

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИЕЙ ЭТАНОЛА

*М.С. Якимова, аспирант, В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой,
Н.А. Французова, доцент, Л.О. Ярыгина, студентка
кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого
топлива им. А.Н. Башикирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова
* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
e-mail: tretjakov@ips.ru

Развитие современных технологий в водородной энергетике требует создания простых и экономичных способов получения водорода из возобновляемого сырья. Таким сырьем может служить этанол, получаемый ферментативным сбраживанием биомассы. В работе приводятся результаты исследования конверсии водно-этанольных смесей в водородсодержащий газ на Cu/CeO₂-каталитических системах. Показано, что оптимальное содержание меди в данной системе составляет 5-10%, что обеспечивает высокие выходы водорода при высоких значениях конверсии этанола. Положительной особенностью предложенной системы является низкая селективность по СО, что дает возможность применять данный процесс с целью генерации водорода для топливных элементов.

Development of the hydrogen power technologies demands new simple and effective methods for hydrogen production from renewable sources. Bio-ethanol produced by biomass fermentation can be used as a raw material for hydrogen production. In this work we studied the conversion of ethanol to hydrogen containing gas on Cu/CeO₂ systems. We showed that optimal copper concentrations for these catalysts are within the range of 5-10%. This enables to achieve the reasonable yield of hydrogen at high ethanol conversion values. The main advantage of the proposed catalytic systems is the very low yield of carbon monoxide, which is necessary for further use of the obtained gas in fuel cells.

Ключевые слова: биоэтанол, паровая конверсия, водород, топливный элемент, катализатор, оксид меди, оксид церия.

Key words: bioethanol, hydrogen, fuel cell, catalyst, copper oxide, cerium oxide.

Интенсивное использование ископаемых углеводородных источников энергии приводит к постепенному истощению их запасов на нашей планете. Помимо сокращения запасов природных и энергетических ресурсов, резко увеличилось выбросы вредных веществ в атмосферу автотранспортом и при выработке энергии теплоэнергетическими станциями (ТЭС). Данные о растущих выбросах химических веществ в атмосферу показывают, что загрязнение атмосферного воздуха приобрело глобальный характер, и биосфера земли уже не справляется с их переработкой. В связи с этим поиск альтернативных сырьевых источников энергии и разработка экологически чистых эффективных устройств преобразования химической энергии в электрическую, а также автомобилей нового поколения на их основе, является актуальнейшей задачей современной науки и промышленности [1, 2].

Наиболее перспективным и экологически чистым видом топлива в настоящее время считается водород [3, 4]. Однако, водород не может применяться как горючее в двигателях внутреннего сгорания, поскольку, во-первых, возникают значительные сложности в хранении достаточных количеств газообразного водорода на борту автомобиля, а во-вторых, температура сгорания водорода в воздухе составляет 3000°C, что, в свою очередь, накладывает ограничения на материалы двигателя, а также приводит к окислению азота воздуха с

образованием токсичных оксидов азота. Поэтому наиболее выгодным является использование водорода в топливных элементах, преобразующих химическую энергию реакции окисления водорода кислородом в электричество при относительно низких температурах [5]. Топливные элементы обладают многочисленными преимуществами, главными из которых являются высокий к.п.д и отсутствие образования вредных веществ. Считается, что топливные элементы представляют собой реальную альтернативу современным двигателям внутреннего сгорания и способны в обозримом будущем составить им реальную конкуренцию.

В настоящее время водород в промышленности получают газификацией угля или паровой конверсией природного газа, что значительно снижает положительный экологический эффект от его использования в качестве топлива, поскольку количество образующегося СО₂ при его получении и выбрасываемое в атмосферу не снижается. Кроме того, существует ряд проблем, связанных с транспортировкой и хранением газообразного водорода, обусловленных его чрезвычайно низкой плотностью даже в сжатом состоянии [6]. Альтернативой являются методы непрерывного производства водорода из жидких органических веществ с последующим его использованием в топливных элементах. Перспективным топливом для такой системы считается метанол [7, 8],

преобразуемый в результате паровой или окислительной конверсии в водород и CO_2 . Основным препятствием для широкомасштабного внедрения этого процесса в нашей стране является высокая токсичность метанола и ряд законодательных документов, ограничивающих его оборот. Однако, существует ряд процессов, позволяющих вместо метанола использовать менее токсичные органические соединения, наиболее привлекательным из которых является этанол [9–15]:



Преимущество данного процесса заключается в том, что этанол, получаемый из биомассы, является возобновляемым сырьем, и при его использовании в качестве топлива как в двигателях с искровым зажиганием, так и в топливных элементах, многократно снижаются выбросы CO_2 в атмосферу. Перспективными катализаторами паровой конверсии этанола являются системы на основе оксида церия и переходных металлов, проявляющие высокую активность в реакции образования водородсодержащего газа ($\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$), а также селективного окисления CO в присутствии водорода, образующегося в малых количествах в виде побочного продукта [16, 17].

В данной работе приводятся экспериментальные результаты, полученные при исследовании паровой конверсии этанола на каталитической системе, содержащей медь на нанокристаллическом оксиде церия, и ее активности в данной реакции.

Экспериментальная часть

Оксид церия ($S_{\text{уд}} 220 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр пор 1.8 нм, средний размер частиц 5 нм) был получен в ИОНХ РАН [18–20]. Важной особенностью данного оксида церия является его гидрофильность, что позволило использовать метод пропитки по влагеомкости для нанесения металлов. Катализаторы с различным содер-

жанием меди были приготовлены пропиткой оксида церия соответствующими растворами нитрата меди. Образцы, содержащие 20 и 30% меди, были получены 2-х и 3-х-кратной пропиткой раствором нитрата меди. После пропитки все образцы сушили при $90\text{--}95^\circ\text{C}$ в токе воздуха в течение 2 ч, затем кальцинировали в токе воздуха в температурно-программированном режиме $100\text{--}400^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ с последующим нагревом при 400°C в течение 1 ч.

Паровую конверсию этанола проводили на установке проточного типа в интервале температур $400\text{--}550^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 3000 ч^{-1} в течение 4 ч. Состав продуктов реакции конверсии этанола определяли с помощью газового хроматографа «Кристаллюкс-2000М»: насадочная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм, фаза – Hayesep DB, газ-носитель гелий, скорость потока $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, термопрограммированный режим $30\text{--}180^\circ\text{C}$. Концентрации газов на выходе из колонки определяли с помощью детектора по теплопроводности. Определение водорода проводилось хроматографически на приборе CHROM-5: насадочная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм, фаза – Carborak, газ-носитель азот, скорость потока $30 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Результаты и их обсуждение

Конверсия этанола в водородсодержащий газ исследовалась на чистом оксиде церия в интервале температур $400\text{--}550^\circ\text{C}$, мольном соотношении вода–этанол 3:1 и скоростью подачи сырья 3000 ч^{-1} . Во всем исследуемом интервале температур в процессе паровой конверсии этанола образовывались водород, монооксид и диоксид углерода, метан, этилен, ацетальдегид и ацетон. Результаты экспериментов на чистом оксиде церия и медно-цериевых каталитических системах представлены в табл. 1.

Таблица 1. Состав продуктов конверсии этанола на CeO_2 и Cu/CeO_2 при 500°C .

Содержание меди, % масс.	Конверсия этанола, %	Выход H_2 , % от стех.	Состав продуктов, %				
			H_2	CO	CO_2	CH_4	С-другие ¹
0	70.0	16.6	46.0	0.3	20.3	10.6	22.8
1	90.1	29.1	51.5	0.2	23.0	8.4	16.9
3	93.5	28.8	51.0	1.3	22.5	6.9	18.3
5	84.6	30.5	54.0	0.2	23.1	7.3	15.4
10	63.4	30.3	59.0	0.8	22.6	8.1	9.5
20	54.0	16.0	52.0	0.3	22.2	4.9	20.6
30	57.2	18.7	52.0	0.3	22.8	7.9	17.0

¹ Этилен, ацетальдегид и ацетон.

Из табл. 1 видно, что все каталитические системы проявляют высокую активность в паровой конверсии этанола. Наибольшая конверсия этанола наблюдается на катализаторах с содержанием меди 1 и 3% масс., тогда как

максимальный выход водорода (30% от стех.) наблюдается на системах с содержанием 5 и 10% масс. меди. Следует отметить, что данная система отличается крайне низкой селективностью по монооксиду углерода, выгодно

отличающей ее от систем на основе других переходных металлов и оксида церия [21]. Содержание CO в продуктах реакции на всех катализаторах составляет менее 1.5%. Количество диоксида углерода составляет 20-23% практически для всех исследованных систем. Максимальное содержание метана (10.6%) наблюдается на чистом оксиде церия. Этилен, ацетальдегид и ацетон в большом количестве (свыше 20%) образуются на чистом оксиде церия, а также на катализаторе, содержащем 20% масс. меди. Сопоставление концентраций побочных продуктов, образующихся на чистом и модифицированном медью катализаторах при 500⁰С, показывает, что высокие значения конверсии этанола на чистом оксиде церия достигаются за счет реакций дегидрирования

этанола до этилена (14%), а также реакции разложения этанола до метана (10%) и CO, который, вступая в реакцию с водой, обеспечивает образование водорода. На медно-цериевых катализаторах отмечается более глубокое протекание реакций окисления, приводящее к снижению выхода углеводородов, однако часть этилена переходит в этан, образования которого на чистом CeO₂ не наблюдается. При сопоставлении выходов этана и этилена на катализаторах с различным содержанием оксида меди необходимо отметить, что минимум их выделения (5.3 и 2.6%, соответственно) приходится на систему 10% Cu/CeO₂. При варьировании температуры конверсии в диапазоне 400-550⁰С содержание водорода в продуктах конверсии этанола меняется (рис. 1).

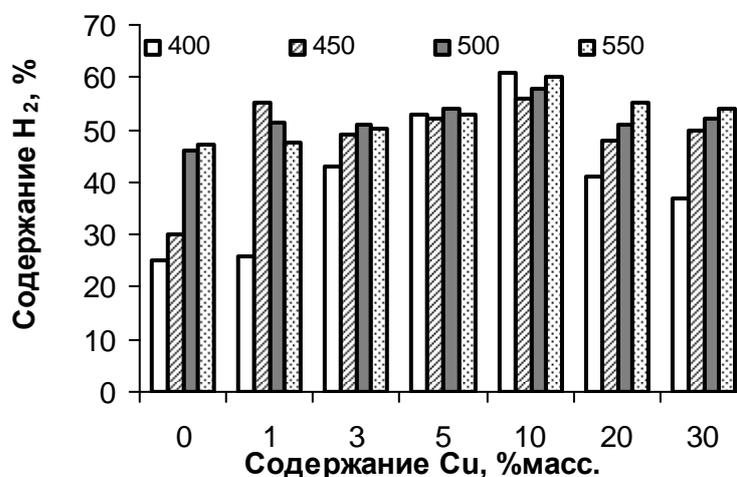


Рис. 1. Зависимость содержания водорода в продуктах паровой конверсии этанола от температуры и содержания меди на CeO₂-катализаторе.

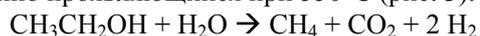
При 400⁰С на большинстве катализаторов основным побочным продуктом является ацетон, содержание которого колеблется от 7-8% (5-10% Cu/CeO₂) до 35% (чистый CeO₂) (рис. 2).

При образовании ацетона отмечается выделение большого количества водорода:



Сопоставление данных по образованию CO₂ и водорода с концентрацией ацетона показывает, что в случае катализаторов, содержащих менее 3 или более 20% меди, данная реакция является основным маршрутом образования водорода.

На оксиде церия и катализаторах с низким содержанием меди при 400⁰С образуется также значительное количество этана (11-20%), т.е. часть водорода расходуется на гидрирование этилена – продукта дегидратации этанола. При повышении температуры до 450 и 500⁰С вклады реакций образования ацетона и гидрирования этилена снижаются, однако увеличивается вклад реакции разложения этанола до метана, особенно проявляющийся при 550⁰С (рис. 3):



Стехиометрический выход водорода в реакциях образования метана и ацетона одинаков, однако уменьшение вклада реакции гидрирования этилена приводит к возрастанию концентрации водорода в продуктах конверсии.

Для катализаторов, содержащих 5 и 10% меди, содержание водорода в газообразных продуктах конверсии практически не меняется с ростом температуры от 400 до 550⁰С (рис. 1), значения конверсии этанола увеличиваются, достигая максимума 97% для 5% Cu/CeO₂ и 70% для 10% Cu/CeO₂. Анализ состава побочных продуктов конверсии также указывает на то, что данный диапазон концентраций меди является оптимальным для осуществления конверсии этанола в водородсодержащий газ. Наличие максимума на кривой зависимости выхода водорода от процентного содержания меди при 500⁰С легко объяснить, исходя из концепции о совместном участии оксида церия и меди в процессе конверсии этанола. Оксид церия способен проявлять активность в данной реакции, но селективность образования водорода невелика. Известно, что введение оксида

меди резко повышает активность оксида церия как в реакции окисления СО кислородом [22], так и в реакции конверсии водяного газа [23]. Тем не менее, активность индивидуального оксида меди в данных реакциях невелика, поскольку он достаточно быстро восстанавливается до металлической меди, гораздо менее активной в этих реакциях. Присутствие оксида церия, способного аккумулировать кислород в решетке за счет обратимого перехода $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$, обеспечивает наночастицы оксида меди необходимым кислородом, препятствуя их полному восстановлению и поддерживая медь в

активном состоянии. При нанесении небольшого количества меди на оксид церия в катализе участвуют и частицы меди, и сам оксид церия, тем не менее, не удастся достичь максимальных значений конверсии. В случае нанесения 20-30% меди поверхность оксида церия блокируется и сокращается площадь поверхностных контактов между оксидом церия и наночастицами меди. Оптимальные значения концентраций оксида меди лежат в области 5-10%, в этом случае на поверхности образца формируется активный слой, содержащий как частицы меди, так и оксида церия.

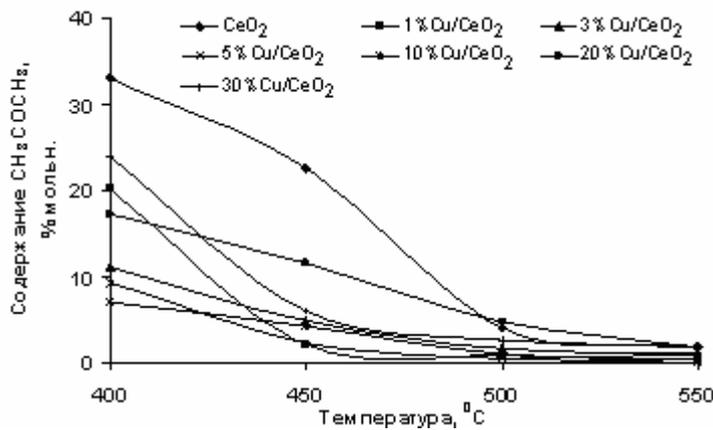


Рис. 2. Зависимость содержания ацетона в продуктах паровой конверсии этанола на Cu/CeO₂-катализаторах от температуры.

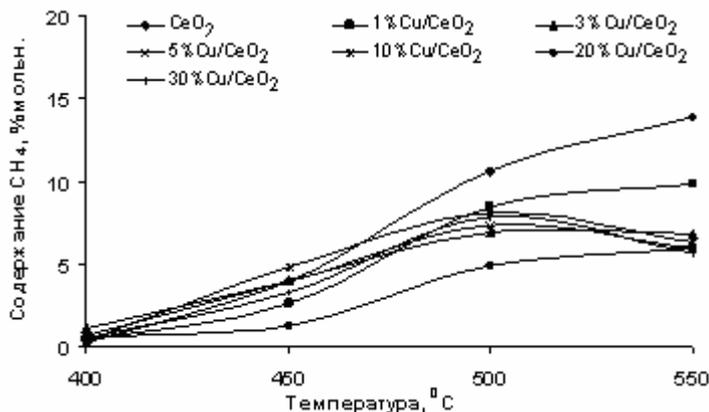


Рис. 3. Зависимость содержания метана в продуктах паровой конверсии этанола на Cu/CeO₂-катализаторах от температуры.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов определено оптимальное содержание меди в медно-цериевых оксидных катализаторах конверсии этанола. Показано, что при нанесении 5-10% оксида меди на высокоповерхностный оксид церия получают эффективные катализаторы, способные превращать водно-этанольную смесь в водородсодержащий газ с содержанием водорода до 60%. Выход водорода на данных катализаторах практически не зависит от

температуры в интервале 400-550°C, однако состав побочных продуктов изменяется в сторону увеличения выхода ацетона при низких температурах и метана - при высоких. Важнейшей характеристикой разработанной медно-цериевой оксидной каталитической системы является низкая селективность по монооксиду углерода, что дает возможность использования получаемого газа в топливных элементах.

Работа выполнена при поддержке «Haldor Topsøe A/S».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Третьяков, В. Ф. Биоэтанол – стратегия развития топливного и нефтехимического комплекса / В. Ф. Третьяков // Химическая техника. – 2008. – № 1. – С. 8–12.
2. Данилов, А. М. Альтернативные топлива: достоинства и недостатки. Проблемы применения / А. М. Данилов, Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2003. – Т. 47, № 6. – С. 4–11.
3. Коротеев, А. С. Перспективы использования водорода в транспортных средствах / А. С. Коротеев, В. В. Миронов, В. А. Смоляров // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология" АЭЭ. – 2004. – Т. 1, Н. 9. – С. 5–13.
4. Тарасов, Б. П. Водород для производства энергии: проблемы и перспективы / Б. П. Тарасов, М. В. Лотоцкий // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология" АЭЭ. – 2006. – Т. 8, Н. 40. – С. 72–90.
5. Месяц, Г. А. Водородная энергетика и топливные элементы / Г. А. Месяц, М. Д. Прохоров // Вестник РАН. – 2004. – Т. 74, № 7. – С. 579–597.
6. Кириллов, Н. Г. Водородная энергетика: проблемы внедрения и новые российские технологии / Н. Г. Кириллов // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология" АЭЭ. – 2006. – Т. 3, Н. 35. – С. 11–17.
7. Лукьянов, Б. Н. Каталитическое производство водорода из метанола для мобильных, стационарных и портативных энергоустановок на топливных элементах / Б. Н. Лукьянов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 11. – С. 1065–1087.
8. Production of H₂ for fuel cell applications: methanol steam reforming with sufficiently thorough cleaning of H₂ from CO impurity / A. Ya. Rozovskii [et al.] // Topics in Catalysis. – 2007. – Vol. 42-43. – P. 437–441.
9. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review / A. Haryanto [et al.] // Energy & Fuels. – 2008. – Vol. 19. – P. 2098–2106.
10. Aupretre, F. Hydrogen production for fuel cells from the catalytic ethanol steam reforming / F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez // Topics in Catalysis. – 2004. – Vol. 30/31. – P. 487–491.
11. Hydrogen production over a commercial Pd/Al₂O₃ catalyst for fuel cell utilization / M. A. Goula [et al.] // Ionics. – 2003. – Vol. 9. – P. 248–252.
12. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts / J. W. C. Liberatori [et al.] // Appl. Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 327. – P. 197–204.
13. Laosiripojana, N. Steam reforming of ethanol with co-fed oxygen and hydrogen over Ni on high surface area ceria support / N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, S. Charojrochkul // Appl. Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 327. – P. 180–188.
14. Jacobs, G. Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen / G. Jacobs, R. A. Keogh, B. H. Davis // J. Catalysis. – 2007. – Vol. 245. – P. 326–337.
15. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts / A. Erdohelyi [et al.] // Catalysis Today. – 2006. – Vol. 116. – P. 367–376.
16. Laosiripojana, N. Reactivity of high surface area CeO₂ synthesized by surfactant-assisted method to ethanol decomposition with and without steam / N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat // Chem. Engineer. J. – 2007. – Vol. 127. – P. 31–38.
17. Laosiripojana, N. Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst / N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat // Appl. Catalysis B: Environmental. – 2006. – Vol. 66. – P. 29–39.
18. Формирование нанокристаллического диоксида церия из водно-спиртовых растворов нитрата церия (III) / В. К. Иванов, Ф. Ю. Шариков, О. С. Полежаева, Ю. Д. Третьяков // Докл. РАН. Серия «Химия». – 2006. – Т. 411, № 4. – С. 485–487.
19. Фрактальная структура нанодисперсных порошков диоксида церия / В. К. Иванов, О. С. Полежаева, Г. П. Копица, А. Е. Баранчиков, Ю. Д. Третьяков // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 324–330.
20. Получение наночастиц диоксида церия / Д. В. Дробот, А. В. Чуб, В. В. Воронов, П. П. Федоров, В. К. Иванов, О. С. Полежаева / Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 8. – С. 966–968.
21. Hydrogen production *via* bio-ethanol steam reforming on CeO₂-based catalysts / M. S. Yakimova, A. S. Lermontov, O. S. Polezhaeva, V. K. Ivanov, V. F. Tretyakov // Abstracts of 2nd Int. IUPAC Conference on Green Chemistry, 14-20 September 2008. – Russia, 2008. – P. 160–161.
22. Deep and selective CO oxidation on nanocrystalline CeO₂-supported catalysts / A. S. Lermontov, M. S. Yakimova, A. A. Trushin, O. S. Polezhaeva, V. K. Ivanov, V. F. Tretyakov / Abstracts of 2nd Int. Conference on Green Chemistry, 14-20 September 2008. – Russia, 2008. – P. 145–146.
23. Water–gas shift reaction over aluminum promoted Cu/CeO₂ nanocatalysts characterized by XRD, BET, TPR and cyclic voltammetry (CV) / L. Li [et al.] // Catal. Lett. – 2007. – Vol. 118. – P. 91–97.