

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

**М.А. Круглова, зам. зав. отделом, *М.П. Ярошенко, старший научный сотрудник, С.Н. Антонюк, доцент, *Е.З. Голосман, зав. отделом кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

**ООО «НИАП-Катализатор», отдел физико-химических исследований
e-mail: raspisanie@mitht.ru*

Синтезированы медь-цинк-циркониевые цементсодержащие катализаторы процесса паровой конверсии метанола. Исследована их активность и показано, что введение циркониевого компонента в медь-цинковые цементсодержащие катализаторы приводит к увеличению активности и производительности в процессе паровой конверсии метанола. Сделан вывод, что предложенные системы могут использоваться в качестве катализаторов для получения водородного топлива.

Ключевые слова: медные катализаторы, цирконийсодержащие катализаторы, паровая конверсия метанола, получение водорода.

Технический прогресс современного общества в значительной степени основан на потреблении природного углеводородного ископаемого сырья. Это ставит человечество перед такими масштабными проблемами, как истощение запасов невозобновляемых энергетических ресурсов и негативное влияние на окружающую среду вредных выбросов при использовании органических топлив. Одним из способов решения этих проблем может стать широкое применение водорода в качестве альтернативного топлива. Водород является экологически чистым и возобновляемым энергоносителем, при этом имеет преимущество перед углеводородными горючими, обладая более высокой теплотой сгорания (в пересчете на массу топлива). Кроме того, возможность использования водорода как аккумулятора энергии и в качестве носителя для передачи энергии на большие расстояния делает его универсальным энергоносителем.

Получение водородного топлива может осуществляться в процессе конверсии водно-метанольной смеси, для которого необходимы высокоэффективные катализаторы. Одним из подходов к решению этой задачи является исследование свойств существующих промышленных катализаторов в новых для них процессах комплексной переработки метанола и создание на их основе модифицированных каталитических композиций, отличающихся высокой активностью и селективностью [1]. Предметом данной работы является разработка и исследование медь-цинк-циркониевых катализаторов, полученных на основе технологии промышленного контакта серии НТК-10.

Экспериментальная часть

Образцы медь-цинк-циркониевых цементсодержащих катализаторов получали следующим образом: смешанный гидроксокарбонат меди-цинка и гидратированный оксид циркония (МЦЦАК-1) либо смешанный гидратированный оксид циркония-алюминия (МЦЦАК-2) тщательно перемешивали и растирали с рассчитанным количеством высокоглиноземистого цемента ВГКЦ-75-05 (ТУ 5737-006-00284345-99), который представляет собой смесь моноалюмината кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и диалюмината кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ с соотношением моно- и диалюмината кальция равном 0.3. Механическую смесь смешивали с раствором для формования, полученную массу формовали на лабораторном формователе в экструдаты, подвергали воздушно-влажностной обработке при температуре 25 °С в течение 24 ч, затем проводили гидротермальную обработку при 90 °С в течение 3 ч. Полученные таким образом экструдаты сушили при 120 °С в течение 5 ч. Прокаливание образцов проводили на воздухе при температуре 400 °С в течение 5 ч. Для сравнения аналогичным методом был получен катализатор НТК-10, не содержащий циркониевого компонента. Физико-химические характеристики полученных катализаторов приведены в табл. 1.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение с графитовым монохроматором на отраженном пучке). Для идентификации фаз использовали базу данных Международного комитета порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Средний размер областей

когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных максимумов по формуле Селякова-Шерера.

Удельную площадь поверхности и объем пор определяли по низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на приборе Micrometrics ASAP 2010N.

Эксперименты по разложению водно-

метанольной смеси проводили при атмосферном давлении на лабораторной проточной установке в интервале температур 150-275 °С и объемной скорости подачи водно-метанольной смеси 0.7–7 ч⁻¹. Газообразные и жидкие продукты анализировали методами ГЖХ и ГАХ на хроматографах ЛХМ-8МД и БИОХРОМ-1 с детектором по теплопроводности.

Таблица 1. Физико-химические характеристики медь-цинк-циркониевых цементсодержащих катализаторов.

Образец	Фазовый состав		Характеристики прокаленных при 400 °С катализаторов		
	120 °С	400 °С	Размер ОКР CuO, Å	S _{уд} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г
МЦЦАК-1	А, ГА, гиббсит, Са ₂ , арагонит, СаСО ₃ , Р	CuO, ZnO, Са ₂ , арагонит, СаСО ₃	75	79	0.17
МЦЦАК-2	А, ГА, гиббсит, Са ₂ , арагонит, СаСО ₃ , Р	ZnO, CuO, Са ₂ , арагонит, СаСО ₃	90	76	0.21
НТК-10	ГА, А, СаСО ₃ , Са ₂ , Р, гиббсит, арагонит	CuO, ZnO, Са ₂ , арагонит, СаСО ₃	105	74	0.16

Р – (Cu,Zn)₂(CO₃)(OH)₂ (розазит); А – (Zn,Cu)₅(CO₃)₂(OH)₆ (аурихальцит); ГА – CuZnAl₂(OH)₁₂; Са₂ – СаAl₄O₇; СаСО₃ – кальцит.

Обсуждение результатов

В состав предлагаемого катализатора на основе медь-цинк-алюмокальциевой системы введен диоксид циркония в количестве 5-10 масс.%. Аллюминаты кальция, используемые в процессе приготовления катализатора методом гидротермального синтеза, обеспечивают как механическую прочность контактов, так и стабилизацию активного компонента, а также дают возможность изготовления катализаторов в различной геометрической форме (таблетки, экструдаты, кольцо). Кроме того, данная технология получения является практически бессточной, что весьма актуально с точки зрения охраны окружающей среды.

Проведенные рентгенографические исследования полученных цирконийсодержащих катализаторов показали, что фазовый состав этих образцов, как и промышленного катализатора серии НТК-10, не содержащего добавок соединений циркония, после сушки (120 °С) характеризовался наличием фаз аурихальцита (А) и розазита (Р). Последние представляют собой смешанные гидроксокарбонаты меди-цинка со структурой гидроцинкита и малахита, соответственно, которые присутствовали в исходных гидроксокарбонатах меди-цинка. Кроме того, обнаруживаются продукты взаимодействия аллюминатов кальция и гидроксокарбонатов меди-цинка, главным образом, в виде

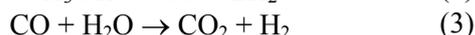
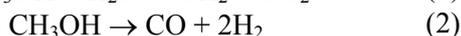
смешанного гидроксоаллюмината меди-цинка (ГА) и карбоната кальция (табл. 1), а также гидроксида аллюминия (гиббсита).

После прокаливания (400 °С) фазовый состав медь-цинк-циркониевого (МЦЦАК-1) и медь-цинк-цирконий-аллюминиевого (МЦЦАК-2) катализаторов был представлен теми же фазами CuO, ZnO, СаСО₃ (кальцит) и СаAl₄O₇ (Са₂), что и непромотированный циркониевым компонентом катализатор серии НТК-10. Окристаллизованной фазы ZrO₂ обнаружено не было. В то же время индивидуально полученный гидратированный оксид циркония, как показано в работах [2, 3], после прокаливания при данной температуре кристаллизуется с образованием тетрагональной и моноклинной фазы ZrO₂. В обсуждаемых цирконийсодержащих образцах диоксид циркония находится в рентгеноаморфном состоянии, что может быть объяснено стабилизирующим действием катионов (Cu²⁺, Zn²⁺, Са²⁺) и анионов (ОН⁻, СО₃²⁻, Al(OH)₄⁻) в составе твердых растворов на основе ZrO₂, образовавшихся в условиях синтеза катализаторов. При анализе интегральных интенсивностей линий, относящихся к фазе ZnO, было обнаружено, что часть этой фазы в образцах МЦЦАК-1 и МЦЦАК-2 также находится в рентгеноаморфном состоянии.

Отмечено, что размер кристаллитов фазы CuO (табл. 1), определенный по уширению

дифракционных максимумов, для цирконий-содержащих образцов меньше, чем для полученных в аналогичных условиях известных медь-цинковых цементсодержащих катализаторов НТК-10 без добавок диоксида циркония, и составляет 75-90 Å. Все приготовленные образцы характеризовались развитой поверхностью и близким объемом пор.

С целью изучения закономерностей протекания процесса паровой конверсии метанола в присутствии синтезированных систем были проведены испытания активности полученных катализаторов в этом процессе. В качестве исходного сырья была использована водно-метанольная смесь эквимолярного состава, содержащая 64 масс. % метанола и 36 масс.% воды. Процесс получения водородсодержащего газа протекает в соответствии с реакцией 1, которую можно рассматривать, в свою очередь, как сумму реакций 2 и 3.



Было определено, что конверсия метанола с ростом температуры от 150 до 275 °С возрастает и при $T = 225$ °С и скорости подачи сырья 0.9 ч^{-1} степень превращения метанола составляет около 100%. При этом степень превращения метанола для цирконий-содержащих образцов превышала этот показатель непротитированного цирконий-содержащим компонентом катализатора серии НТК-10 в интервале температур 175-220 °С (рис. 1). Анализ состава продуктов, полученных при объемной скорости 0.9 ч^{-1} , для цирконийсодержащих катализаторов свидетельствует о том, что при температурах 200-225 °С в продуктах содержатся в основном H_2 (73-74 об.%) и CO_2 (23-25 об.%) с примесями CO до 1.5 об.% для образца МЦЦАК-2 и до 3.5 об.% для образца МЦЦАК-1. Таким образом, высокая селективность (более 90%) цирконий-содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии метанола в этой области температур достигается при 100% конверсии метанола.

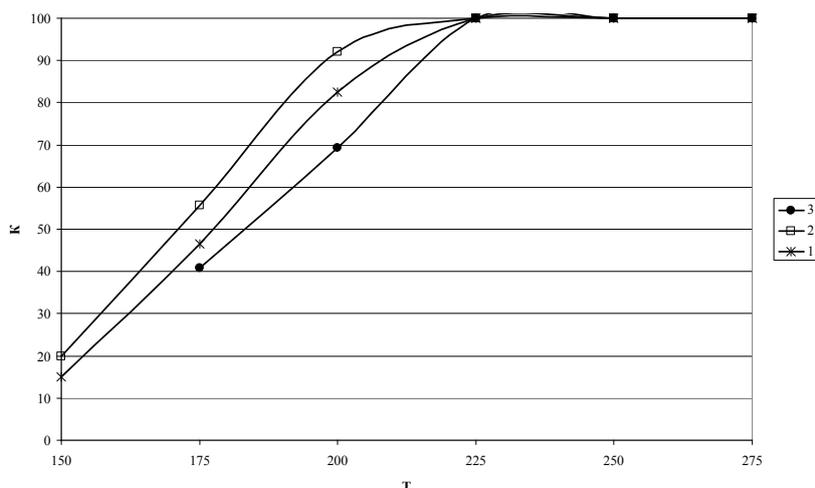


Рис. 1. Зависимость конверсии водно-метанольной смеси от температуры.

Образцы: 1 – МЦЦАК-1; 2 – МЦЦАК-2; 3 – НТК-10.

К – конверсия, %; Т – температура, °С.

Обнаружено, что концентрация CO при ведении процесса на МЦЦАК-2 может достигать минимальных значений 0.2-0.4 об.% при температурах 175-200 °С. С ростом температуры концентрация CO увеличивается, что связано, по-видимому, со смещением равновесия экзотермической реакции паровой конверсии CO в сторону исходных реагентов. При использовании катализатора НТК-10 содержание CO в продуктах реакции с повышением температуры увеличивается значительно, чем для цирконийсодержащих катализаторов. На содержание CO оказывает влияние также изменение объемной скорости: увели-

чение ее ведет к росту содержания CO .

Проведение испытаний при различных объемных скоростях (температура 250 °С) показало, что 100% конверсия водно-метанольной смеси для катализаторов МЦЦАК-1 и МЦЦАК-2 сохраняется во всем диапазоне изученных объемных скоростей.

Максимальная производительность по газу достигалась на катализаторе МЦЦАК-1 и составляла при объемной скорости 0.9 ч^{-1} и температуре 250 °С $1465 \text{ л/л}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$ (рис. 2), а при повышении объемной скорости до 5 ч^{-1} – $9063 \text{ л/л}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$, что значительно превышает эти показатели для катализатора НТК-10.

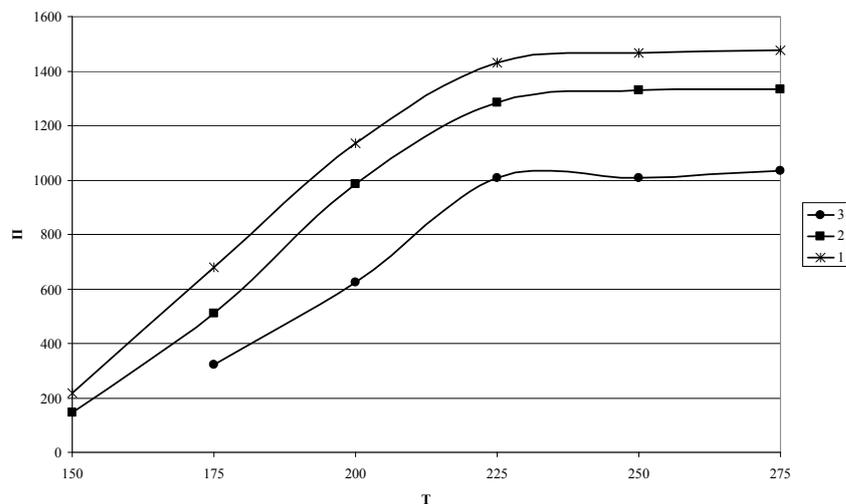


Рис. 2. Зависимость производительности по газу от температуры. Образцы: 1 – МЦЦАК-1, 2 – МЦЦАК-2, 3 – НТК-10. П – производительность по газу, л/л_{кат}·ч, Т – температура, °C.

Таким образом, введение диоксида циркония в медь-цинк-алюмокальциевую каталитическую систему позволило увеличить эффективность контакта в процессе конверсии водно-метанольной смеси. Наблюдавшееся взаимное влияние компонентов активной фазы при формировании катализатора обеспечило уменьшение размеров кристаллитов CuO, что является существенным положительным фактором для активности медьсодержащих систем. Стабилизация цирконийсодержащей составляющей в рентгеноаморфном состоянии и увеличение дисперсности активной фазы при введении диоксида циркония свидетельствует о высокой степени однородности распределения активной фазы, что обеспечивает, в частности, повышение термостабильности катализатора. Так, размер ОКР фазы Cu в катализаторах НТК-10 после испытания в процессе паровой конверсии метанола составлял 350 Å, а в катализаторах МЦЦАК порядка 100-120 Å.

Предлагаемые медь-цинк-циркониевые катализаторы были испытаны также в процессе разложения метанола до синтез-газа (реакция 2). При этом 100% степень превращения метанола наблюдалась при более

низких температурах (250-275 °C), чем в присутствии катализатора НТК-10. Понижение температуры процесса делает этот контакт перспективным для осуществления разложения спиртов на борту автомобиля за счет тепла системы охлаждения двигателя внутреннего сгорания [1]. Содержание метана, как результат протекания побочных реакций, в продукте уменьшалось до 0.10-0.13% по сравнению с 0.6-0.9% для НТК-10, и значительно повышалась производительность по синтез-газу.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Введение цирконийсодержащего компонента в медь-цинковые цементсодержащие катализаторы позволяет увеличить дисперсность и термостабильность активного компонента.

2. Предложенные медь-цинковые цементсодержащие катализаторы, промотированные соединениями циркония, могут быть успешно использованы для процесса конверсии водно-метанольных смесей с целью получения водорода и для получения смеси водорода и монооксида углерода, в частности, в качестве моторного топлива для двигателей внутреннего сгорания.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Антонюк, С. Н. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода : автореф. дисс+канд. техн. наук : 02.00.13 / Антонюк Сергей Николаевич. – М., 2005. – 24 с.
2. Chuah, G.K. The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia./ G. K. Chuah, S. Jaenicke, S. A. Cheong, K. S. Chan // Appl. Catalysis. A: General. – 1996. – Vol. 14. – P. 267–284.
3. Иванова, А. С. Высокодисперсные цирконийсодержащие оксидные системы: синтез, свойства, применение / А. С. Иванова // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 3. – С. 394–405.