
**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 541.128

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ГЛИЦЕРИНА НА Ni-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2020 г. А. Л. Тарасов^{a,*}, А. Л. Кустов^{a,b}, А. Н. Каленчук^{a,b}, П. В. Соколовский^a,
В. Н. Богданов^c, В. Г. Гилядов^c

^aРоссийская академия наук, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского, 119991 Москва, Россия

^bМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^cООО “Экотранс-М”, Москва, Россия

*e-mail: atarasov@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 28.01.2020 г.

После доработки 28.01.2020 г.

Принята к публикации 11.02.2020 г.

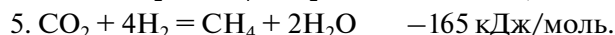
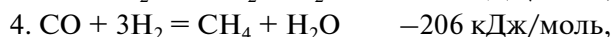
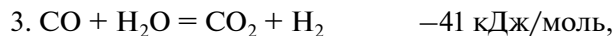
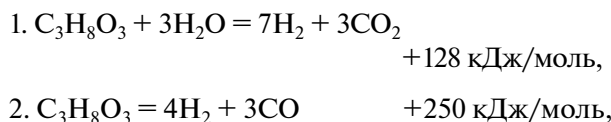
Исследована паровая конверсия глицерина на Ni-содержащих оксидных и углеродных катализаторах. Для низкопроцентных катализаторов 0.88%Ni/C и особенно 1.6%Ni/C в продуктах реакции выявлено очень высокое содержание CO, достигающее при 720°C около 35–36%.

Ключевые слова: конверсия глицерина, Ni-содержащие оксидные и углеродные катализаторы

DOI: 10.31857/S0044453720080257

В последние годы в мире из-за истощения нефтяных запасов и возросшего внимания к проблемам окружающей среды остро встала проблема поиска возобновляемых видов топлива. Одним из возможных источников такого топлива могут стать растительные масла и животные жиры, т.е. триглицериды жирных кислот. Реакцией переэтерификации с метанолом, катализируемой щелочами, триглицериды конвертируют в метиловые эфиры, так называемый “биодизель”. В качестве побочного продукта образуется глицерин, причем, на каждые 9 кг биодизеля образуется 1 кг глицерина. Производство биодизеля в 2008 г. только в США достигло 2.3 млн тонн, а, следовательно, произведено ~200 тыс. тонн глицерина. Однако в процессе получения биодизеля глицерин получается в виде 80% водного раствора, и доведение его до продажного качества требует больших энергозатрат [1]. В связи с этим одним из актуальных способов переработки глицерина является его паровая конверсия с дальнейшим превращением синтез-газа в метанол и другие ценные продукты.

Процесс паровой конверсии глицерина включает в себя следующие основные реакции:



Поэтому состав продуктов существенно зависит от типа катализатора и условий проведения процесса [2]. Преимущества паровой конверсии очевидны – в качестве продуктов получается смесь газов с преобладанием H_2 и CO, которая, 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 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$), которая позволяет получить дополнительное количество водорода. Для первых двух случаев предпочтительное соотношение H_2/CO составляет ~2–3 [3].

Исследованию паровой конверсии глицерина посвящен ряд работ [4, 5]. Установлено, что полное превращение глицерина на Ir-, Co-, Ni-катализаторах, нанесенных на CeO_2 , происходит при 400–450°C, при этом селективность по H_2 достигает 85%, а отношение $\text{H}_2/\text{CO} = 2.5$.

В работе [6] в реакции паровой конверсии глицерина авторы использовали коммерческий никелевый катализатор реформинга нефти C11-NK, который при 850°C обеспечивал выход H_2 77%. Авторы [7] на монолитных катализаторах 2.5%Ni/Al₂O₃ исследовали процесс паровой конверсии глицерина в области температур 700–

900°C при постоянном мольном отношении глицерин/вода, равном 1/6. Было показано, что в этом температурном диапазоне конверсия глицерина с ростом температуры возрастает с 20 до 80%, а селективность по водороду – с 48 до 60%.

В настоящей работе проведено исследование ряда никелевых катализаторов на различных носителях (алюмосиликатах, а также на углеродных носителях, полученных в результате низкотемпературного горения некоторых энергетических материалов из числа органических нитропроизводных в полимерных системах) в реакции паровой конверсии глицерина при мольном соотношении глицерин/вода = 1/1, т.е. в смеси с содержанием воды 15%, близком к реальному, которое характерно для процесса получения биодизеля. Следует отметить, что никелевые катализаторы относительно дешевы и хорошо зарекомендовали себя в паровой конверсии метана, а использование катализаторов, не содержащих благородных металлов, является одним из основных направлений развития работ по катализу [8–15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовали глицерин производства фирмы Astos 99.5%.

Катализаторы: коммерческий катализатор 65%Ni/алюмосиликат (Aldrich) и серия катализаторов Ni/C на углеродных носителях, полученных в результате низкотемпературного горения энергетических материалов из числа органических нитропроизводных в полимерных системах. Перед проведением реакции образцы катализаторов предварительно восстанавливали в реакторе в токе водорода при 520°C в течение 2 ч.

Методика проведения реакции. Реакцию проводили при атмосферном давлении в реакторе, представляющем собой кварцевую трубку диаметром 7 мм, снабженную карманом для термопары, находящимся в середине слоя катализатора. Загрузка катализаторов составляла 1 см³. В качестве субстрата использовался 85% водный раствор глицерина, подаваемый в реактор плунжерным насосом со скоростью 2.2 г/ч (1.8 мл/мин). На выходе из реактора устанавливали сепаратор для отделения газа от жидких продуктов и непрореагировавшего глицерина. Количество образующегося газа измеряли с помощью газового счетчика, а жидкие продукты собирали в стеклянную ловушку-приемник. Измерения активности проводили в режиме подъема температуры от 520°C с шагом 100 К, при этом время ра-

боты при каждой температуре составляло 2 ч с последующим увеличением температуры в течение 0.5 ч.

Анализ продуктов. Анализ газообразных продуктов проводили на хроматографе 3700 модели с использованием двух набивных колонок: Hayes-Q (для разделения CO+H₂, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈) и молекулярных сит 5A (для разделения H₂, CH₄, CO). Анализ проводили в изотермическом режиме при 55°C с использованием детектора по теплопроводности. Конверсию глицерина определяли методом абсолютной калибровки, анализируя содержание глицерина 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°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены конверсия глицерина, состав и соотношение H₂/CO в газовых смесях на выходе из реактора для всех исследованных катализаторов при температурах в диапазоне 520–720°C.

В реакции паровой конверсии глицерина использовали стандартное соотношение глицерин/H₂O = 1, получаемое в процессе получения биодизеля (C₃H₈O₃ + H₂O = 2CO + CO₂ + 5H₂). Следует отметить, что даже при таком соотношении компонентов сырьевой смеси скрининг никелевых катализаторов на носителях различного типа показал существенное их отличие как в активности, так и в селективности по различным 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.

Для коммерческого высокопроцентного никелевого катализатора 65%Ni/алюмосиликат при низких температурах (520°C) наблюдается высокое содержание CO₂ и CH₄ в газовой смеси – 25 и 30% соответственно. Содержание CO₂ и CH₄ падает с повышением температуры и при 720°C составляет 8 и 5%. Только в области высоких температур (720°C) наблюдается практически полная конверсия глицерина, а состав синтез-газа удовлетворяет требованиям синтеза метанола (H₂/CO = 3.2). Однако следует отметить, что в составе газа при температуре выше 620°C наблюдаются C₃₊ у/в, вплоть до образования бензола, что

Таблица 1. Данные по конверсии 85%-го водного раствора глицерина на гетерогенных катализаторах

№	Образец	T, °C	Состав газа на выходе, об. %						Конверсия, %	H ₂ /CO
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂	C ₃₊		
1	65% Ni/SiO ₂ –Al ₂ O ₃ (Aldrich)	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
2	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	16.1	0.2	0.0	85.2	2.8
		720	53.1	5.5	27.1	13.0	0.9	0.3	98.5	2.0
3	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
4	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
5	0.88%Ni/Керама	520	50.9	18.7	7.2	23.2	0.0	0.0	44.6	7.0
		620	59.2	3.2	23.8	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

связано с наличием в алюмосиликатном носителе кислотных центров.

Катализатор 0.88%Ni/Керама показывает довольно высокую конверсию при очень низком содержании никеля. Для низкопроцентных катализаторов – 0.88%Ni/Керама и особенно для 1.6%Ni/C – в газовой смеси на выходе наблюдается очень высокое содержание CO (при 720°C около 35–36%). На высокопроцентных образцах Ni/C при высокой температуре образуется много CO₂ (~13%), очевидно, в результате интенсивного протекания реакции паровой конверсии CO, и практически отсутствуют углеводороды C₂₊. В то же время на низкопроцентном образце на углеродном носителе 1.6%Ni/C образуется до 10 об. % углеводородов C₂ и C₃₊, причем среди продуктов C₂ этилена даже больше, чем этана, а среди продуктов C₃₊ есть даже бензол.

Таким образом, никелевые катализаторы на углеродных подложках не уступают системам, содержащим благородные металлы в паровой конверсии глицерина. Очевидно, дальнейшее совершенствование неблагородных каталитических систем, в том числе, путем создания новых структурированных и гибридных носителей, а также оптимизации взаимодействия металла с носителем и баланса бифункциональных свойств актив-

ных центров катализатора позволят улучшить показатели процесса и снизить себестоимость катализатора [16–21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y., Dube M., McLean D., Kates M. // *Biore-source Technology* 2003. V. 90(3). P. 229.
2. Sutton D., Kelleher B., Ross J. // *Fuel Processing Technology* 2001. V. 73(3). P. 155.
3. Steynberg A.P., Nel H.G. // *Fuel*. 2004. V. 83. P. 765.
4. Zhang B., Tang X., Li Y., Xu Y., Shen W. // *Int. J. Hydrogen Energy* 2007. V. 32(13). P. 2367.
5. Zhang B., Tang X., Li Y., Cai W., Xu Y., Shen W. // *Catal. Commun.* 2006. V. 7. P. 367.
6. Czernik S., French R., Feik C., Chornet E. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 4209.
7. Adhikari S., Fernando S., Haryanto A. // *Catal. Today*. 2007. V. 129. P. 355.
8. Matsumura Y., Nakamori T. // *Appl. Catal. A: General* 2004. V. 258(1). P. 107.
9. Hiroki Hayashi, Seiichiro Murata, Teruoki Tago et al. // *Chem. Lett.* 2001. V. 30(1). P. 34.
10. Khodakov A.Yu., Kustov L.M., Kazansky V.B., Williams C. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1993. V. 89(9). P. 1393–1395.
11. Redina E.A., Greish A.A., Mishin I.V. et al. // *Catal. Today*. 2015. V. 241. P. 246.

12. Vorob'eva M.P., Greish A.A., Ivanov A.V. et al. // Appl. Catal. A: General. 2000. V. 199(2). P. 257–261.
13. Kanazirev V., Dimitrova R., Price G.L. et al. // J. Molec. Catal. 1991. V. 70(1). P. 111.
14. Beletskaya I.P., Kustov L.M. // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79(6). P. 441.
15. Tokarev A.V., Murzina E.V., Mikkola J.-P. et al. // Chem. Eng. J. 2007. V. 134(1–3). P. 153.
16. Isaeva V.I., Barkova M.I., Kustov L.M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3(14). P. 7469.
17. Sulman E., Doluda V., Dzwigaj S. et al. // J. Molec. Catal. A: Chemical. 2007. V. 278(1–2). P. 112.
18. Kustov L.M., Sachtler W.M.H. // J. Molec. Catal. 1992. V. 71(2). P. 233.
19. Ivanov A.V., Kustov L.M. // Ross. Khim. Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva). 2000. V. 44(2). P. 21.
20. Kirilin A.V., Hasse B., Tokarev A.V. et al. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4(2). P. 387.
21. Chernikova E.A., Glukhov L.M., Krasovskiy V.G. et al. // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84(8). P. 875.