

КАТАЛИЗАТОРЫ CuO/ZnO ДЛЯ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА. РОЛЬ СТЕПЕНИ ПОЛЯРНОСТИ И ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ*

*С. Матеос-Педреро¹, У. Сильва¹, Д.А. Пахеко Танака¹, С. Лигуори²,
А. Иулианелли², А. Базиле², А. Мендес¹*

¹Лаборатория LERABE – Кафедра химической инженерии, инженерный факультет, Университет Порто
ул. Доктора Роберта Фриаса, 4200-465, Порто, Португалия
тел.: +351 (22) 508-16-95; e-mail: cmpedrero@fe.up.pt, mendes@fe.up.pt

²Национальный научный центр Италии ITM-CNR
17С, ул. Пьетро Буччи, Университет Калабрии, 87030 Ренде, CS, Италия

doi: 10.15518/isjaee.2019.19-21.045-060

Заключение совета рецензентов: 01.07.19 Заключение совета экспертов: 09.07.19 Принято к публикации: 15.07.19

В работе исследовалось влияние площади поверхности и степени полярности подложки ZnO на каталитические свойства катализатора CuO/ZnO для паровой конверсии метанола (ПКМ). Площадь ZnO поверхности варьировалась путем изменения температуры прокаливания, а степень их полярности – использованием разных предшественников Zn (ацетат или нитрат цинка). Установлено, что при увеличении площади поверхности ZnO дисперсия и площадь поверхности меди увеличивается, а степень полярности ZnO сильно влияет на восстанавливаемость медных образцов. Более высокая степень полярности способствует восстанавливаемости, что объясняется активным взаимодействием меди с «более полярной» подложкой ZnO. Интересно отметить, что селективность катализаторов CuO/ZnO (с меньшим количеством СО) повышается с ростом степени полярности носителей ZnO. Результаты проведенных экспериментов также подтвердили, что катализатор CuO/ZnO_{Ac-375} обладает большей селективностью (до 90 %), чем аналогичный образец CuO/ZnO/Al₂O₃ марки G66-MR производства Süd Chemie AG.

Активность наиболее эффективного катализатора (CuO/ZnO_{Ac-375}) изучалась в Pd-композитном мембранном реакторе и в традиционном реакторе с уплотненным слоем. В результате эксперимента получены значения восстановления водорода ~75 % и чистоты проникающего водорода более 90 %. Применение мембранного реактора на основе палладия позволило повысить эффективность процесса конверсии метанола за счет частичного подавления обратной реакции ПКМ, а также чистоту получаемого водорода для высокотемпературных топливных элементов с протонообменной мембраной.

Ключевые слова: катализаторы CuO/ZnO; степень полярности; паровая конверсия метанола; селективность к СО; Pd-мембрана.

CUO/ZNO CATALYSTS FOR METHANOL STEAM REFORMING: THE ROLE OF THE SUPPORT POLARITY RATIO AND SURFACE AREA

*Cecilia Mateos-Pedrero^a, Hugo Silva^a, David A. Pacheco Tanaka^{a,1},
Adolfo Iulianelli^b, Angelo Basile^b, Adelio Mendes^a*

* Матеос-Педреро С., Сильва У., Пахеко Танака Д.А., Лигуори С., Иулианелли А., Базиле А., Мендес А. Катализаторы CuO/ZnO для паровой конверсии метанола. Роль степени полярности и площади поверхности подложки // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019;19-21:45-60.

Ранее публиковалась: Applied Catalysis B: Environmental, 2015;174:67–76; <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.039>
0926-3373/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

¹Текущий адрес: Tecnalia, Parque Tecnológico de San Sebastián – Paseo Mikeletegi, 2. E-20009 Donostia, San Sebastián, Испания.

^aLEPABE-Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

tel.: +351 22 508 1695; e-mail: cmpedrero@fe.up.pt, mendes@fe.up.pt

^bITM-CNR, Via Pietro Bucci, Cubo 17C, c/o University of Calabria, 87030 Rende, CS, Italy

doi: 10.15518/isjaee.2019.19-21.045-060

Referred 1 July 2019 Received in revised form 9 July 2019 Accepted 15 July 2019

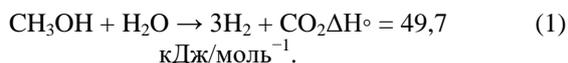
The effect of surface area and polarity ratio of ZnO support on the catalytic properties of CuO/ZnO catalyst for methanol steam reforming (MSR) are studied. The surface area of ZnO was varied changing the calcination temperature, and its polarity ratio was modified using different Zn precursors, zinc acetate and zinc nitrate. It was found that the copper dispersion and copper surface area increase with the surface area of the ZnO support, and the polarity ratio of ZnO strongly influences the reducibility of copper species. A higher polarity ratio promotes the reducibility, which is attributed to a strong interaction between copper and the more polar ZnO support. Interestingly, it was observed that the selectivity of CuO/ZnO catalysts (lower CO yield) increases with the polarity ratio of ZnO carriers. As another key result, CuO/ZnO_{Ac-375} catalyst has proven to be more selective (up to 90%) than a reference CuO/ZnO/Al₂O₃ sample (G66-MR, Süd Chemie).

The activity of the best performing catalyst, CuO/ZnOAc-375, was assessed in a Pd-composite membrane reactor and in a conventional packed-bed reactor. A hydrogen recovery of ca. 75% and a hydrogen permeate purity of more than 90% was obtained. The Pd-based membrane reactor allowed to improve the methanol conversion, by partially suppressing the methanol steam reforming backward reaction, besides upgrading the reformat hydrogen purity for use in HT-PEMFC.

Keywords: CuO/ZnO catalysts; polarity ratio; methanol steam reforming; CO selectivity; Pd-membrane.

1. Введение

За последние несколько десятков лет вышло множество работ, описывающих реакцию паровой конверсии метанола (ПКМ) как эффективный способ получения водорода для малоразмерных топливных элементов (ТЭ) с полимерной электролитической мембраной (ПЭМ):



Традиционные катализаторы для ПКМ разделяются на две основные группы: катализаторы на основе Cu и более современные Pd-катализаторы [1]. Тем не менее на сегодняшний день широкое применение получил ZnO-катализатор. И хотя CuO/ZnO-катализаторы используются в промышленности с 1960 г., роль ZnO в этих каталитических системах до сих пор остается не ясной, несмотря на многочисленные исследования [2–6]. Например, Айман Карим (*Ayman M. Karim*) и другие изучили влияние морфологии ZnO на активность катализатора для ПКМ [7] и пришли к выводу, что ограниченные ZnO-материалы обладают большей химической активностью [7]. С этим предположением согласуются теоретические исследования Грегори Смита (*Gregory K. Smith*) и др., которые показали, что полярные кристаллические поверхности ZnO имеют нулевой энергетический барьер как при диссоциации метанола, так и при диссоциации воды [8]. Исходя из этого, можно предположить, что ZnO с большей степенью полярности поверхности позволит значительно повысить

активность катализаторов для ПКМ. Данная концепция привлекла больше внимания, как это видно из работ Мэтью Бушера (*Matthew B. Boucher*) и др. [9, 10], исследовавших влияние свойств различных носителей (преимущественно формы и дефектов) на активность Au-катализаторов для реакций конверсии водяного газа (КВГ) и ПКМ. Авторы сделали вывод о том, что активность различных наночастиц ZnO повышается при использовании бинарных катализаторов с подложками, обладающими «большой степенью полярности». Тем не менее в научной литературе не удалось обнаружить ни одной работы на тему CuO/ZnO-катализаторов, где прослеживалась бы связь между степенью полярности подложки и селективностью по отношению к ПКМ. Однако этот аспект крайне важно учитывать при использовании ТЭ, когда необходимо свести до минимума присутствие CO, поскольку даже малейшее содержание CO неизбежно приведет к порче Pt-электродов.

Недавно вышла в свет работа [11], описывающая простой гидротермальный способ адаптации физико-химических свойств материалов ZnO с помощью карбамида [11]. Авторы установили, что на такие характеристики, как удельная площадь поверхности, морфология и степень полярности получаемых частиц ZnO, в значительной степени влияют условия синтеза [11], в частности, присутствие и концентрация поверхностно-активных веществ (ПАВ) (*Pluronic P123*), а также исходная соль металла (ацетат или нитрат Zn). Главные выводы этой работы можно сформулировать следующим образом:

1) при добавлении ПАВ *Pluronic P123* дисперсия частиц ZnO улучшается (образуются иерархические



микроструктуры ZnO цветочноподобной формы), степень полярности повышается (большая степень полярности (0 0 2) плоскостей), площадь поверхности ZnO-материалов увеличивается;

2) морфология, степень полярности и химическая активность также зависят от используемой соли-предшественника Zn.

Использование нитрата Zn дало образование игольчатых структур ZnO (при использовании ацетата Zn образовывались цветочноподобные структуры ZnO) с меньшей степенью полярности (большая доля (1 0 0) неполярных плоскостей), чем у аналогов, полученных из ацетата. Кроме того, образец ZnO с наибольшей степенью полярности (ZnO, полученный из ацетата) проявил наибольшую фотоактивность, примерно в два раза превышающую фотоактивность образцов ZnO «меньшей полярности» (с меньшей степенью полярности), полученных из нитрата. Результаты исследования свидетельствуют о том, что эти два образца имеют разную химическую активность, при этом активность ZnO большей степени полярности оказалась выше [11].

Для того чтобы оптимально использовать термодинамику процесса и добиться снижения образования CO, реакция ПКМ протекает при низкой температуре (но оставаясь при этом равновесной), а затем, при максимальной конверсии, обратная реакция замедляет общую скорость реакции. Полученный водород можно непрерывно выводить из реакционной среды с помощью мембранных реакторов на основе Pd, повышая при этом общую кинетику реакции, что приводит к усилению конверсии и образованию высокочистого водорода. Для низкотемпературных протонообменных мембран требуется водород с мельчайшими концентрациями CO: по автомобильным нормам, допустимой считается концентрация CO в пределах 0,2 ppm (ISO14687-2). Водород такой чистоты можно получить путем процесса очистки на основе Pd, или (с дополнительными преимуществами) с помощью мембранного реактора на основе Pd. Однако Pd-мембраны загрязняются CO, который адсорбируется на их поверхностях, препятствуя проникновению водорода [12]. Композитные Pd-мембраны имеют тонкий слой Pd, нанесенный на пористые подложки, и характеризуются высокой проницаемостью и селективностью по отношению к водороду [13–16]. В связи с этим в последнее время композитным Pd-мембранам стало уделяться все больше внимания, так как они обладают, помимо прочего, такими преимуществами, как низкая стои-

мость и более высокая проницаемость за счет снижения содержания палладия [13–18]. Множество работ было посвящено реакции ПКМ, проходящей как в мембранном реакторе (МР) с плотной мембраной, так и в композитном реакторе на основе Pd [17–25]. В большинстве этих работ показано, что в таких МР эффективность процессов конверсии метанола и выделения водорода может быть выше, чем в традиционных реакторах с уплотненным слоем, что позволяет получать высококачественный водород. В более ранних работах на тему ПКМ [18, 21–23] использовались плотные самонесущие Pd/Ag-мембраны толщиной 50 мкм и композитные Pd-мембраны, с нанесенными слоями Pd толщиной более 10 мкм. В настоящей работе применялась тонкая композитная мембрана толщиной около 8 мкм, размещенная на керамической подложке. Авторами дана оценка прямого контакта катализатора с композитной мембраной с точки зрения конверсии метанола, восстановления водорода и его чистоты, а также стабильности его проницаемости.

Таким образом, в первой части работы приводятся исследования влияния площади поверхности ZnO и степени полярности на активность и селективность CuO/ZnO-катализаторов при низкой температуре. Были подготовлены образцы ZnO двух видов, как об этом подробно написано в [11], которые использовались в качестве подложек CuO/ZnO-катализаторов: в первую группу вошли образцы ZnO с разной удельной поверхностью и одинаковой степени полярности, во вторую – образцы ZnO с одинаковой удельной площадью, но разной степени полярности. Здесь необходимо отметить, что термин «степень полярности» употребляется в настоящей работе для обозначения относительной интенсивности полярных и неполярных плоскостей ZnO ($I_{(002)}/I_{(100)}$). В качестве образца был взят и изучен с помощью рентгенодифракционного анализа (РДА) однородный вюрцит ZnO производства Sigma-Aldrich®. Для этого образца отношение интенсивности (0 0 2)/(0 0 1) составило 0,73. Таким образом, более высокие показатели отношения интенсивности по сравнению с вюрцитом ($I_{(002)}/I_{(100)} = 0,73$) указывают на более высокую степень полярности и, следовательно, большее количество полярных граней, подвергающихся воздействию, и наоборот.

Во второй части работы дается оценка рабочих характеристик катализатора CuO/ZnO_{Ac-375}, признанного авторами наиболее эффективным для реактора с Pd-мембраной.

Список обозначений	
<u>Буквы греческого алфавита</u>	
α	Селективность
β	Полная ширина на полувысоте максимума
λ	Длина волны рентгеновского излучения, нм
<u>Буквы латинского алфавита</u>	
D	Средний размер кристаллитов CuO
J	Поток газа



<i>K</i>	Константа Шеррера
<i>L</i>	Проницаемость
<i>Q</i>	Молярная концентрация
<i>W</i>	Коэффициент пространственно-временного соотношения
Индексы нижние	
cat.	Катализатор
CT	Температура прокаливания (calcination temperature)
in	Входной поток
out	Выходной поток
Аббревиатуры	
БЭТ	Метод Брюнера – Эммета – Теллера
ВТ	Высокотемпературный
КВГ	Конверсия водяного газа
МР	Мембранный реактор
НТ	Низкотемпературный
ОКВГ	Обратная конверсия водяного газа
ПАВ	Поверхностно-активные вещества
ПКМ	Паровая конверсия метанола
ПЭМ	Полимерная электролитическая мембрана
ПЭМВР	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
РДА	Рентгенодифракционный анализ
РЭМ	Растровый электронный микроскоп
СЧСПС	Среднечасовая скорость подачи сырья
ТКД	Термокондуктометрический детектор
ТПВ	Термопрограммируемое восстановление водородом
ТПД	Термопрограммированная десорбция
ТЭ	Топливный элемент

2. Экспериментальная часть

2.1. Подготовка ZnO-подложки

Образцы ZnO были подготовлены модифицированным гидротермическим способом, подробно описанным в [11]. Для этого 1,1 г исходной соли цинка (ацетат или нитрат цинка), 6 г карбамида и 3 г блок-сополимера Pluronic P123 растворили в 100 мл воды. Уровень pH был отрегулирован на 5, после чего раствор перемешивался в течение 2-х ч в нормальных условиях при температуре окружающей среды. Затем смесь выливалась в автоклав с тефлоновой подклад-

кой, где содержалась в течение 24 ч при температуре 90 °С. Осадок тщательно промывался дистиллированной водой и сушился при температуре 110 °С в течение ночи. Полученное вещество прокаливалось 30 мин в муфельной печи, разогретой до заданной температуры. В табл. 1 представлены подготовленные образцы ZnO, обозначенные ZnO_{x-CT}, где *x* – предшественник цинка; индексы Ac (ацетат цинка), N (нитрат цинка) или CT указывают на температуру прокаливания, °С. Соответственно, образец ZnO_{Ac-375} был приготовлен из ацетата цинка в качестве предшественника и прокаливался 30 мин при температуре 375 °С.

Таблица 1

Экспериментальные параметры приготовленных образцов ZnO: температура прокаливания (ZnO_{Ac-CT} – ацетат цинка в качестве предшественника; CT – температура прокаливания); Zn-предшественники (ZnO_{x-375}, где *x* – ацетат (Ac) или нитрат (N) цинка; оба образца прокаливались при 375 °С)

Table 1

Experimental parameters studied for the preparation of ZnO samples, calcination temperature series (ZnO_{Ac-CT}: Ac Zn-acetate as precursor; CT: calcination temperature); Zn-precursor series (ZnO_{x-375}: *x* stands for Zn-acetate (Ac) or Zn-nitrate (N); both samples were calcined at 375 °С)

Параметр	Диапазон	Название образца	$S_{\text{ВЕТ}} (\text{м}^2/\text{г}^{-1})$	Степень полярности * $I_{(002)}/I_{(100)}$
Температура прокаливания (CT) (°C)	300	ZnO _{Ac-300}	64	0,76
	350	ZnO _{Ac-350}	71	0,78
	375	ZnO _{Ac-375}	80	1,10
	400	ZnO _{Ac-400}	54	0,80
Zn-предшественник	Ацетат Zn	ZnO _{Ac-375}	80	1,10
	Нитрат Zn	ZnO _{N-375}	77	0,60

*Соотношение между РДА плоскостью (002) и плоскостью (100) показывает степень полярности носителей на основе ZnO. Степень полярности однородного вюртцита ZnO производства *Sigma-Aldrich*® составила 0,73.

На рис. 1 представлены РЭМ-снимки образцов ZnO (ZnO_{Ac-ST}), полученные при разных температурах прокаливания.

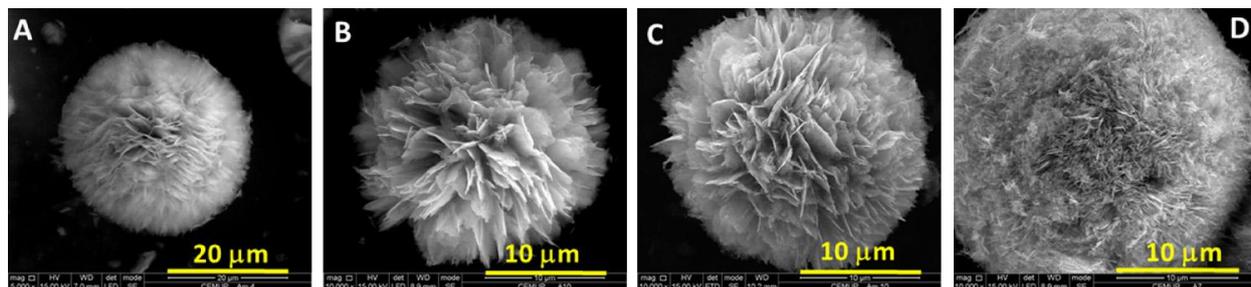


Рис. 1 – Влияние температуры прокаливания на морфологию образцов ZnO_{Ac-ST}: (A) перед прокаливанием и прокаленных на воздухе при 300 °С (B), 375 °С (C) и 400 °С (D) соответственно

Fig. 1 – Influence of the calcination temperature on the morphology of ZnO_{Ac-ST} samples: (A) before calcination, and calcined in air at 300 °C (B), 375 °C (C) and 400 °C (D), respectively

2.2. Приготовление CuO/ZnO-катализаторов

Катализаторы CuO/ZnO были приготовлены путем пропитки подложек ZnO водным раствором нитрата меди (количество меди рассчитывалось так, чтобы содержание металла составляло 15 вес.%). Уровень pH был отрегулирован на 6 добавлением по каплям гидроксида аммония. Полученная суспензия оставалась сушиться на ночь при температуре 110 °С, а затем прокаливалась в течение 8 ч при 360 °С. В отношении носителей ZnO, CuO/ZnO-катализаторы указаны с точки зрения температуры прокаливания (СТ) подложек ZnO и используемого предшественника цинка: так, при использовании нитрата цинка катализатор назывался CuO/ZnO_{N-ST}, а в случае когда он приготавливался из ацетата цинка, – CuO/ZnO_{Ac-ST}, где СТ – температура прокаливания в градусах Цельсия.

2.3. Характеристики материалов

Измерение удельной поверхности проводилось путем физической адсорбции N₂ в анализаторе Quantachrome Autosorb-1 Instruments при –196 °С. Площадь поверхности рассчитывалась с помощью уравнения БЭТ (Брюнера – Эммета – Теллера). Рентгенодифракционный анализ осуществлялся посредством Cu-Kα излучения (30 кВ/ 15 мА, λ = 0,154 нм) на порошковом дифрактометре Rigaku Miniflex 2. Размер кристаллитов CuO определялся методом Дебая – Шеррера по уравнению $D = K\lambda/\beta\cos\theta$, где D – средний размер кристаллитов CuO; K – константа Шеррера, равная 0,94; λ – длина волны рентгеновского излучения; β – полная ширина на полувывоте максимума. Рентгенография проводилась при температуре окружающей среды, а для прокаленных образцов CuO/ZnO – в интервале углов 2θ от 10° до 80° с шагом 0,06°с⁻¹. Эксперименты по программированному снижению температуры проводились в хемосорбционном анализаторе ChemBET PULSAR TPR/TPD, оборудованном термокондуктометрическим детектором (ТКД). В ходе эксперимента около 50 мг образца фиксировалось с помощью кварцевой ваты и помещалось в U-образный кварцевый реак-

тор. Образец нагревался с 50 °С до 400 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин⁻¹ в потоке газовой смеси 5 % H₂/Ar. Расход водорода определялся при помощи ТКД. Для определения дисперсии меди применялась термопрограммированная десорбция водорода (ТПД H₂) аналогично процедуре, указанной в работе Аморима Де Карвальо (*Amorim de Carvalho*) и др. [26]. Соответственно, образец был обработан в потоке газовой смеси 5% H₂/Ar. Затем образец охлаждался на ледяной ванне до 0 °С, и в течение 1 ч пропускался чистый H₂. Затем температуру понизили до –196 °С жидким азотом в потоке чистого H₂ (30 см³/мин⁻¹). Через 1 ч поток H₂ заменили на поток He (50 см³/мин⁻¹) на 30 мин. После этого температуру повысили до 400 °С, и десорбция H₂ контролировалась ТКД. Дисперсия меди была определена как отношение поверхностных атомов меди к общему числу атомов меди, содержащейся в катализаторе.

2.4. ПКМ в традиционном реакторе

Активность и селективность катализаторов для ПКМ определялись с помощью катализатора собственного производства. Паровая конверсия метанола проводилась в условиях атмосферного давления в трубчатом реакторе (внутренний диаметр 7,25 мм), помещенном в печь. Температура реакции измерялась с помощью термоэлемента, помещенного в реактор с уплотненным слоем. В реактор загружалось 200 мг катализатора (180÷350 мкм), разбавленного 200 мг стеклянных шариков. Поддержание соотношения между длиной слоя катализатора и размером катализатора на уровне выше 50 ($L_{\text{реактор}}/d_{\text{частица}} \geq 50$), а между диаметром реактора и его размером выше 30 ($d_{\text{реактор}}/d_{\text{частица}} \geq 30$) обеспечило режим идеального вытеснения [27]. Активность определялась в температурном интервале 180÷300 °С при коэффициенте пространственно-временного соотношения $W_{\text{cat.}} / F_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 = 83 \text{ кг}_{\text{cat.}} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}$. До проведения измерений каталитической активности катализатор *in situ* восстанавливался потоком разбавленного водорода (объемная доля смеси H₂ с N₂ составляет 40 %)



при 240 °С в течение 2 ч. Расход потока газа контролировался при помощи регуляторов массового расхода газа (РРГ) производства Bronkhorst (модель F-201C, ±0,1 FS). Необходимый расход водного раствора метанола контролировался системой смешивания и испарения (СЕМ) (Bronkhorst). Конденсируемые реагенты были отделены от газовой смеси при ~0 °С в конденсаторе, помещенном снаружи печи.

Анализ водорода и углекислого газа проводился в квадрупольном масс-спектрометре PfeifferVacuum OmniStar GSD 320. С помощью инфракрасного анализатора COSignal Instruments (модель 7100 FM с точностью ±0,2ppm) были измерены следы оксида углерода. Конверсия метанола ($X_{\text{CH}_3\text{OH}}$) и молярная доля образуемого СО (Y_{CO}) были рассчитаны по уравнениям (2) и (3):

Конверсия метанола

$$X_{\text{MeOH}} = \frac{Q_{\text{CO,out}} + Q_{\text{CO}_2,\text{out}}}{Q_{\text{CH}_3\text{OH},\text{in}}}, \quad (2)$$

Молярная доля образуемого СО

$$Y_{\text{CO}} = \frac{Q_{\text{CO,out}}}{Q_{\text{TOT,out}}}. \quad (3)$$

2.5. ПКМ в композитном мембранном реакторе Pd/Al₂O₃

Схематическое изображение композитного МР на основе Pd/Al₂O₃ представлено на рис. 2. Композитная Pd-мембрана приготовлена из тонкого слоя Pd (~7 мкм), нанесенного методом химического восстановления на пористую подложку Al₂O₃. Мембрана (общая длина – 7,5 см; активная длина – 5 см; внешний диаметр – 1,3 см) была изготовлена в Нанкинском технологическом университете (пористая подложка Al₂O₃ – GaoQFunctMatCo) и применялась в экспериментах, проводившихся в Институте мембранных технологий при Национальном научном центре ITM-CNR, Италия. Данная мембрана была вмонтирована в модуль из нержавеющей стали длиной 12 см и внешним диаметром 1,5 см, с обеих сторон оснащена уплотнителями для предотвращения проникновения и смешивания удерживаемых потоков. Катализатор CuO/ZnO загружался в кольцевое пространство МР. До начала реакции значение проницаемости композитной Pd-мембраны по водороду была получена при $T = 300$ °С и трансмембранном давлении (ΔP) 1 бар.

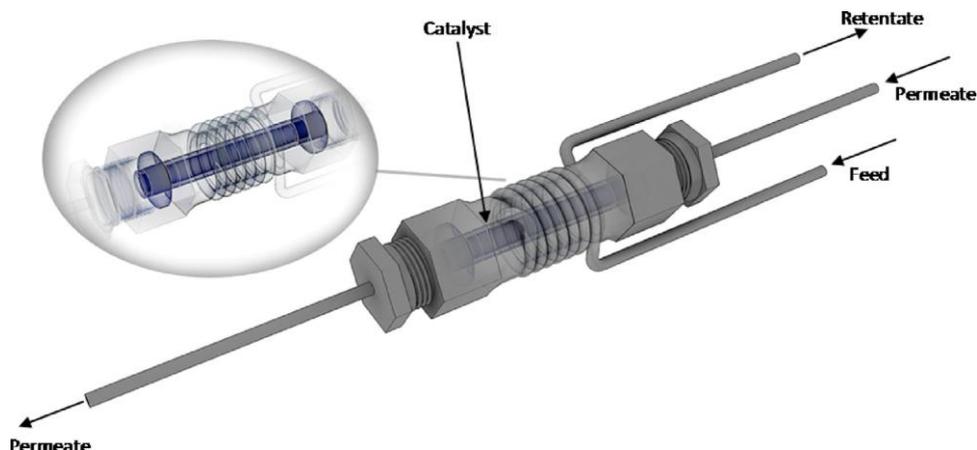


Рис. 2 – Схематическое изображение композитного мембранного реактора на основе Pd/Al₂O₃ с катализатором (в виде порошка), плотно загруженным в кольцевое пространство МР

Fig. 2 – Conceptual scheme of the composite Pd/Al₂O₃ MR with the catalyst (in powder form) packed into the MR annulus

Первыми исследовались рабочие характеристики МР с точки зрения конверсии метанола и селективности. Температурное воздействие в диапазоне 220÷300 °С было определено при 2 бар, среднечасовой скорости подачи сырья (СЧСПС) ~0,95 ч⁻¹ и молярной доли подаваемой смеси H₂O/CH₃OH = 2,5/1. В ходе всей серии экспериментов давление, обеспечивающее проникновение, оставалось неизменным на уровне 1 бар. После этого исследовались рабочие характеристики МР с точки зрения восстановления и чистоты проникающего водорода путем изменения давления реакции и СЧСПС. Давление реакции ме-

нялось от 1,5 бар до 2,5 бар, а СЧСПС – от 1,37 ч⁻¹ до 2,73 ч⁻¹. Температура удерживалась постоянной на 330 °С, молярная доля подаваемой смеси H₂O/CH₃OH = 1,5/1.

МР разогревался гелием, а подача жидкого метанола и воды осуществлялась насосом Р680 HPLC производства Diopex. Смесь выпаривалась азотом, подаваемым в МР с постоянной скоростью 22 мл/мин. Удерживаемый поток направлялся в холодную ловушку для конденсации непрореагировавших воды и метанола. Составы проникающего и удерживаемого потоков анализировались на газовом хроматографе



НР 6890 GC с двумя термокондуктометрическими детекторами при 250 °С и с использованием Ag в качестве газа-носителя. Газовый хроматограф был оснащен тремя насадочными колонками: последовательно соединенными Porapak R 50/80 (2,44 м), Carboxen TM 1000 (4,57 м) и Molecular Sieve 5°A (1,83 м). С помощью пузырькового расходомера были получены значения (как минимум 10 экспериментальных значений) проницаемости мембраны по отношению к однокомпонентным потокам H₂, N₂ и He.

Экспериментальные исследования реакции позволили провести в среднем не менее 10 измерений каждого экспериментального значения, которые снимались в течение 120 мин в установившемся режиме с относительной разницей менее 3 %. До начала реакции каталитический слой восстанавливался в течение 2 ч смесью водорода и гелия (1,1 × 10⁻² мол/мин⁻¹) при 240 °С.

Ниже приведены уравнения для расчета параметров МР на основе Pd.

Параметры проницаемости:
Идеальная селективность

$$\alpha_{H_2/i} = \frac{L_{H_2}}{L_i}, \quad (4)$$

Проницаемость

$$L_i = \frac{J_i}{\Delta P_i}, \quad (5)$$

где *i* – He, N₂ или H₂; J_{*i*} – потоки газа, проникающего через композитную мембрану Pd/Al₂O₃.

Уравнения, характеризующие производительность реактора:

Конверсия метанола

$$X_{MeOH} = \frac{Q_{CO,out} + Q_{CO_2,out}}{Q_{CH_3OH,in}}, \quad (2)$$

Молярная доля выходного потока

$$Y_i = \frac{Q_{i,out}}{Q_{TOT,out}}, \quad (3)$$

Восстановление водорода

$$R_{H_2} = \frac{Q_{H_2,проник.}}{Q_{H_2,удерж.} + Q_{H_2,проник.}}, \quad (6)$$

Молярная доля проникающего водорода

$$Y_{H_2} = \frac{Q_{H_2,проник.}}{Q_{TOT,проник.}}, \quad (7)$$

где Q_{CO,out}, Q_{CO₂,out} и Q_{TOT,out} – молярные концентрации выходного потока CO, CO₂, а также всего выходного потока соответственно; Q_{H₂,удерж.}, Q_{H₂,проник.} – молярные концентрации всего удерживаемого и проникающего выходного потока; Q_{CH₃OH,in} – входной поток метанола, подаваемого в МР; Q_{*i*,out} – молярная концентрация выходного *i*-компонента (CO, CO₂, H₂).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Физико-химические характеристики

Рентгенограммы некоторых экспериментальных подложек ZnO и катализаторов CuO/ZnO представлены на рис. 3.

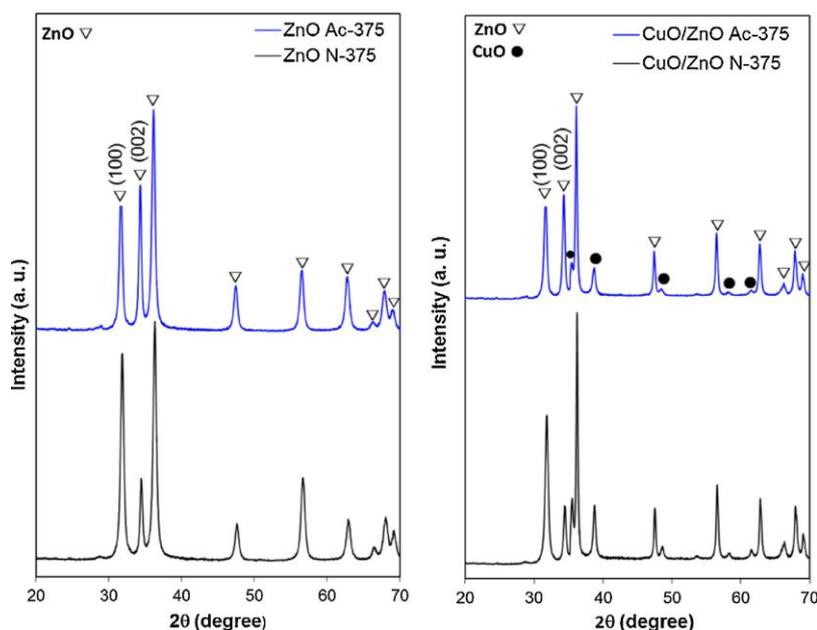


Рис. 3 – Рентгенограмма прокаленных катализаторов CuO/ZnO
Fig. 3 – XRD patterns for calcined CuO/ZnO catalysts



Все образцы CuO/ZnO характеризуются четко выраженными пиками, которые можно объяснить присутствием ZnO (вюртцит, файл JCPDS № 36-1451) и CuO (тенорит, файл JCPDS № 48-1548). Важно отметить, что степень полярности подложек ZnO (определяемая как $I_{(002)}/I_{(100)}$) не изменяется после пропитки их медью (см. рис. 3); это свидетельствует о том, что осаждение меди не искажает, по крайней мере существенно, структуру носителей ZnO, выдерживающих первичное избирательное воздействие полярных (ZnO_{Ac-375}) или неполярных (ZnO_{N-375}) сторон (см. рис. 3).

В табл. 2 видно, что ни предшественник Zn, ни поддерживаемая температура прокаливания не оказали существенного воздействия на кристаллит CuO среднего размера (табл. 2, рис. S1). Кристаллиты большинства образцов имеют аналогичный размер (16÷18 нм, см. табл. 2). Наибольший размер имеет кристаллит образца CuO/ZnO_{Ac-400} , что, вероятно, объясняется меньшей удельной поверхностью подложки ZnO (ZnO_{Ac-400} , см. табл. 1).

Таблица 2
Данные ТПВ-Н₂: средний размер кристаллита CuO и дисперсия в образцах CuO/ZnO

Table 2
H₂-TPR data, CuO mean crystallite size and dispersion for CuO/ZnO samples

Образец	d_{CuO}^a (нм)	S_{Cu}^b (м ² /г)	D^c (%)	T_{max} (°C)				Зона общего пика ТПВ (Au)	Воздействие пиков на общую зону ТПВ, %	
				P1	P2	P3	P4		A	HT-пик
CuO/ZnO _{Ac-300}	18	4,7	12	220	247	272	339	2276	79	21
CuO/ZnO _{Ac-350}	18	6,1	18	214	233	257	320	2878	88	12
CuO/ZnO _{Ac-375}	16	23,1	26	173	287	–	–	5470	91	9
CuO/ZnO _{Ac-400}	20	2,4	7	202	303	–	–	1762	81	19
CuO/ZnO _{N-375}	17	18,9	22	234	260	290	335	3017	87	13

^aсредний размер кристаллита CuO, определенный методом Дебая – Шеррера
^bплощадь медной поверхности, определенная в ходе эксперимента ТПВ-Н₂
^cдисперсия меди: соотношение между количеством поверхностной меди и общим содержанием меди

Для вычисления площади медной поверхности и дисперсии меди была проведена термопрограммированная десорбция водородом. Этот метод применялся в качестве альтернативы хемосорбции N₂O, характеризующейся многослойной адсорбцией N₂O на оксиде меди и разложением N₂O при взаимодействии с другими компонентами катализатора [26, 28, 29]. Кроме того, метод ТПД Н₂ оказался проще и дешевле других методов.

Очевидно, площадь медной поверхности и дисперсия неуклонно увеличиваются вместе с площадью поверхности подложки ZnO в следующем порядке: $CuO/ZnO_{Ac-400} < CuO/ZnO_{Ac-300} < CuO/ZnO_{Ac-350} < CuO/ZnO_{N-375} \cong CuO/ZnO_{Ac-375}$ (см. табл. 2, рис. 5).

Профили термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ-Н₂) катализаторов CuO/ZnO с подложками ZnO показаны на рис. S2A, В. Образцы этих групп имеют различную морфологию кривых ТПВ, интенсивность и температуру восстановления, что указывает на влияние температуры прокаливания подложек ZnO на восстановительную способность образцов, содержащих медь. В зависимости от формы кривой ТПВ, эти образцы можно сгруппировать следующим образом: низкотемпературные (CuO/ZnO_{Ac-300} , CuO/ZnO_{Ac-350} , см. рис. S2A) и высокотемпературные (CuO/ZnO_{Ac-375} , CuO/ZnO_{Ac-400} , см. рис. см. S2B), обозначенные далее как HT- и BT-катализаторы соответственно.

HT-катализаторы представляют собой довольно сложные профили ТПВ (см. рис. S2A). В температурном интервале 200÷300 °C наблюдаются макси-

мальные пики восстановления с наивысшими значениями (обозначенными в табл. 2 как P₁, P₂, P₃ и P₄) при 220 °C, 247 °C и 272 °C для образцов CuO/ZnO_{Ac-300} и при 214 °C, 233 °C и 257 °C для образцов CuO/ZnO_{Ac-350} . В диапазоне 300÷350 °C также происходит небольшое поглощение Н₂ (BT-пик на рис. S2A). Наличие нескольких пиков означает, что в восстановительном процессе участвуют различные участки матрицы оксида меди, присутствующие одновременно в HT-катализаторах. С другой стороны, размытый максимум на кривых ТПВ, показанный на рис. S2A, может быть обусловлен широким распределением частиц оксида меди по размерам.

Профили ТПВ BT-катализаторов характеризуются большими пиками при 173 °C для CuO/ZnO_{Ac-375} и при 202 °C для CuO/ZnO_{Ac-400} . Упомянутые выше HT-катализаторы имеют незначительный пик при температуре выше 275 °C (BT-пик на рис. S2B). Несмотря на схожесть, образец CuO/ZnO_{Ac-375} демонстрирует значительно более высокий расход водорода наряду с более низкой температурой восстановления (см. табл. 2), что указывает на более легкую восстанавливаемость катионов Cu²⁺, присутствующих в этом образце. Пики BT-катализаторов имеют более острую и симметричную форму, чем HT-экземпляры, что позволяет предположить присутствие в них меньших по размеру частиц оксида меди с узким распределением по размеру.

Согласно исследованиям, приведенным в [30, 31], наличие BT-пиков (150÷300 °C) можно объяснить



восстановлением частиц оксида меди, находящихся в плотном контакте с частицами оксида цинка [30, 31], так как сильное взаимодействие с ZnO способно вызвать реакцию восстановления CuO [30, 31]. Небольшой *BT*-пик указывает на присутствие незначительной доли CuO, взаимодействующей с ZnO менее активно, и/или кристаллитов CuO большего размера, для восстановления которых требуется более высокая температура.

В любом случае температура восстановления всех образцов CuO/ZnO оказалась намного ниже температуры восстановления большинства образцов CuO. Это согласуется с результатами других исследований, где говорится, что добавка ускорителей способствует восстановлению оксида меди [30, 31].

Профили ТПВ-катализаторов, приготовленных из разных предшественников Zn (CuO/ZnO_{N-375} и CuO/ZnO_{Ac-375}) (рис. 4) наглядно демонстрируют существенные различия между двумя образцами (форма кривой, интенсивность, температура восстановления). Более низкие температуры восстановления наряду с более высоким потреблением водорода, продемонстрированные CuO/ZnO_{Ac-375},

явно указывают на повышенную восстановительную способность Cu²⁺-экземпляров. Такая улучшенная характеристика может быть обусловлена: 1) более высокой дисперсией (меньшим размером) частиц меди и/или 2) сильным взаимодействием частиц меди с полярным носителем ZnO. Первое предположение выглядит неоднозначным ввиду того, что оба образца имеют частицы меди сопоставимых размеров (что продемонстрировали РДА и ПЭМВР, см. табл. 2 и рис. S1) и дисперсию (см. табл. 2). С другой стороны, оба образца были приготовлены из носителей ZnO с очень разной степенью полярности, что вызывает избирательное воздействие полярных (CuO/ZnO_{Ac-375}) или неполярных (CuO/ZnO_{N-375}) граней. Результаты ТПВ свидетельствуют о том, что степень полярности носителя ZnO оказывает существенное влияние на восстанавливаемость рассматриваемых нами CuO/ZnO-катализаторов. Более того, симметричная форма *HT*-пика у более полярного образца (CuO/ZnO_{Ac-375}) позволяет сделать предположение об узком распределении по размеру присутствующих в этом образце частиц меди.

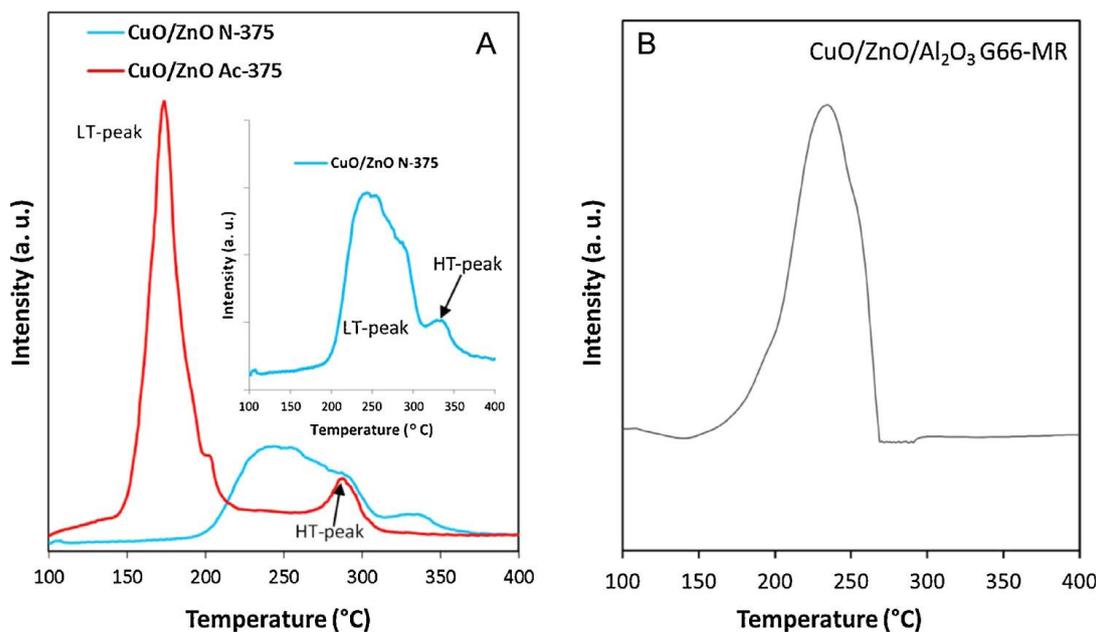


Рис. 4 – Профили ТПВ-образцов CuO/ZnO, приготовленных из разных предшественников Zn с катализаторами CuO/ZnO_{Ac-375}, CuO/ZnO_{N-375} (A) и коммерческим катализатором CuO/ZnO/Al₂O₃ (66/24/10 об.%) марки G66-MR производства Süd Chemie AG (B)
Fig. 4 – TPR profiles of the CuO/ZnO samples prepared from different Zn-precursor CuO/ZnO_{Ac-375} and CuO/ZnO_{N-375} (A) and commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ (66/24/10 wt.%) catalyst (G66-MR) supplied by Süd Chemie (B)

Как указывалось выше, *HT*-пики отражают плотное взаимодействие частиц меди с ZnO, а на рис. 4А видно, что в «более полярном» образце доля этих частиц выше. Таким образом, можно сделать вывод о том, что полярные поверхности ZnO взаимодействуют активнее (по крайней мере, сильнее), чем «менее полярные» поверхности ZnO(ZnO_{N-375}), и имеют в своем составе высокодисперсные частицы меди, из-

меняющие их электронные свойства и повышающие восстанавливаемость образцов. Недавнее исследование Pd/ZnO-катализаторов подтверждает это предположение [32]. По сути, авторы сообщают об избирательном образовании примеси PdZn β на полярных гранях ZnO [32], предполагая, как и в нашем случае, разный характер взаимодействия между частицами палладия и полярными поверхностями ZnO.

3.2. Каталитическая активность образцов CuO/ZnO в традиционном реакторе

Развитие процесса конверсии метанола с повышением температуры реакции нескольких экспериментальных CuO/ZnO-катализаторов показано на рис. S3. Как и предполагалось, по мере повышения температуры, выход H₂ и CO₂ увеличивался в течение всего процесса конверсии (см. рис. S3, табл. 3).

Независимо от вида катализатора и температуры, основными продуктами конверсии стали H₂ и CO₂ с образованием CO, начиная с 300 °С, когда процесс конверсии метанола полностью завершился (табл. 3). Это вполне объяснимо, так как CO является побочным продуктом эндотермических реакций разложения метанола и обратной конверсии водяного газа (ОКВГ) [1].

Таблица 3
Каталитическая активность при 180 °С: выход CO₂ и H₂ при 220 °С и 300 °С в ПКМ, проведенной в традиционном реакторе с фиксированным слоем; ($W_{cat}/F^{\circ}_{CH_3OH} = 83 \text{ кг}_{cat} \cdot \text{моль}^{-1}\text{с}$); в таблице также приведена концентрация CO при 300 °С

Table 3
Catalytic activity at 180 °С; methanol conversion, CO₂ and H₂ yields measured at 220 °С and 300 °С in the conventional fixed bed reactor; ($W_{cat}/F^{\circ}_{CH_3OH} = 83 \text{ кг}_{cat} \cdot \text{моль}^{-1}\text{с}$). CO reformat concentration at 300 °С is also shown in this table

Образец	Активность (мкмол/Г _{мет} · с)	X _{CH₃OH} (%)		Y _{CO₂} (%)		Y _{H₂} (%)		CO ^b (мкмол/мл)
Температура (°С)	180	220	300	220	300	220	300	300
CuO/ZnO _{AC-300}	20,8	11,7	70,6	11,6	70,3	11,7	73,1	1,32
CuO/ZnO _{AC-350}	22,6	13,8	74,8	13,7	73,6	13,8	76,5	1,29
CuO/ZnO _{AC-375}	39,6	15,9 (<1)	82,2 (1,8)	15,7	80,9	16,1	84,1	1,06
CuO/ZnO _{AC-400}	17,4	7,9	64,2	7,8	60,1	7,9	62,5	1,25
CuO/ZnO _{N-375}	24,1	14,7 (<1)	80,1 (2,4)	14,1	72,7	14,3	75,6	7,42
CuO/Zn/Al ₂ O ₃ ^a	7,65	63,8	90,1	60,3	82,1	62,1	83,5	9,61

^aКоммерческий катализатор CuO/ZnO/Al₂O₃ (66/24/10 об.%) марки G66-MR производства SüdChemieAG. Значения в скобках соответствуют количеству CO (мкмол), образованного в ходе проведения экспериментов по ПКМ только с подложкой ZnO.

^bСоответствует концентрации CO, полученного в ходе ПКМ, при 300 °С. Ниже этой температуры выделения CO не наблюдалось (<0,05 мкмоль/мл), кроме образцов CuO/ZnO_{N-375}, образовавших 1,67 мкмоль/мл при 220 °С и 3,01 мкмоль/мл CO при 260 °С.

Каталитическая активность при 180 °С в зависимости от удельной поверхности подложки ZnO и дисперсии меди представлена на рис. 5.

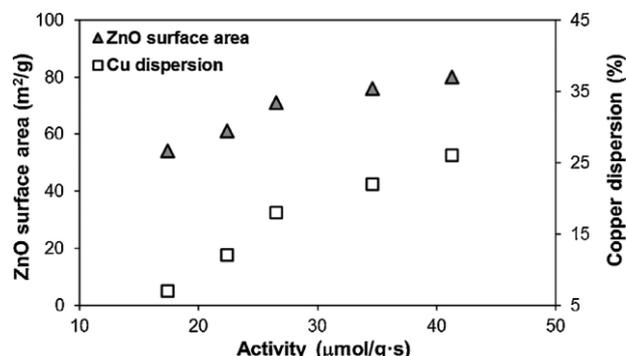


Рис. 5 – Каталитическая активность при 180 °С в зависимости от удельной поверхности носителей ZnO и дисперсии меди

Fig. 5 – Catalytic activity at 180 °С as a function of the specific surface area of ZnO carriers and copper dispersion

В целом активность CuO/ZnO-катализаторов повышается с увеличением дисперсии, которая увеличивается по мере увеличения площади поверхности подложки ZnO. Подложки ZnO, имеющие большую площадь поверхности, способны лучше рассеивать частицы Cu, что приводит к образованию большего количества активных центров (активных участков Cu) и, следовательно, к повышению активности.

Кроме того, интересно отметить, что катализаторы, приготовленные из подложек ZnO с одинаковой площадью поверхности (CuO/ZnO_{AC-375} и CuO/ZnO_{N-375}), имеют сопоставимые дисперсии и проявляют одинаковую активность (см. рис. 5), что хорошо согласуется с нашим прежним предположением. Дисперсия меди (или площадь поверхности меди) в контексте настоящей работы является главным фактором, определяющим активность CuO/ZnO-катализаторов в ПКМ. Это согласуется с результатами других исследований [33–35], говорящих о линейной корреляции между активностью катализаторов на основе Cu и площадью поверхности меди.

И наоборот, четкой корреляции между выделением CO и площадью поверхности носителей ZnO или дисперсией меди обнаружить не удалось. Фактически все катализаторы, полученные из ZnO с различными значениями по БЭТ, вырабатывают одинаковое количество CO (см. табл. 1 и 3). Тем не менее два катализатора с одинаковыми площадями поверхности, но очень разных степеней полярности (CuO/ZnO_{AC-375} и CuO/ZnO_{N-375}), проявили наибольшую разницу в селективности. Очевидно, разная селективность образцов CuO/ZnO_{AC-375} и CuO/ZnO_{N-375} никак не может быть связана ни с площадью поверхности ZnO, ни с дисперсией меди.

На рис. 6 показан выход CO при 300 °С в зависимости от степени полярности ZnO. Данные, представленные на рис. 6, позволяют предположить, что



селективность (рассматриваемая как выход CO) связана со степенью полярности подложек ZnO, или, другими словами, с избирательным воздействием полярных или неполярных граней ZnO. Фактически медные катализаторы на подложках ZnO одинаковой степени полярности (см. табл. 1), которые, в свою очередь, очень близки к степени полярности структуры вюртцита (отсутствие анизотропии), вырабатывают почти одинаковое количество CO (см. табл. 3, рис. 5). И наоборот, медные катализаторы на подложках ZnO, показавшие наибольшую разницу в степени полярности (ZnO_{N-375} и ZnO_{Ac-375} , см. табл. 1), которая, в свою очередь, существенно отличается от степени полярности структуры вюртцита (анизотропия), имеют также очень разную селективность (см. табл. 3, рис. 5): чем ниже степень полярности, тем выше выработка CO (см. рис. 5). Таким образом, образцы с более полярной подложкой ZnO (CuO/ZnO_{Ac-375}) характеризуются большей селективностью, то есть меньшей выработкой CO и наоборот.

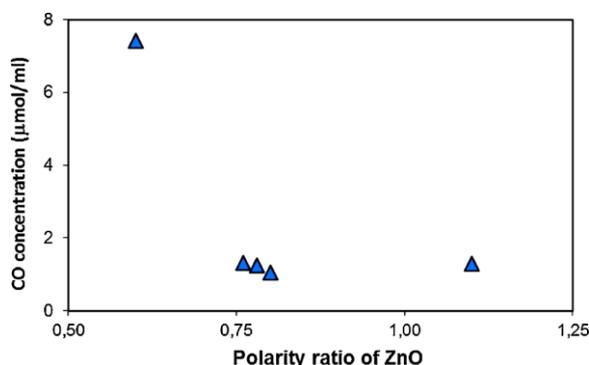


Рис. 6 – Увеличение концентрации CO (при 300 °C) в зависимости от степени полярности носителей ZnO
Fig. 6 – Evolution of CO concentration (at 300 °C) as a function of the polarity ratio of ZnO carriers

Степень полярности ZnO может быть связана с наличием дефектов. Обычный ZnO-материал имеет структуру вюртцита с полярными плоскостями, соответствующими базисным плоскостям гексагональной элементарной ячейки вюртцита [36–38]. Вюрцитная структура подвергается избирательному воздействию неполярных граней (меньшая степень полярности). Хорошо известно, что присутствие большего количества полярных граней также означает наличие большего количества дефектов, таких как кислородная вакансия, которые могут играть решающую роль в активации метанола и воды [39, 40]. Можно предположить, что полярная подложка ZnO сама по себе ответственна за увеличение селективности ПКМ. Для проверки этого предположения были проведены измерения активности ПКМ как для полярных (ZnO_{Ac-375}), так и неполярных (ZnO_{N-375}) образцов ZnO в таких же рабочих условиях, что и для образцов CuO/ZnO. Было отмечено, что обе подложки дают крайне низкую степень превращения метанола (< 3%) и почти полную селективность в отношении к CO₂ (следовательно, незначительную выра-

ботку CO, см. табл. 3). Из этого следует, что подложка ZnO сама по себе не объясняет повышения селективности.

В таком случае вполне логично предположить, что различия в селективности обусловлены характером взаимодействия медной подложки ZnO (что подтверждено ТПВ).

Помимо этого, было установлено, что ZnO влияет на активность и селективность PdZnO-катализаторов в реакции ПКМ [32]. К такому же заключению пришли авторы недавнего исследования влияния граней ZnO на рабочие характеристики Pd/ZnO-катализаторов для ПКМ [41, 42]. Авторы этих работ выявили, что при аналогичном составе Pd/ZnO-катализатора полярный образец обладал большей селективностью, чем неполярный экземпляр из-за избирательного образования на полярной стороне ZnO фазы PdZn β , имеющей селективность в отношении к CO₂[41, 42].

На основе данных, представленных в табл. 1 и 3, можно заключить, что степень полярности подложки ZnO не оказывает промотирующего эффекта на активность, но при этом определенно влияет на селективность (см. рис. 5). Результаты ТПВ свидетельствуют об активном взаимодействии меди с «более полярной» подложкой ZnO(ZnO_{Ac-375}), повышающей восстанавливаемость оксида меди, что ведет к увеличению селективности (снижению образования CO). Это позволяет предположить, что на «полярной» поверхности Cu–ZnO могут присутствовать участки повышенной реактивности, ответственные за высокую селективность «более полярного» катализатора CuO/ZnO $_{Ac-375}$. И хотя результаты нашего исследования не позволяют определить, как именно степень полярности ZnO влияет на селективность CuO/ZnO-катализаторов, они все же дают четкое представление о ее решающем воздействии на селективность катализаторов и позволяют предположить, что селективность ПКМ связана с поверхностью CuO–ZnO.

Другим интересным результатом данного исследования стало то, что при 180 °C активность (на массу металла) самого лучшего катализатора собственного производства (CuO/ZnO_{Ac-375}) в пять раз превышает (см. табл. 3) активность коммерческого катализатора CuO/ZnO/Al₂O₃ (66/24/10 об.%; марки G66-MR, производства Süd Chemie AG). Более того, при использовании в сопоставимой реакции конверсии метанола образца собственного производства (300 °C, см. табл. 3) выделялось значительно меньше CO (на 90 % ниже, см. табл. 3), что свидетельствует также о высокой селективности катализатора CuO/ZnO $_{Ac-375}$.

В первой части настоящего исследования катализатор CuO/ZnO $_{Ac-375}$ был определен как обладающий самой высокой каталитической активностью из приготовленных катализаторов и самой высокой селективностью из всех имеющихся катализаторов. Поэтому этот катализатор выбран для упаковки мембранного реактора на основе Pd. Полученные результаты обсуждаются в следующем параграфе.



3.3. Каталитическая активность CuO/ZnO_{Ac-375} в композитном мембранном реакторе Pd/Al₂O₃

Параметры проницаемости свежеприготовленной мембраны Pd/Al₂O₃ изучались при T = 300 °C

и ΔP = 1,0 бар до начала реакции. В табл. 4 приведены значения идеальной селективности, полученные при испытаниях проницаемости чистого газа.

Таблица 4
Параметры проницаемости свежеприготовленной композитной мембраны Pd/Al₂O₃ при 300 °C и ΔP = 1,0 бар

Table 4
Permeation characteristics of the fresh composite Pd/Al₂O₃ membrane at 300 °C and ΔP = 1 bar

Чистый газ (i)	Дж/мол·м ² ·с ⁻¹	л/мол·м ² ·с ⁻¹ ·Па ⁻¹	α _{H₂/i}
H ₂	1,42 × 10 ⁻¹	1,42 × 10 ⁻⁶	1
N ₂	2,36 × 10 ⁻⁵	2,36 × 10 ⁻¹⁰	> 6 000
He	4,29 × 10 ⁻⁵	4,29 × 10 ⁻¹⁰	~3 300

ПКМ в композитном мембранном реакторе Pd/Al₂O₃ осуществлялась путем изменения температуры в диапазоне 220÷300 °C при давлении 2,0 бар, молярной доли исходной смеси H₂O/CH₃OH 2,5/1 и СЧСПС = 0,95ч⁻¹. В этой серии экспериментов ставилась задача оценить эффективность катализатора CuO/ZnO_{Ac-375} с точки зрения активности и стабильности. В табл. 5 приведены значения конверсии метанола и молярной доли выходных потоков при разных температурах реакции на основе данных, полученных при изучении проникающего и удерживаемого потоков. Несмотря на дефекты компо-

зитной мембраны Pd, в проникающем потоке присутствовали только водород и CO₂. В частности, следует отметить, что повышение температуры дает два положительных эффекта для МР: 1) увеличение скорости реакции с повышением температуры и 2) проникновение H₂ через мембрану. Во втором случае повышение температуры усиливает процесс проникновения, обеспечивая более эффективный перенос H₂ с проникающим потоком, что смещает равновесие реакции ПКМ в сторону дальнейшего образования продуктов и увеличения расхода метанола.

Таблица 5
Конверсия метанола (в газ) и молярные доли выходных потоков H₂, CO и CO₂ при разных температурах, СЧСПС= 0,95ч⁻¹, ΔP = 1,0бар

Table 5
Methanol conversion (into gas) and output molar fractions (H₂, CO and CO₂) at different temperatures, WHSV = 0.95⁻¹ h and transmembrane pressure = 1 bar

Общая молярная доля продукта, %	T = 220 °C	T = 260 °C	T = 300 °C
H ₂	74,56	74,46	74,18
CO	0,75	0,88	1,25
CO ₂	24,69	24,66	24,57
Конверсия CH ₃ OH, %	12,4	47,1	97,4

На рис. 7 показана стабильность катализатора как устойчивая тенденции зависимости селективно-

сти H₂, CO и CO₂ от продолжительности процесса (до 3 ч) в стационарном режиме.

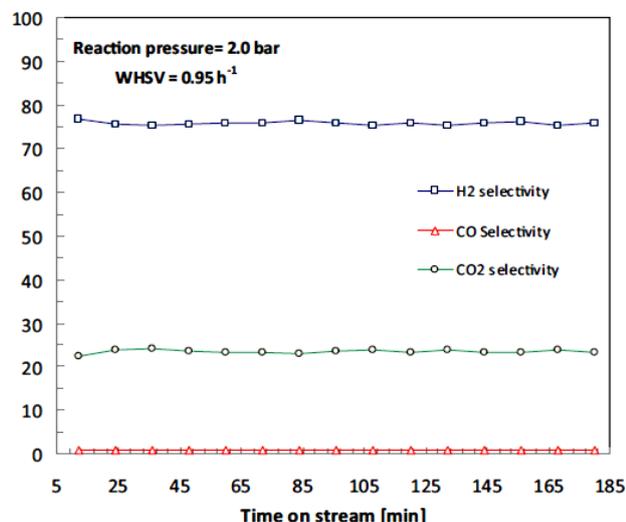


Рис. 7 – Общая молярная доля продукта в зависимости от продолжительности реакции ПКМ в МР Pd/Al₂O₃ при T = 220 °C, трансмембранное давление = 2,0 бар, СЧСПС = 0,95 ч⁻¹, концентрация H₂O/CH₃OH = 2,5/1
Fig. 7 – Overall product molar fraction vs time on stream for MSR reaction in the Pd/Al₂O₃ MR at T = 220 °C, transmembrane pressure = 2.0 bar, WHSV = 0.95h⁻¹, H₂O/CH₃OH = 2.5/1

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Схожую тенденцию подтвердили все эксперименты с МР, проведенные в рамках настоящей работы, что свидетельствует о стабильности катализатора в течение долгого времени эксплуатации.

3.3.1. Влияние давления

Вторая серия экспериментов была направлена на получение высококачественного водорода и увели-

чение его выхода на проникающей стороне. Реакции проводились при температуре 330 °С, молярной доли исходной смеси 1,5/1, СЧСПС – 2,73 ч⁻¹ путем изменения давления реакции в диапазоне 1,5–2 бар. В табл. 6 приведены значения чистоты проникающего водорода и восстановления водорода при 330 °С и разных значениях давления реакции.

Таблица 6

Чистота проникающего водорода и восстановление водорода в зависимости от давления реакции при 330 °С, молярной доле H₂O/CH₃OH = 1,5/1 и СЧСПС = 2,73 ч⁻¹

Table 6

Hydrogen permeate purity and hydrogen recovery vs reaction pressure at 330 °С, H₂O/CH₃OH = 1.5/1 and WHSV = 2.73 h⁻¹ during MSR reaction in the Pd/Al₂O₃ MR

Давление, бар	Чистота проникающего H ₂ , %	Восстановление H ₂ , %
1,5	90	57
2,0	90	62
2,5	88	64

Значение восстановления водорода растет с повышением давления реакции, превышая 65 % при 2,5 бар. Действительно, максимальное давление реакции увеличивает движущую силу проникновения до предела, способствуя проникновению, а затем и восстановлению водорода. Тем не менее с повышением давления реакции чистота проникающего водорода ухудшается. Для диффузии/конвекции частиц других газов в ком-

позитной палладиевой мембране нужно проделать точечные отверстия. По мере увеличения давления реакции все больше водорода переносится из реакционной среды, что приводит к уменьшению движущей силы его проникновения. В то же время движущая сила частиц других газов увеличивается, ухудшая чистоту водорода в проникающем потоке. С другой стороны, СО в этом потоке отсутствовал (табл. 7).

Таблица 7

Расход газов, присутствующих в проникающем потоке при разных значениях давления реакции в ходе ПКМ при 330 °С, СЧСПС = 2,73 ч⁻¹

Table 7

Flow rates of the gases present in the permeate stream at different reaction pressure during MSR reaction at 330 °С, WHSV = 2.73 h⁻¹

Расход газа в проникающем потоке, мл/мин ⁻¹	Давление реакции, бар		
	1,5	2,0	2,5
H ₂	1,27	1,90	1,97
CO ₂	0,11	0,16	0,2

3.3.2. Влияние СЧСПС

Значения восстановления и чистоты проникающего водорода определялись в зависимости от СЧСПС при T = 330 °С, давлении реакции = 2,5 бар и молярной доли исходной смеси H₂O/CH₃OH = 1,5/1.

В табл. 8 показано, что значения восстановления водорода, как и предполагалось, растут с увеличением СЧСПС (более высокие значения времени пребывания) приблизительно до 75 % при 1,37 ч⁻¹.

Таблица 8

Восстановление и чистота проникающего водорода в зависимости от СЧСПС при 330 °С, H₂O/CH₃OH = 1,5/1 и давлении реакции = 2,5 бар в ходе ПКМ в мембранном реакторе Pd/Al₂O₃

Table 8

Hydrogen permeate purity and hydrogen recovery vs WHSV at 330 °С, H₂O/CH₃OH = 1.5/1 and reaction pressure = 2.5 bar during MSR in a Pd/Al₂O₃ MR

СЧСПС, ч ⁻¹	Чистота проникающего H ₂ , %	Восстановление H ₂ , %
1,37	88	72
2,05	88	66
2,73	87	63

Кроме того, степень чистоты проникающего водорода существенно не изменилась с изменением СЧПС, оставаясь приблизительно 91 %. В этом случае также было отмечено отсутствие СО на проникающей стороне. По окончании всех экспериментальных реакций параметры проницаемости мембраны Pd/Al₂O₃ были проверены еще раз при $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 1,0$ бар. В табл. 9 приведены новые значения

идеальной селективности, которые отличаются от значений, полученных с использованием свежеприготовленной мембраны: проницаемость увеличилась, а селективность снизилась примерно в 2 раза. Возможно, это произошло из-за влияния термических циклов, оказывающих сильное воздействие на параметры газопроницаемости композитной Pd-мембраны.

Таблица 9
Параметры проницаемости композитной мембраны Pd/Al₂O₃ по окончании всех серий экспериментальных реакций, $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 1,0$ бар

Table 9
Permeation characteristics of the composite Pd/Al₂O₃ membrane at the end of the whole experimental campaign at 300 °C and P = 1 bar

Чистый газ (<i>i</i>)	$J_i/\text{мол м}^{-2}\text{с}^{-1}$	Проницаемость/ $\text{мол м}^{-2}\text{с}^{-1}\text{Па}^{-1}$	α_{H_2}/i
H ₂	$9,87 \times 10^{-2}$	$1,95 \times 10^{-6}$	1
N ₂	$2,60 \times 10^{-5}$	$5,14 \times 10^{-10}$	~3 800
He	$6,70 \times 10^{-5}$	$1,32 \times 10^{-9}$	~1 500

4. Заключение

Авторами проведено исследование влияния площади поверхности и степени полярности (связанного с наличием дефектов граней) подложек ZnO на активность и селективность CuO/ZnO-катализаторов для ПКМ. Площадь ZnO поверхности изменялась путем изменения температуры прокаливания подготовленных материалов ZnO, а степень их полярности – использованием разных предшественников Zn (ацетат или нитрат).

Увеличение площади поверхности подложки ZnO сопровождалось увеличением площади медной поверхности и дисперсии. Степень полярности носителя ZnO существенно не влияла на дисперсию меди, но при этом оказала существенное воздействие на восстанавливаемость меди. Более высокая степень полярности ZnO повышает восстанавливаемость оксида меди. Это объясняется сильным взаимодействием между частицами меди и «более полярными» гранями ZnO, чья концентрация выше в подложке ZnO более высокой степени полярности.

Активность катализаторов CuO/ZnO показывает сильную зависимость от площади поверхности подложек ZnO, которая, в свою очередь, влияет на дисперсию меди. Фактически катализаторы с большей площадью поверхности (а также дисперсией меди) также обладают более высокой активностью. Что интересно, результаты всех проведенных экспериментов свидетельствуют о наличии тесной связи между селективностью катализаторов CuO/ZnO и степенью полярности носителей ZnO: с повышением степени полярности селективность увеличивается, возможно, из-за присутствия более селективных участков Cu–ZnO на полярной поверхности Cu–ZnO. Катализатор CuO/ZnO_{Ac-375} также продемонстрировал резкое увеличение селективности по сравнению с коммерческим образцом CuO/ZnO/Al₂O₃. По сути,

при одинаковых условиях конверсии метанола селективность катализатора собственного приготовления на 90 % превышала селективность его коммерческого аналога.

Катализатор CuO/ZnO_{Ac-375}, обладающий лучшими рабочими характеристиками, был дополнительно испытан в мембранном реакторе на основе Pd, сделанного путем напыления тонкого палладиевого слоя на подложку Al₂O₃. Проведено два исследования: в первом изучались рабочие характеристики катализатора с точки зрения конверсии метанола и устойчивой селективности в отношении к газам, а во втором – рабочие характеристики мембранного реактора с точки зрения восстановления H₂ и чистоты проникающего водорода в разных рабочих режимах.

Благодарности

Настоящая работа выполнена в рамках проекта «SYM – Produção de Metanol da Eletrólise da água, usando Eléctrodos de Grafite (Получение метанола путем электролиза воды с использованием графитовых электродов)», (FCOMP-01-0202-FEDER-038899) при финансовой поддержке Европейского фонда регионального развития по линии Национальной стратегической рамочной программы. Авторы выражают благодарность Седьмой Рамочной Программе Европейского Союза по развитию научных исследований и технологий в области топливных ячеек и водорода (FP7/2007-2013) за финансовую помощь, оказанную при проведении ряда исследований (Договор о предоставлении гранта № [303476]). Авторы благодарны профессору Ю. Хуан (Y. Huang) из Нанкинского технологического университета, Китай, за подготовку Pd-композитной мембраны, используемой в настоящей работе. Сесилия Матеос-Педреро (Cecilia Mateos-Pedrero) признательна Португальскому Фонду науки и техники за предоставление постдокторского гранта (Договор SFRH/BPD/97114/2013). Исследования У. Сильва (Hugo Silva) выполнены при финансовой поддержке Португальского Фонда науки и техники (Договор SFRH/BD/45890/2008).



Acknowledgments

The authors would like to thank the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Technology Initiative under grant agreement No [303476] due to the funding received for part of this work. This work was performed under the project "SYM – Produção de Metanol por Electrólise de Água, usando Electrodo de Grafite" (ref.bFCOMP-01-0202-FEDER-038899), financed by European Regional Development Fund (ERDF), through the Operational Program for Competitiveness Factors (POFC) in the National Strategic Reference Framework (NSRF), in the framework of the Incentive system for technology research and development. Dr. C. Mateos-Pedrero is grateful to the Portuguese Foundation for Science and Technology (FCT) for her Post-Doctoral Grant (Reference: SFRH/BPD/97114/2013). Prof. Y. Huang of Nanjing Tech-University (China) is particularly acknowledged for the preparation of Pd-composite membrane used in this work. The work of H. Silva was supported by FCT, grant SFRH/BD/45890/2008.

Приложение А. Дополнительные материалы

Дополнительные материалы можно посмотреть в онлайн-версии настоящей работы по адресу: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.039>.

Список литературы

- [1] Sá S., Silva H., Brandão L., Sousa J.M., Mendes A. Catalysts for methanol steam reforming—a review. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2010;99:43–57.
- [2] Chinchén G.C., Waugh K.C. The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts. *Appl. Catal.*, 1986;25:101–107.
- [3] Yong S.T., Ooi C.W., Chai S.P., Wu X.S. Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013;38:9541–9552.
- [4] Spencer M.S. The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water–gas shift reaction. *Top. Catal.*, 1999;8:259–266.
- [5] Berens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S., Hävecker M., Abild-Pedersen F., Zander S., Girsdsies F., Kurr P., Knief B.L., Tovar M., Fischer R.W., Nørskov J.K., Schlögl R. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts. *Science*, 2012;336:893–897.
- [6] Kanai Y., Watanabe T., Fujitani T., Uchijima T., Nakamura J. The synergy between Cu and ZnO in methanol synthesis catalysts. *Catal. Lett.*, 1996;38:157–163.
- [7] Karim A.M., Conant T., Datsy A.K. Controlling ZnO morphology for improved methanol steam reforming reactivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008;10:5584–5590.
- [8] Smith G.K., Lina S., Laia W., Datsyeb A., Xie D., Guo H. Initial steps in methanol steam reforming on PdZn and ZnO surfaces: density functional theory studies. *Surf. Sci.*, 2011;605:750–759.
- [9] Boucher M.B., Goergen S., Yi N., Flytzani-Stephanopoulos M. Shape effects' in metal oxide supported nanoscale gold catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011;13:2517–2527.
- [10] Boucher M.B., Yi N., Gittleson F., Zugic B., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M. Hydrogen production from methanol over gold supported on ZnO and CeO₂ nanoshapes. *J. Phys. Chem.: C*, 2010;115:1261–1268.
- [11] Silva H., Mateos-Pedrero C., Magén C., Pacheco-Tanaka D.A., Mendes A. Simple hydrothermal synthesis method for tailoring the physicochemical properties of ZnO: morphology, surface area and polarity. *RSC Adv.*, 2014;4:31166–31176.
- [12] Lin Y.M., Rei M.H. Study on hydrogen production from methanol steam reforming in supported palladium membrane reactor. *Catal. Today*, 2001;67:77–84.
- [13] Hu X., Chen W., Huang Y. Fabrication of Pd/ceramic membranes for hydrogen separation based on low-cost macroporous ceramics with pencil coating. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010;35:7803–7808.
- [14] Huang Y., Dittmeyer R. Preparation of thin palladium membranes on a porous support with rough surface. *J. Membr. Sci.*, 2007;302:160–170.
- [15] Li A.W., Grace J.R., Lim C.J. Preparation of thin Pd-based composite membrane on planar metallic substrate part II. Preparation of membranes by electroless plating and characterization. *J. Membr. Sci.*, 2007;306:159–165.
- [16] S. Liguori, A. Iulianelli, F. Dalena, P. Pinacci, F. Drago, M. Broglia, Y. Huang, A. Basile, Performance and long-term stability of Pd/PSS and Pd/Al₂O₃ membranes for hydrogen separation. *Membranes*, 2014;4:143–162.
- [17] Itoh N., Kaneko Y., Igarashi A. Efficient hydrogen production via methanol steam reforming by preventing back-permeation of hydrogen in a palladium membrane reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002;41:4702–4706.
- [18] Liguori S., Iulianelli A., Dalena F., Piemonte V., Huang Y., Basile A. Methanol steam reforming in an Al₂O₃ supported thin Pd-layer membrane reactor over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014;39:18702–18710.
- [19] Basile A., Hydrogen production using Pd-based membrane reactors for fuel cells. *Top. Catal.*, 2008;51:107–122.
- [20] Sá S., Sousa J.M., Mendes A. Methanol steam reforming in a dual-bed membrane reactor for producing PEMFC grade hydrogen. *Catal. Today*, 2010;156:254–260.
- [21] Iulianelli A., Longo T., Basile A. Methanol steam reforming in a dense Pd–Ag membrane reactor: the pressure and WHSV effects on CO-free H₂ production. *J. Membr. Sci.*, 2008;323:235–240.
- [22] Iulianelli A., Longo T., Basile A. Methanol steam reforming reaction in a Pd–Ag membrane reactor for CO-free hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008;33:5583–5588.
- [23] Ghasemzadeh K., Liguori S., Morrone P., Iulianelli A., Piemonte V., Babaluo A.A., Basile A. H₂ production by low pressure methanol steam reforming in a dense Pd–Ag membrane reactor in co-current flow con-



figuration: experimental and modeling analysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013;36:16685–16697.

[24] Sà S., Silva H., Sousa J.M., Mendes A. Hydrogen production by methanol reforming in a membrane reactor: palladium vs carbon molecular sieve membranes. *J. Membr. Sci.*, 2009;339:160–170.

[25] Iulianelli A., Ribeirinha P., Mendes A., Basile A. Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactors: a review. *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2014;29:355–368.

[26] Amorim de Carvalho M.C.N., Passos F.B., Schmal M. Quantification of metallic area of high dispersed copper on ZSM-5 catalyst by TPD of H₂. *Catal. Commun.*, 2002;3:503–509.

[27] Froment G.F., Bischoff K.B. *Chemical Reactor Analysis and Design*, second ed., Wiley, New York, 1990.

[28] Muhler M., Nielsen L.P., Törnqvist E., Clausen B.S., Topsøe H. Temperature-programmed desorption of H₂ as a tool to determine metal surface areas of Cu catalysts. *Catal. Lett.*, 1992;14:241–249.

[29] Sanches S.G., Huertas Flores J., de Avillez R.R., Pais da Silva M.I. Influence of preparation methods and Zr and Y promoters on Cu/ZnO catalysts used for methanol steam reforming. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012;37:6572–6579.

[30] Wang L.-C., Liu M. Y.-Mei, Chen, Cao Y., He H.-Y., Wu G.-S., Dai W.-L., Fan K.-N. Production of hydrogen by steam reforming of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared via a practical soft reactive grinding route based on dryoxalate-precursor synthesis. *J. Catal.*, 2007;246:193–204.

[31] Kniep B.L., Girgsdies F., Ressler T. Effect of precipitate aging on the microstructural characteristics of Cu/ZnO catalysts for methanol steam reforming. *J. Catal.*, 2005;236:34–44.

[32] Zhang H., Sun J., Dagle V.L., Halevi B., Datye A.K., Wang Y. Influence of ZnO facets on Pd/ZnO catalysts for methanol steam reforming. *ACS Catal.*, 2014;4:2379–2386.

[33] Kurtz M., Bauer N., Buscher C., Wilmer H., Hinrichen O., Becker R., Rabe S., Merz K., Driess M., Fischer R.A., Muhler M. New synthetic routes to more active Cu/ZnO catalysts used for methanol synthesis. *Catal. Lett.*, 2004;92:49–52.

[34] Baltes C., Vukojevic S., Schuth D. Correlations between synthesis precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *J. Catal.*, 2008;258:334–344.

[35] Natesakhawat S., Lekse J.W., Baltrus J.P., Ochodnicki P.R., Howard B.H., Deng X., Matranga C. Active sites and structure–activity relationships of copper-based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol. *ACS Catal.*, 2012;2:1667–1676.

[36] Pacholski C., Kornowski A., Weller H. Self-assembly of ZnO: from nanodots to nanorods. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002;41:1188–1191.

[37] Dulub O., Batzill M., Diebold U. Growth of copper on single crystalline ZnO: surface study of a model catalyst. *Top. Catal.*, 2005;36:65–76.

[38] Wöll C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. *Prog. Surf. Sci.*, 2007;82:55–120.

[39] Campbell C.T., Peden C.H.F. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. *Science*, 2005;309:713–714.

[40] Hyman M.P., Lebarbie V.M., Abhaya Y.W., Datye K., Vohs J.M. A comparison of the reactivity of Pd supported on ZnO(1010) and ZnO(0001). *J. Phys. Chem. C*, 2009;113:7251–7259.

[41] Halevi B., Peterson E.J., DeLaRiva A., Jerero E., Lebarbie V.M., Wang Y., Vohs J.M., Kiefer B., Kunkes E., Havecker M., Behrens M., Schlögl R., Datye A.K. Aerosol-derived bimetallic alloy powders: bridging the gap. *J. Phys. Chem. C*, 2010;114:17181–17190.

[42] Halevi B., Peterson E.J., Roi A., DeLaRiva A., Jerero E., Gao F., Wang Y., Vohs J.M., Kiefer B., Kunkes E., Havecker M., Behrens M., Schlögl R., Datye A.K. Catalytic reactivity of face centered cubic PdZn for the steam reforming of methanol. *J. Catal.*, 2012;291:44–54.

Транслитерация по BSI