

УДК 546.46.547.257

**ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ МАГНИЙ-НИКЕЛЬ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ГЛИЦЕРИНА В ВОДОРОД****Ф.Ч.Гасанова, В.Л.Багиев**

*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности  
AZ 1010 Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: [yagif\\_bagiev@yahoo.com](mailto:yagif_bagiev@yahoo.com)*

*Изучена реакция паровой конверсии глицерина в водород на бинарных магний-никель оксидных катализаторах. Показано, что оксид никеля активен в реакции образования водорода, в то время как оксид магния активен в реакции образования акролеина. Найдено, что превращение глицерина на изученных катализаторах начинается с 300 °С, а максимальный выход водорода достигается при 600-650 °С. Установлено, что бинарные никель-магний оксидные катализаторы с преобладанием никеля проявляют высокую активность в реакции образования водорода.*

**Ключевые слова:** водород, паровая конверсия, глицерин, оксид никеля, бинарные катализаторы.

Ранее проведенными нами работами было показано, что на никель-цинк оксидной системе глицерин в реакции паровой конверсии с высоким выходом превращается в водород [1]. Из периодической литературы известно, что высокую активность в реакции паровой конверсии глицерина проявляют различные

катализаторы на основе никеля, циркония, кобальта и др. [2-4]. С целью промотирования никелевого катализатора нами изучено влияние добавок магния на активность бинарных никель-магний оксидных катализаторов в реакции паровой конверсии глицерина в водород.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Синтез бинарных магний-никель оксидных катализаторов различного состава проводили методом соосаждения из водных растворов азотнокислого никеля и углекислого магния. Полученную смесь последовательно выпаривали и высушивали при 100-120<sup>0</sup>С, разлагали до полного выделения оксидов азота при 250<sup>0</sup>С, а затем прокаливали при температуре 700<sup>0</sup>С в течение 10 часов. Таким образом, были синтезированы 9 катализаторов с атомным отношением элементов от Ni:Mg =9:1 до Ni:Mg =1:9. Активность синтезированных катализаторов изучали на проточной установке с кварцевым реактором в интервале температур 300-700<sup>0</sup>С. В реактор загружали 5 мл

исследуемого катализатора с зернением 1.0-2.0 мм и изучали его активность в реакции паровой конверсии глицерина. Водород, метан и СО анализировали на хроматографе Газохром с колонкой длиной 2м, заполненной активированным углем. Двоокись углерода определяли на хроматографе ЛХМ-8 с детектором по теплопроводности и колонкой длиной 3 метра заполненной вазелиновым маслом, нанесенным на инзенский кирпич. Акролеин и другие жидкие продукты превращения глицерина определяли на хроматографе ЛХМ-8 с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 3м, заполненной специально обработанным сорбентом полисорб-1.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Продуктами реакции паровой конверсии глицерина являются водород,

монооксид и двоокись углерода, метан, акролеин и другие органические продукты

разложения. Выходы всех углеродсодержащих соединений рассчитывали по расходу глицерина (баланс по углероду), в то время как выход водорода рассчитывали по реакции в процентах от теоретически возможного. Для сравнительных оценок активности бинарных оксидных катализаторов в реакции паровой конверсии глицерина нами изучены активности индивидуальных оксидов, из которых синтезированы бинарные катализаторы. В таблице 1 приведены результаты исследования активности оксида никеля в реакции паровой конверсии глицерина в водород. Видно, что реакция превращения глицерина начинается при температуре 300°C.

При этой температуре образуется 1.6% водорода, 5.6% метана и др. легких углеводородов. С ростом температуры выход водорода возрастает и при 700°C достигает 80.4%. Как видно из таблицы 1, выход монооксида углерода изменяется симбатно с выходом водорода. Выход монооксида углерода достигает 18.3% на оксиде никеля. С повышением температуры реакции выход метана проходит через максимум при 400°C (38.5%). Как видно из таблицы, превращение глицерина в акролеин на оксиде никеля не происходит во всем изученном интервале температур. Начиная с температуры 450°C конверсия глицерина равна 100%.

**Табл. 1.** Паровая конверсия глицерина в водород на оксиде никеля (NiO).

Температура реакции, °C	Выход водорода, %	Выходы углеродсодержащих продуктов реакции (баланс по углероду), %					Конверсия глицерина, %
		CO	CH <sub>4</sub>	Акролеин	CO <sub>2</sub>	Сумма остальных продуктов	
300	1.6		5.6	0	1.5	5.2	12.3
350	15.6	0	22.2	0	14.1	22	58.3
400	33.6	1.4	38.5	0	32.9	16	88.8
450	47.7	2.9	29.4	0	47.7	20	100
500	58.6	5	21.5	0	59	14.5	100
550	66.9	7.9	14.5	0	66	11.6	100
600	73.4	11.5	8.2	0	73.3	7	100
650	79.0	15.1	5.9	0	79	0	100
700	80.4	18.3	2.3	0	79.4	0	100

Влияние температуры на активность оксида магния представлено в таблице 2. Как видно из таблицы 2, образование акролеина начинается при 300°C и с ростом температуры его выход проходит через максимум при 400°C (20.6%). С ростом температуры реакции образование метана также проходит через максимум. Наибольший его выход наблюдается при 600°C и равен 20.4%. Образование водорода и монооксида углерода в

заметных количествах начинается с температуры 350°C и с ростом температуры реакции их выходы возрастают. Максимальные выходы водорода и монооксида углерода наблюдаются при 700°C и равны соответственно 45.5% и 29.2%. Из таблицы 2 также видно, что конверсия глицерина на оксиде магния практически достигает 100% при температуре 500-550°C.

Табл. 2. Паровая конверсия глицерина в водород на оксиде магния (MgO).

Температура реакции, °С	Выход водорода, %	Выходы углеродсодержащих продуктов реакции (баланс по углероду), %					Конверсия глицерина, %
		CO	CH <sub>4</sub>	Акролеин	CO <sub>2</sub>	Сумма остальных продуктов	
300	0.3	0		4.6	0.4	12	17
350	1.4	1.4	0	13.7	1.9	26	43
400	5.4	6.5	0	20.6	5.4	35	67.5
450	9.8	8.6	0	18.3	10	53.1	90
500	15.1	10.8	2.3	11.4	14.3	59.7	98.5
550	24.5	18.8	13.6	2.1	24.1	40.4	99
600	38.6	25.2	20.4	1.4	38.4	14.6	100
650	44.1	27.2	18,2	0.7	43.9	9	100
700	45.5	29.2	15.9		44.9	10	100

Таким образом, исследование реакции паровой конверсии на оксидах никеля и магния показало, что оксид никеля активен в образовании водорода, в то время как оксид магния активен в реакции образования акролеина.

Результаты исследования реакции паровой конверсии глицерина в водород на катализаторе Mg:Ni=1:9 приведены на рисунке 1. Видно, что превращение глицерина начинается с 300°C. При этой температуре образуются 1% водорода,

0.9% монооксида углерода и другие органические соединения. Выходы водорода и монооксида углерода с ростом температуры возрастают и достигают соответственно 84.8% и 41.5% при 700 °С. Образование метана начинается при 450 °С, и его выход проходит через максимум при 600 °С (24.9%). Образование же акролеина наблюдается в температурном интервале 350-450°C и его выход не превышает 2.7%. Из рисунка 1 также видно, что конверсия глицерина при температурах выше 500°C равна 100%.

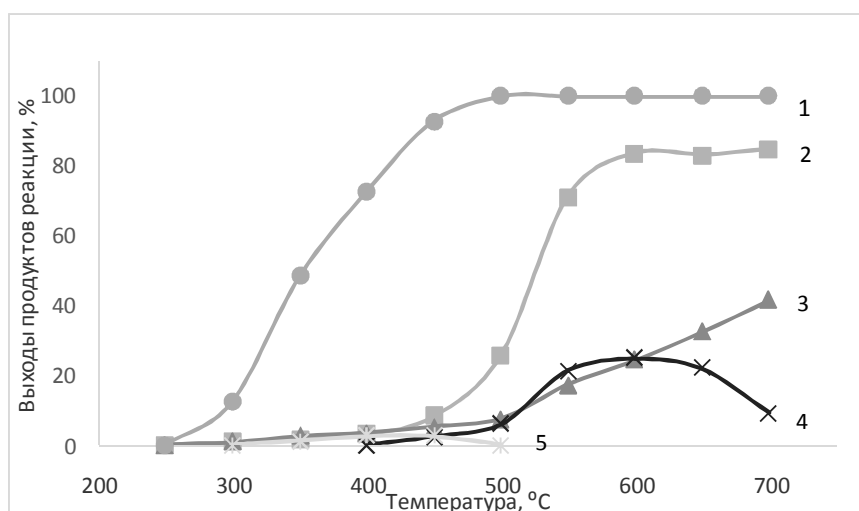


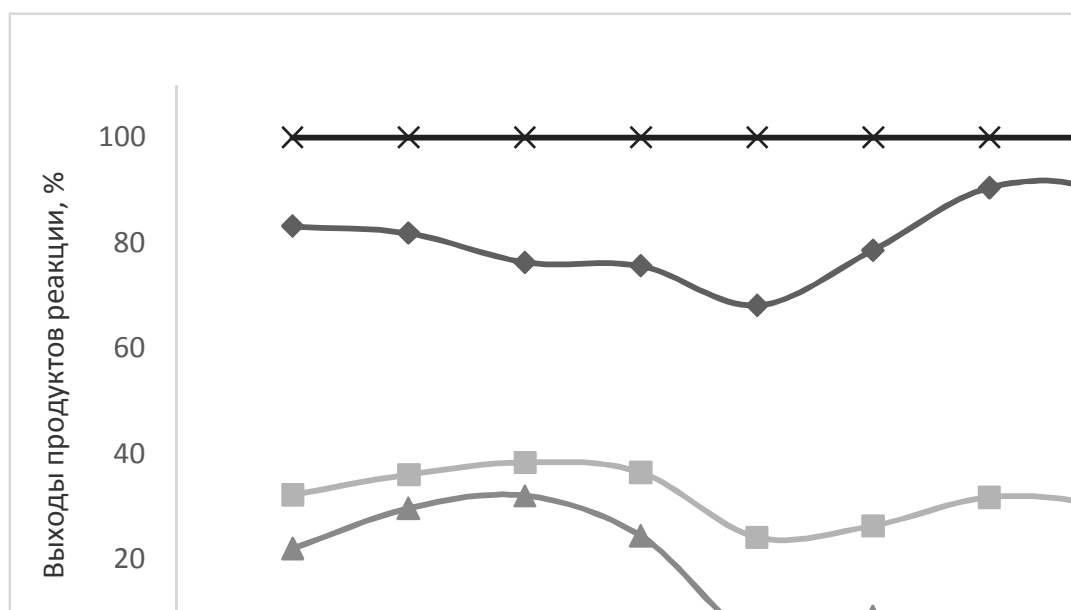
Рис.1. Влияние температуры на активность катализатора Mg:Ni=1:9 в реакции паровой конверсии глицерина в водород. 1 – конверсия, 2 – водород, 3 – CO, 4 – CH<sub>4</sub>, 5 – акролеин.

Проведенные нами исследования показали, что активность бинарных никель-магний оксидных катализаторов зависит

также от их состава. На рисунке 2 приведена зависимость активности никель-магневых катализаторов в реакции

паровой конверсии глицерина в водород от их состава при температуре 650°C. Видно, что на всех катализаторах конверсия глицерина равна 100%. С увеличением содержания никеля в составе катализатора выход водорода слегка уменьшается до 68.1% на образце Ni:Mg=5:5 и затем проходит через максимум (90.4%) на образце Ni:Mg=7:3, после чего снижается до 68.6% на образце Ni:Mg=9:1. Из рис. 2

видно, что для выходов монооксида углерода и метана наблюдается симбатная зависимость от содержания никеля в составе катализатора. При этом наблюдаются кривые с двумя максимумами выходов монооксида углерода и метана на катализаторах Ni:Mg=3:7 и Ni:Mg=6:4. Максимальный выход монооксида углерода при 650 °C не превышает 38.3%, а метана - 32%.



**Рис.2.** Зависимость активности никель-магниевого катализатора в реакции паровой конверсии глицерина в водород от их состава. T=650°C.  
1 – конверсия, 2 – водород, 3 – CO, 4 – CH<sub>4</sub>.

Суммируя вышеизложенное можно сделать вывод, что бинарные никель-магний оксидные катализаторы с

преобладанием никеля проявляют высокую активность в реакции образования водорода.

## REFERENCES

1. Gasanova F.Ch., Bagiev V.L., Mirzai D.I. Activity of binary Ni-Zr-O catalysts in the reaction of steam conversion of glycerine. *The II-nd Russian Congress on «ROSKATALIZ» catalyst*. Collected theses. 2014, vol.2, p.252. (In Russian).
2. Susumu Kitamura, Takuya Suenaga, Naoki Ikenaga, Takanori Miyake, Toshimitsu Suzuki, Steam reforming of glycerin using Ni-based catalysts loaded on CaO-ZrO<sub>2</sub> solid solution. *Catalysis Letter*, 2011, vol. 141, pp.895–905.
3. XiaohuiGuo, Yong Li, Wei Song, Wenjie Shen. Glycerol Hydrogenolysis over Co catalysts derived from a layered double hydroxide precursor. *Catalysis Letter*, 2011, vol. 141, p.1458–1463.
4. Iriondo, V.L.Barrio, J.F.Cambra, P.L.Arias, M.B.Guemez, R.M.Navarro, M.C.Sanchez-Sanchez, J.L.G.Fierro. Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by Mg, Zr, Ce or La. *Topic in Catalysis*, 2008, vol. 49, no.1, pp.46–58.

**RESEARCH INTO ACTIVITY MAGNESIUM-NICKEL OXIDE CATALYSTS IN STEAM  
CONVERSION OF GLYCEROL INTO HYDROGEN****F.Ch.Hasanova, V.L.Baghiyev**

*Azerbaijan State University of Oil and Industry  
Azadlyg ave., 20, AZ 1010 Baku, Azerbaijan; e-mail: [vagif\\_bagiev@yahoo.com](mailto:vagif_bagiev@yahoo.com)*

*Reaction of steam conversion of glycerine into hydrogen on binary magnesium-nickel oxide catalysts has been scrutinized. It revealed that the nickel oxide is active in the reaction of hydrogen formation while the magnesium oxide is active in the reaction of acrolein formation. It found that the conversion of glycerine on the analyzed catalysts begins at 300C while the maximum yield of hydrogen is attained at 600-650C. It established that binary nickel-magnesium catalysts with predominance of nickel catalysts show greater activity in the reaction of hydrogen formation.*

**Keywords:** *hydrogen, steam conversion, glycerine, nickel oxide, binary catalysts*

**BİNAR MAQNEZIUM-NİKEL OKSİD KATALİZATORLARIN QLİSERİNİN  
HİDROGENƏ BUXAR FAZALI KONVERSİYASI REAKSİYASINDA TƏDQIQI****F.Ç.Həsənova, V.L.Bağiyev**

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti  
AZ 1010, Azadlıq pr.,20; e-mail: [vagif\\_bagiev@yahoo.com](mailto:vagif_bagiev@yahoo.com)*

*Binar maqnezium-nikel oksid katalizatorları üzərində qliserinin hidrogenə buxar fazalı konversiyası reaksiyası tədqiq olunub. Müəyyən olunmuşdur ki, nikel oksidi hidrogenin alınmasında yüksək aktivliyə malikdir, maqnezium oksidi isə akroleinin alınması reaksiyasında yüksək aktivlik göstərir. Təyin olunmuşdur ki, qliserinin hidrogenə buxar fazalı konversiyası 300 °C temperaturda başlayır və hidrogenin maksimum çıxımı 600-650°C alınır. Aşkar edilmişdir ki, nikellə zəngin binar nikel-maqnezium oksid katalizatorları hidrogenin alınmasında yüksək aktivliy nümayiş edir.*

**Açar sözlər:** *hidrogen, buxar konversiyası, qliserin, nikel oksidi, binar katalizatorlar.*

*Поступила в редакцию 21.10.2015.*