

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.111+547.261

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ВОДОРОДА ДЛЯ
 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
 КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА

О. К. ДАВТЯН и Р. В. ТИХОНЫК

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский
 институт комплексного электрооборудования (Ереван)

Поступило 27 XII 1970

Для выяснения возможности использования метанола в качестве источника получения водорода для электрохимических генераторов проводилось исследование его конверсии с водяным паром на катализаторах $ZnO+0,25\% Fe_2O_3$, $ZnO+20\% Cr_2O_3$, ZnO и $ZnO+1\% CuO$.

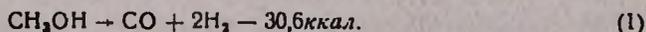
В пределах скоростей подачи жидкости 0,3—5 мл/мин степень разложения составляет 87 и 99% при 300 и 400°, соответственно. При дальнейшем увеличении скорости степень разложения уменьшается. Степень превращения метанола находится в прямой зависимости от температуры. С температурой изменяется также состав продуктов реакции. Содержание CO в продуктах реакции достигает минимального значения при 300—360°. Оптимальными условиями конверсии можно считать скорость подачи веществ 5 мл/мин при 360—390°.

При температурах ниже оптимальной разложение идет с выделением предельных углеводородов. При введении в $ZnO+1\% CuO$ при оптимальных условиях конверсии углеводороды не образуются. ZnO —наиболее устойчивый катализатор.

Рис. 3, табл. 3.

Настоящее исследование конверсии метанола производилось с целью изучения возможности его применения в качестве жидкого «топлива» в водородно-кислородных электрохимических генераторах (ЭХГ). Здесь речь идет об использовании метанола как источника для получения водорода, энергия окисления которого в ЭХГ непосредственно превращается в электрическую.

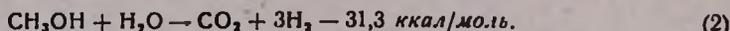
Как известно, при безводном каталитическом разложении или пиролизе метанола основными продуктами являются водород и окись углерода. Этот процесс протекает по реакции:



Кроме этой реакции, обычно идут и другие с образованием CH_2O , CH_4 , H_2O и CO_2 и т. д.

Для решения поставленной задачи проведение процесса конверсии в указанном направлении нецелесообразно по следующим причинам: 1) один из продуктов реакции, CO, пока не может быть использован в ЭХГ; мало того, во многих случаях он может оказать отравляющее действие на катализаторы электрохимического окисления водорода; 2) процесс идет при повышенных температурах (800—1000°). 3) энергия 30,6 ккал/моль, необходимая для проведения эндотермической реакции (1), фактически не расходуется на образование полезной потенциальной энергии (образование водорода вместо CO).

Более выгодным является проведение процесса конверсии с водяным паром.



Как видно, в этом случае при расходе одного моля метанола получают три моля водорода. Этот процесс протекает при более низких температурах—300—400°. Количество побочных продуктов можно свести к минимуму. Реакция (2) выгодна еще и тем, что разделение смеси CO₂, H₂ значительно легче, чем разделение CO, H₂.

Теплоту 31,3 ккал/моль, которая требуется для проведения эндотермической реакции (2), можно получить при беспламенном горении более дешевого топлива, например, пропана. Для получения такого количества топлива требуется 2,5—3 г пропана.

В связи с приведенными соображениями настоящее исследование конверсии метанола проводилось только с водяным паром в стехиометрическом соотношении.

Методика эксперимента и катализаторы

Процесс конверсии метанола проводился на окисно-цинк-железном, окисно-цинк-хромовом и окисно-цинковом катализаторах проточным методом. Применение этого метода позволяет создать условия полного вытеснения продуктов реакции из реакционной зоны, протекания процесса в стационарном или квазистационарном состоянии и, самое главное, позволяет обеспечить простое и удобное конструктивное оформление конвертора. В качестве реактора была использована кварцевая трубка диаметром 28 мм и длиной 180 мм. Длина реакционной зоны, в которой помещался катализатор, составляла 100 мм, остальная часть трубки представляла собой подогревающую зону. Реактор помещался в трубчатую электрическую печь с регулятором температуры. Последняя в реакционной зоне определялась термопарой. К реактору присоединялась круглодонная колба, которая служила в качестве испарителя. Последняя помещалась в специальную тигельную печь, температуру которой можно было регулировать. В испарительную колбу через дозирующее устройство подавалась смесь метанола и воды. Жидкость испарялась полностью, без остатка. Таким образом, соотношение компонентов паровой и жидкой фаз было одинаковым. Скоростью подачи жидкости определялась скорость процесса конверсии при данной степени разложения. Пары исходных веществ, проходя через реактор, подвергались конверсии. Газообразные продукты через реометр выпускались в атмосферу или поступали в газоанализатор. Жидкие продукты реакции и непрореагировавшие исходные вещества конденсировались и собирались в приемник. Скорость реакции можно было контро-

лироваться с помощью реометра. Анализ газообразных продуктов проводился на газоанализаторе ВТИ. Для анализа конденсата применялись методы Бланка и Финкенбейнера, позволяющие определять формальдегид и метиловый спирт при их совместном присутствии.

Одним из основных вопросов конверсии метанола является подбор катализаторов. В своем выборе мы остановились на окисных катализаторах, проявляющих активность в реакциях с участием метанола. К числу их относятся окисно-цинк-хромовые, окисно-цинк-железные катализаторы и окись цинка. Как известно, окисно-железные катализаторы проявляют высокую активность в реакциях конверсии окиси углерода в двуокись в присутствии водяного пара. Кроме того, окислы железа в виде добавок к окисно-цинковым, окисно-медным и окисно-хромовым катализаторам используются при синтезе метанола. Исходя из этого, мы считали, что они же должны быть активными при конверсии метанола с водяным паром.

Выбранные нами катализаторы имели следующий состав: $ZnO + 0,25\% Fe_2O_3$, $ZnO + 20\% Cr_2O_3$ и ZnO . Были исследованы эти катализаторы также с небольшими добавками ThO_2 , V_2O_5 , WO_3 . Эти добавки не дали существенных результатов.

Был выбран следующий метод приготовления катализаторов. Исходные окислы тщательно растирались с водой в ступке до консистенции пасты, из которой формировались цилиндрики диаметром 1 мм, длиной 6—12 мм. Последние сушились в термостате при $100—110^\circ$. После этого катализатор запрессовался в реактор и подвергался термической обработке в токе водорода при $300—340^\circ$ в течение 4—5 часов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Непосредственная задача при проведении экспериментов заключалась в определении оптимальных условий конверсии, т. е. в определении температуры и скорости процесса, при которых реакция (2) протекала бы в максимальной степени с образованием минимального количества окиси углерода и побочных продуктов, следовательно, с максимальным содержанием водорода и двуокиси углерода. Для этой цели процесс проводился при различных температурах и скоростях подачи исходной паровой смеси. В этой работе не ставилась задача подробного разбора формальной кинетики процессов.

Прежде всего было установлено влияние соотношения исходных веществ (метанола и воды) на процесс конверсии. Оказалось, что уменьшение содержания воды по сравнению со стехиометрическим составом приводит к увеличению окиси углерода. При стехиометрическом же соотношении и избытке воды содержание окиси углерода минимально. Таким образом, стехиометрический состав реакционной смеси (с некоторым избытком воды) мы избрали как обязательное условие конверсии.

Конверсия на окисно-цинк-железном катализаторе ($ZnO + 0,25\% Fe_2O_3$) проводилась при одной скорости подачи жидкости, 0,3 мл/мин. Анализу подвергалась только газообразная фаза. В таблице 1 представлены результаты эксперимента при $250—420^\circ$.

Таблица 1

Зависимость состава газообразных продуктов от температуры конверсии на катализаторе $ZnO + 0,25\% Fe_2O_3$. Скорость подачи жидкой смеси реагентов 0,3 мл/мин

t, °C	Состав продуктов реакции, об. %				
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	O ₂
250	62,2	20,2	3,7	13,7	0,2
300	64,7	22,6	2,5	10,0	0,2
360	74,5	23,4	2,0	—	0,1
390	74,3	22,3	3,1	—	0,3
420	75,3	20,2	4,1	—	0,4

Согласно этим данным, наилучшей температурой являются 360°. При этой температуре количество CO минимально (2%), а метан в газовой смеси не обнаруживается.

Более подробное исследование процесса проводилось на окисно-цинк-хромовом катализаторе ($ZnO + 20\% Cr_2O_3$). Результаты экспериментов приведены в таблице 2. Кроме газового анализа, производилось также определение содержания CH_3O в мол.%, в конденсате. Из полученных данных составлялись зависимости степени разложения от температуры при различных скоростях подачи исходных веществ. Эти зависимости приведены на рисунке 1. Кроме того, на рисунке 2 приведены кривые изменения содержания CO от температуры при различных скоростях конверсии. Как видно из таблицы и кривых, степень разложения метанола при данной температуре в пределах скоростей подачи 0,3—1 мл/мин почти не зависит от скорости. С увеличением температуры от 300 до 390° степень разложения изменяется от 98 до 99%, при скорости же 5,8 мл/мин—от 87 до 99%. При дальнейшем повышении скорости до 11,15,4 мл/мин степень разложения в указанных пределах температур составляет 60—92%. Как видно из рисунка 1, с повышением температуры степень разложения увеличивается почти линейно. Наименьшее количество CO получается при скоростях 0,3—5,8 мл/мин. Для всех скоростей подачи, кроме 0,3 мл/мин, с повышением температуры содержание CO увеличивается (кр. рис. 2).

Длительное испытание этих катализаторов не проводилось, однако в ходе исследований выяснилось, что имеет место некоторое падение их активности.

Более устойчивым оказался окисный цинковый катализатор ZnO. Степень разложения метанола на ZnO при 300° и скорости 0,5—5 мл/мин составляет 87—99%. И в данном случае подходящая скорость—5 мл/мин. При этой скорости и при 360 и 390° степень разложения составляет 96 и 99%.

Таблица 2

Зависимость состава продуктов конверсии от скорости подачи исходных веществ и температуры на катализаторе $ZnO + 20\% Cr_2O_3$

Скорость подачи исходных веществ (жидкой смеси), мл/мин	t, °C	Состав газообразной фазы, об. %				CH ₂ O в конденсате, мол. %	Степень разложения CH ₂ OH, мол. %
		H ₂	CO ₂	CO	O ₂		
0,3	300	74,5	24,6	0,9	0,0	3,4	98,8
	330	74,4	24,4	1,2	0,0	3,0	98,6
	360	74,8	23,1	2,0	0,1	2,7	99,0
1,0	300	74,5	24,4	0,9	0,2	17,7	98,3
	360	74,0	24,2	1,6	0,2	9,1	98,6
	390	74,8	21,9	3,1	0,2	6,6	99,0
	500	72,3	20,0	7,6	0,1	0,6	99,6
5,8	300	74,4	24,2	1,3	0,2	26,8	87,0
	330	74,0	24,0	1,8	0,2	24,1	92,0
	360	74,0	22,0	3,9	0,1	23,3	96,5
	390	73,4	21,1	5,4	0,1	5,1	99,0
11,0	300	74,3	22,2	3,4	0,1	36,1	70,0
	330	74,3	21,5	4,1	0,1	28,5	78,0
	360	74,4	20,5	5,0	0,1	20,1	87,0
	390	73,0	19,0	7,9	0,1	16,8	92,0
15,4	300	74,8	20,2	4,9	0,1	40,9	60,0
	330	74,5	20,0	5,4	0,1	34,0	70,0
	360	73,0	19,3	7,6	0,1	29,0	80,0
	360	73,8	18,0	9,0	0,2	22,0	87,0

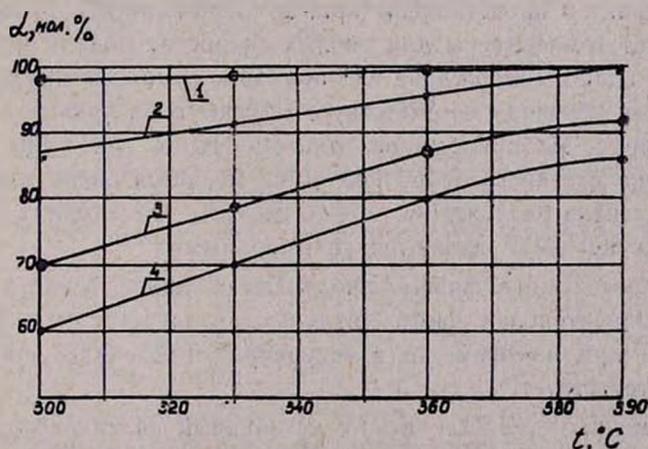


Рис. 1. Зависимость степени превращения метанола от температуры на катализаторе $ZnO + 20\% Cr_2O_3$ при разных скоростях подачи исходных веществ: 1 — 0,3—1; 2 — 5,8; 3 — 11; 4 — 15,4 мл/мин.

Результаты анализа продуктов конверсии в газовой фазе приведены в таблице 3. Характерная особенность катализатора ZnO в том, что в довольно широком интервале температур ($250-400^\circ$) в газовой фазе, помимо метана, обнаруживаются и другие предельные углеводороды. Их суммарное содержание в объемных процентах приводится в последней графе таблицы 3 под названием «остаток». Однако оказалось, что добавление 1% CuO к ZnO приводит к резкому уменьшению «остатка» при $250-300^\circ$, а выше этих температур — к полному его исчезновению.

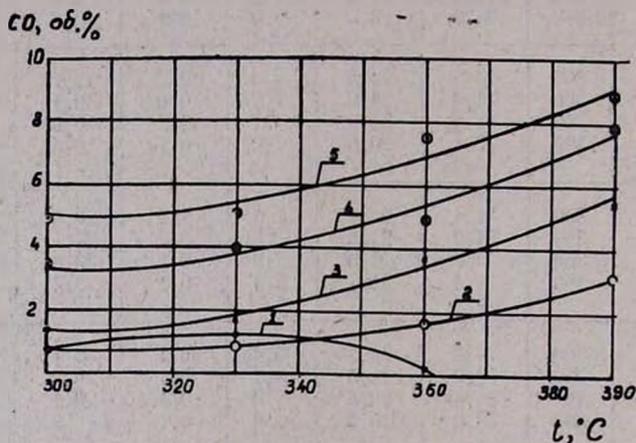


Рис. 2. Зависимость содержания CO в продуктах конверсии от температуры на катализаторе $ZnO + 20\% Cr_2O_3$ при разных скоростях подачи исходных веществ: 1 — 0,3; 2 — 1,0; 3 — 5,8; 4 — 11; 5 — 15,4 мл/мин.

На рисунке 3 представлены кривые зависимости изменения содержания CO от температуры при разных скоростях подачи исходных веществ. Как видно, содержание CO проходит через минимум при $360-390^\circ$. Этим же условиям соответствует максимум на кривых содержания окиси углерода. Из приведенных данных видно, что при скоростях $0,5-5$ мл/мин состав газообразной фазы меняется очень мало. Учитывая еще и степень разложения, можно считать, что скорость 5 мл/мин и температура $360-390^\circ$ являются оптимальными.

Что касается жидкофазных продуктов реакции, то при низких температурах значительная часть метанола разлагается только до формальдегида; при высоких же температурах ($390-500^\circ$) альдегид совершенно отсутствует.

Как отмечалось, ZnO — весьма устойчивый катализатор; в течение 200 часов работы не наблюдалось падения его активности.

Таблица 3

Зависимость состава газообразных продуктов конверсии метанола от температуры и скорости подачи исходных веществ на катализаторе ZnO

Скорость подачи веществ (жидкой смеси), мл/мин	t, °C	Состав продуктов конверсии в газовой фазе, об. %					
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	O ₂	остаток
0,5	250	66,1	20,5	1,7	4,2	1,3	6,2
	300	66,9	23,0	1,3	1,0	2,0	6,8
	330	71,0	23,5	1,2		0,5	3,8
	360	72,7	24,7	1,0		0,4	2,1
	400	73,2	23,4	1,4		0,6	1,4
	450	74,3	21,5	4,2			
	500	74,5	21,0	4,4		0,1	
1,0	250	64,8	21,6	1,3	3,3	2,9	8,1
	300	66,5	20,2	1,1	2,2	1,4	9,0
	330	70,4	22,7	0,3	0,4	0,4	5,8
	360	71,3	23,2	0,7		1,5	3,3
	400	74,0	22,3	1,4		0,2	2,1
	450	74,5	21,0	3,8			0,7
	500	75,0	21,5	3,5			
2,0	250	62,5	22,0	1,5	2,3	1,3	10
	300	65,5	20,0	1,5	3,9	1,2	7,9
	330	68,4	21,5	0,2	1,7	1,2	7,0
	360	73,7	23,8	0,2		0,4	1,9
	400	74,0	23,3	0,6			2,1
	450	74,0	22,3	1,4		0,2	1,1
	500	75,0	22,5	2,5			
5,0	250	63,3	20,8	1,7	4,2	0,9	9,1
	300	63,9	21,5	1,5	4,1	2,3	6,7
	360	69,3	23,8	0,2	0,8	0,4	5,5
	400	72,0	22,7	0,5		0,2	4,6
	450	74,0	22,6	1,6			1,8
	500	75,0	23,3	1,7			

CO, об. %

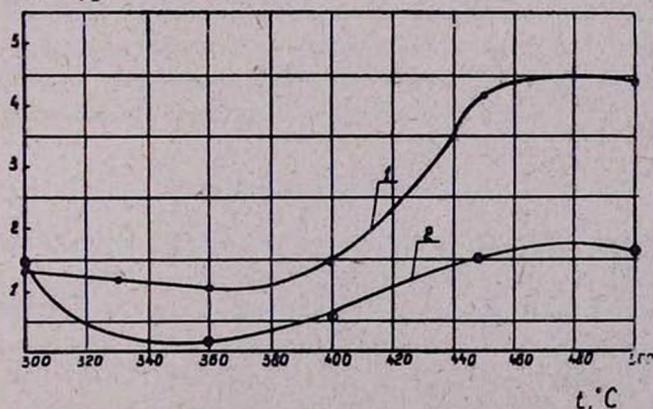


Рис. 3. Зависимость содержания CO в продуктах конверсии от температуры на катализаторе ZnO при двух скоростях подачи исходных веществ: 1 — 0,5; 2 — 5 мл/мин.

ՋՐԱՄԵԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՂԲՅՈՒՐՆԵՐ ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳՆՆԵՐԱՏՈՐՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

1. ՄԵԹԱՆՈՒԻ ԿԱՏԱԼԻԶԱՑԻՆ ՓՈՆԱՐԿՈՒԹՅԱՆ ԳՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

2. Կ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Ռ. Վ. ՑԻԿՈՆՅՈՒԿ

Ա մ փ ո վ ու մ

Էլեկտրաքիմիական գններատորներում ջրածին ստանալու համար մեթանոլի օգտագործման հնարավորությունները պարզելու համար կատարվել է $ZnO + 0,25\% Fe_2O_3$, $ZnO + 20\% Cr_2O_3$, ZnO և $ZnO + 1\% CuO$ կատալիզատորների վրա ջրի գոլորշիների հետ նրա փոխարկության հետազոտում:

Հեղուկը 0,3-5 մլ/րոպ. արագությամբ մատակարարվելու դեպքում $300-400^\circ$ ջերմաստիճաններում մեթանոլը քայքայվում է համապատասխանաբար 84 և 99% -ով:

Մատակարարման արագության հետագա մեծացման հետ ընկնում է քայքայման աստիճանը: Մեթանոլի փոխարկության աստիճանը ուղիղ համեմատական է ջերմաստիճանի մեծացմանը: Ջերմաստիճանի փոփոխման հետ փոփոխվում է նաև ռեակցիայի արգասիքների բաղադրությունը: CO-ի քանակը ռեակցիայի արգասիքներում նվազագույնի է հասնում $300-360^\circ$ -ի դեպքում: Փոխարկության օպտիմալ պայմանները կարելի է համարել 5 մլ/րոպ արագությունը հենց այդ ջերմաստիճաններում: Օպտիմալից ցածր ջերմաստիճաններում քայքայումն ընթանում է հազեցած ածխաջրածինների արտադատումով: ZnO -ի մեջ 1% CuO մտցնելիս փոխարկվելու օպտիմալ պայմաններում ածխաջրածիններ չեն գոյանում: Ամենակայուն կատալիզատորը հանդիսանում է ZnO ։