**Бадмаев Сухэ Дэмбрылович. Каталитическая конверсия диметилового эфира в водородсодержащий газ : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.15 / Бадмаев Сухэ Дэмбрылович; [Место защиты: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН].- Новосибирск, 2007.- 99 с.: ил. РГБ ОД, 61 07-2/688**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Институт катализа им. Г.К. Борескова

На правах рукописи

Бадмаев Сухэ Дэмбрылович

Каталитическая конверсия диметилового эфира в

водородсодержащий газ

02.00.15-катализ

Диссертация на соискание ученой стенени

кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор

Собянин Владимир Александрович

кандидат химических наук

Беляев Владимир Дмитриевич

Новосибирск - 2007

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

**Введение 4**

**Глава I. Литературный обзор** 7

1. Вводные замечания 7

2. Паровая конверсия ДМЭ в водородсодержащий газ 8

*2.1. Термодинамика реакции* 8

*2.2. Представления о механизме реакции и принципы конструирования*

*катализаторов* 10

3. Катализаторы и основные закономерности протекания реакции гидратации

ДМЭ в метанол 11

4. Катализаторы паровой конверсии метанола в водородсодержащий газ 16

5. Катализаторы и их свойства в отношении иаровой конверсии ДМЭ 19

5. /. *Механическая смесь катализаторов гидратации ДМЭ и паровой конверсии*

*метанола* 19

*5.2. Бифункциональные катализаторы* 24

**Глава II. Экспериментальная часть** 28

**1.** Кинетические эксперименты 28

/./. *Схема экспериментальной установки* 28

*1.2. Анализ состава реакционной смеси и обработка результатов* 30

1.3. *Условия экспериментов и используемые кинетические характеристики*

*реакций* 31

1.3.1. Гидратация ДМЭ 31

1.3.2. Паровая конверсия метанола 33

1.3.3. Паровая конверсия ДМЭ 34

2. Катализаторы и их состав 35

3. Физико-химические методы, примененные для исследования

катализаторов 38

**Глава III. Паровая конверсия ДМЭ на механической смеси катализаторов**

**гидратации ДМЭ и паровой конверсии метанола** 40

**1.** Гидратация ДМЭ в метанол на твердых кислотах 40

/. /. *Активность и кислотные свойства катализаторов* 40

*1.2. Влияние температуры на активность и селективность катализаторов...ЛЗ*

2. Активность и селективность катализаторов реакции наровой конверсии

метанола 48

3. Паровая конверсия ДМЭ 52

*3.1. Активность механически смешанных катализаторов* 52

*3.2. Каталитические свойства WO^2rO2* + *CuZnAlO^ систем* 54

3.2.1, Влияние массового отношения CuZnAlOx/(WO3/ZrO2 + CuZnAlOx) 54

3.2.2. Влияние температуры 58

4. Сопоставление активности механически смешанных катализаторов реакции

паровой конверсии ДМЭ 60

**Глава IV. Паровая конверсня ДМЭ на бифункциональных**

**каталнзаторах** 63

1. Физико-химические характеристики катализаторов 63

2. Каталитические свойства СиО-СеОг/у-АЬОз систем 73

*2.1. Влияние состава катализатора* 73

*2.2. Влияние отношения Н2О/ДМЭ* 75

*2.3. Влияние температуры* 77

*2.4. О природе активных центров* 82

3. Сопоставление СиО-СеО2/у-А12Оз систем с другими бифункциональными

катализаторами реакции паровой конверсии ДМЭ 87

**Выводы 90**

**Список литературы 92**

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительное внимание уделяется разработке

энергоустановок на основе топливных элементов различных типов. В частности, во

многих странах именно с энергоустановками на основе топливных элементов уже в

ближайшее время связывается глобальная перестройка систем энергосбережения

бытовых и промышленных объектов. Это обусловлено тем, что топливные

элементы обладают рядом преимуществ над традиционными источниками

электроэнергии, важнейшими из которых являются высокий КПД превращения

химической энергии топлива в электрическую, бесщумность работы, модульность

конструкции и высокие экологические показатели.

Топливом для топливных элементов является водород или

водородсодержащий газ. Однако использование водорода для питания топливных

элементов считается не вполне целесообразным из-за отсутствия соответствующей

инфраструктуры и пока нерещенных проблем его безопасного хранения и

транспортировки. Для преодоления этих проблем предлагается [1-4] использовать

топливный процессор - устройство, позволяющее получать при помощи

каталитических методов водородсодержащий газ из различного

углеродсодержащего сырья (природный газ, сжиженный нефтяной газ, бензин,

дизельное топливо, биоэтанол, метанол, диметиловый эфир и др.) непосредственно

на месте работы энергоустановки на основе топливных элементов.

Среди этого сырья диметиловый эфир (ДМЭ) и метанол относятся к

синтетическому топливу, получаемому из синтез-газа [5-7]. Они наиболее легко и

селективно конвертируются в водородсодержащий газ при относительно низкой

температуре (250-350 °С). Однако, в отличие от метанола, ДМЭ коррозионно

инертен и нетоксичен [8]. Прямой синтез ДМЭ более выгоден, чем синтез метанола

[5]. ДМЭ по физико-химическим свойствам близок к сжиженному нефтяному газу

и легко хранится и транспортируется [6,7]. Кроме этого, ДМЭ рассматривается как

альтернатива дизельному топливу для дизельных двигателей [5-9], что,

несомненно, должно стимулировать развитие необходимой инфраструктуры.

Таким образом, ДМЭ является весьма перспективным сырьем для получения

водородсодержащего газа для питания топливных элементов.

Наиболее эффективным способом получения водородсодержащего газа из

ДМЭ является его паровая каталитическая конверсия. Исследования в этом

направлении начались не более десяти лет назад и находятся на начальном этапе.

До сих пор отсутствуют систематические исследования по паровой конверсии

ДМЭ, а предложенные катализаторы недостаточно активны. Вместе с тем анализ

пока еще небольшого числа публикаций, появившихся в период выполнения

настоящей работы по паровой конверсии ДМЭ, показывает, что для осуществления

этой реакции разрабатываются два типа катализаторов, а именно:

1) механически смещанные системы, состоящие из катализаторов гидратации ДМЭ

в метанол и паровой конверсии образовавшегося метанола в водородсодержащий

газ; 2) бифункциональные катализаторы, содержащие активные центры, на

которых обеспечивается протекание реакций гидратации ДМЭ и паровой

конверсии метанола.

Указанные обстоятельства позволяют считать исследования в области

поиска и разработки эффективных катализаторов и изучения закономерностей

протекания реакции паровой конверсии ДМЭ в водородсодержащий газ весьма

актуальными.

**Цель работы** - разработка эффективных механически смешанных и

бифункциональных катализаторов реакции паровой конверсии ДМЭ в

водородсодержащий газ. Основными задачами работы являлись:

- исследование реакции гидратации ДМЭ в метанол на твердых кислотах и

выявление зависимости каталитической активности от кислотных

характеристик;

- исследование паровой конверсии ДМЭ на механической смеси катализаторов

гидратации ДМЭ (твердые кислоты) и паровой конверсии метанола (Си-

содержащие системы);

- исследование паровой конверсии ДМЭ на бифункциональных

СиО-СеОг/у-А^Оз катализаторах, содержащих на поверхности как кислотные,

так и медьсодержащие центры. Выявление природы этих центров и их роли в

протекании реакции;

Оптимизация условий протекания реакции паровой конверсии ДМЭ и состава

наиболее активных механически смешанных WO3/ZrO2 + CuZnAlOx и

бифункциональных СиО-СеОг/у-Л^Оз катализаторов.\_\_

**Выводы**

1. Проведены систематические исследования гетерогенной каталитической

реакции паровой конверсии диметилового эфира (ДМЭ) в водородсодержащий

газ. Сформулированы подходы к конструированию катализаторов для этой

реакции и предложены эффективные механически смешанные и

бифункциональные каталитические системы для ее осуществления.

2. Изучены закономерности протекания реакции гидратации ДМЭ в метанол на

твердых кислотах. Методом инфракрасной спектроскопии охарактеризованы

кислотные свойства твердых кислот. Установлено, что активность и

селективность твердых кислот в этой реакции зависит от силы бренстедовских

кислотных центров. Показано, что наиболее эффективными катализаторами

реакции гидратации ДМЭ являются бренстедовские твердые кислоты H-ZSM-5

и WO3/ZrO2.

3. Предложен активный и селективный механически смешанный катализатор

паровой конверсии ДМЭ в водородсодержаш,ий газ. Он представляет собой

механическую смесь WO3/ZrO2 (катализатор гидратации ДМЭ в метанол) и

CuZnAlOx (катализатор паровой конверсии метанола). Показано, что этот

механически смешанный катализатор обеспечивает полную конверсию ДМЭ

при температуре ~300 *°С,* мольном отношении Н2О/СН3ОСН3 = 3 и скорости

подачи реакционной смеси до 10000 ч''. При этих условиях

производительность по водороду составляет 250 ммольН2-Гка/'\* ч"',

концентрация СО в получаемом водородсодержащем газе ниже равновесного

значения и не превышает 1 об.%.\_\_