

УДК 547.624

**АКТИВНОСТЬ Mg-Co-O ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В ВОДОРОД****Ф.З.Абузерли, 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)*

*В работе изучена активность бинарных магний-кобальт оксидных катализаторов различного состава в реакции паровой конверсии этанола в водород. Найдено, что в зависимости от температуры направление реакции превращения этанола меняется. При низких температурах образуются в основном уксусный альдегид и ацетон, а при высоких - водород и углекислый газ. Показано, что в реакции образования водорода наибольшую активность проявляет образец состава Mg:Co=1:9. Выходы метана и монооксида углерода слабо зависят от состава катализатора. Наибольший выход водорода на изученных катализаторах достигает 56.6% при конверсии этанола 95.5%.*

**Ключевые слова:** водород, этанол, паровая конверсия, бинарные катализаторы, оксид кобальта.

**ВВЕДЕНИЕ**

Из периодической литературы известно, что для осуществления реакции паровой конверсии этанола в водород используются различные каталитические системы [1-3]. Высокую активность в этой реакции проявляют простые и многокомпонентные катализаторы на основе оксида кобальта [4-6]. Согласно

проведенным ранее нами исследованиям, железо-кобальт оксидные катализаторы обладают высокой активностью в реакции паровой конверсии этанола [7]. В связи с этим в настоящей работе нами изучена активность бинарных магний-кобальт оксидных катализаторов в реакции паровой конверсии этанола в водород.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Mg-Co-O катализаторы готовили методом соосаждения из водных растворов азотнокислого магния и кобальта. Полученную смесь выпаривали и высушивали при 100-120<sup>0</sup>C, разлагали до полного выделения оксидов азота при 250<sup>0</sup>C, а затем прокачивали при температуре 550<sup>0</sup>C в течение 10 часов. Таким образом, были синтезированы 9 катализаторов с атомным отношением элементов от Mg:Co=1:9 до Mg:Co=9:1. Активность синтезированных катализаторов изучали на проточной установке при объемной скорости подачи

сырья 1200 ч<sup>-1</sup> в интервале температур 200-700<sup>0</sup>C. В кварцевый реактор загружали 5 мл исследуемого катализатора с зернением 1.0-2.0 мм и изучали его активность в реакции паровой конверсии этанола. Выходы водорода, метана и CO определяли на хроматографе Газохром с колонкой длиной 2 м, заполненной активированным углем. Выходы этилена, ацетальдегида и непрореагировавшего этанола определяли на хроматографе ЛХМ-8 с пламенно ионизационным детектором на колонке длиной 1м, заполненной сорбентом полисорб-1.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Проведенные исследования показали, что продуктами реакции паровой конверсии этанола на магний-кобальт оксидных катализаторах являются водород, углекислый газ, монооксид углерода, метан, этилен, ацетальдегид и ацетон. При низких

температурах основными продуктами реакции являются ацетон и уксусный альдегид, в то время как при температурах выше 400<sup>0</sup>C направление реакции меняется в сторону образования водорода. Выходы всех углеродсодержащих соединений

рассчитывали по расходу этанола (баланс по углероду), а выход водорода рассчитывали в процентах от теоретически возможного по реакции паровой конверсии этанола. Для сравнительных оценок нами изучены также активности оксидов кобальта и магния. Результаты исследования реакции паровой конверсии этанола на оксиде кобальта приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, реакция паровой конверсии этанола начинается при 250°C. При этой температуре образуется только уксусный альдегид в количестве 5%. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию и остальных продуктов реакции. Образование ацетона

наблюдается только при 350 и 400°C и наибольший его вывод равен 20.8%. Образование водорода, монооксида и диоксида углерода наблюдается, начиная с температуры 300°C. Увеличение температуры приводит к росту выхода водорода до 63.6% при 600°C. Выход двуоксида углерода практически совпадает с выходом водорода на этом оксиде. Выход монооксида углерода возрастает во всем изученном интервале температур и при 700 0C равен 25%, выход же метана проходит через максимум с ростом температуры реакции. Наибольший выход метана составляет 16.2% при 550°C. Из таблицы 1 можно видеть, что конверсия этанола на оксиде кобальта достигает 98%.

**Табл. 1.** Влияние температуры на выходы продуктов реакции паровой конверсии этанола на оксиде кобальта.

Температура °C	Выход водорода, %	Выходы углерод содержащих продуктов реакции (баланс по углероду), %					Конверсия этанола, %
		CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	
200			0		0		0
250	0	0	0		5		5
300	1.4	1.2	1.3		8.1	0	10.6
350	3.9	2.2	3.9		8	11.9	26
400	13.2	5.5	13.2	0	2	20.8	41.5
450	29.2	11.1	37.2	8.4	0	0	56.7
500	45.9	14.9	49.9	12.8			77.6
550	58.2	17.9	59.2	16.2			93.3
600	63.6	20.3	63.6	14.7			98.6
650	62.6	23.7	63.6	10.4			97.7
700	63.7	25.6	64.7	5.4			95.7

Зависимость активности оксида магния от температуры реакции приведена в таблице 2. Паровое превращение этанола на оксиде магния также начинается при температуре 250°C. При этой температуре образуется 2.5% ацетальдегида. Дальнейшее повышение температуры приводит к росту выхода ацетальдегида до 31.5% при 450°C. С повышением температуры реакции в продуктах реакции присутствуют также и остальные продукты реакции. Выход ацетона также проходит через максимум с ростом температуры реакции. Максимальный выход ацетона 22.9%.

наблюдается при 550 °C. Выходы водорода, монооксида углерода и метана возрастают с ростом температуры реакции. Максимальный выход водорода на оксиде магния равен 37.9% при 650 °C. Наибольшие выходы монооксида углерода и метана соответственно равны 9.8 и 28.3%. Из таблицы 2 также видно, что с ростом температуры реакции выход двуоксида углерода практически изменяется идентично выходу водорода. Конверсия этанола на изученном катализаторе достигает 92.1%.

**Табл. 2.** Влияние температуры на выходы продуктов реакции паровой конверсии этанола на оксиде магния.

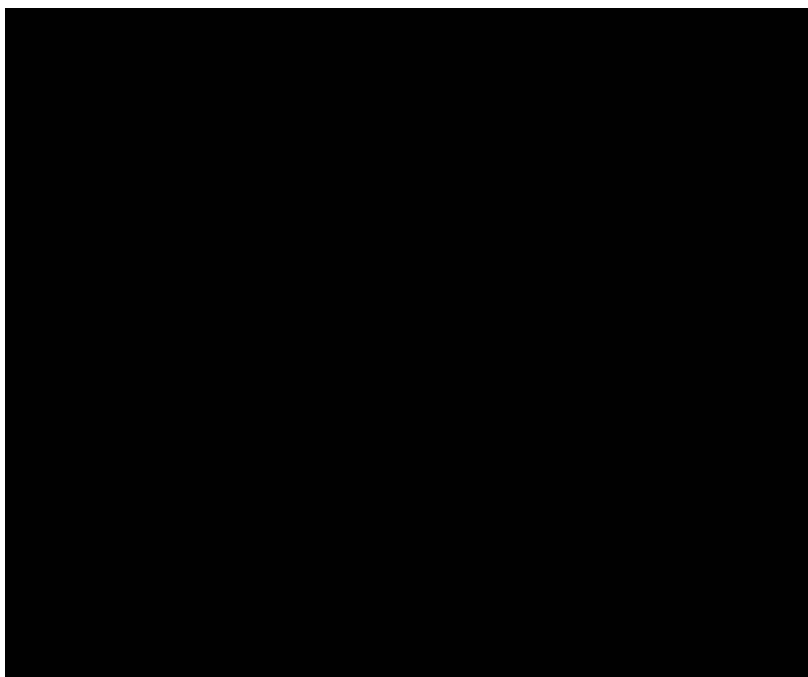
Температура °С	Выход водорода, %	Выходы углеродсодержащих продуктов реакции (баланс по углероду), %					Конверсия этанола, %
		CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	
200					0		0
250					2.5		2.5
300	0				3.5	0	3.5
350	1.3	0	1.3		8.5	0	9.8
400	4.3	1.1	4.3		15.5	4.3	25.2
450	14.1	2.2	16.8	0	31.5	9.2	59.7
500	24.3	4.5	27.3	4.7	22.8	17.2	76.5
550	30.8	5.5	32.8	10.5	13	22.9	84.7
600	34.3	7.5	35.3	18.2	8	21.3	90.3
650	37.9	9.8	40.1	28.3	5	8.3	91.5
700	37.1	14.2	42.1	35.8	0	0	92.1

Результаты исследования реакции паровой конверсии этанола на катализаторе Mg:Co=1:9 приведены на рисунке 1. Как видно из рисунка, реакция паровой конверсии этанола начинается при 250°C. При этой температуре наблюдается образование 3.4% водорода и 8.5% ацетальдегида. Из рисунка также видно, что образование ацетальдегида на этом катализаторе наблюдается только при низких температурах (250-400°C). С ростом температуры реакции до 400°C выход водорода резко возрастает и затем медленно повышается до 61.1% при 700°C. Выход метана с ростом температуры реакции проходит через максимум при температуре 350°C (37.7%). Как видно из рисунка 1, выход монооксида углерода возрастает во всем изученном интервале температур, при этом наибольший его выход не превышает 25.5%. На этом катализаторе не наблюдается образование ацетона. Конверсия этанола на катализаторе Mg:Co =1:9 достигает порядка 96%.

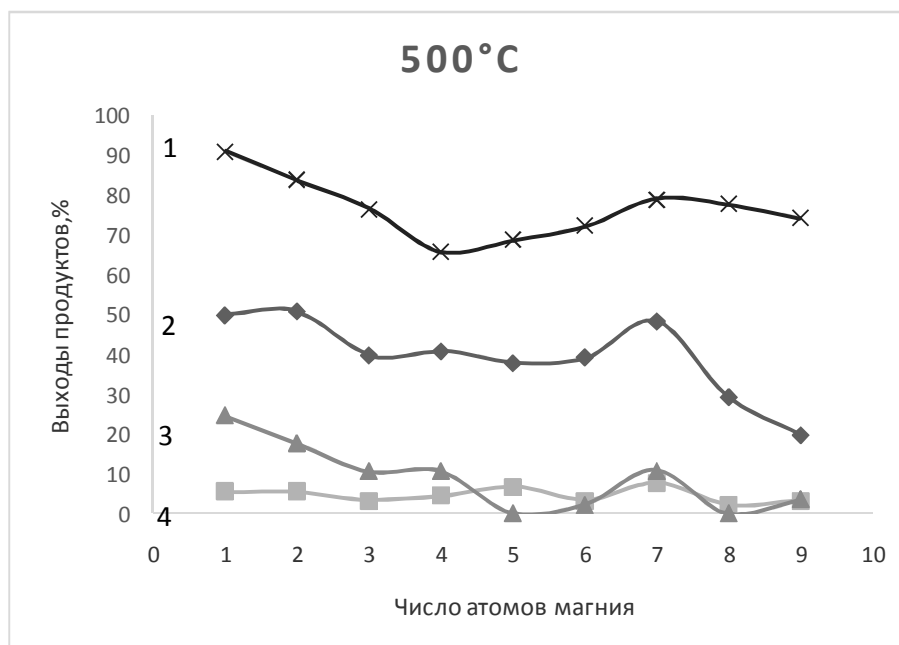
Проведенные исследования показали, что активность магний-кобальт оксидных катализаторов зависит также и от атомного отношения магния к кобальту в составе бинарного катализатора. На рисунке 2 показаны зависимости выходов продуктов

реакции от состава катализатора при температуре 500 °С. Как видно, с увеличением содержания оксида магния в составе катализатора конверсия этанола уменьшаются до 65.8% на катализаторе Mg:Co=4:6 и затем возрастает достигая максимума на катализаторе Mg:Co=7:3 (79.2%). Аналогичная зависимость получается и для выхода водорода. Из рисунка 2 видно, что с увеличением содержания магния в составе катализатора выход метана в целом уменьшается, а выход монооксида углерода практически не меняется.

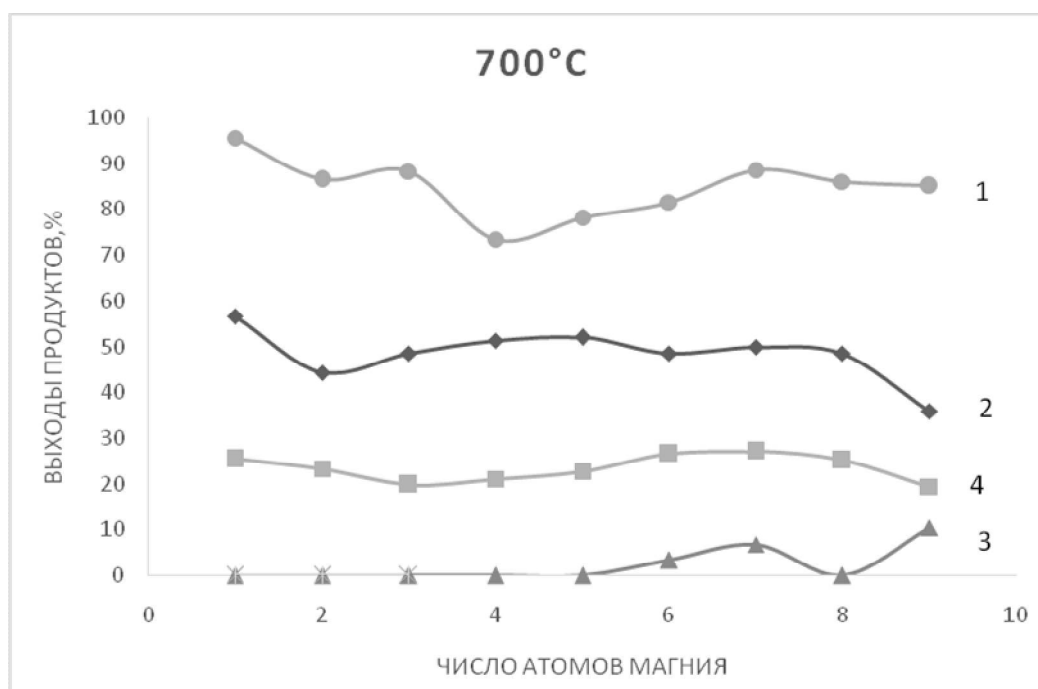
При температурах 700°C наблюдается несколько иная картина (рис.3). Для конверсии этанола наблюдается такая же зависимость от состава катализатора что и при 500 °С. С увеличением магния в составе катализатора выход водорода уменьшается до 44.4% на катализаторе Mg:Co=2:8 и затем повышается после чего практически не меняется. И только на катализаторе Mg:Co=9:1 выход водорода резко уменьшается до 35.9%. Аналогичная зависимость наблюдается от состава катализатора для выходов монооксида углерода. Из рисунка 3 также видно, что при 700 °С метан образуется только на катализаторах богатых магнием.



**Рис.1.** Влияние температуры на выходы продуктов реакции паровой конверсии этанола на катализаторе Mg:Co=1:9.  
1 - конверсия, 2 – водород, 3 – CO, 4 –метан, 5 – уксусный альдегид.



**Рис.2.** Зависимость выходов продуктов реакции паровой конверсии этанола от атомного отношения магния к кобальту. T=500°C.  
1 – конверсия, 2 – водород, 3 – метан, 4 – CO.



**Рис.3.** Зависимость выходов продуктов реакции паровой конверсии этанола от атомного отношения магния к кобальту.  $T=700^{\circ}\text{C}$ .

1 – конверсия, 2 – водород, 3 – метан, 4 – CO.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сказать что магний-кобальт оксидные катализаторы обладают высокой активностью в

реакции паровой конверсии водорода. В реакции образования водорода наибольшей активностью обладают катализаторы в состава  $\text{Mg}:\text{Co}=1:9$  и  $\text{Mg}:\text{Co}=7:3$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ting Dong, Zhaoxiang Wang, Lixia Yuan, Youshifumi Torimoto, Masayoshi Sadakata, Quanxin Li. Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol on Potassium-Doped  $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst. *Catal Lett*, 2007, vol. 119, pp.29–39.
2. Junichiro Kugai, Subramani Velu, and Chunshan Song. Low-temperature reforming of ethanol over  $\text{CeO}_2$ -supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production. *Catalysis Letters* 2005, vol. 101, no. 3–4, pp.255–264.
3. Hyun-Seog Roh, Yong Wang, David L. King. Selective Production of  $\text{H}_2$  from Ethanol at Low Temperatures over Rh/ $\text{ZrO}_2$ - $\text{CeO}_2$  Catalysts. *Top Catal*, 2008, vol.49, pp.32–37.
4. Fumihiko Haga, Tsuyoshi Nakajima, Hidemaru Miya and Shoji Mishima. Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. *Catalysis Letters* 1997, vol.48, pp.223–227.
5. Simonetta Tuti, Franco Pepe. On the Catalytic Activity of Cobalt Oxide for the Steam Reforming of Ethanol. *Catal Lett.*, 2008, vol.122, pp.196–203.
6. Grzegorz W., Denis A., Gac W., Ioannides T., Machocki A. Hydrogen formation via steam reforming of ethanol over Cu/ $\text{ZnO}$  catalyst modified with nickel, cobalt and manganese. *Catal Lett.*, 2009, vol.128, pp. 443–448.
7. Gerajbejli S.A., Alieva S.M., Abuzerli F.Z., Bagiev V.L. On reaction of steam conversion of ethanol into hydrogen on Fe-Co-O catalysts. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij Azerbajdzhana - Proceedings of higher educational institutions of Azerbaijan*. 2014, no.5, p.31. (In Azerbaijan).

**ACTIVITY OF Mg-Co-O OXIDE CATALYSTS IN STEAM CONVERSION OF ETHANOL INTO HYDROGEN****F.C.Abuzarli, V.L.Baghiyev**

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

Activity of binary cobalt-magnesium oxide catalysts of various compositions has been studied in the reaction of steam conversion of ethanol into hydrogen. It found that depending upon reaction temperature the direction of ethanol conversion changed. At low temperatures there mainly arise acetaldehyde and acetone; at high temperatures - hydrogen and carbon dioxide. It revealed that that the most active sample in the reaction of hydrogen production is catalyst Mg:Co=1:9. Also, the yield of methane and carbon monoxide is poorly dependent upon catalyst composition. The highest yield of hydrogen on catalysts reviewed reaches 56.6% at the conversion of ethanol reaching 95.5%.

**Keywords:** hydrogen, ethanol, steam conversion, binary catalysts, cobalt oxide.

**ETANOLUN HİDROGENƏ BUXAR FAZALI KONVERSİYASI REAKSİYASINDA Mg-Co-O OKSİD KATALİZATORLARIN AKTİVLİYİ****F.Z.Abuzərli, V.L.Bağiyev**

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

Tədqiqat işində etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında müxtəlif tərkibli binar maqnezium-kobalt oksid katalizatorlarının aktivliyi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, temperaturdan asılı olaraq etanolun çevrilməsi reaksiyasının istiqaməti dəyişir. Aşağı temperaturlarda sirkə aldehidi və aseton, yüksək temperaturlarda isə hidrogen və karbon qazı əmələ gəlir. Göstərilmişdir ki, hidrogenin əmələ gəlməsi reaksiyasında Mg:Co=1:9 tərkibli nümunə yüksək aktivlik nümayiş etdirir, metan və karbon monooksidin çıxımı katalizatorun tərkibindən zəif asılıdır. Tədqiq edilmiş katalizator üzərində hidrogenin yüksək çıxımı (56.6%) etanolun 95.5% konversiyası ilə əldə olunmuşdur.

**Açar sözlər:** hidrogen, etanol, buxar konversiyası, binar katalizatorlar, kobalt oksidi.

Поступила в редакцию 16.11.2015.