3. Vaidya P. D., Rodrigues A. E. // Chem. Eng. J. — 2006. — 117. — P. 39—49.
4. Ni M., Leung D. Y. C., Leung M. K. H. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2007. — 32. — P. 3238—3247.
5. Пятницкий Ю. И., Долгих Л. Ю., Столярчук И. Л., Стрижак П. Е. // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — 49, № 5. — С. 265—283. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — 49, N 5. — P. 277—297 (Engl. Transl.)].
6. Auprêtre F., Descorme C., Duprez D. // Catal. Commun. — 2002. — 3, N 6. — P. 263—267.
7. Freni S., Modello N., Cavallaro S. et al. // React. Kinet. and Catal. Lett. — 2000. — 71. — P. 143—152.
8. Nishiguchi T., Matsumoto T., Kanai H. et al. // Appl. Catal. A. — 2005. — 279. — P. 273—277.
9. Dolgikh L., Stolyarchuk I., Deynega I., Strizhak P. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2006. — 31. — P. 1607—1610.
10. Pakharukova V., Moroz E., Krivetsov V. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2009. — 113. — P. 21368—21375.

11. Долгих Л. Ю., Пятницький Ю. И., Решетников С. И. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2011. — **47**, № 5. — С. 309—314. — [Theor. Exp. Chem. — 2011. — **47**, N 5. — P. 324—330 (Engl. Transl.)].
12. Machado N. R. C. F., Rizzo R. C. P., Peguin R. P. S. // Acta Scientiarum. — 2002. — **24**. — P. 1637—1642.
13. Galetti A. E., Gomez M. F., Arrúa L. A. et al. // Catal. Commun. — 2008. — **9**. — P. 1201—1208.
14. Дейнега И. В., Долгих Л. Ю., Столярчук И. Л. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2012. — **48**, № 6. — С. 364—371. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **48**, N 6. — P. 386—393 (Engl. Transl.)].
15. Mariño F., Baronetti G., Jobbagy M. et al. // Appl. Catal. A. — 2003. — **238**. — P. 41—54.
16. Klouz V., Fierro V., Denton P. et al. // J. Power Sources. — 2002. — **105**. — P. 26—34.
17. Carrero A., Calles J. A., Vizcaino A. J. et al. // Appl. Catal. A. — 2007. — **327**. — P. 82—94.
18. Panda N., Jena A. K., Mohapatra S., Rout S. R. // Tetrahedron Lett. — 2011. — **52**. — P. 1924—1927.
19. Inui K., Kurabayashi T., Sato S. // J. Catal. — 2002. — **212**. — P. 207.
20. Torres J. A., Llorca J., Cassanovas A. et al. // J. Power Sources. — 2007. — **169**. — P. 158—166.
21. Долгих Л. Ю., Столярчук И. Л., Старая Л. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 4. — С. 244—247. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 4. — P. 245—249 (Engl. Transl.)].
22. Khan A., Smirniotis P. G. // J. Mol. Catal. A. — 2008. — **280**. — P. 43—51.
23. Di Cosimo J. I., Apesteguía C. R., Ginés M., Iglesia E. // J. Catal. — 2000. — **190**. — P. 261—275.
24. Долгих Л. Ю., Столярчук И. Л., Василенко И. В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 3. — С. 172—177. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 3. — P. 185—192 (Engl. Transl.)].
25. Sun J., Karim A. M., Mei D. et al. // Appl. Catal. B. — 2015. — **162**. — P. 141—148.

Поступила в редакцию 14 июля 2015 г.

Каталітичні властивості CuFe_2O_4 у паровому риформінгу етанолу

Л. Ю. Долгих, І. Л. Столярчук, Л. О. Старая, І. В. Василенко, Ю. І. Пятницький, П. Є. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: ldolgykh@inphyschem-nas.kiev.ua

Встановлено високу активність фериту міді в процесі риформінгу водно-спиртових сумішей, що моделюють біоетанол, при 300—550 °С. Каталізатор характеризується значною дегідруючою активністю: селективність по ацетальдегіду досягає 97 % при 300 °С при конверсії етанолу більше 90 %. Ацетон, CO_2 і водень є основними продуктами риформінгу при 400—500 °С; вихід водню складає 3,9 моль H_2 /моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Ключові слова: етанол, паровий риформінг, каталізатор, ферит міді, ацетальдегід, водень.

Catalytic Properties of CuFe_2O_4 in the Steam Reforming of Ethanol

L. Yu. Dolgykh, I. L. Stolyarchuk, L. A. Staraya, I. V. Vasylenko, Y. I. Pyatnitsky, P. E. Strizhak

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: ldolgykh@inphyschem-nas.kiev.ua

The high catalytic activity of copper ferrite in the reforming of water–alcohol mixtures simulating bioethanol at 300–550 °C was established. The catalyst demonstrates considerable dehydrogenation activity: acetaldehyde selectivity is 97% at 300 °C under ethanol conversion over 90%. The main reaction products were acetone, CO_2 , and H_2 in the temperature range of 400 to 500 °C, and 3.9 mol of H_2 per mol of ethanol reacted is formed.

Key words: ethanol, steam reforming, catalyst, copper ferrite, acetaldehyde, hydrogen.