

УДК 544.47:544.344

## Получение водорода в процессах риформинга метанола на модифицированных медно-цинковых катализаторах (обзор)

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

*Обобщены результаты исследования процессов риформинга метанола с получением водорода на структурированных катализаторах Cu-ZnO-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит (M — Ce, La, Ni, Mg). Обосновано влияние модифицирующих добавок оксидов церия, лантана и никеля в реакции разложения CH<sub>3</sub>OH, оксида магния и соотношения CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O в процессах паровой и окси-паровой конверсии метанола. Проанализирована роль составляющих Cu-ZnO-композиций, вероятных интермедиатов и маршрутов получения водорода. Сформулированы рекомендации по усовершенствованию катализаторов риформинга метанола.*

**Ключевые слова:** метанол, разложение, парциальное окисление, паровой и окси-паровой риформинг, водород, катализаторы Cu-ZnO-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит (M — Ce, La, Ni, Mg).

### Введение

Интерес к водороду как высокоэффективному и экологически чистому источнику энергии обуславливает необходимость поиска удобных и безопасных способов его хранения. Разработка материалов, обратимо поглощающих и выделяющих H<sub>2</sub> без изменения своих физических характеристик, далека до завершения, поэтому на практике водородное топливо получают риформингом соединений, содержащих химически связанный водород, *in situ* [1]. К наиболее перспективным носителям водорода относится метанол, характеризующийся высокой энергетической плотностью (H : C = 4 : 1), относительной простотой получения (из природного газа, угля, биомасс), низкой стоимостью. Удельная энергоемкость метанола, рассчитанная на объем топлива (16,74 кДж/см<sup>3</sup>), в 465 раз превышает соответствующий параметр для метана (0,036 кДж/см<sup>3</sup>) [2].

Риформинг метанола осуществляют путем разложения (РМ):



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

паровой конверсии (ПКМ):



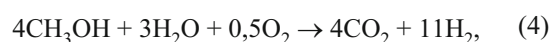
$$\Delta H^0 = +49 \text{ кДж/моль},$$

парциального окисления (ПОМ):



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

комбинации реакций (2) и (3) (КРМ) и в условиях, близких к автотермическому (термонеutralному) режиму:



$$\Delta H^{573 \text{ K}} = 0.$$

При практическом использовании первый из указанных процессов является альтернативным способом применения метанола в качестве топлива двигателей внутреннего сгорания — использование синтез-газа как такового или его добавки к горючей смеси на основе бензина. Реакция (1) вследствие эндотермичности может быть применена при утилизации тепла в промышленности, а также как источник водорода для высокотемпературных твердооксидных топливных элементов [3—5]. Применительно к низкотемпературным топливным ячейкам на основе полимер-электролитных протонообменных мембран (на борту электромобилей, подводных лодок и т. п.) осуществляют окислительный риформинг — реакции (2) — (4) [1, 6]. Процесс разложения метанола в

этом случае не эффективен вследствие образования монооксида углерода, который дезактивирует платиновые электроды топливных элементов.

Катализаторы риформинга условно разделяют на две группы: медьсодержащие (Cu/ZnO, Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.) и на основе элементов 8—10 групп (Ni, Co, Pt, Pd и др.) [1, 3, 4, 7, 8]. Композиции Cu-ZnO, близкие по составу к промышленным катализаторам синтеза метанола, в процессах окислительного риформинга CH<sub>3</sub>OH обеспечивают образование водорода и CO<sub>2</sub> [6—13], в то время как металлы 8—10 групп, в частности Pd, Pt, Ni, — преимущественно синтез-газа (CO + H<sub>2</sub>) [12—14].

Основные проблемы применения медно-цинковых катализаторов — дезактивация при температурах, превышающих 300 °С, вследствие спекания частиц меди [7, 8, 15] и зауглероживание поверхности, прежде всего в процессе разложения метанола [5]. Осложняющими факторами протекания процессов окислительной конверсии метанола являются также побочные реакции с образованием CO, глубокое окисление CH<sub>3</sub>OH [6—9]. В условиях автотермического режима (при компенсации тепловых эффектов реакций ПОМ и ПКМ как составных комбинированного процесса риформинга) существенное отличие скоростей кислородной и паровой конверсии метанола наряду с побочной реакцией глубокого окисления может существенно снижать селективность целевого процесса по водороду [6]. Уменьшения разности скоростей указанных процессов, а также подавления побочных реакций можно достичь введением модифицирующих добавок, промоторов в состав катализаторов, среди которых оксиды редкоземельных, щелочноземельных элементов и оксид никеля относятся к наиболее эффективным [4, 5, 7—9, 16—18], а также оптимизацией условий реализации целевых процессов и усовершенствованием конструкции реактора [6].

В течение последних десятилетий все больше возрастает интерес к применению керамических носителей катализаторов, в частности сотовой структуры, что обусловлено их высокими эксплуатационными характеристиками — низким газодинамическим сопротивлением, механической прочностью, термостабильностью и др. [19—21]. Особенности геометрии таких систем, нивелирующие различия между катализатором и реактором, создают благоприятные условия для массопереноса, что важно для эффективного протекания гетерогенно-каталитических процессов, в том числе риформинга метанола [22—24].

В настоящей работе обобщены результаты исследований процессов разложения и окислительного риформинга метанола (парциального окисления, паровой и паро-кислородной конверсии) в присутствии медно-цинковых оксидных композиций, моди-

фицированных добавками CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, MgO, сформированных на структурированном носителе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит. Основное внимание уделено влиянию указанных добавок в составе катализаторов на показатели процессов риформинга, прежде всего селективность и выход по водороду, подавление побочных реакций, обуславливающих зауглероживание поверхности катализаторов, минимизацию образования монооксида углерода в реакциях окислительной конверсии метанола. Также обсуждена роль компонентов каталитических композиций, возможные интермедиаты и маршруты целевых процессов риформинга.

#### **Влияние модифицирующих добавок на каталитическую активность композиций CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит в процессах риформинга метанола**

Представленные в работе результаты получены с использованием катализаторов на монокристаллических носителях сотовой структуры из синтетического кордиерита 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>, характеристики которых приведены в работе [25]. Формирование каталитических композиций медно-цинковых компонентов и модифицирующих добавок на поверхности указанных носителей с подложкой в виде оксида алюминия детально описано ранее [26—28].

Процессы риформинга исследовали в проточных условиях при атмосферном давлении с хроматографическим контролем. Соответствующие реакционные смеси (включающие CH<sub>3</sub>OH, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Ar) подавали в реактор с катализатором в виде элемента сотовой структуры.

Образцы каталитических композиций охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), термопрограммированного восстановления водородом (ТПВВ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Содержание (соотношение) компонентов в образцах, приготовленных для их охарактеризации, соответствовало образцам, исследованным в катализе целевых реакций риформинга.

В табл. 1 представлены структурно-размерные характеристики каталитических композиций CuO-ZnO-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M — Ce, La, Ni, Mg), определенные на основании рентгенофазового анализа [26, 27].

Оксиды алюминия и лантана рентгеноаморфны вследствие мелкодисперсности. Оксид меди в составе CuO-ZnO, CuO-CeO<sub>2</sub>, CuO-NiO, CuO-ZnO-NiO, CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO, CuO-ZnO-MgO присутствует в виде кристаллитов моноклинной модификации со средним размером 24—32 нм. Диоксид церия (композиция CuO-CeO<sub>2</sub>), равно как и оксид никеля в составе CuO-NiO, CuO-ZnO-NiO и CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO,

Таблица 1

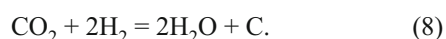
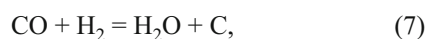
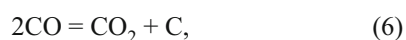
Структурно-размерные характеристики образцов оксидных катализаторов, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , по данным РФА

Образец	Проиндексированные фазы	$L$ (ОКР), нм
ZnO	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , кубическая	14
CuO-ZnO	CuO, моноклинная	24
	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , кубическая	22
CuO-CeO <sub>2</sub>	CuO, моноклинная	32
	CeO <sub>2</sub> , кубическая	6
CuO-NiO	CuO, моноклинная	32
	NiO, кубическая	29
CuO-ZnO-NiO	CuO, моноклинная	29
	NiO, кубическая	22
	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , кубическая	—
CuO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO	CuO, моноклинная	28
	NiO, кубическая	8
CuO-ZnO-MgO	CuO, моноклинная	32
	MgO, кубическая	38
	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , кубическая	26

идентифицированы как кристаллиты кубической модификации; ОКР(CeO<sub>2</sub>) составляет 6 нм, а для частиц NiO — 29, 22 и 8 нм соответственно. Цинксодержащей фазой композиций  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO-ZnO-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO-ZnO-MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  идентифицирован ганит (алюминат  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  куб.). Средний размер частиц  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  составляет 14 нм ( $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 22 нм ( $\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и 26 нм ( $\text{CuO-ZnO-MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ); для  $\text{CuO-ZnO-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  значение ОКР не определено из-за наложения рефлекса NiO на самый интенсивный рефлекс алюмината цинка —  $2\theta \approx 37^\circ$  [27]. Оксид магния в составе  $\text{CuO-ZnO-MgO}$  присутствует в виде кристаллитов кубической модификации со средним размером частиц 38 нм.

**Разложение метанола в присутствии катализаторов  $\text{CuO-ZnO-M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит (M — Ce, La, Ni)**

Процесс разложения метанола на медно-цинковых катализаторах, как отмечено выше, осложняется зауглероживанием поверхности, обусловленным протеканием реакций

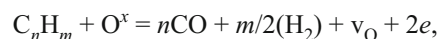


При этом высокие температуры ( $>700^\circ\text{C}$ ) с термодинамической точки зрения более благоприятны для разложения метана (5), который является продуктом побочной реакции метанирования



и реакции Будуара (6) [29, 30].

Предотвращение отложения углерода достигается введением в состав медно-цинковых композиций добавок оксидов редкоземельных элементов (ОРЗЭ), прежде всего диоксида церия [5, 16]. Высокая концентрация подвижных кислородных вакансий на поверхности  $\text{CeO}_2$  обеспечивает протекание реакций между продуктами разложения метанола (в том числе, побочных реакций) и кислородом решетки, продуцирующих синтез-газ и препятствующих образованию частиц углерода [5, 31, 32]:



где  $\text{O}^x$  — кислород решетки;  $\nu_0$  — кислородная вакансия с эффективным зарядом  $2+$ .

Влияние модифицирующих добавок, в первую очередь диоксида церия, в составе медно-цинковых катализаторов на структурированных носителях в процессе РМ представлено в табл. 2.

В присутствии образца  $\text{CuO-ZnO}$  при температурах ниже  $300^\circ\text{C}$  выход водорода не превышает 33 %.

Таблица 2

**Показатели выхода водорода в процессе разложения метанола на оксидных катализаторах на структурированном носителе  $Al_2O_3$ /кордиерит (4 % об.  $CH_3OH$ ;  $V_{CH_3OH-Ar} = 2500 \text{ ч}^{-1}$ )**

Состав катализатора, % мас.	$T, ^\circ C$	Выход водорода, %
11 % CuO-5 % ZnO	275	33
8 % CuO-7 % CeO <sub>2</sub>	465	96
10 % CuO-6 % ZnO-4 % CeO <sub>2</sub>	460	94
9 % CuO-6 % La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	540	93
6 % ZnO-8 % NiO	610	82
9 % CuO-7 % ZnO-7 % NiO	270—320	92—96
11 % CuO-7 % NiO	275—320	90—92

Выше 315 °C наблюдалось монотонное снижение количества образующегося синтез-газа во времени в изотермических условиях, обусловленное дезактивацией катализатора вследствие зауглероживания. Аргументом в пользу отложения углерода на поверхности является выделение CO<sub>2</sub> при прогреве образца в окислительной атмосфере (1 % об. O<sub>2</sub> — Ar, 350—600 °C) после катализа (PM).

Введение диоксида церия в состав каталитических композиций стабилизирует их работу, предотвращая зауглероживание, что в результате способствует повышению селективности и выхода по водороду до 85—96 % (табл. 2).

Помимо отложения углерода причиной дезактивации бинарных медно-цинковых композиций может быть спекание частиц активной фазы, что следует из электронных микрофотографий (рис. 1, а—в): на поверхности свежеприготовленного образца Cu-ZnO, сформированного на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит, и модифицированного добавкой CeO<sub>2</sub> после катализа видны частицы четкой очерченной формы, тогда как поверхность бинарного образца после реакции PM — сплошной конгломерат частиц без четких границ.

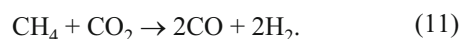
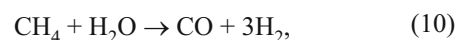
Модифицирование CuO-ZnO-катализаторов оксидом лантана также обеспечивает высокие показатели выхода водорода в процессе разложения метанола (хотя при более высоких (на 80 °C) температурах, чем для модифицированного CeO<sub>2</sub> катализатора) (табл. 2). Ингибирующее действие La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в отношении зауглероживания можно объяснить возможным образованием оксикарбонатов (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> → La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), которые, в свою очередь, реагируют с углеродными отложениями: La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + C → La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2CO. Кроме того, будучи основным оксидом,

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшает кислотность носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит, подавляя пиролизическое образование углерода посредством крекинга метана (продукта побочной реакции (9)) на кислотных центрах [33].

Наряду с ОРЗЭ оксид никеля также является эффективной добавкой медно-цинковых катализаторов разложения метанола, способствующей диспергированию частиц меди и предотвращению их спекания [4, 17]. В то же время процесс разложения CH<sub>3</sub>OH на индивидуальных Ni-катализаторах протекает с низким выходом синтез-газа вследствие существенного влияния побочной реакции метанирования [4, 34]. С учетом высокой активности оксида меди (прежде всего, Cu<sup>+</sup> [35]) в процессах риформинга метанола особый интерес представляет ингибирование восстановления оксида меди в составе композиций Cu-Zn-Ni-O под влиянием NiO [17].

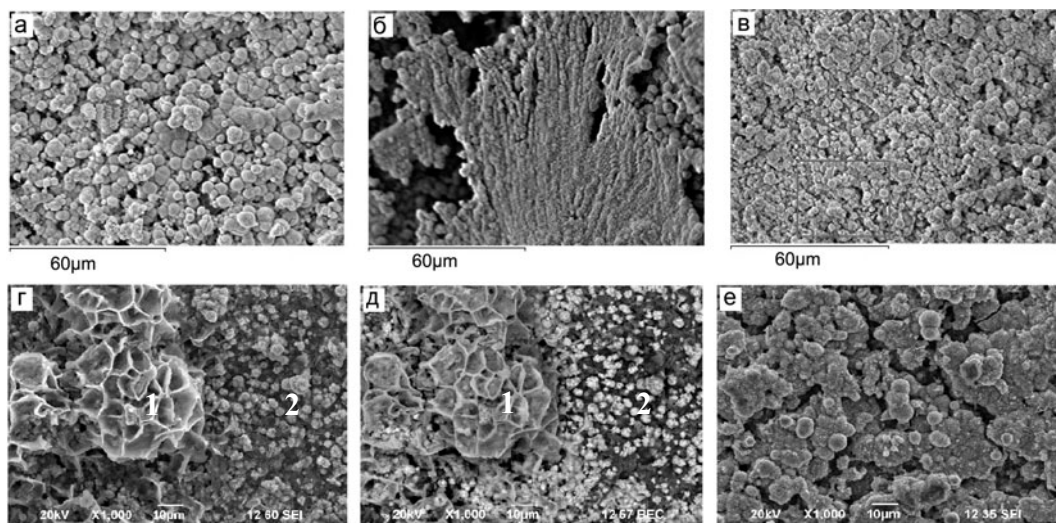
В присутствии индивидуального NiO и бинарного ZnO-NiO образцов заметного превращения метанола при температурах до 330 °C не наблюдалось, а показатели селективности и выхода по водороду, превышающие 80 %, достигаются лишь при ~600 °C (табл. 2). В области температур 350—450 °C образец NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит катализирует превращения CH<sub>3</sub>OH с преимущественным образованием метана по вторичной реакции (9) [27].

В присутствии катализаторов CuO-NiO и CuO-ZnO-NiO, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит, разложение метанола характеризуется показателями селективности и выхода по водороду 90—96 % при температурах 270—320 °C, существенно более низких (на 200—250 °C; табл. 2, рис. 2) по сравнению с образцами, содержащими ОРЗЭ; селективность образования CO<sub>2</sub> не превышает 4 %. При повышении температуры до 450—500 °C наблюдается постепенное снижение показателей селективности по водороду и CO и увеличение S<sub>CO<sub>2</sub></sub>, а среди продуктов появляется метан вследствие протекания побочной реакции метанирования, при этом увеличение S<sub>CH<sub>4</sub></sub> происходит симбатно снижению селективности образования синтез-газа. С повышением температуры до 500—600 °C наблюдается обратная тенденция — возрастание селективности по сингазу и снижение показателей S<sub>CH<sub>4</sub></sub>, S<sub>CO<sub>2</sub></sub>, вероятно вследствие протекания парового и углекислотного риформинга метана:



Наличие паров воды среди продуктов разложения метанола может быть результатом побочной реакции метанирования (9).





Элемент	1		2	
	% мас.	% ат.	% мас.	% ат.
O	18,46	43,51	7,20	22,19
Al	6,40	8,95	2,35	4,29
Ni	60,23	38,69	12,90	10,84
Cu	14,91	8,85	75,19	58,39
Mg	0,00	0,00	0,51	1,04
Si	0,00	0,00	1,85	3,25

Рис. 1. Микрофотографии СЭМ поверхности образцов катализаторов на структурированном носителе  $Al_2O_3$ /кордиерит: *a* — Cu-ZnO до катализа; *б–е* — Cu-ZnO (*б*), CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub> (*в*), CuO-NiO (*г, д*), CuO-ZnO-NiO (*е*) после обработки реакционной смесью 4 % об.  $CH_3OH$  — Ag при 550 (*б, в*) и 350 °C (*г–е*). *a–г, е* — в режиме SEI; *д* — в режиме BEC.

Менее существенное снижение величин  $S_{H_2}$  в интервале температур 300—500 °C для трехкомпонентной композиции (с 93 до 78 %, рис. 2) по сравнению с бинарной (с 90 до 53 % [27]) может быть обусловлено особенностями морфологии поверхности катализаторов, которые иллюстрируют микрофотографии СЭМ (рис. 1, *г–е*). Как видно, на поверхности бинарного образца CuO-NiO присутствуют кластеры характерной ракушкообразной формы (1), образованные частицами NiO, тогда как относительно мелкие включения (2) — Cu-содержащие частицы. Основанием для такого отнесения являются данные микрозондового анализа обозначенных участков поверхности 1, 2 и снимок СЭМ в режиме BEC (в дополнение к SEI), на котором указанные конгломераты заметно темнее (рис. 1, *г*) по сравнению с яркими частицами меди (с большей атомной массой, рис. 1, *д*). В то же время поверхность образца CuO-ZnO-NiO более однородна, что может обуславливать улучшен-

ное каталитическое поведение трехкомпонентной композиции по сравнению с бинарной.

Таким образом, в процессе разложения метанола высокие показатели выхода водорода (90—96 %) при температурах 270—320 °C достигаются в присутствии оксида никеля в составе оксидных медно-цинковых композиций, что свидетельствует о промотирующей роли NiO в составе структурированных катализаторов CuO-ZnO-NiO/ $Al_2O_3$ /кордиерит.

Для выяснения причин промотирующей роли оксида никеля (кроме предотвращения агломерации частиц активной фазы) проанализированы профили температурно-программированного восстановления образцов CuO-ZnO-NiO. Отметим, что в реакции разложения метанола имело место восстановление CuO в составе катализаторов целевым продуктом. Сопоставление температурных интервалов и максимумов поглощения водорода исследуемыми образцами (табл. 3) свидетельствует, что оксид никеля в составе CuO-ZnO-NiO снижает восстанавливаемость

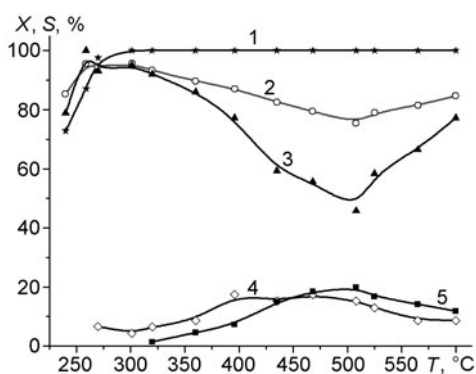


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1), селективности образования  $\text{H}_2$  (2),  $\text{CO}$  (3),  $\text{CO}_2$  (4),  $\text{CH}_4$  (5) в процессе разложения метанола на катализаторе 9 %  $\text{CuO}$ -7 %  $\text{ZnO}$ -7 %  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ .  $V_{\text{CH}_3\text{OH}-\text{Ar}} = 2500 \text{ ч}^{-1}$ .

Таблица 3

Температурные интервалы и максимумы поглощения водорода в ходе термопрограммированного восстановления оксидных композиций на структурированном носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$

Образец	$\Delta T, \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, \text{ }^\circ\text{C}$
$\text{CuO-ZnO}$	220—365	305
$\text{CuO-NiO}$	245—650	355; 480
$\text{CuO-ZnO-NiO}$	290—650	375

оксида меди (ключевого компонента катализатора) при температурах достижения максимальных показателей выхода целевого продукта ( $Y_{\text{H}_2} = 90\text{—}96\%$  при  $270\text{—}320 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Снижение восстанавливаемости модифицированных  $\text{NiO}$  образцов по сравнению с  $\text{CuO-ZnO}$  может быть обусловлено возможным образованием рентгеноаморфных смешанных  $\text{CuNi}$ -оксидных фаз [36]. Можно также предположить, что взаимодействие  $\text{H}_2$  с поверхностью образца катализатора включает диссоциативную адсорбцию молекул водорода на оксиде никеля с последующим спилловером на медьсодержащую фазу, что приводит к смещению профилей ТПВВ в область более высоких температур. Наличие четкого максимума восстановления оксида никеля на кривой ТПВВ образца  $\text{CuO-NiO}$  с температурой  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  можно объяснить агрегацией частиц  $\text{NiO}$  в изолированные кластеры;  $355 \text{ }^\circ\text{C}$  — температура максимума восстановления оксида меди. Кривая поглощения водорода с одним максимумом ( $T_m = 375 \text{ }^\circ\text{C}$ ) для трехкомпонентного катализатора  $\text{CuO-ZnO-NiO}$  обусловлена более равномерным диспергированием

компонентов с образованием квазигомогенных частиц. Примечательно, что восстановление образца  $\text{CuO-ZnO-NiO}$  начинается при более высоких (на  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) температурах по сравнению с  $\text{CuO-NiO}$ , т. е. наряду с влиянием фактора диспергирования более высокая каталитическая активность трехкомпонентной композиции может быть связана также с ее меньшей восстанавливаемостью в сопоставлении с бинарной.

### Парциальное окисление метанола на катализаторах $\text{Cu-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$

Медно-цинковые композиции на структурированных носителях проявляют высокую активность в отношении парциального окисления метанола. Из представленных в табл. 4 данных следует, что показатели селективности и выхода по водороду, близкие к  $90\%$ , достигаются в условиях стехиометрического соотношения реагентов в присутствии цинкоксидного и бинарного  $\text{Cu-ZnO}$ -катализаторов. Избыток кислорода в реакционной смеси приводит к глубокому окислению метанола с образованием преимущественно  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , значения  $S_{\text{H}_2}$  и  $Y_{\text{H}_2}$  не превышают  $3\text{—}4\%$  ( $C_{\text{CH}_3\text{OH}}/C_{\text{O}_2} = 4/10$ ). Для катализатора  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$  показатели селективности и выхода по водороду существенно уступают таковым как для бинарного  $\text{Cu-ZnO}$ , так и образца на основе  $\text{ZnO}$ . Кроме того, парциальное окисление субстрата в присутствии  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$  сопровождается заметным образованием метана как побочного продукта ( $S_{\text{CH}_4} \approx 9\%$ ).

Полученные результаты указывают на достаточно высокую активность цинкоксидного катализатора  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (согласно данным РФА алюмината цинка  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  кубической модификации со средним размером частиц  $14 \text{ nm}$ ) в отношении кислородной конверсии метанола.

Неаддитивное снижение селективности по монооксиду углерода как побочному продукту в присутствии бинарного  $\text{Cu-ZnO}$ -катализатора по сравнению с образцами индивидуальных компонентов  $\text{Cu}$  и  $\text{ZnO}$  (табл. 4) может быть обусловлено синергией взаимодействия частиц меди с кристаллической решеткой алюмината цинка с формированием высокоактивных микроструктур [37] — менее селективных в отношении нежелательного продуцирования  $\text{CO}$ .

В процессе парциального окисления метанола в присутствии композиции  $\text{CuO-ZnO}$  после интенсивного образования водорода в изотермических условиях при температурах около  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдалось постепенное снижение количества  $\text{H}_2$  (симбатно со снижением конверсии  $\text{CH}_3\text{OH}$  с  $87$  до  $65\%$ ), вызванное расходом целевого продукта на

Таблица 4

Показатели парциального окисления метанола на катализаторах Cu-ZnO-(CeO<sub>2</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит (4 % об. CH<sub>3</sub>OH — 2 % об. O<sub>2</sub>; V<sub>CH<sub>3</sub>OH-O<sub>2</sub>-Ar</sub> = 2500 ч<sup>-1</sup>)

Состав катализатора, % мас.	Конверсия CH <sub>3</sub> OH, %/T, °C	H <sub>2</sub>		CO
		Селективность, %	Выход, %	Селективность, %
10 % Cu	88/525	34	30	39
8 % Cu-5 % ZnO	→100/505	88	88	5
6 % ZnO	→100/495	89	89	13
9 % Cu-6 % ZnO-4 % CeO <sub>2</sub>	→100/485	74	74	77

восстановление CuO до металлической меди, активной при более высоких температурах, при которых катализатор демонстрировал типичное для образца Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит поведение. Примечательно, что дополнительная термообработка образца в восстановительной атмосфере 4 % об. H<sub>2</sub> — Ar не приводила к изменению его массы по сравнению с таковой для образца непосредственно после катализа. Это обстоятельство является аргументом в пользу трактовки каталитического поведения CuO-ZnO при температурах до 400 °C.

Введение диоксида церия в состав медно-цинковой композиции приводит к существенному повышению селективности по монооксиду углерода, т. е. образованию преимущественно синтез-газа, по-видимому вследствие высокой активности CeO<sub>2</sub> в реакции разложения метанола, как показано выше. Следует отметить, что в работах [38, 39] также сообщается об отсутствии положительного влияния добавки диоксида церия в составе Cu-ZnO-катализаторов в отношении процессов окислительного риформинга метанола.

#### Паровой и комбинированный риформинг метанола в присутствии катализаторов CuO-ZnO-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит

Исследование процессов паровой и паро-кислородной конверсии метанола проводили на оксидных медно-цинковых образцах, модифицированных добавкой оксида магния для предотвращения спекания частиц активной фазы и зауглероживания [18, 40—42]. Полученные результаты приведены на рис. 3 и в табл. 5 в сопоставлении с бинарной медно-цинковой композицией.

В реакции парового риформинга метанола при стехиометрическом соотношении реагентов (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O = 1/1) изменение выхода целевого продукта с температурой Y<sub>H<sub>2</sub></sub>(T) имеет экстремальный характер с минимумом около 300 °C, который можно связать со спеканием частиц меди, а

также с расходом целевого продукта на восстановление оксида меди, как в случае разложения и кислородной конверсии метанола. Дальнейшее увеличение показателей Y<sub>H<sub>2</sub></sub> с повышением температуры обусловлено каталитической активностью восстановленной (металлической) меди. В избытке водяного пара экстремум зависимости Y<sub>H<sub>2</sub></sub>(T) нивелируется до полного исчезновения, по-видимому вследствие снижения восстанавливаемости оксида меди. В условиях многократного избытка H<sub>2</sub>O (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O = 1/10) при температурах до 275 °C наблюдается постепенный рост показателей выхода водорода, дальнейшее повышение температуры практически не влияет на величины Y<sub>H<sub>2</sub></sub>.

В присутствии предварительно восстановленного (*in situ*) образца CuO-ZnO-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит показатели выхода водорода в области температур до 300 °C существенно снижаются по сравнению с исходным катализатором. В то же время на реокисленном (прокаленном) образце зависимость Y<sub>H<sub>2</sub></sub>(T) аналогична описанной выше (с экстремумом), что является аргументом в пользу предложенного выше объяснения.

В процессе комбинированного риформинга метанола влияние соотношения CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O на температурные зависимости выхода водорода аналогично описанному выше для паровой конверсии субстрата: по мере повышения соотношения в реакционной смеси с 1/5/0,25 до 1/2/0,15 и 1/0,75/0,08 зависимости Y<sub>H<sub>2</sub></sub>(T) приобретают экстремальный характер (рис. 3).

Паровая конверсия субстрата в присутствии композиции CuO-ZnO-MgO протекает практически без образования CO как побочного продукта в широком температурном интервале 230—550 °C (табл. 5). В процессе окси-парового риформинга метанола при пятикратном избытке водяного пара (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> = 1/5/0,25) селективность по монооксиду углерода не превышает 2%. Вместе с тем по мере повышения соотношений CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> = 1/2/0,15), включая близкие к

Таблица 5

Показатели процессов парового и комбинированного риформинга метанола в присутствии катализаторов CuO-ZnO-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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 CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> , % об.	Конверсия метанола, %/T, °C	Выход водорода, моль H <sub>2</sub> /моль CH <sub>3</sub> OH	Селективность по CO, %
7 % CuO-9 % ZnO-0,5 % MgO	20/20/0	91/580	2,7	→0
	14,5/29/2,2	83/585	2,2	14
	26/19,5/2,2	85/575	2,3	11
8 % CuO-6 % ZnO	20/20/0	81/540	2,4	42
	14,5/29/2,2	72/545	1,9	49
	26/19,5/2,2	67/600	1,1	56

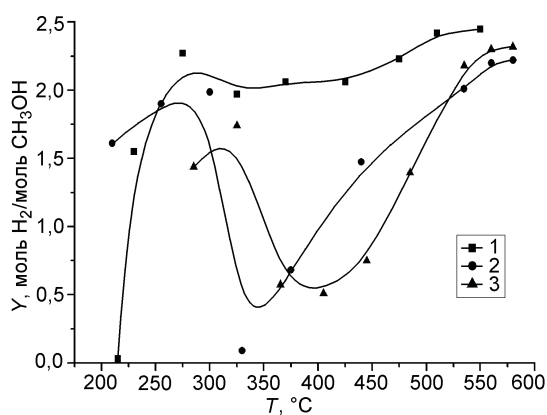


Рис. 3. Температурные зависимости выхода водорода в процессе комбинированного риформинга метанола на катализаторе 7 % CuO-9 % ZnO-0,5 % MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит при CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> 1/5/0,25 (1), 1/2/0,15 (2), 1/0,75/0,08 (3).  $V_{\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-(\text{O}_2)-\text{Ar}} = 1250 \text{ ч}^{-1}$ .

автотермическому режиму (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> = 1/0,75/0,08), селективность образования CO превышает 10 %, что может быть обусловлено как разложением метанола (1), так и протеканием обратной реакции водяного сдвига:



Роль оксида магния как модифицирующей добавки (помимо отмеченных выше факторов предотвращения спекания и зауглероживания) заключается в снижении восстанавливаемости оксида меди в составе катализаторов, возможно вследствие образования рентгеноаморфного твердого раствора MgCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [43]. Об этом свидетельствуют результаты ТПВВ: температурный диапазон и максимум поглощения водорода поверхностью образца CuO-ZnO-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит (350—550 °C,  $T_m = 425 \text{ °C}$ ) [28] существенно превышают соответ-

ствующие характеристики для образца CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит (220—365 °C,  $T_m = 305 \text{ °C}$ ) (табл. 3). Кроме того, можно предположить, что нуклеофильный кислород оксида магния (основной добавки с высокой хемосорбционной емкостью по метанолу [44]) обеспечивает гетеролитический разрыв связи O-H в молекуле CH<sub>3</sub>OH, способствуя образованию метоксисоединений как интермедиатов реакций риформинга субстрата.

Менее резкое снижение показателей выхода водорода в присутствии модифицированного оксидом магния катализатора в процессе паровой конверсии метанола при соотношении реагентов CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O = 1/2 (с 2,5 до 1,6 моль H<sub>2</sub>/моль CH<sub>3</sub>OH в интервале температур 270—415 °C) в сопоставлении с таковым для бинарного образца CuO-ZnO (2,2—0,7 моль H<sub>2</sub>/моль CH<sub>3</sub>OH в интервале температур 270—320 °C) [28], по-видимому, обусловлено указанными выше отличиями в восстанавливаемости оксида меди. Этот фактор может быть также причиной проявления минимума для зависимости  $Y_{\text{H}_2}(T)$  при более высоких температурах в присутствии катализатора CuO-ZnO-MgO по сравнению с бинарной композицией CuO-ZnO как в процессе парового, так и комбинированного риформинга субстрата.

Селективность образования побочного продукта CO в присутствии модифицированного MgO образца существенно ниже, чем в случае бинарной композиции CuO-ZnO ( $S_{\text{CO}}$  приближается к 50 % в результате протекания преимущественно реакции разложения метанола (1)) (табл. 5). При соотношении реагентов CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> = 1/0,75/0,08 достигнутый показатель выхода водорода  $Y_{\text{H}_2}$  более чем в 2 раза выше для модифицированного образца, что указывает на большую вероятность протекания обратной реакции водяного сдвига (12) на катализаторе CuO-ZnO. Наличие среди продуктов реакции метана ( $S_{\text{CH}_4} \approx 2-11 \text{ %}$ , 350—600 °C) может быть обус-



ловлено протеканием побочной реакции метанирования (9) на бинарном образце.

**Роль компонентов  
медно-цинковых композиций,  
вероятные интермедиаты  
и маршруты процессов  
каталитического риформинга метанола**

Несмотря на то что первые работы, посвященные выяснению роли компонентов медно-цинковых катализаторов в реакциях риформинга метанола, опубликованы более тридцати лет назад, представления о природе активных центров таких каталитических композиций по-прежнему в центре внимания исследователей. Продуцирование водорода чаще всего связывают с медью, тогда как влияние оксида цинка — прежде всего с повышением дисперсности и восстанавливаемости Cu-содержащего компонента, а также с эффектами спилловера  $H_2$  [7—13, 45—47]. Вместе с тем с учетом представленных выше результатов по парциальному окислению  $CH_3OH$  на катализаторе  $ZnO/Al_2O_3$ /кордиерит представляется уместным еще раз отметить высокую активность оксида цинка как катализатора получения  $H_2$ .

В работе [48] обосновано заключение о том, что повышение активности и селективности медьсодержащих композиций в процессах риформинга метанола симбатно с их восстанавливаемостью не означает, что этот фактор играет ключевую роль в катализе на Cu-ZnO/ $Al_2O_3$ -системах. Основной причиной улучшения каталитических свойств рассматривается повышение дисперсности меди.

Наряду с металлической медью ( $Cu^0$ ) активными центрами процессов риформинга рассматриваются также окисленные формы меди. В работе [49] приводятся аргументы в пользу участия катионов  $Cu^+$ , при этом их роль обосновывается тем, что именно однозарядные ионы меди, растворенные в решетке ZnO, являются активными центрами синтеза метанола, и это представление переносится на процессы риформинга. В работе [35] обосновано заключение о том, что стабилизацию меди(I) в реакции паровой конверсии  $CH_3OH$  обеспечивают оксиды цинка и циркония в составе каталитических композиций ZnO/Cu,  $ZrO_2$ /Cu. Для стабилизации катионов  $Cu^+$  катализаторов синтеза метанола в реакционную смесь вводят  $CO_2$  [49]. Логично предположить, что аналогичную функцию диоксид углерода как один из продуктов может выполнять и в процессах окислительного риформинга  $CH_3OH$ .

Наряду с металлической и окисленной медью ( $Cu^0$  и  $Cu^+$ ) активными центрами продуцирования водорода рассматриваются также пары  $Cu^0$  —  $Cu^+$  [50], тогда как на  $Cu^{2+}$  протекает преимущественно

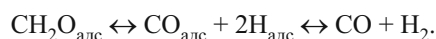
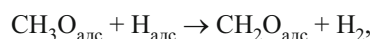
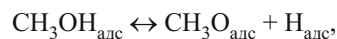
глубокое окисление метанола. Вместе с тем в работе [51] приводят аргументы в пользу катионов  $Cu^{2+}$  в роли активных центров разложения и паровой конверсии  $CH_3OH$ . Обсуждается также возможность участия так называемой субоксидной формы  $Cu_{x \geq 10}O$  в превращениях субстрата [46].

Вывод относительно ключевой роли центров  $Cu^+$  в процессах окислительного риформинга метанола обосновывается следующими аргументами: монооксид углерода практически не образует устойчивых карбониллов с  $Cu^0$ , в то время как с оксидом меди(I) связывается прочно, что осложняет десорбцию CO в газовую фазу, способствуя дальнейшему окислению на катионах  $Cu^{2+}$ , т. е. совместное действие  $Cu^+$  и  $Cu^{2+}$  наряду с продуцированием водорода обеспечивает ингибирование образования монооксида углерода [52, 53].

Каталитические композиции структуры шпинелей формируют для стабилизации активных центров меди. В работах [54, 55] обосновано заключение о том, что окружение трехвалентных металлов или их оксидов предотвращает спекание частиц Cu в структуре шпинели и обеспечивает высокую активность в процессе парового риформинга метанола, а также возможность быстрой регенерации катализатора на воздухе. Мы полагаем, что важным фактором является также устойчивость меди к восстановлению в решетке шпинели, обусловленная поляризацией ковалентных связей Cu—O ионами  $M^{3+}$ , что способствует повышению эффективных зарядов ионов меди, вследствие чего энергия решетки возрастает и, соответственно, повышается температура восстановления [56].

При обсуждении схем возможных механизмов процессов риформинга метанола на Cu-содержащих катализаторах в роли интермедиатов рассматривают преимущественно метоксисоединения, формальдегид, диоксиметилен, формиат и метилформиат.

Превращение адсорбированного метанола в процессе разложения, согласно ряду работ, протекает через дегидрогенизацию с образованием на поверхности метокси-интермедиатов и формальдегида [57]:



При этом стадия дегидрирования метоксида с образованием формальдегида является лимитирующей [58—61]. Следует отметить, что адсорбированные  $CH_2O$ -соединения могут быстро окисляться

до диоксиметилена [62] и полимеризоваться в полиоксиметилен [63].

Диссоциативная хемосорбция метанола осуществляется за счет взаимодействия гидроксогруппы молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  и атома кислорода поверхности, при этом эффективному разрыву связи  $\text{O}-\text{H}$  способствуют центры  $\text{Cu}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$  [8].

В работах [64—68] продуцирование синтез-газа в реакции разложения  $\text{CH}_3\text{OH}$  на медьсодержащих катализаторах рассматривают через образование метилформиата. Эти промежуточные соединения, согласно [69], формируются путем димеризации молекул формальдегида по механизму Тищенко, включающему перенос атома водорода на атом углерода карбонильной группы молекулы  $\text{CH}_2\text{O}$ . В то же время в работе [70] на основании исследований с применением метода меченых атомов  $^{13}\text{C}$  обосновано заключение о возможности образования метилформиата по реакции между формальдегидом и метоксидом через формирование интермедиатов, подобных гемиацеталю. Этот маршрут формирования  $\text{HCOOCH}_3$ -интермедиатов обсуждается также в работе [71]. Показано, что образованные по реакции между метоксидом и формальдегидом на металлической меди метилформиатные соединения способны реагировать с поверхностными гидроксогруппами с образованием муравьиной кислоты, в результате дегидрогенизации которой продуцируется  $\text{CO}_2$ . Вместе с тем, учитывая относительно низкую энергию адсорбции  $\text{HCOOCH}_3$ , более вероятно десорбция метилформиата.

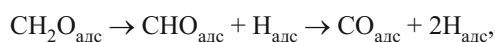
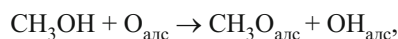
Среди других промежуточных соединений в процессах риформинга  $\text{CH}_3\text{OH}$  рассматриваются формиаты — ключевые интермедиаты в синтезе метанола [72], которые формируются в результате реакции Канниццаро (диспропорционирование формальдегида) [63], а также дегидрогенизации или окисления диоксиметилена [62, 73, 74].

Наличие либо отсутствие кислорода на поверхности меди может обуславливать формирование моно- или бидентатных формиатов. При этом монодентатные формиатные комплексы, координированные с  $\text{OH}$ -группами поверхности посредством водородной связи, могут легко превращаться в бидентатные вследствие низкой термической стабильности [73].

Разложение формиатных соединений на поверхности  $\text{Cu}$  продуцирует исключительно водород и углекислый газ ( $2\text{CO}_2\text{H} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) [8]. Образование  $\text{CO}_2$  из формиата подтверждено теоретически с использованием теории функционала плотности [75].

Применительно к парциальному окислению метанола на  $\text{Cu-ZnO}$ -катализаторе формиатный маршрут обосновывается в работе [76], авторы которой предлагают механизм Лэнгмюра — Хиншельвуда. Согласно этому механизму начальной стадией пре-

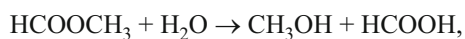
вращений  $\text{CH}_3\text{OH}$  является разрыв связи  $\text{O}-\text{H}$  с образованием поверхностных метоксисоединений, вслед за которым имеет место дегидрогенизация метоксида в формальдегид с последующим формированием поверхностных формильных соединений, что приводит к образованию  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . С участием кислорода поверхности формильные интермедиаты превращаются в формиаты:

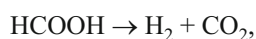


Активация метанола с образованием метоксисоединений рассматривается также и на  $\text{ZnO}$ -компоненте бинарного медно-цинкового катализатора.

Процессы окислительного риформинга могут быть осложнены рядом побочных реакций, в том числе разложением и глубоким окислением метанола (ГОМ), реакцией водяного сдвига (РВС), окислением  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , которые могут протекать как последовательно, так и параллельно. В частности, в работе [77] предложена схема кислородной конверсии метанола на катализаторе  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , включающая реакции РМ, ГОМ, а также парового риформинга с участием  $\text{H}_2\text{O}$  как продукта глубокого окисления  $\text{CH}_3\text{OH}$ . В работе [78] глубокое окисление метанола также включено в схему парциального окисления субстрата на катализаторах  $\text{Cu/ZnO}$ .

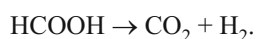
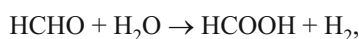
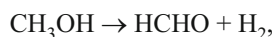
В литературе предложено несколько маршрутов парового риформинга метанола. В ранних работах образование водорода рассматривали через разложение  $\text{CH}_3\text{OH}$  с последующей реакцией водяного сдвига [79]. Этот маршрут, однако, не является достаточно обоснованным согласно современным представлениям [7, 8], учитывая тот факт, что концентрации  $\text{CO}$  в продуктах на  $\text{Cu}$ -содержащих катализаторах значительно ниже равновесных. Наибольшее распространение в литературе получили метилформиатная [80] и формальдегидная [65] схемы. Согласно первой паровая конверсия метанола протекает через дегидрогенизацию субстрата с образованием метилформиата, последующий гидролиз и разложение муравьиной кислоты:





при этом лимитирующей является стадия дегидрирования.

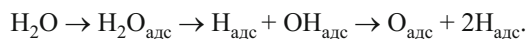
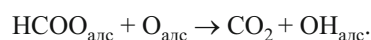
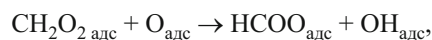
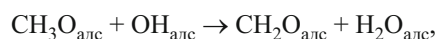
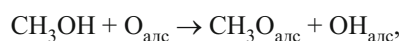
Вторая схема включает в роли интермедиатов формальдегид и муравьиную кислоту:



Правомочность метилформиатной и формальдегидной схем обоснована результатами ряда работ, в том числе [81, 82], в которых возможность дегидрогенизации метанола до метилформиата и формальдегида с последующей нуклеофильной атакой  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием муравьиной кислоты подтверждена экспериментально.

Следует отметить, что в отличие от метокси- и формиатных соединений, идентифицированных как общие интермедиаты парового риформинга метанола на различных медьсодержащих катализаторах ( $\text{Cu}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ ) [68, 83, 84], метилформиат обнаружен только в условиях большого избытка  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

В работе [50] предложена схема комбинированного риформинга метанола в присутствии  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , которая включает стадии, продуцирующие адсорбированные на поверхности формиат, воду и гидроксильные группы. Формиат окисляется до  $\text{CO}_2$  и  $\text{OH}$ -групп, последние и  $\text{H}_2\text{O}$  диссоциируют на атомы водорода и кислорода:



Рекомбинация адсорбированных  $\text{H}$ -атомов продуцирует молекулярный водород.

В работах [46, 85] рассматривается комбинированный риформинг метанола, включающий глубокое окисление субстрата с последующей паровой конверсией. При этом в результате ГОМ (при низких степенях превращения метанола) металлическая

медь предварительно восстановленного катализатора  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  полностью окисляется до  $\text{Cu}^{2+}$  благодаря присутствию  $\text{O}_2$  в реакционной смеси, в то время как в процессе ПКМ (в условиях полного превращения молекулярного кислорода при высоких значениях конверсии  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) окисленная медь вновь восстанавливается ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ ).

Полученные нами результаты дают основание рассматривать участие окисленной и восстановленной меди как активных центров превращений метанола в процессе паро-кислородной конверсии в соответствии со схемой [50], предполагающей формиат в роли интермедиата. Модифицирование бинарной композиции  $\text{CuO-ZnO}$  основной добавкой оксида магния с высокой хемосорбционной емкостью по метанолу [44] облегчает образование метоксисоединений в результате взаимодействия молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  с атомом диссоциативно адсорбированного на поверхности кислорода с гетеролитическим разрывом связи  $\text{O-H}$  в молекуле субстрата. Представляется также вероятным попеременное восстановление и окисление меди водородом и кислородом/водяным паром реакционной смеси, т. е. участие пар  $\text{Cu}^{n+} - \text{Cu}^0$  в роли активных центров продуцирования водорода, а также  $\text{CO}_2$ . Роль оксида меди проявляется при температурах до  $300^\circ\text{C}$ , в то время как центров металлической меди ( $\text{Cu}^0$ ) — при повышенных температурах в условиях восстановления реакционной средой.

Рассмотренные схемы отражают наиболее распространенные в литературе представления о маршрутах процессов риформинга метанола на медьсодержащих катализаторах. Дискуссии о возможных механизмах реакций парциального окисления, парового и комбинированного риформинга метанола продолжают.

### Заключение

Подводя итог и обобщая результаты исследований по влиянию модифицирующих добавок оксидов редкоземельных элементов ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), никеля и магния на активность, селективность  $\text{CuO-ZnO}$ -композиций на структурированном носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит в процессах разложения, парового и окси-парового риформинга метанола, отметим наиболее важные.

Роль ОРЗЭ состоит в предотвращении зауглероживания поверхности катализаторов, спекания частиц активных фаз, что обеспечивает выход водорода 85—96 % в реакции разложения субстрата при температурах выше  $450^\circ\text{C}$ , в то время как оксид никеля выполняет функцию промотора, существенно снижая (на  $200\text{—}250^\circ\text{C}$ ) температуру достижения высоких показателей выхода водорода ( $Y_{\text{H}_2} = 90\text{—}96\%$ ).

Модифицирование оксидом магния катализатора CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит и многократный избыток паров воды в реакционной смеси (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O = 1/5÷1/10) обеспечивают возрастание показателей Y<sub>H<sub>2</sub></sub> наряду со снижением селективности по монооксиду углерода как побочному продукту в широком температурном интервале 230—550 °С в процессах парового и окси-парового риформинга метанола, а также нивелируют резкое уменьшение выхода водорода в области температур 320—400 °С (обнаруженный минимум зависимости Y<sub>H<sub>2</sub></sub>(T)).

Промотирующее влияние оксидов никеля и магния обусловлено снижением восстанавливаемости CuO в составе каталитических композиций CuO-ZnO-NiO(MgO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит в соответствии с результатами ТПВВ. Кроме того, роль NiO важна в предотвращении агломерации (спекания) частиц активной фазы в процессе разложения метанола, а MgO — в подавлении зауглероживания и повышенной хемосорбционной емкости по метанолу в процессах парового и комбинированного риформинга субстрата.

Цинк-оксидный компонент катализатора Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит как фаза алюмината ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в процессе парциального окисления метанола обеспечивает показатели селективности и выхода по водороду около 90 % с достижением неаддитивного снижения селективности образования СО (по сравнению с индивидуальными компонентами меди и оксида цинка).

Перспективным путем усовершенствования катализаторов риформинга метанола, улучшения их ресурсных характеристик нам представляется формирование на поверхности структурированных носителей медьсодержащих фаз шпинельной структуры (алюминатов, ферритов) с повышенной термостабильностью, устойчивостью к спеканию и восстановлению меди, способностью к регенерации. Учитывая высокую каталитическую активность таких композиций в отношении окисления монооксида углерода и реакции водяного сдвига, можно также ожидать ингибирования побочных реакций образования СО в процессах окислительного риформинга метанола.

### Литература

1. *Krummrich S., Llabrés J.* // Int. J. Hydrogen Energy. — 2015. — **40**. — P. 5482—5486.
2. *Stefanidis G. D., Vlachos D. G.* // Chem. Eng. Sci. — 2009. — **64**. — P. 4856—4865.
3. *Cheng W.-H.* // Appl. Catal. A. — 1995. — **130**. — P. 13—30.
4. *Shiozaki R., Hayakawa T., Liu Y. et al.* // Catal. Lett. — 1999. — **58**. — P. 131—140.
5. *Laosiripojana N., Assabumrungrat S.* // Chem. Eng. Sci. — 2006. — **61**. — P. 2540—2549.
6. *Geissler K., Newson E., Vogel F. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2001. — **3**. — P. 289—293.
7. *Sá S., Silva H., Brandao L. et al.* // Appl. Catal. B. — 2010. — **99**. — P. 43—57.
8. *Yong S. T., Ooi C. W., Chai S. P., Wu X. S.* // Int. J. Hydrogen Energy. — 2013. — **38**. — P. 9541—9552.
9. *Schuyten S., Wolf E. E.* // Catal. Lett. — 2006. — **106**. — P. 7—14.
10. *Mrad M., Gennequin C., Aboukais A., Abi-Aad E.* // Catal. Today. — 2011. — **176**. — P. 88—92.
11. *Rameshan C., Stadlmayr W., Penner S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2012. — **51**. — P. 3002—3006.
12. *Palo D. R., Dagle R. A., Holladay J. D.* // Chem. Rev. — 2007. — **10**. — P. 3992—4021.
13. *Li L., Zhang B., Kunkes E. et al.* // ChemCatChem. — 2012. — **4**. — P. 1764—1775.
14. *Mitani H., Xu Y., Hirano T. et al.* // Catal. Today. — 2017. — **281**. — P. 669—676.
15. *Spencer M. S.* // Nature. — 1986. — **323**. — P. 685—687.
16. *Yang C., Ren J., Sun Y.* // Catal. Commun. — 2001. — **2**. — P. 353—356.
17. *Xi J., Wang Z., Lu G.* // Appl. Catal. A. — 2002. — **225**. — P. 77—86.
18. *Basile A., Parmaliana A., Tosti S. et al.* // Catal. Today. — 2008. — **137**. — P. 17—22.
19. *Gulati S. T.* // Structured catalysts and reactors / Eds. A. Cybulski, J. A. Moulijn. — Boca Raton; London; New York : CRC press, 2006.
20. *Berndt M., Landri P.* // Catal. Today. — 2002. — **75**. — P. 17—22.
21. *Heck R. M., Gulati S., Farrauto R. J.* // Chem. Eng. J. — 2001. — **82**. — P. 149—156.
22. *Lindström B., Pettersson L. J.* // J. Power Sources. — 2002. — **106**. — P. 264—273.
23. *Lindström B., Agrell J., Pettersson L. J.* // Chem. Eng. J. — 2003. — **93**. — P. 91—101.
24. *Liu N., Yuan Z., Wang S. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. — 2008. — **33**. — P. 1643—1651.
25. *Mokhnachuk O. V., Soloviev S. O., Kapran A. Yu.* // Catal. Today. — 2007. — **119**. — P. 145—151.
26. *Kapran A. Yu., Soloviev S. O., Orlyk S. N.* // React. Kinet. Mech. and Catal. — 2010. — **101**. — P. 343—353.
27. *Kapran A. Yu., Orlyk S. N., Soloviev S. O.* // React. Kinet. Mech. and Catal. — 2015. — **114**. — P. 135—145.
28. *Капран А. Ю., Орлик С. Н.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 4. — С. 206—210. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 4. — P. 210—215 (Engl. Transl.)].
29. *Aguiar P., Lapena-Rey N., Chadwick D., Kershenbaum L.* // Chem. Eng. Sci. — 2001. — **56**. — P. 651—658.
30. *Amor J. N.* // Appl. Catal. A. — 1999. — **176**. — P. 159—176.
31. *Wang F., Wei M., Evans D. G., Duan X.* // J. Mater. Chem. A. — 2016. — **4**. — P. 5773—5783.
32. *Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P.* // Chem. Rev. — 2016. — **116**. — P. 5987—6041.



33. Yang R., Xing C., Lv C. et al. // Appl. Catal. A. — 2010. — **385**. — P. 92—100.
34. Wind T. L., Falsig H., Sehested J. et al. // J. Catal. — 2016. — **342**. — P. 105—116.
35. Wu G.-S., Mao D.-S., Lu G.-Z. // Catal. Lett. — 2009. — **130**. — P. 177—184.
36. Ranga R. G., Meher S. K., Mishra B. G., Charan P. H. K. // Catal. Today. — 2012. — **198**. — P. 140—147.
37. Kniep B. L., Girgsdies F., Ressler T. // J. Catal. — 2005. — **236**. — P. 34—44.
38. Velu S., Suzuki K. // Top. Catal. — 2003. — **22**. — P. 235—244.
39. Huang G., Liaw B.-J., Jhan C.-J., Chen Y.-Z. // Appl. Catal. A. — 2009. — **358**. — P. 7—12.
40. Bartholomew C. H., Farrauto R. J. // Fundamentals of industrial catalytic processes. — Hoboken, NJ : Wiley Intersci., 2006.
41. Valdés-Solís T., Marbán G., Fuertes A. B. // Catal. Today. — 2006. — **116**. — P. 354—360.
42. Li C.-L., Lin Y.-C. // Catal. Lett. — 2010. — **140**. — P. 69—76.
43. Ropp R. C. Encyclopedia of the alkaline earth compounds. — Amsterdam : Elsevier, 2013.
44. Badlani M., Wachs I. E. // Catal. Lett. — 2001. — **75**. — P. 137—149.
45. Alejo L., Lago R., Peña M. A., Fierro J. L. G. // Appl. Catal. A. — 1997. — **162**. — P. 281—297.
46. Agrell J., Birgersson H., Boutonnet M. et al. // J. Catal. — 2003. — **219**. — P. 389—403.
47. Fierro G., Jacono M. L., Inversi M. et al. // Appl. Catal. A. — 1996. — **137**. — P. 327—348.
48. Zhang X.-R., Wang L.-C., Yao C.-Z. et al. // Catal. Lett. — 2005. — **102**. — P. 183—190.
49. Chinchén G. C., Denny P. J., Jennings J. R. et al. // Appl. Catal. — 1988. — **36**. — P. 1—65.
50. Turco M., Bagnasco G., Cammarano C. et al. // Appl. Catal. B. — 2007. — **77**. — P. 46—57.
51. Choi Y., Stenger H. G. // Appl. Catal. B. — 2002. — **38**. — P. 259—269.
52. Turco M., Bagnasco G., Costantino U. et al. // J. Catal. — 2004. — **228**. — P. 43—55.
53. Turco M., Bagnasco G., Costantino U. et al. // J. Catal. — 2004. — **228**. — P. 56—65.
54. Kameoka S., Tanabe T., Tsai A. P. // Catal. Lett. — 2005. — **100**. — P. 89—93.
55. Papavasiliou J., Avgouropoulos G., Ioannides T. // J. Catal. — 2007. — **251**. — P. 7—20.
56. Velu S., Suzuki K., Hashimoto S. et al. // J. Mater. Chem. — 2001. — **11**. — P. 2049—2060.
57. Sun K., Lu W., Wang M., Xu X. // Appl. Catal. A. — 2004. — **268**. — P. 107—113.
58. Lee J. K., Ko J. B., Kim D. H. // Appl. Catal. A. — 2004. — **278**. — P. 25—35.
59. Kim D. K., Iglesia E. // J. Phys. Chem. C. — 2008. — **112**. — P. 17235—17243.
60. Sakong S., Gross A. // J. Phys. Chem. A. — 2007. — **111**. — P. 8814—8822.
61. Gu X. K., Li W. X. // J. Phys. Chem. C. — 2010. — **114**. — P. 21539—21547.
62. Oguchi H., Kanai H., Utani K. et al. // Appl. Catal. A. — 2005. — **293**. — P. 64—70.
63. Manzoli M., Chiorino A., Bocuzzi F. // Appl. Catal. B. — 2005. — **57**. — P. 201—209.
64. Tsoncheva T., Areva S., Dimitrov M. et al. // J. Mol. Catal. A. — 2006. — **246**. — P. 118—127.
65. Takezawa N., Iwasa N. // Catal. Today. — 1997. — **36**. — P. 45—56.
66. Mavrikakis M., Barteau M. A. // J. Mol. Catal. A. — 1998. — **131**. — P. 135—147.
67. Wu G. S., Wang L. C., Liu Y. M. et al. // Appl. Surface Sci. — 2006. — **253**. — P. 974—982.
68. Peppley B. A., Amphlett J. C., Kearns L. M., Mann R. F. // Appl. Catal. A. — 1999. — **179**. — P. 31—49.
69. Hussein G. A. M., Sheppard N., Zaki M. I., Fahim R. B. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1991. — **87**. — P. 2655—2659.
70. Chung M. J., Moon D. J., Park K. Y., Ihm S. K. // J. Catal. — 1992. — **136**. — P. 609—612.
71. Lin S., Xie D., Guo H. // J. Mol. Catal. A. — 2012. — **356**. — P. 165—170.
72. Millar G. J., Rochester A. H., Waugh K. C. // Catal. Lett. — 1992. — **14**. — P. 289—295.
73. Fisher I. A., Bell A. T. // J. Catal. — 1999. — **184**. — P. 357—376.
74. Yong S. T., Hidajat K., Kawi S. // Catal. Today. — 2008. — **131**. — P. 188—196.
75. Bo J.-Y., Zhang S., Lim K. H. // Catal. Lett. — 2009. — **129**. — P. 444—448.
76. Espinosa L. A., Lago R. M., Peña M. A., Fierro J. L. G. // Top. Catal. — 2003. — **22**. — P. 245—251.
77. Murcia-Mascarós S., Navarro R. M., Gómez-Sainero L. et al. // J. Mol. Catal. A. — 2001. — **198**. — P. 338—347.
78. Agrell J., Boutonnet M., Fierro J. L. G. // Appl. Catal. A. — 2003. — **253**. — P. 213—223.
79. Amphlett J. C., Evans M. J., Mann R. F., Weir R. D. // Can. J. Chem. Eng. — 1985. — **63**. — P. 605—611.
80. Takahashi K., Takezawa N., Kobayashi H. // Appl. Catal. — 1982. — **2**. — P. 363—366.
81. Breen J. P., Ross J. R. H. // Catal. Today. — 1999. — **51**. — P. 521—533.
82. Shishido T., Yamamoto Y., Morioka H., Takehira K. // J. Mol. Catal. A. — 2007. — **268**. — P. 185—194.
83. Frank B., Jentoft F. C., Soerijanto H. et al. // J. Catal. — 2007. — **246**. — P. 177—192.
84. Matter P. H., Ozkan U. S. // J. Catal. — 2005. — **234**. — P. 463—475.
85. Agrell J., Birgersson H., Boutonnet M. // J. Power Sources. — 2002. — **106**. — P. 249—257.

Поступила в редакцию 1 февраля 2017 г.  
В окончательном варианте 6 февраля 2017 г.

## Продуктування водню в процесах риформінгу метанолу на модифікованих мідно-цинкових каталізаторах (огляд)

*А. Ю. Капран, С. М. Орлик*

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

*Узагальнено результати досліджень процесів риформінгу метанолу з одержанням водню на структурованих каталізаторах Cu-ZnO-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордієрит (M — Ce, La, Ni, Mg). Обґрунтовано вплив модифікуючих добавок оксидів церію, лантану і нікелю в реакції розкладу CH<sub>3</sub>OH, оксиду магнію і співвідношення реагентів CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O в процесах парової і окси-парової конверсії метанолу. Проаналізовано роль складових Cu-ZnO-композицій, ймовірні інтермедіати і маршрути одержання водню. Сформульовано рекомендації по удосконаленню каталізаторів риформінгу метанолу.*

**Ключові слова:** метанол, розклад, парціальне окиснення, паровий і окси-паровий риформінг, водень, каталізатори Cu-ZnO-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордієрит (M — Ce, La, Ni, Mg).

## Production of Hydrogen in the Processes of Methanol Reforming on Modified Copper–Zinc Catalysts (Review)

*A. Yu. Kapran, S. M. Orlyk*

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

*The results of studying the processes of methanol reforming to produce hydrogen on structured catalysts Cu-ZnO-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierite (M – Ce, La, Ni, Mg) are generalized. The effects of modifying additives of cerium, lanthanum, and nickel oxides in CH<sub>3</sub>OH decomposition, magnesia and the reagent ratio CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O in the steam and oxy-steam conversion of methanol are substantiated. The role of the Cu-ZnO-composition components as well as probable intermediates and routes of hydrogen production are analyzed. Recommendations on improvement of methanol reforming catalysts are formulated.*

**Key words:** methanol, decomposition, partial oxidation, steam and oxy-steam reforming, hydrogen, Cu-ZnO-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierite (M – Ce, La, Ni, Mg) catalysts.