

10. *Pearson M.J.* // Hydrocarbon Processing. 1978. Vol. 57. № 4. P. 99.
11. *Clark P.D., Dowling N.I., Huang M.* // Applied Catalysis A: General. 2008. Vol. 343. P. 104.
12. *Касумов Ф.Б., Джафаров Э.М., Джафарова С.А. и др.* // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. Вып. 5. С. 1035.
13. *Krashennikov S.V., Morgun L.V., Shurupov S.V. et al.* // Sulphur 2006. №. 307. P. 46.
14. *Pearson M.J.* // Hydrocarbon processing. 1973. Vol. 52. P. 81.
15. *Piéplu A., Saur O., Lavalley J.-C. et al.* // Catal. Rev.-Sci. Eng., 1998. Vol. 40. № 4. P. 409.
16. *Зелионкайте В.И., Яницкий И.В., Залеските Ю.Т.* // Науч. тр. вузов ЛитССР. Химия и химическая технология. 1970. № 12. С. 101.
17. АС СССР № 333127 от 21.03.1972.
18. *Бусев А.И., Симонова Л.Н.* Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975. С. 272.
19. *Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В.* // Химия растительного сырья. 2004. № 3. С. 77.
20. *Bachelier J., Aboulayt A., Lavalley J.C. et al.* // Catalysis Today. 1993. Vol. 17. P. 55.
21. *Wang Y., Mohammed Saad A.B., Saur O. et al.* // Applied Catalysis B: Environmental. 1998. Vol. 16. P. 279.
22. *Kijlstra W.S., Clark P.D., Dowling N.I., Huang M.* // Sulphur 2001. № 276. P. 71.

УДК 541.128

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ГЛИЦЕРИНА НА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ НИКЕЛЯ

© 2010 г. **Ю.М. Михайлов**¹,
Л.М. Кустов², **В.В. Алешин**¹,
А.Л. Тарасов², **В.Н. Леонова**¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

Введение

В последние годы в мире из-за истощения нефтяных запасов и возросшего внимания к охране окружающей среды возникла острая необходимость поиска возобновляемых видов топлива. Одним из возможных источников такого топлива могут стать растительные масла и животные жиры — триглицериды жирных кислот. Реакцией переэтерификации

с метанолом, катализируемой щелочами, триглицериды превращаются в метиловые эфиры — биодизельное топливо. В качестве побочного продукта образуется $C_3H_5(OH)_3$ — глицерин, причем, на каждые 9 кг биодизельного топлива образуется 1 кг глицерина. Производство биодизельного топлива в 2008 г. только в США достигло 2,3 млн т, следовательно было произведено около 200 тыс. т глицерина. Однако при производстве биодизельного топлива глицерин получают в виде 80 %-ного водного раствора, и доведение его качества до коммерческого требует больших энергозатрат [1], в связи с чем одним из актуальных способов переработки глицерина является его паровая конверсия с дальнейшим превращением синтез-газа в метанол и другие ценные продукты.

Михайлов Ю.М. — докт. хим. наук, член-кор. РАН.

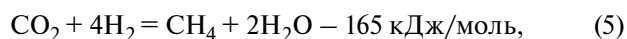
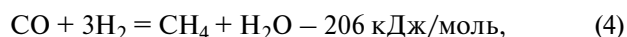
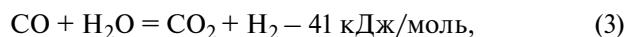
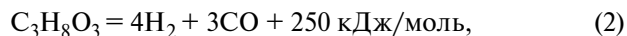
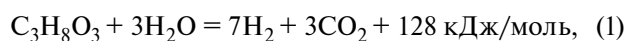
Кустов Л.М. — докт. хим. наук, профессор, зав. лабораторией Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Тел.: (499) 137-29-35. E-mail: lmk@ioc.ac.ru.

Алешин В.В. — сотрудник Института проблем химической физики РАН.

Тарасов А.Л. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. E-mail: atarasov@ioc.ac.ru.

Леонова В.Н. — сотрудник Института проблем химической физики РАН.

Процесс паровой конверсии глицерина включает основные реакции:



поэтому состав продуктов существенно зависит от типа катализатора и условий процесса [2]. Преимущества паровой конверсии очевидны — получается смесь газов с преобладанием H_2 и CO ; эта смесь в зависимости от соотношения газов может быть направлена либо на производство метанола, либо в процесс Фишера—Тропша, либо непосредственно потребителям водорода после дополнительной конверсии смеси по реакции водяного сдвига (3), которая позволяет получить дополнительное количество водорода. Для первых двух случаев предпочтительно $\text{H}_2 : \text{CO} \approx 2:3$ [3].

Паровая конверсия глицерина исследовалась в работах [4, 5]. Установлено, что полное превращение глицерина на Ir-, Co-, Ni-катализаторах, нанесенных на CeO_2 , происходит при 400—450 °С, а селективность по H_2 достигает 85 %, $\text{H}_2 : \text{CO} = 2,5$.

В реакции паровой конверсии глицерина использовался [6] коммерческий Ni-катализатор риформинга нефти C11-NK, который при 850 °С обеспечивал 77 %-ный выход H_2 . В работе [7] исследовался процесс паровой конверсии глицерина на монолитных катализаторах 2,5%Ni/ Al_2O_3 при 700—900 °С и постоянном мольном отношении $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 6$. Было показано, что в этом температурном диапазоне конверсия глицерина с ростом температуры возрастает с 20 до 80 %, а селективность по водороду от 48 до 60 %.

Ранее было показано, что в результате низкотемпературного волнового превращения некоторых энергоемких соединений в наполненных полимерных системах может происходить формирование новых композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы некоторых переходных металлов [8, 9]. В частности таким способом могут быть получены высокопористые композиционные материалы, содержащие наночастицы металлического никеля.

В настоящей работе проведено сравнительное

исследование ряда никельсодержащих материалов, полученных в результате низкотемпературного превращения циклотриметилентринитрамина с традиционным катализатором на основе алюмосиликата в реакции паровой конверсии глицерина при мольном отношении $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$, т.е. в смеси с содержанием воды 15 %, близком к реальному, которое характерно для процесса получения биодизельного топлива.

Отметим, что Ni-катализаторы относительно дешевы и успешно применяются при паровой конверсии метана [10, 11].

Методика эксперимента

В качестве сырья использовали 99,5 %-ный глицерин производства фирмы «Acros».

Катализаторы:

65 % Ni/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ — коммерческий фирмы «Aldrich»;

μ-64,8 % Ni/C — порошкообразный композиционный, получен в результате низкотемпературного горения отвержденной смеси циклотриметилентринитрамина в качестве энергетического компонента, олигоизоцианурата 1, 6 гексаметилендиизацианата (ГМДИ), в качестве связующего без инертного наполнителя. Прекурсором никеля служил его карбонат. В образце содержалось 64,8 % Ni;

μ-41 % Ni/C — высокопористый гранулированный композиционный материал, получен аналогично. Отбиралась фракция гранул 0,5—2,5 мм. В образце содержалось 41,0 % Ni.

μ-1,6 % Ni/C — высокопористый гранулированный композиционный материал корочкового типа, получен аналогично, но в исходную смесь в качестве инертного носителя вводились дробленые сварочные угли. Отбиралась фракция гранул 0,5—2,5 мм. В образце содержалось 1,6 % Ni;

μ-0,88 %/C-Si — высокопористый гранулированный композиционный материал корочкового типа, получен аналогично, но в исходную смесь вместо углей вводились гранулы прокаленной высококремнистой опоки. Отбиралась фракция гранул 0,5—2,5 мм. В образце содержалось 0,88 % Ni.

Перед реакцией образцы катализаторов были восстановлены в реакторе в токе водорода при 520 °С за 2 ч.

Реакцию проводили при атмосферном давлении в реакторе — кварцевой трубке диаметром 7 мм с карманом для термопары в середине слоя катали-

затора. Загрузка катализаторов составляла 1 см³. В качестве субстрата использовался 85 %-ный водный раствор глицерина, подаваемый в реактор плунжерным насосом со скоростью 2,2 г/ч (1,8 мл/мин). На выходе из реактора был установлен сепаратор для отделения газа от жидких продуктов и непрореагировавшего глицерина. Количество образующегося газа измеряли газовым счетчиком, а жидкие продукты собирали в стеклянную ловушку-приемник. Измеряли активность в режиме подъема температуры от 520 °С с шагом 100 °С, время работы при каждой температуре составляло 2 ч с последующим подъемом температуры в течение 0,5 ч.

Газообразные продукты анализировали на хроматографе 3700 модели с использованием двух набивных колонок: «Hayesep-Q» (для разделения CO + H₂, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈) и молекулярных сит 0,5 нм (для разделения H₂, CH₄, CO). Анализ проводили в изотермическом режиме при 55 °С с использованием детектора по теплопроводности. Конверсию глицерина определяли методом абсолютной калибровки, анализируя его содержание в составе жидких продуктов на выходе из реактора методом газовой хроматографии с использованием ПИД и капиллярной колонки SE-54 (25 м) в изотермическом режиме при 200 °С.

Результаты и их обсуждение

В реакции паровой конверсии глицерина использовали стандартное соотношение C₃H₅(OH)₃ : H₂O = 1, получаемое в процессе образования биодизельного топлива (C₃H₈O₃ + H₂O = 2CO + CO₂ + 5H₂). Даже при таком соотношении компонентов сырьевой смеси скрининг Ni-катализаторов на носителях разного типа показал существенное их отличие как в активности, так и в селективности по разным газам, образующимся в реакции, что позволяет сделать ряд выводов о целесообразности использования тех или иных образцов катализаторов для селективного получения водорода или получения синтез-газа (СГ) для последующего синтеза метанола.

В таблице приведены конверсия глицерина, состав газовых смесей на выходе из реактора и соотношение H₂ с CO для всех исследованных катализаторов при $t = 520\div 720$ °С.

Для коммерческого высокопроцентного Ni-катализатора 65 % Ni/SiO₂—Al₂O₃ при низких температурах (520 °С) наблюдаются высокие содержания CO₂ и CH₄ в газовой смеси — 25 и 30 % соответственно. Содержание CO₂ и CH₄ падает с повышением температуры и при 720 °С составляет соответственно 8 и 5 %. Только в области высоких температур (720 °С) наблюдается практически полная конверсия глице-

Данные по конверсии 85 %-ного водного раствора глицерина на гетерогенных катализаторах

Образец	t , °С	Состав газа на выходе, об. %						Конверсия, %	$\frac{H_2}{CO}$
		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂	C ₃₊		
65%Ni/SiO ₂ —Al ₂ O ₃	520	42,2	29,6	3,7	24,3	0,1	0,1	69,5	11,4
	620	59,3	13,2	10,0	15,7	0,1	1,7	87,4	6,0
	720	62,9	4,7	19,6	7,8	0,2	4,8	99,6	3,2
μ-64,8%Ni/C	520	48,2	15,6	10,0	26,2	0,0	0,0	70,4	4,8
	620	59,5	2,9	21,4	16,0	0,2	0,0	85,2	2,8
	720	53,3	5,5	27,0	13,0	0,9	0,3	98,5	2,0
μ-41%Ni/C	520	49,2	10,8	16,0	24,0	0,0	0,0	65,1	3,1
	620	58,7	3,7	19,9	17,6	0,1	0,0	82,4	3,0
	720	59,8	0,5	26,7	12,7	0,3	0,0	95,6	2,2
μ-1,6%Ni/C	520	44,8	15,1	22,8	14,2	3,0	0,1	18,2	1,9
	620	42,1	7,5	33,9	9,4	6,9	0,2	28,4	1,2
	720	37,3	10,7	36,4	5,4	9,9	0,3	42,5	1,0
μ-0,88%Ni/C—Si	520	50,9	18,7	7,2	23,2	0,0	0,0	44,6	7,0
	620	59,2	3,2	23,6	13,9	0,1	0,0	60,1	2,5
	720	53,6	4,7	35,5	5,4	0,6	0,2	70,4	1,5

рина, а состав синтез-газа удовлетворяет требованиям возможного последующего синтеза метанола ($H_2 : CO = 3,2$), при этом селективность по водороду (около 62 %) самая высокая среди изученных образцов. В составе газа при $t > 620^\circ C$ наблюдаются углеводороды C_{3+} , вплоть до образования бензола, что, очевидно, связано с наличием в алюмосиликатном носителе кислотных центров.

На новых высокопроцентных образцах μ -64,8 % Ni/C и μ -41 % Ni/C уже в области умеренных температур ($520^\circ C$) значения конверсии глицерина сравнимы и даже больше, чем для традиционного 65 % Ni/SiO₂—Al₂O₃-катализатора, при этом состав образующегося синтез-газа удовлетворяет требованиям к синтезу метанола ($H_2 : CO = 4,8$ и $3,1$ соответственно).

При высокой температуре ($720^\circ C$) в реакционном газе достаточно много CO₂ ($\approx 13\%$) и практически отсутствуют углеводороды C_{3+} . По-видимому, большое количество CO₂ обусловлено интенсивной паровой конверсией CO с образованием CO₂, а углеводороды C_{3+} отсутствуют, поскольку в углеродном носителе в отличие от 65 % Ni/SiO₂—Al₂O₃ нет сильных кислотных центров.

Для низкопроцентных катализаторов μ -0,88%Ni/C—Si и, особенно, для μ -1,6 % Ni/C в газовой смеси на выходе характерно очень высокое содержание CO ($35\text{--}36\%$ при $720^\circ C$). При испытании этого образца в продуктах реакции содержится до 10 об.% углеводородов C_2 , причем этилена даже больше, чем этана, а среди продуктов C_{3+} есть даже бензол.

Образец 0,88 % Ni/C—Si показывает довольно высокую конверсию глицерина ($44,6\%$ уже при $520^\circ C$) при очень низком содержании никеля. Возможно, это как-то связано с дисперсностью никеля при введении в качестве инертного носителя (наполнителя) высококремнистой опоки.

Выводы

Полученный в результате низкотемпературного волнового превращения энергетического компонента, новый композиционный материал, содержащий частицы никеля, обладает высокой активностью в реакции паровой конверсии глицерина для реальных смесей $C_3H_5(OH)_3 : H_2O = 1$, образующихся при получении биодизельного топлива.

На новых высокопроцентных образцах μ -64,8 % Ni/C и μ -41 % Ni/C уже при умеренных температурах ($520^\circ C$) значения конверсии глицерина сравнимы и

даже больше, чем для традиционного 65 % Ni/SiO₂—Al₂O₃-катализатора, при этом состав образующегося синтез-газа удовлетворяет требованиям синтеза метанола. Для μ -41 % Ni/C-катализатора при $t > 700^\circ C$ и практически полной конверсии глицерина наблюдается высокая селективность по водороду (до 60 %), что может определить его использование при получении водорода.

Низкопроцентные Ni-образцы на основе нового композиционного материала также перспективны для использования их в качестве катализаторов получения водорода или синтез-газа. Так, образец 0,88%Ni/C—Si при очень низком содержании никеля показывает довольно высокую конверсию глицерина ($60,1\%$ уже при $620^\circ C$), при этом селективность по водороду достигает 60 %, а $H_2 : CO = 2,5$.

Получено принципиально новое решение по эффективной утилизации водного 80 %-ного раствора глицерина с получением востребованных промышленных продуктов — синтез-газа и водорода.

Литература

1. Zhang Y., Dube M., McLean D., Kates M. // *Bioresource Technology*, 2003. Vol. 90. № 3. P. 229.
2. Sutton D., Kelleher B., Ross J. // *Fuel Processing Technology*, 2001. Vol. 73. № 3. P. 155.
3. Steynberg A.P., Nel H.G. // *Fuel*, 2004. Vol. 83. P. 765.
4. Zhang B., Tang X., Li Y., Xu Y., Shen W. // *Int. J. Hydrogen Energy* 2007. Vol. 32. № 13. P. 2367.
5. Zhang B., Tang X., Li Y. et al // *Catal. Commun.* 2006. Vol. 7. P. 367.
6. Czernik S., French R., Feik C., Chornet E. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. Vol. 41. P. 4209.
7. Adhikari S., Fernando S., Haryanto A. // *Catalysis Today*. 2007. Vol. 129. P. 355.
8. Михайлов Ю.М., Леонова В.Н. Низкотемпературные волновые режимы горения энергетических систем, разбавленных инертными наполнителями и их использование для получения полимерных композитов // *ДАН*. 2002. Т. 386, № 1. С. 61.
9. Aleshin V., Leonova V., Mikhailov Yu. et al. Cooperative formation of high-porosity polymer matrix and its implantation with nano-particles of transition metals in a low-temperature combustion wave // *Proc. of European Polymer Congress. Moscow*. 2005. P. 3.2–2.
10. Matsumura Y., Nakamori T. // *Applied Catalysis A: General*. 2004. Vol. 258. № 1. P. 107.
11. Hiroki Hayashi, Seiichiro Murata, Teruoki Tago et al. // *Chemistry Letters*, 2001. Vol. 30. № 1. P. 34.