ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

На правах рукописи

Кирилин
Алексей Викторович

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА И КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВ ПО РЕАКЦИИ ВОДЯНОГО РИФОРМИНГА САХАРНЫХ СПИРТОВ НА ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

02.00.15 – Кинетика и катализ
02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва, 2012

Работа выполнена в Лаборатории разработки и исследования
полифункциональных катализаторов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
совместно с Лабораторией промышленной химии
Университета Або Академи города Турку, Финляндия

Научные руководители:	доктор химических наук, профессор **Кустов Леонид Модестович** ИОХ РАН
	доктор химических наук, профессор **Мурзин Дмитрий Юрьевич** Университет Або Академи
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор **Третьяков Валентин Филиппович** МИТХТ им. Ломоносова
	доктор химических наук, профессор **Корчак Владимир Николаевич** ИХФ РАН
Ведущая организация:	Химический факультет Московского государственного университета им. Ломоносова

Защита состоится 18 декабря 2012 г. в 12:30 на заседании диссертационного совета Д 002.222.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН) по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН

Автореферат разослан 19 ноября 2012 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.222.02 О.Л. Елисеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Потребление энергии в настоящее время растет быстрыми темпами и затрагивает не только различные отрасли промышленности, но и бытовую сферу. Потребление ископаемых ресурсов при нестабильной стоимости нефти, газа и угля приводят к необходимости разработки процессов получения энергетически ценных химических продуктов таких, как водород и компоненты топлив из возобновляемого сырья, присутствующего на планете, называемого биомассой. Водород, в свою очередь, считается одним из перспективных топлив 21-го века с точки зрения, как энергоемкости, так и экологичности. Единственным побочным продуктом при использовании водорода является вода, которая экологически нейтральна. При этом водород может использоваться не только как топливо для двигателей внутреннего сгорания, но также и в качестве сырья для топливных элементов, которые превращают энергию химической реакции в электрическую. Уже сейчас активно ведутся работы по развитию и внедрению водородной энергетики, в том числе и в химическом производстве. Ведущие страны мира планируют переход на водородную энергетику к 2030-2040 годам. В настоящее время водород получают в промышленности паровым риформингом природного газа, основным компонентом которого является метан. Современные разработки по получению водорода из возобновляемого сырья планируется использовать вместе с традиционным процессом, не нарушая целостности производства.

Одним из процессов получения водорода из биомассы является водяной риформинг компонентов биомассы. Этот процесс получил широкое развитие и является предметом изучения многих научных групп, так как позволяет получать высокочистый водород, который может использоваться далее как в топливных элементах, так и для нужд промышленной химии во многих процессах. Однако количество работ, посвященных изучению этого процесса для сахарных спиртов C_5-C_6 и его механизма, относительно невелико. Практически отсутствуют данные о тех каталитических эффектах, которые характерны для данного процесса, а также данные по систематическому анализу использования различных гетерогенных катализаторов.

Цель работы. Целью настоящей работы являлось систематическое изучение процесса водяного риформинга сахарных спиртов, с целью получения водорода и компонентов топлив в присутствии гетерогенных платиносодержащих катализаторов. Попутно ставились задачи разработки аналитического метода изучения продуктов и промежуточных соединений в процессе риформинга полиолов C_5-C_6, исследования маршрутов протекания процесса, изучения возможных влияний условий проведения процесса на активность катализаторов и селективность образования продуктов реакции. Отдельной задачей являлась оптимизация условий проведения процесса и поиск подходящей каталитической системы для проведения водяного риформинга компонентов биомассы.

Научная новизна и практическая ценность работы. Проведено комплексное исследование реакции водяного риформинга компонентов биомассы таких, как сахарные спирты C_5-C_6 на примере ксилитола и сорбитола в присутствии Pt катализаторов, нанесенных на оксидные и углеродные носители.

Впервые был разработан комплексный аналитический метод, позволяющий детально установить более 80% всех веществ образующихся и участвующих в процессе водяного риформинга сахаридов. Проведено детальное каталитическое исследование процесса водяного риформинга на примере сахарных спиртов. При помощи разработанного аналитического подхода были впервые установлены маршруты протекания данного процесса на примере сорбитола в присутствии Pt, нанесенной на оксид алюминия. Предложена схема протекания процесса риформинга на основании полученных каталитических и аналитических данных. Изучено влияние структуры субстрата на протекание процесса риформинга, селективность образования водорода и других продуктов реакции. Впервые был проведено комплексное каталитическое исследования водяного риформинга ксилитола. Изучены физико-химические свойства каталитической системы и установлена связь между размером активных центров и активностью каталитической системы. Проведенное комплексное каталитическое исследование систем на основе Pt, нанесенной на углеродные носители с различной дисперсностью, позволило установить влияние размера частиц нанесенного металла на процесс водяного риформинга и селективность образования целевых продуктов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на 11-м симпозиуме, посвященном проблемам дезактивации катализаторов (2009, Делфт, Нидерланды), научной конференции Ломоносов 2010 (работа удостоена 1-й премии), научном симпозиуме UBIOCHEM I (2010, Кордоба, Испания), международной конференции Chemreactor-19 (2010, Вена, Австрия), 10-м Европейском конгрессе по катализу EUROPACAT X (2011, Глазго, Шотландия), Российском конгрессе по катализу РОСКАТАЛИЗ (2011, Москва), 243-м заседании Американского химического общества (2012, Сан Диего, США), 15-м Международном конгрессе по катализу (2012, Мюнхен, Германия).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи и 12 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов исследования, заключения, выводов и списка литературы.

Во введении сформулированы основные цели исследования. В первой главе (литературный обзор) рассмотрены литературные данные, посвященные различным

каталитическим процессам получения водорода из биомассы и ее компонентов, рассмотрена специфика этих процессов на примере водяного риформинга сахаридов и сахарных спиртов.

В экспериментальной части приведено описание экспериментальной установки, на которой были получены каталитические данные для процесса водяного риформинга сахаридов. Также приведены методики приготовления катализаторов и описаны методы исследования их физико-химических и каталитических свойств.

В главе, посвященной изложению результатов работы и их обсуждению, приведены данные о каталитических свойствах изученных систем, детально описан аналитический подход, при помощи которого было установлено более 80% веществ, участвующих в процессе получения водорода из компонентов биомассы, а также приведена схема маршрутов протекания процесса и ее детальное обсуждение. Приведены и обсуждены результаты исследования влияния дисперсности нанесенных катализаторов на их активность и селективность в процессе риформинга ксилитола.

Работа изложена на 114 страницах, включает 48 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 166 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Экспериментальная часть

В работе изучены платиновые катализаторы с содержанием металла от 2,5 до 5 вес.%. В качестве носителя использовали оксид алюминия и углеродные носители: CDC (Carbide-derived carbon – углеродный носитель, полученный из карбида титана TiC), активированный уголь, Сибунит, березовый активированный уголь (БАУ). Катализаторы были охарактеризованы методами термо-программируемого восстановления, импульсной хемосорбции монооксида углерода, низкотемпературной адсорбции азота. Перед каталитическими испытаниями образцы катализаторов восстанавливали в токе водорода (30 мл/мин) в течение 2 часов при температуре 250°C (25-250°C при скорости нагрева 5°C/мин).

Каталитические испытания проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 210-225°C при давлении 29,3 атм. В качестве инертного газа использовали смесь 1 об. % гелия в азоте, который также служил внутренним стандартом для ГХ. Для проведения процесса использовали стальной реактор длиной 30 см (внутренний диаметр 4,2 мм). Навеска катализатора составляла 0,5-1 г (фракция 125-250 мкм). Катализатор загружали в реактор в смеси с кварцевым песком в соотношении 1:1. Жидкостным насосом подавали водные растворы сахарных спиртов (сорбитол, ксилитол), содержащие 10 вес. % полиола. Объемную скорость варьировали от 0,6 до 3,9 $ч^{-1}$. Анализ продуктов проводили методами ГХ, ГХ-МС и ГЖХ. Для идентификации продуктов использовали метод микроэкстрации с использованием твердой фазы (МЭТФ), а также ГХ-МС. Массовый баланс по данным анализа органического углерода в растворе составлял 95-100% для всех каталитических испытаний.

2. Результаты

1. Определение области протекания реакции и изучение стабильности работы катализатора Pt/Al_2O_3 в реакции риформинга сахарных спиртов

Водяной риформинг сахарных спиртов изучали на нанесенном металлическом катализаторе Pt/Al_2O_3, имеющем средний диаметр частиц платины 3 нм, что соответствует дисперсности 34%. По данным ТПВ катализатор является полностью восстановленным в условиях проведения реакции риформинга. Реакция водяного риформинга сахарных спиртов, начиная с C_5 – ксилитола, приводит к образованию достаточно большого количества продуктов. В зависимости от типа катализатора, условий процесса и типа реактора может образовываться до 30 различных соединений. Это связано в первую очередь со сложностью самого процесса, который включает в себя несколько реакций. Удобнее всего рассмотреть схему процесса на конкретном примере. Так, в результате реакции водяного риформинга сорбитола, образуется 6 моль CO и 7 моль водорода. Далее образовавшийся монооксид углерода взаимодействует с водой по реакции конверсии водяного пара, что приводит к образованию 6 моль диоксида углерода и дополнительных 6 моль водорода. В итоге уравнение реакции водяного риформинга сорбитола можно записать в виде, представленном на Рис. 1.

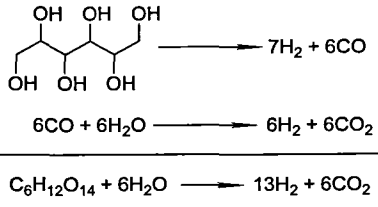

Рис. 1. Схема водяного риформинга сорбитола

При проведении каталитических экспериментов важно определить область протекания гетерогенной каталитической реакции и влияние на наблюдаемую скорость процессов внешней и внутренней диффузии. При работе с достаточно малыми частицами катализатора (в рамках данной работы использовалась фракция 125-250 мкм) внутренняя диффузия отсутствует. С целью определения области протекания гетерогенной каталитической реакции водяного риформинга нами было изучено влияние времени пребывания раствора субстрата на конверсию. Данные представлены на Рис. 2.

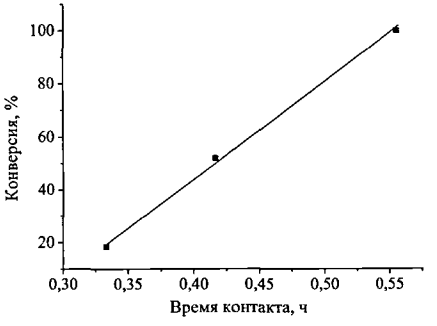

Рис. 2. Зависимость конверсии сорбитола от времени контакта в реакции водяного риформинга в присутствии Pt/Al_2O_3. *Условия: 225°C, 30 атм, поток N2 30 мл/мин,* 10 вес. % раствор сорбитола.

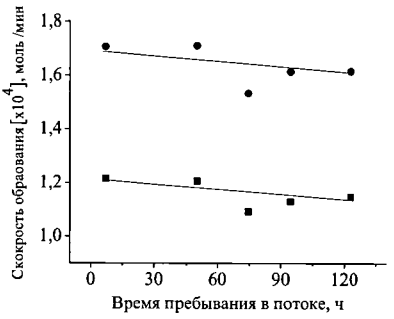

Рис. 3. Стабильность работы катализатора Pt/Al_2O_3 во времени в потоке при объемной скорости 0,6 $ч^{-1}$: (■) - H_2, (●) – CO_2. Условия: 225°C, 30 атм, поток N_2 30 мл/мин, 10 вес. % раствор сорбитола.

Зависимость конверсии от времени пребывания является линейной, что свидетельствует об отсутствии процессов внешней диффузии в реакции водяного риформинга сорбитола. Поэтому можно заключить, что реакция водяного риформинга в присутствии 5 вес.% Pt/Al_2O_3 протекает в кинетической области.

Для изучения стабильности работы катализатора во времени в потоке были проведены несколько реперных экспериментов. Результаты представлены на Рис. 3.

Было обнаружено, что несколько параметров процесса оказывают влияние на образование и состав продуктов реакции. Концентрация низкомолекулярных продуктов таких, как CO_2 и H_2, несколько уменьшилась в течение 116 часов работы катализатора при это соотношение H_2/CO_2=0,7 не изменилось. Дезактивация катализатора в отношении образования CO_2 и H_2 после 116 часов работы составила приблизительно 5% и может считаться незначительной. Газовая фаза в реакции водяного риформинга сорбитола состоит из водорода, диоксида углерода, легких насыщенных углеводородов C_2-C_6.

2. Влияние условий проведения процесса на конверсию сорбитола в присутствии Pt/Al_2O_3

С целью изучения влияния температуры процесса на конверсию сорбитола была проведена серия экспериментов при скорости подачи 0,1 мл/мин (0,6 $ч^{-1}$). Зависимость конверсии сорбитола от температуры проведения реакции риформинга показана на Рис. 4а.

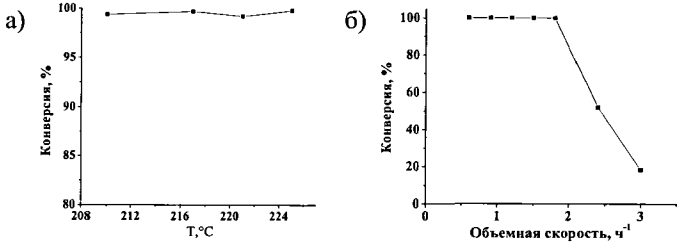

Рис. 4. Зависимость конверсии сорбитола в зависимости а) от температуры и б) от объемной скорости в процессе водяного риформинга в присутствии Pt/Al_2O_3. Условия: 1г Pt/Al_2O_3, 225°C, 30 атм, 10 вес. % раствор сорбитола, поток N_2 30 мл/мин.

Во всем интервале изученных температур конверсия была близка к 100%. Зависимость конверсии сорбитола от скорости подачи показана на Рис. 4б. При малых

значениях объемной скорости конверсия была близка к полной, при этом снижение конверсии до 52% наблюдалось при 2,4 $ч^{-1}$ и до 18% при 3,0 $ч^{-1}$, соответственно. Следует отметить, что полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в литературе. Для всего интервала изученных температур и объемных скоростей среди продуктов реакции были обнаружены и идентифицированы соединения с различными функциональными группами: простые спирты, кетоны, карбоновые кислоты и продукты конденсации, а также продукты ретро-альдольной конденсации полиола.

Концентрация углерода в жидкой фазе увеличивается линейно в зависимости от скорости подачи, как показано на Рис. 5.

Рис. 5. Распределение углерода между газовой и жидкой фазой в зависимости от объемной скорости для водяного риформинга сорбитола в присутствии $PtAl_2O_3$. Условия: 1г Pt/Al_2O_3, 225°C, 30 атм, 10 вес. % раствор сорбитола, поток N_2 30 мл/мин.

На Рис. 6а видно, что содержание углерода в жидкой фазе также линейно зависит от концентрации исходного субстрата.

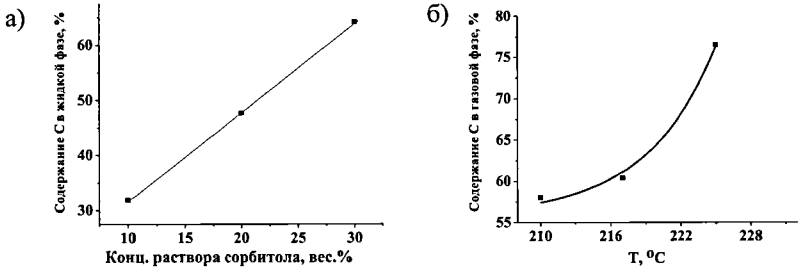

Рис. 6. Содержание углерода в жидкой фазе в зависимости от концентрации раствора сорбитола (T=225°C) (Рис. а) и содержание углерода в газовой фазе в зависимости от температуры проведения процесса риформинга сорбитола (Рис. б). Условия: 30 атм, поток N_2 30мл/мин, 10 вес. % раствор сорбитола.

Более концентрированные растворы субстрата значительно перспективнее с экономической точки зрения не только в силу меньшей фрагментации скелета сорбитола, но

и существенной экономии энергии, расходуемой на нагрев раствора до 225°С. При использовании 10% раствора сорбитола 31% углерода находится в виде продуктов в жидкой фазе, в то время, как в случае 20 и 30% растворов, в жидкой фазе присутствует 46% и 65% углерода, соответственно.

С целью изучения влияние температуры процесса на распределение углерода между газовой и жидкой фазами была проведена серия экспериментов в интервале температур 210-225°С при 0,6 $ч^{-1}$. При увеличении температуры от 210 до 225°С количество углерода в газовой фазе увеличивается, как показано на Рис. 6б. При 215°С 57% углерода находится в газовой фазе в виде продуктов реакции в то время, как при 217°С и 225°С количество углерода в газовой фазе составляет 60% и 75%, соответственно. Очевидно, что проведение процесса при повышенных температурах способствует разрыву С-С и С-О связей в молекуле исходного субстрата, приводя к образованию нежелательных легколетучих соединений.

3. Образование газовых продуктов в реакции водяного риформинга сорбитола в присутствии Pt/Al_2O_3

Все каталитические измерения состояли из двух серий: от малых значений объемных скоростей к большим и обратно. В силу этого возникает некоторый разброс экспериментальных данных, связанный с незначительной дезактивацией катализатора. Влияние дезактивации может быть учтено для каждого из продуктов реакции на основании данных, приведенных в Таблице 4. Изменения концентраций и выходов продуктов приведены на Рис. 7-9 (линии на рисунках отражают тенденции и служат для лучшего восприятия экспериментальных данных).

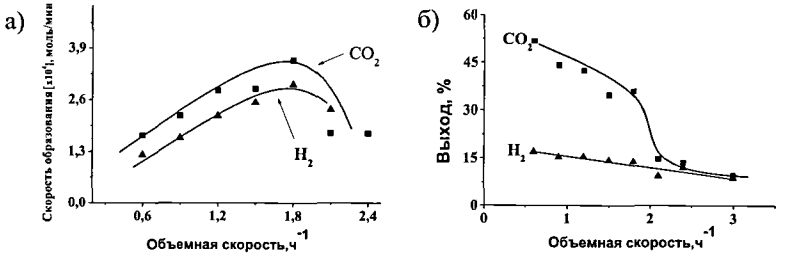

Рис. 7. Скорость образования (а) и выход водорода и диоксида углерода (б) в зависимости от объемной скорости в реакции водяного риформинга сорбитола в присутствии $PtAl_2O_3$. Условия: 30 атм, поток N_2 30мл/мин, 10 вес. % раствор сорбитола.

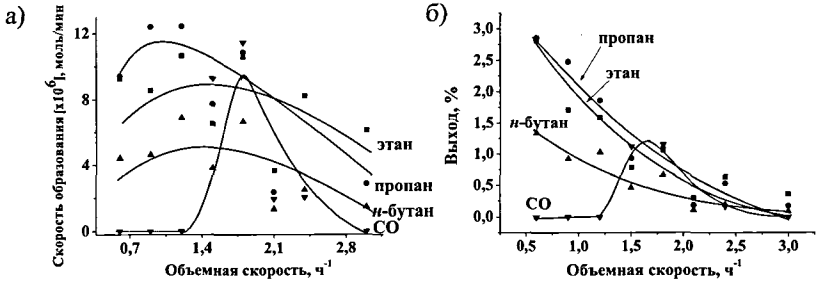

Рис. 8. Скорость образования (а) и выход (б) углеводородов (этан, пропан, *н*-бутан) и монооксида углерода в зависимости от объемной скорости в реакции водяного риформинга сорбитола в присутствии $PtAl_2O_3$. Условия: 30 атм, поток N_2 30мл/мин, 10 вес. % раствор сорбитола.

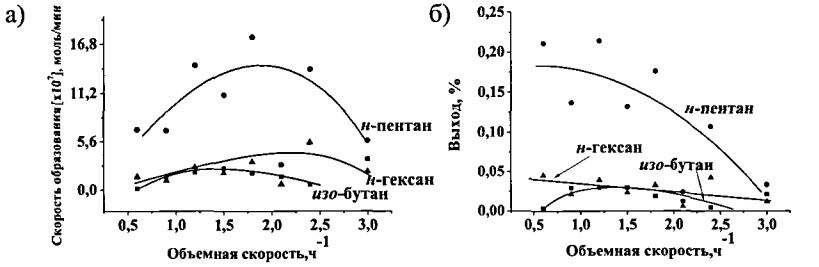

Рис. 9. Скорость образования (а) и выход (б) углеводородов (*изо*-бутан, пентан, гексан) в зависимости от объемной скорости в реакции водяного риформинга сорбитола в присутствии $PtAl_2O_3$. Условия: 30 атм, поток N_2 30мл/мин, 10 вес. % раствор сорбитола.

Как видно из данных, приведенных на Рис. 7-9, кривые, соединяющие экспериментальные точки, делятся на два типа. Кривые, соответствующие концентрациям большинства газовых продуктов, проходят через максимум в интервале от 1 до 2 $ч^{-1}$ (Рисунки 7а-9а). Образование H_2 и CO_2 прямо пропорционально объемной скорости в интервале значений 0,6-1,5 $ч^{-1}$ и проходит через максимум при 1,8 $ч^{-1}$. При меньших значениях скоростей подачи скорости образования H_2 и CO_2 составляют 10^{-4} и $1{,}6\times10^{-4}$ моль/мин, соответственно. Однако скорости образования возрастают с увеличением объемной скорости, иными словами, с уменьшением времени контакта в силу того, что большее количество субстрата, сорбитола, взаимодействует с катализатором при полной конверсии. Таким образом, большее количество сорбитола подвергается риформингу с образованием большего количества водорода и диоксида углерода. Стоит отметить, что при дальнейшем увеличении объемной скорости > 2$ч^{-1}$ наблюдается снижение конверсии исходного субстрата. Выходы реакции риформинга по H_2 и CO_2 также уменьшаются при увеличении объемной скорости, как показано на Рис. 7б.

Распределение углерода между газовой и жидкой фазой, а также количество образующихся углеводородов и CO_2 приведено в Таблице 1. Массовый баланс контролировался независимо для всех экспериментов методами газовой хроматографии и количественного определения углерода и составлял 95-100% (по углероду).

Таблица 1. Состав газовой фазы при различных объемных скоростях для риформинга сорбитола.

Объемная скорость, $ч^{-1}$	C_xH_y [$\times 10^5$], моль/мин	CO [$\times 10^6$], моль/мин	CO_2 [$\times 10^4$], моль/мин	CO/CO_2	С на входе [$\times 10^4$], моль/мин	С в газовой фазе, %	С в жидкой фазе, %	Баланс по С, %
0.6	6,9	0	1,7	0	3,3	72,7	24,4	97,1
0,9	7,7	0	2,2	0	5,0	59,7	35,9	95,6
1,2	9,6	0	2,8	0	6,7	57,0	39,3	96,3
1,5	5,9	9,3	2,9	0,03	8,3	42,8	52,2	95,0
1,8	9,1	11,5	3,6	0,03	10,0	46,2	55,6	101,8
2,1	2,2	1,9	1,8	0,01	12,0	17,2	84,5	101,7
2,4	10,6	2,1	1,8	0,01	13,0	21,4	78,4	99,8
3	3,2	0	-	0	17,0	>2,0	96,0	>98,0

Условия: 1г Pt/Al_2O_3, 225°C, 30 атм, 10 вес. % раствор сорбитола, поток N_2 30 мл/мин.

При значении объемной скорости 0,6 $ч^{-1}$ 73% углерода присутствует в газовой фазе в форме CO_2 и углеводородов. При увеличении объемной скорости до 0,9 $ч^{-1}$ наблюдалось снижение количества углерода в газовой фазе до 60%. При меньшем времени контакта между исходным субстратом и катализатором, молекула сорбитола в меньшей степени подвергается фрагментации и, следовательно, большее количество углерода остается в жидкой фазе. Как видно на Рис. 5, количество углерода в жидкой фазе увеличивается с увеличением объемной скорости и при 3,0 $ч^{-1}$ составляет 96%. Для углеводородов C_2-C_6 наблюдался максимум зависимости концентрации от объемной скорости (Рис. 8а, 9а), при этом выходы по этим продуктам уменьшаются с увеличением скоростей подачи (Рис. 8б, 9б).

В случае пропана максимум наблюдался при 1,2 $ч^{-1}$, что соответствует скорости образования алканов равной $1{,}25\times10^{-5}$ моль/мин (Рис. 8а). При увеличении объемной скорости с 0,6 до 3,0 $ч^{-1}$ выход по пропану уменьшился с 2,8 до 0,4%. Кривые зависимости скоростей образования этана и *н*-бутана проходят через максимум при 1,5 $ч^{-1}$, что соответствует скоростям образования алканов 6×10^{-6} и 10^{-5} моль/мин, соответственно. Было обнаружено, что зависимости выходов углеводородов C_2-C_4 от объемной скорости имеют такой же вид и выходы этих продуктов уменьшаются линейно с увеличением скорости подачи (Рис. 8б). Как видно на Рис. 8а, максимумы на концентрационной зависимости были обнаружены также в случае C_5-C_6 углеводородов и в случае *изо*-бутана. Несмотря на то, что суммарный выход указанных углеводородов не превышал 0,25%, тенденция к уменьшению выхода в зависимости от объемной скорости была обнаружена (Рис. 9б). В общем случае диоксид углерода CO_2 является основным компонентом в газовой фазе, и его содержание изменяется с 71% при 0,6 $ч^{-1}$ до 88% при 3 $ч^{-1}$.

Содержание монооксида углерода в интервале объемных скоростей 0,6-1,2 $ч^{-1}$ (Таблица 1) находилось ниже предела обнаружения методом ГХ (100 м.д.). Однако в

интервале 1,5-2,4 $ч^{-1}$ монооксид углерода был обнаружен (Рис. 8а). Данные экспериментов полностью соответствуют результатам, приведенным в литературе для схожего процесса, где содержание CO также было ниже предела обнаружения. Таким образом, низкое содержание монооксида углерода с одной стороны и высокая селективность по CO_2, с другой стороны, означают, что образующийся в результате реакции риформинга сорбитола CO практически полностью превращается в CO_2 в результате конверсии водяного пара. Следует отметить, что данная реакция находится вблизи положения равновесия в экспериментальных условиях проведения реакции водного риформинга сахаров. Можно заключить, что CO полностью превращается в CO_2 в результате реакции конверсии водяного пара в интервале объемных скоростей 0,6-1,2 $ч^{-1}$. С увеличением объемной скорости активность катализатора в реакции конверсии водяного пара несколько снижается, что приводит к увеличению соотношения CO/CO_2 до 0,03 при 1,5 и 1,8 $ч^{-1}$. Уменьшение соотношения CO/CO_2 до 0,01 при дальнейшем увеличении объемной скорости до 2,1 и 2,4 $ч^{-1}$ указывает на то, что при в данных условиях процесс конверсии водяного пара менее предпочтителен (Таблица 2).

Таблица 2. Селективность по основным компонентам газовой фазы в реакции водяного риформинга сорбитола

Объемная скорость, $ч^{-1}$	Количество C в газовой фазе, %	CO/CO_2	Селективность, %		
			C_xH_y	CO	CO_2
0,6	72,7	0	29	0	71
0,9	59,7	0	26	0	74
1,2	57,0	0	25	0	75
1,5	42,8	0,03	16,6	2,4	81
1,8	46,2	0,03	19,5	2,5	78
2,1	17,2	0,01	11	1	88
2,4	21,4	0,01	37,3	0,7	62
3,0	2-4	0	>50	0	-

Условия: 1г Pt/Al_2O_3, 225°C, 30 атм, 10 вес. % раствор сорбитола, поток N_2 30 мл/мин.

При уменьшении объемной скорости наблюдалось увеличение селективности процесса риформинга по C_xH_y, как следует из данных, приведенных в Таблице 2 (для интервала 2,1-0,6 $ч^{-1}$). Увеличение селективности по углеводородам соответствует данным, приведенным в литературе для C_2-C_6 углеводородов. Следует отметить, что в данных полученных в рамках данной работы, наблюдалось увеличение селективности по углеводородам (более 50%) при высоких значениях объемной скорости (Таблица 2). Полученные результаты могут быть следствием значительно более коротких времен контакта между катализатором и исходным субстратом, что приводит к снижению доли процесса риформинга, с одной стороны, и способствует образованию углеводородов, с другой стороны. Несмотря на это, при объемных скоростях 2,4 и 3,0 $ч^{-1}$ скорости образования углеводородов были небольшими и составляли $1{,}06\times10^{-4}$ и $3{,}22\times10^{-5}$ моль/мин, соответственно. Более того, бóльшая часть углерода находится в жидкой фазе (78,4 и 96% при 2,4 и 3,0 $ч^{-1}$, соответственно), поэтому выходы по углеводородам были невысокие.

4. Изучение образования жидкофазных продуктов в реакции риформинга сорбитола в присутствии Pt/Al_2O_3

При объемной скорости 0,6 $ч^{-1}$ в жидкой фазе присутствуют в основном продукты C_4 (селективность по ним 38,4%), C_6 (19,5%), C_3 (8,9%) и C_5 (8%), в то время как количество продуктов C_2 было невелико (2,3%). При увеличении объемной скорости до 0,9 $ч^{-1}$ селективность по C_6 увеличилась до 21,6%. Это связано с тем, что увеличение объемной скорости приводит к уменьшению времени контакта между катализатором и субстратом, что, в свою очередь, приводит к меньшей фрагментации исходной молекулы сорбитола. Эта тенденция наблюдалась для всего интервала изученных значений объемной скорости. При высоких значениях объемной скорости селективность по C_6 продуктам в жидкой фазе достигала 31%. С увеличением объемной скорости до 0,9 $ч^{-1}$ селективность по C_2 и C_5 продуктам увеличилась с 2,3% до 7,4% и с 8,0% до 12%, соответственно, в то время как селективность по C_3 продуктам уменьшилась и составила 7,9% (Таблица 3). Следует отметить, что селективность по продуктам C_4 в жидкой фазе также уменьшается с увеличением объемной скорости (Таблица 3).

Таблица 3. Распределение углерода в жидкофазных продуктах реакции риформинга сорбитола.

Объемная скорость, $ч^{-1}$	Содержание С в жидкой фазе, %	Селективность,%						Доля определенного углерода, %
		C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	Другие продукты	
0,6	24,4	2,3	8,9	38,4	8,0	19,5	22,9	77,1
0,9	35,9	7,4	7,9	41,7	12,0	21,6	9,3	90,6
1,2	43,0	4,9	12,0	23,3	6,8	31,7	21,3	78,7
1,5	52,2	4,8	24,9	28,4	–	25,6	16,3	83,7
1,8	53,8	4,5	25,0	16,9	3,9	15,8	33,8	66,1
2,1	82,8	6,7	13,4	9,3	3,6	35,5	31,5	68,5
3,0	96,0	8,0	16,9	15,0	3,6	26,9	29,6	70,4

Условия: 1г Pt/Al_2O_3, 225°С, 30 атм, 10 вес. % раствор сорбитола, поток N_2 30 мл/мин.

Молекулы, имеющие в составе различное количество атомов углерода, удобно объединить в группы непосредственно по количеству этих атомов: от C_2 до C_6.

Как обсуждалось выше, селективность по C_6 продуктам уменьшается, а по C_4 и C_5 возрастает, при увеличении объемной скорости. Однако кривая зависимости селективности по C_3 продуктам от объемной скорости проходит через максимум при 1,8 $ч^{-1}$. Ранее было показано, что кривая зависимости образования монооксида углерода CO также проходит через максимум при 1,8 $ч^{-1}$. Предположительно, основное образование монооксида углерода и, следовательно, водорода происходит именно в результате риформинга молекул C_3. При уменьшении концентрации молекул C_3 также наблюдается снижение скорости образования CO. Следует отметить, что селективность по продуктам C_2 в жидкой фазе умеренно возрастает с увеличением объемной скорости.

Состав продуктов жидкой фазы при проведении водяного риформинга сорбитола меняется незначительно при различных объемных скоростях.

В настоящей работе детально изучали состав и распределение продуктов жидкой фазы при объемной скорости 0,9 $ч^{-1}$. В этих условиях было возможно достоверно определить методами хроматографии более 90% веществ, присутствующих в жидкой фазе. Для более удобной интерпретации полученных данных, продукты, присутствующие в жидкой фазе, были разделены на группы согласно наличию в структуре тех или иных функциональных групп. Количественное содержание таких классов приведено в таблице 4.

Таблица 4. Состав жидкой фазы в реакции водяного риформинга сорбитола.

Содержание С в жидкой фазе, %	Распределение продуктов,%						Доля определенного углерода, %
	Спирты	Диолы	Триолы	Кетоны	Кислоты	Другие продукты	
24,4	17,3	49,9	4,2	5,0	4,9	18,7	90,6

Условия: 1г Pt/Al_2O_3, 225°С, 30 атм, 10 вес. % раствор сорбитола, 0,9 $ч^{-1}$, поток N_2 30 мл/мин.

Как следовало ожидать, в наибольшем количестве присутствуют соединения, имеющие в составе одну или несколько гидроксильных групп: моноатомные спирты (селективность по ним 17,3%), диолы (49,9%). Моноатомные спирты включают пропанолы (1-пропанол и 2-пропанол), 2-бутанол и тетрагидропиран-2-метанол. Группа диолов включает в себя этиленгликоль, пропандиолы, бутандиолы, 1,2-пентандиол и гександиолы. Присутствие данных соединений или близких по структуре также было показано в работе Ли и Хубера[1].Образование этих соединений происходит в результате последовательных реакций дегидратации и гидрирования сорбитола, которые приводят к появлению соединений, содержащих меньшее количество гидроксильных групп, чем в исходном полиоле. Присутствие соединений, содержащих три гидроксильные группы (глицерин и 1,2,6-гексантриол, селективность по которым составила 8,4%) может свидетельствовать о том, что последовательные реакции дегидратации и гидрирования протекают достаточно легко. Также в жидкой фазе присутствуют карбонильные и карбоксильные соединения: кетоны и карбоновые кислоты. Селективность по кетонам составила 5%, а по карбоновым кислотам 4,9%. В группу кетонов входят такие соединения, как ацетон, 2-бутанон, 2-гексанон и 3-гексанон, а в группу карбоновых кислот – уксусная, бутановая и гексановая кислоты. Суммарная селективность по гидроксиацетону, изосорбиду и 2,5-диметилтетрагидрофурану составила 18,7%.

[1] N. Li, G.W. Huber, *J. Catal.*, **2010**, *270*, 48–59

5. Сравнение водяного риформинга сорбитола и ксилитола в присутствии Pt/Al_2O_3: изучение влияния структуры субстрата

С целью изучения влияния структуры субстрата на образование продуктов в реакции водяного риформинга нами была проведена серия каталитических экспериментов с сахарным спиртом ксилитолом. Ксилитол, будучи C_5 полиолом, является продуктом гидрирования ксилозы, моносахарида, который, в свою очередь получается в результате кислотного гидролиза гемицеллюлоз. Следует отметить, что ксилитол является вторым по распространенности, после сорбитола, сахарным спиртом, получаемым из биомассы. Схема водяного риформинга ксилитола представлена на Рис. 10.

Водяной риформинг 10 вес. % раствора ксилитола в воде проводили, как и в случае сорбитола, в реакторе проточного типа в присутствии Pt/Al_2O_3. Превращения одного моля ксилитола по реакции риформинга приводит к образованию 5 молей CO и 6 молей H_2, соответственно. Далее, как обсуждалось выше, монооксид углерода взаимодействует с водой с образованием CO_2 и водорода. В итоге из моля исходного субстрата стехиометрически образуется 11 моль водорода и 5 моль CO_2.

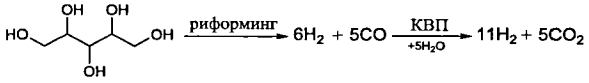

Рис. 10. Схема превращения ксилитола с образованием водорода и CO_2 в реакции водяного риформинга в присутствии Pt/Al_2O_3.

Было установлено, что в условиях водяного риформинга раствора ксилитола существенной дезактивации катализатора не происходит. Катализатор работает в стабильном режиме в течение более 160 часов.

Данные по каталитической активности во времени пребывания в потоке, а также значения УКА по образованию водорода приведены в Таблице 5.

Таблица 5. Удельная каталитическая активность в процессе риформинга ксилитола в присутствии Pt/Al_2O_3

Время пребывания в потоке, ч	УКА[2]$_{H2}$, мин$^{-1}$	УКА$_{алк}$ [x10^2], мин$^{-1}$	Конверсия, %
9	9,3	8	66
120	7,8	9	66
124	7,5	9	65
164	7,4	9	68

Условия: 225°C, 30 атм, поток N_2 30мл/мин, 10 вес. % раствор субстрата, 1,8 ч$^{-1}$.

[2] Удельная каталитическая активность рассчитывалась по следующему уравнению: УКА [1/мин] = (r(H_2 или алк.))/(υ(M)·D), где r(H_2 или алк.) — скорость образования водорода или алканов [моль/мин], υ(M) – количество молей Pt, D – дисперсность катализатора [отн.ед.].

На Рис. 11а представлена зависимость конверсии исходного субстрата, а также селективность[3] по водороду от объемной скорости.

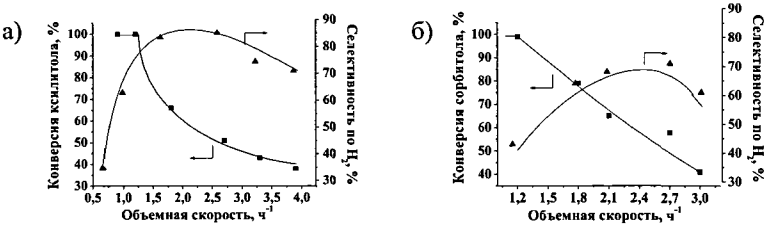

Рис. 11. Зависимость конверсии и селективности по водороду от объемной скорости для а) ксилитола, б) сорбитола в реакции водяного риформинга в присутствии Pt/Al_2O_3 (225°C, 30 атм, поток N_2 30 мл/мин, 10 вес. % раствор субстрата).

При малых объемных скоростях конверсия ксилитола была 100%. Такая зависимость может свидетельствовать о том, что работает не весь слой катализатора. При этом селективность по водороду увеличивается с 34% до 83% при увеличении объемной скорости от 0,6 $ч^{-1}$ до 1,5 $ч^{-1}$. Водород, который образуется в результате риформинга ксилитола неизбежно расходуется в побочных процессах таких, как гидрогенолиз С-О и С-С связей в исходном субстрате, что приводит к снижению селективности по его образованию. При малых значениях объемной скорости время контакта между катализатором и субстратом велико. Поэтому образующийся водород в большей степени расходуется на побочные процесса при малых значениях объемной скорости, что объясняет более низкую селективность. Дальнейшее увеличение объемной скорости приводит к уменьшению конверсии при незначительном снижении селективности по водороду, как показано на Рис. 11а. Снижение селективности может быть связано с уменьшением конверсии субстрата при более высоких значениях объемной скорости. Это в свою очередь свидетельствует о том, что

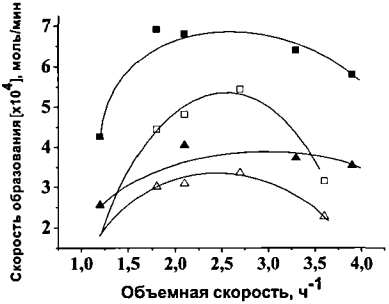

Рис. 12. Скорость образования водорода и CO_2 для ксилитола и сорбитола в зависимости от объемной скорости в реакции водяного риформинга в присутствии Pt/Al_2O_3. Полные символы соответствуют риформингу ксилитола:: (■) H_2, (▲) CO_2. Пустые символы соответствуют риформингу сорбитола: (□) H_2, (△) CO_2. Условия: 225°C, 30 атм, поток N2 30 мл/мин, 10 вес.% раствор субстрата.

[3] Селективность по водороду рассчитывалась по следующему уравнению: $S=\upsilon(H_2)/\upsilon(C_{газ}) \times 1/RR \times 100\%$, где $\upsilon(H_2)$ – количество молей образовавшегося водорода, $\upsilon(C_{газ})$ – количество молей углерода в газообразных продуктах, RR – стехиометрическое соотношение H_2/CO_2 согласно уравнению реакции водяного риформинга в зависимости от субстрата: 11/5 для ксилитола и 13/6 для сорбитола

образование водорода в реакции риформинга полиолов является многоступенчатым процессом. Во время риформинга ксилитола в газовой фазе в основном присутствуют водород, диоксид углерода и легкие алканы C_2-C_5.

Рис. 13. Сравнение выходов по водороду в зависимости от объемной скорости в реакции риформинга ксилитола и сорбитола в присутствии Pt/Al_2O_3. Условия: 225°C, 30 атм, поток N_2 30 мл/мин, 10 вес.% раствор субстрата.

На Рис. 12 показано образование водорода и CO_2 в риформинге ксилитола и сорбитола. Как и в случае зависимости селективности по водороду от объемной скорости, кривые проходят через максимум. Таким образом, меняя время контакта раствора субстрата и катализатора возможно контролировать образование водорода. В целом для сорбитола наблюдались меньшие селективности по водороду в сравнении с ксилитолом. Более высокие селективности и выходы по водороду наблюдаются в случае субстратов с более длинным углеродным скелетом, что является следствием меньшего вклада побочных реакций с участием водорода.

Выход по водороду в процессе риформинга ксилитола в оптимальных условиях составил 32% при 1,8 $ч^{-1}$, при этом максимальный выход по водороду в случае сорбитола не превышал 21%. Образование метана и монооксида углерода во время проведения экспериментов зафиксировано не было.

В процессе риформинга ксилитола в газовой фазе присутствуют насыщенные углеводороды C_2-C_5. Селективность по углеводородам в случае обоих субстратов уменьшается с увеличением объемной скорости. Эти данные хорошо коррелируют с данными по селективности образования водорода (Рис. 11а и 11б). При меньших значениях объемной скорости преимущественно образуются углеводороды, в то время, как с увеличением объемной скорости количество образующегося водорода в реакции риформинга больше в силу большего времени контакта. Данные о скоростях образования углеводородов, а также соотношение H_2/CO_2 для водяного риформинга ксилитола в присутствии Pt/Al_2O_3 приведены в Таблице 6.

Таблица 6. Скорость образования алканов и соотношение H_2/CO_2 для водяного риформинга ксилитола в присутствии 5 вес. % Pt/Al_2O_3 при различных значениях объемной скорости.

Объемная скорость, $ч^{-1}$	Скорость образования алканов [$\times 10^6$], моль/мин	H_2/CO_2
0.9	36	1.0
1.2	15	1.7
1.8	6	2.3
2.7	24	2.3
3.3	5	1.7
3.9	5	1.6

Условия: 1г Pt/Al_2O_3, 225°C, 30 атм, 10 вес. % раствор ксилитола, поток N_2 30 мл/мин.

В процессе риформинга ксилитола образуется большое количество продуктов, присутствующих в жидкой фазе. Эти соединения имеют различную функциональную природу и включают спирты, диолы, простые эфиры, карбоновые кислоты и кетоны. Состав жидкой фазы в процессе риформинга ксилитола приведен на Рис. 14.

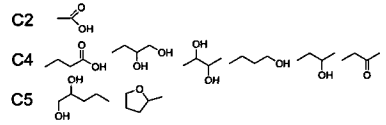

Рис. 14. Продукты, обнаруженные в жидкой фазе после риформинга ксилитола в присутствии 5 вес. % Pt/Al_2O_3. Условия: 225°C, 30 атм, поток N_2 30 мл/мин, 10 вес. % раствор субстрата, объемная скорость 0,9 $ч^{-1}$.

Количественный состав продуктов, присутствующих в жидкой фазе после реакции риформинга ксилитола приведен в Таблице 7.

Таблица 7. Количественный состав жидкой фазы в реакции риформинга ксилитола в присутствии 5 вес. % Pt/Al_2O_3. Условия: 225°C, 30 атм, поток N_2 30 мл/мин, 10 вес. % раствор субстрата, объемная скорость 0,9 $ч^{-1}$.

Содержание углерода в жидкой фазе %	Распределение продуктов,%						Доля определенного углерода, %
	Спирты[а]	Диолы[б]	Эфиры[в]	Кетоны[г]	Кислоты[д]	Другие продукты	
13,2	16,4	27,2	7,0	1,6	36,8	11,0	89,0

а – бутанол-1 и бутанол-2 (2,1:1)
б – бутандиол-1,2, бутандиол-2,3, пентандиол-1,2 (2,7:1:2,6)
в – 2-метилтетрагидрофуран
г – бутанон-2
д – уксусная кислота, бутановая кислота (1:3,8)

Схема, описывающая превращения ксилитола и объясняющая образование интермедиатов и продуктов реакции, приведена на Рис. 15.

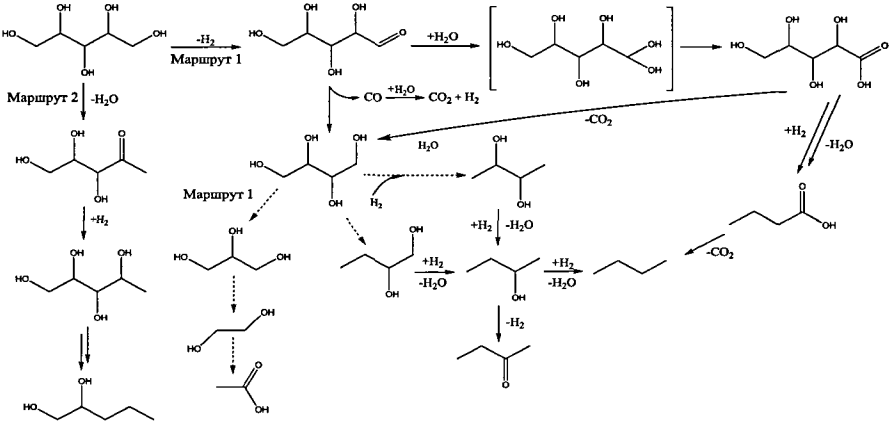

Рис. 15. Схема, описывающая превращения ксилитола в процессе водяного риформинга.

Разложение исходного субстрата может протекать по нескольким маршрутам. Маршрут 1 включает процесс дегидрирования на первой стадии, который приводит к образованию альдегидов. Образующийся альдегид далее может подвергаться процессу декарбонилирования или превращаться в кислоту через кеталь. Исходная молекула субстрата может вступать в реакцию дегидратации на кислотных центрах носителя (Маршрут 2 на Рис. 15) с образованием карбонильных соединений. Далее карбонильная группа может быть восстановлена на поверхности платины в присутствии водорода до гидроксильной группы. Повторное протекание процессов дегидратации-гидрирования приводит к образования промежуточных соединений, содержащих меньшее, чем исходный субстрат, количество атомов кислорода и, в конечном счете, алканов. Водород, являющийся целевым продуктом в реакции водяного риформинга, получается в результате конверсии водяного пара, как показано на Рис. 15. Монооксид углерода образуется в результате декарбонилирования соединений, получающихся в результате дегидрирования терминальной позиции полиола. Образующийся водород далее может участвовать в процессах гидрогенолиза как С-С, так и С-О связей на поверхности платины. Декарбонилирование альдегидов или декарбоксилирование кислот приводит к образованию полиолов, содержащих на один атом углерода меньше, чем в составе исходного субстрата. Образовавшийся полиол, например, эритритол (C_4) на поверхности платины может вступить в реакцию гидрогенолиза С-О связи, что приводит к образованию триолов и далее диолов. Данные маршрут объясняет наличие в жидкой фазе таких продуктов, как бутандиол-1,2 и бутандиол-2,3 (Таблица 7). Далее бутандиолы в присутствии водорода превращаются в бутанол-2 в результате гидрогенолиза первичной гидроксильной группы в бутандиоле-1,2 или вторичной в бутандиоле-2,3. Образование *н*-бутана происходит из бутанола в результате гидрогенолиза С-О связи либо через реакцию дегидратации с последующим гидрированием.

Все соединения, содержащие карбоксильную группу, являются стабильными в условиях проведения процесса риформинга и не вступают в дальнейшие реакции. К таким соединениям относятся уксусная и масляная кислоты.

Тот факт, что в процессе риформинга ксилитола были обнаружены соединения, аналогичные тем, что присутствуют в жидкой фазе при риформинге сорбитола, позволяет предположить общность маршрутов образования интермедиатов для обоих полиолов. При дегидрировании терминальной позиции в сорбитоле и последующем декарбонилировании, происходит образование ксилитола. Используя данное наблюдение возможно объяснить схожесть в образовании продуктов в процессе риформинга этих полиолов, селективности по водороду и CO_2, а также распределение углерода между газофазными и жидкофазными продуктами.

6. Изучение размерного эффекта в реакции водяного риформинга ксилитола в присутствии Pt/C

Физико-химические свойства катализаторов, нанесенных на углеродные носители и изученные в рамках данной работы приведены в Таблице 8.

Таблица 8. Физико-химические свойства катализаторов на основе углеродных носителей.

Катализатор	Содержание Pt, вес.%	S, $м^2/г$	d_{Pt}, нм	D_{Pt}, %
Pt/C (Degussa)	5	-	2,4	47
Pt/CDC	2,5	850	9,0	12
Pt/Сибунит (I)[1]	5	339	9,0	12
Pt/Сибунит (II)[2]	5	408	2,8	41
Pt/БАУ	5	-	1,5	73

[1] - Pt/Сибунит (I) –соответствует катализатору Pt/Сибунит из комплекса $(NH_3)_2Pt(HCO_3)_4$
[2] - Pt/Сибунит (II) –соответствует катализатору Pt/Сибунит из комплекса H_2PtCl_6

С целью изучения стабильности работы катализатора Pt/CDC был проведен эксперимент (при объемной скорости 1,2 $ч^{-1}$) продолжительностью более 120 часов. После 10 часов работы конверсия ксилитола составила 58% при селективности по водороду 77%. После 120 часов работы конверсия снизилась до 47%, а селективность по водороду до 71%. Снижение конверсии ксилитола на 11%, а также снижение селективности по водороду всего на 6%, свидетельствуют о низкой дезактивации катализатора в процессе работы.

Изучение активности катализаторов Pt/C проводили при постоянной температуре 225°C, варьируя объемную скорость. Скорости образования основных продуктов риформинга – водорода и диоксида углерода – для катализатора 2,5 вес. % Pt/CDC приведены на Рис. 16.

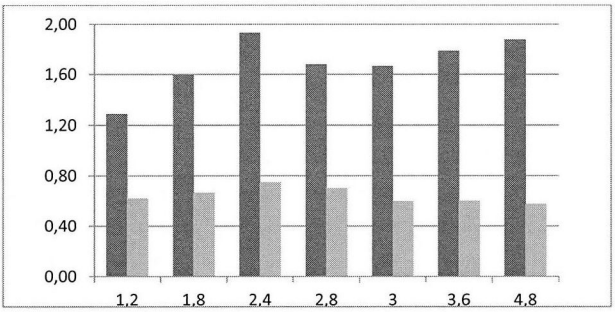

Рис. 16. Скорость образования [$\times 10^4$] водорода (столбцы слева) и CO_2 (столбцы справа) в реакции риформинга ксилитола в зависимости от объемной скорости [$ч^{-1}$]. Условия: 0,5г Pt/CDC, 225°C, 30 атм, поток N_2 30 мл/мин, 10 вес. % раствор ксилитола.

Как видно на Рис. 16, обе скорости образования имеют максимум. Подобная зависимость наблюдалась также при проведении риформинга в присутствии Pt/Al_2O_3, что свидетельствует о схожести процессов на различных катализаторах. Так, при увеличении объемной скорости от 1,1 $ч^{-1}$ до 1,8 $ч^{-1}$, скорость образования водорода увеличивается с

$1{,}25\times10^{-4}$ моль/мин до $1{,}55\times10^{-4}$ моль/мин. Дальнейшее увеличение объемной скорости приводит к увеличению скорости образования целевого продукта. Зависимость скорости образования диоксида углерода от объемной скорости имеет схожую форму и проходит через максимум при 2,4 $ч^{-1}$. Пробы во время каталитических измерений отбирались поочередно во время непрерывной работы катализатора в потоке. Для интервала 1,0-2,4 $ч^{-1}$ пробы отбирались в порядке увеличения объемной скорости, в то время как для интервала 4,8-2,8 $ч^{-1}$ пробы отбирались в порядке от большей объемной скорости к меньшей. Как обсуждалось выше, в процессе работы катализатора во времени пребывания в потоке в течение 120 часов наблюдалась небольшая дезактивация. Это приводит к появлению максимума при 2,4 $ч^{-1}$.

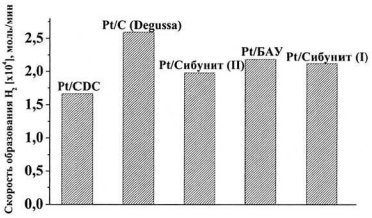

Рис. 17. Скорость образования для реакции риформинга ксилитола в присутствии Pt/СУсловия: 0,5г катализатора, 225°C, 30 атм, поток N_2 30 мл/мин, 10 вес.% раствор ксилитола, 3 $ч^{-1}$.

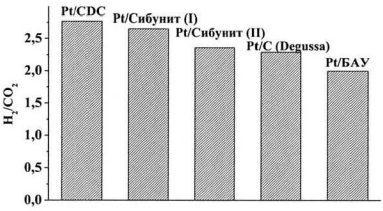

Рис. 18. Соотношение H_2/CO_2 в процессе водяного риформинга ксилитола в присутствии Pt/C. Условия: 0,5г катализатора, 225°C, 30 атм, поток N_2 30 мл/мин, 10 вес.% раствор ксилитола, 3 $ч^{-1}$.

При проведении риформинга ксилитола в присутствии катализаторов, нанесенных на углеродные носители, основными продуктами являются водород, диоксид углерода и углеводороды C_1-C_4. Образование данных продуктов наблюдалось для всех изученных каталитических систем. На Рис. 17 приведены скорости образования водорода для серии изученных катализаторов при объемной скорости 3 $ч^{-1}$: Наивысшие скорости образования водорода наблюдались для Pt/C (Degussa) и Pt/БАУ. Для катализаторов Pt/Сибунит (I) и Pt/Сибунит (II) наблюдались схожие скорости образования водорода, при этом Pt/CDC продемонстрировал наименьшую активность.

Важным параметром, позволяющим сравнивать различные катализаторы в процессе риформинга, является отношение H_2/CO_2. На Рис. 18 приведены зависимости соотношения H_2/CO_2 для различных катализаторов. Наиболее высокие значения H_2/CO_2 были достигнуты при проведении реакции риформинга ксилитола в присутствии Pt/CDC. Следует отметить, что для всех изученных катализаторов наблюдалось увеличение соотношения водорода к диоксиду углерода при увеличении объемной скорости. Иными словами селективность реакции риформинга по водороду увеличивается с уменьшением конверсии. Исходя из приведенных данных, катализаторы можно расположить в следующий ряд по уменьшению селективности по водороду:

Pt/CDC > Pt/C (Degussa) > Pt/Сибунит (I) ~ Pt/Сибунит (II) > Pt/БАУ

Образование углеводородов, как обсуждалось выше, в процессе риформинга компонентов биомассы обратно пропорционально образованию водорода. Соответственно, чем выше активность катализатора в отношении образования водорода, тем ниже его активность в образовании углеводородов. На Рис. 19 представлены данные по скорости образования углеводородов для серии изученных катализаторов при 3 $ч^{-1}$.

Наиболее активным катализаторов в образовании углеводородов является Pt/БАУ. Активность катализаторов уменьшается в следующем ряду: Pt/Сибунит (I) ~ Pt/Сибунит (II) и несколько превосходит Pt/C (Degussa). Наименее активным в образовании углеводородов в процессе водяного риформинга ксилитола оказался катализатор Pt/CDC. Стоит отметить, что для всех изученных катализаторов наблюдалось уменьшение скорости образования углеводородов C_1-C_4 при увеличении объемной скорости. Иными словами, скорость образования углеводородов падает с уменьшением конверсии.

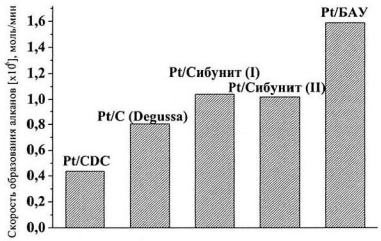

Рис. 19. Скорость образования алканов для серии изученных катализаторов. Условия: 0,5г катализатора, 225°C, 30 атм, поток N_2 30 мл/мин, 10 вес.% раствор ксилитола, 3 $ч^{-1}$.

Состав смеси образующихся углеводородов является одинаковым для всех изученных катализаторов и включает метан, этан, пропан и *н*-бутан. Детальный состав смеси углеводородов в зависимости от объемной скорости приведен на Рис. 20 для катализатора Pt/CDC.

Как видно на Рис. 20, скорость образования каждого из углеводородов уменьшается с увеличением объемной скорости. Соответственно, общее количество образующихся алканов также уменьшается, как было показано выше. При этом в смеси образующихся углеводородов преобладает метан. При малых объемных скоростях, количества метана и пропана примерно одинаковы, однако при бóльших объемных скоростях метана образуется больше. Стоит отметить, что в процессе риформинга ксилитола как в присутствии Pt/CDC, так и других катализаторов, наблюдалось образование этана, но в количестве существенно меньшем, чем метана или пропана. Бутан в процессе риформинга ксилитола, как видно на Рис. 20, образуется в очень небольших количествах.

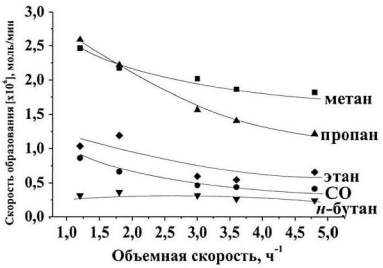

Рис. 20. Образование углеводородов и монооксида углерода в реакции риформинга ксилитола в присутствии Pt/CDC. Условия: 0,5г катализатора, 225°C, 30 атм, поток N_2 30 мл/мин, 10 вес.% раствор ксилитола.

На Рис. 21 представлена каталитическая активность в зависимости от среднего размера частиц платины в катализаторе. Удельная каталитическая активность линейно возрастает при увеличении среднего размера частиц нанесенного металла. В литературе было показано[4], что каталитическая активность нанесенных платиновых катализаторов по образованию водорода в расчете на моль поверхностного металла увеличивается линейно с увеличением среднего размера частиц. При этом катализаторы с бóльшим размером металлических частиц проявляли более высокую селективность по образованию водорода. Данные, полученные в рамках нашего исследования, хорошо согласуются с литературыми. Тот факт, что селективность и активность катализаторов зависят от размера частиц нанесенного металла, свидетельствует о структурной чувствительности реакции риформинга полиолов. С увеличением среднего размера частиц, иными словами с уменьшением дисперсности катализатора, увеличивается количество атомов на гранях, в то время как количество атомов платины на ребрах и в углах решетки уменьшается. Таким образом, можно предположить, что каталитически активными являются именно атомы платины, находящиеся на гранях.

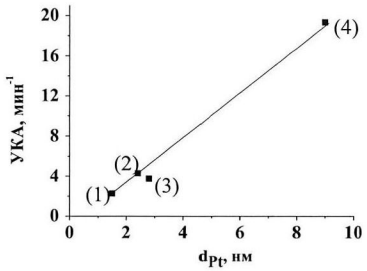

Рис. 21. Удельная каталитическая активность в зависимости от среднего размера частиц платины в реакции водяного риформинга ксилитола. (1) – Pt/БАУ, (2) – Pt/Сибунит (II), (3) – Pt/C (Degussa), (4) – Pt/CDC. Условия: 225°C, 30 атм, поток N_2 30 мл/мин, 10 вес.% раствор ксилитола, объемная скорость 3,0 ч$^{-1}$.

Явление структурной чувствительности для каталитических превращений полиолов также было обнаружено Томишиге и сотр.[5] на примере гидрогенолиза глицерина в присутствии рутениевых катализаторов. В работе было показно, что селективность по 1,2-пропандиолу была меньше в случае катализаторов с меньшим размером частиц рутения. В случае обоих реакций – гидрогенолиза и риформинга – первой стадией является адсорбция исходной молекулы субстрата на поверхности металла с последующим разрывом C-O или C-C связи, фактически определяя селективность всего процесса.

---

[4] K. Lehnert., P. Claus, *Catal. Commun.*, **2008**, *9*, 2543–2546

[5] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A: General*, **2007**, *318*, 244–251.

Основные результаты и выводы

1. Изучен жидкофазный водяной риформинг полиолов (ксилитол, сорбитол), полученных из биомассы, в реакторе проточного типа на нанесенных платиновых катализаторах.
2. Для катализатора 5 вес. % Pt/Al_2O_3 установлена высокая активность, селективность и стабильность в процессе образования водорода в течение более 160 часов. Максимальная селективность по водороду составила 85%.
3. Разработан аналитический метод на основе газовой хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии и анализе органического углерода в растворе, позволяющий количественно определять сложный состав реакционной смеси в процессе водяного риформинга полиолов.
4. Предложена схема образования продуктов и промежуточных соединений в процессе водяного риформинга полиолов.
5. Впервые установлено, что водяной риформинг ксилитола позволяет достичь более высоких выходов по водороду, чем в случае превращения сорбитола.
6. Проведена оптимизация параметров процесса получения водорода высокой чистоты из полиолов на катализаторе Pt/Al_2O_3.
7. Исследована серия катализаторов Pt/C в процессе водяного риформинга ксилитола. Впервые показано, что реакция является структурно-чувствительной. При этом активность и селективность в образовании водорода увеличиваются с увеличением размера частиц нанесенной платины.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. A.V. Kirilin, A.V. Tokarev, E.V. Murzina, L.M. Kustov, J.-P. Mikkola, D.Yu. Murzin, "Reaction Products and Transformations of Intermediates in the Aqueous-Phase Reforming of Sorbitol", *ChemSusChem*, **2010**, *3*, 708–718.

2. A.V. Tokarev, **A.V. Kirilin**, E.V. Murzina, K. Eränen, L.M. Kustov, D.Yu. Murzin, J.-P. Mikkola, "The Role of Bioethanol in Aqueous Phase Reforming to Sustainable Hydrogen", *J. Hydr. En.*, **2010**, *35*, 12642–12649

3. A.V Kirilin, A. Tokarev, L. Kustov, T. Salmi, J.-P. Mikkola, D.Yu. Murzin, "Aqueous Phase Reforming of Sugar Alcohols: Influence of the Substrate Structure", *Appl. Catal. A: General*, **2012**, 435, 172–180.

4. A.V. Tokarev, **A.V. Kirilin**, E.V. Murzina, K. Eränen, J.-P. Mikkola, D.Yu. Murzin, "Catalyst deactivation in aqueous phase reforming of renewables", 11th International Symposium on Catalyst Deactivation, 25–28 October 2009, Delft, The Netherlands, Books of abstracts, p. 58.

5. А.В. Кирилин, Д.Ю. Мурзин, "Изучение водяного риформинга компонентов биомассы", Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», 12–15 апреля, Москва, Сборник тезисов (CD).

6. A.V. Kirilin, A.V. Tokarev, D.Yu. Murzin, J.-P. Mikkola, "Catalytic conversion of biomass-derived chemicals for hydrogen and liquid fuel production", COST Action CM0903 UBIOCHEM I, Utilisation of biomass for fuels and chemicals, 13–15 May 2010, University of Cordoba, Spain, Book of abstracts, p. 24.

7. A. Kirilin, A. Tokarev, T. Salmi, J.-P. Mikkola, D.Yu. Murzin, "Aqueous phase reforming of biomass derived alcohols and polyols to hydrogen and fuel components", Chemreactor-19, 5–9 September 2010, Vienna, Austria, Book of abstracts, p. 492.

8. A. V. Kirilin, A. Tokarev, L. M. Kustov, T. Salmi, J.-P. Mikkola, D.Yu. Murzin, "Aqueous phase reforming of biomass feedstocks as an approach to hydrogen production", EUROPACAT X, 28 August – 2 September, Glasgow, Scotland, Book of abstracts (CD), IO21, abs. No. 1702372.

9. A. Kirilin, A. Tokarev, L. Kustov, J.-P. Mikkola, D.Yu. Murzin, "Selective hydrogen production from renewables: catalytic conversion of biomass-derived C_5-C_6 sugar alcohols via aqueous phase reforming", 11th International Chemical and Biological Engineering Conference, 5–7 September 2011, Lisbon, Portugal, Book of abstracts, p. 126–127.

10. A. Kirilin, A. Tokarev, L.M. Kustov, D.Yu. Murzin, J.-P. Mikkola, "Catalytic production of hydrogen via aqueous phase reforming of renewables", 1st International Congress on Catalysis for Biorefineries, 2–5 October 2011, Torremolinos – Málaga, Spain, Book of abstracts, p. 74.

11. А.В. Кирилин, А.В. Токарев, Л.М. Кустов, Д.Ю. Мурзин, «Получение водорода по реакции водяного риформинга компонентов биомассы», Российский конгресс по катализу РОСКАТАЛИЗ, 3–7 октября 2011, Москва, Сборник тезисов, Том I, стр. 214.

12. A. Kirilin, A. Tokarev, T. Salmi, D.Yu. Murzin and J.-P. Mikkola, "Catalytic conversion of renewables via aqueous phase reforming to sustainable hydrogen", HYdrogen – POwer THeoretical and Engineering Solutions International Symposium HYPOTHESIS IX, 12–15 December 2011, San José, Costa Rica, Book of abstracts, p. 15.

13. A. Kirilin, A. Tokarev, T. Salmi, D.Yu. Murzin, J.-P. Mikkola, "Aqueous phase reforming of biomass feedstocks: an approach to sustainable hydrogen and liquid fuels", 243rd American Chemical Society National Meeting, 24–29 March 2012, San Diego, California, USA, Preprints of Symposia – American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, **2012**, *57*, 614.

14. A. Kirilin, A. Tokarev, D.Yu. Murzin, J.-P. Mikkola, "Bio-hydrogen via aqueous phase reforming of sugar alcohols", International Congress on Hydrogen Production, 24–27 June 2012, Seoul, South Korea, Book of abstracts, p. 135–136.

15. A. Kirilin, A. Tokarev, T. Salmi, J.-P. Mikkola, D.Yu. Murzin, "Aqueous phase reforming of biomass feedstocks: an approach to sustainable hydrogen and liquid fuels", 15th International Congress on Catalysis, 1–6 July 2012, Munich, Germany, abs. No. 7351.

Заказ № 62-П/11/2012 Подписано в печать 16.11.2012 Тираж 150 экз. Усл. п.л.1,2

"Цифровичок", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail:info@cfr.ru