

УДК 544.47

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ КОНВЕРСИИ ДИМЕТОКСИМЕТАНА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ

© 2022 г. С. Д. Бадмаев<sup>а,\*</sup>, В. Д. Беляев<sup>а, б</sup>, В. А. Собянин<sup>а, б</sup><sup>а</sup>ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5,  
Новосибирск, 630090 Россия<sup>б</sup>ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

\*e-mail: sukhe@catalysis.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 29.12.2021 г.

Принята к публикации 20.01.2022 г.

Проведен термодинамический анализ превращения диметоксиметана путем паровой конверсии и парциального окисления в водородсодержащий газ для питания топливных элементов. Расчеты выполняли в интервале температур 100–1000°C при общем давлении 1 атм и мольных отношениях  $O_2/ДММ = 0.5–3.5$  и  $H_2O/ДММ = 1–5$ . Установлено влияние температуры и состава реакционной смеси на равновесный состав продуктов реакции, а также на границы образования углерода (графит). Результаты расчетов сопоставлены с известными экспериментальными результатами.

**Ключевые слова:** диметоксиметан, термодинамический анализ, паровая конверсия, парциальное окисление, водород, топливные элементы

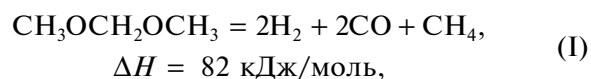
DOI: 10.31857/S0453881122030030

### ВВЕДЕНИЕ

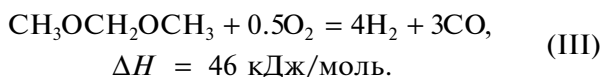
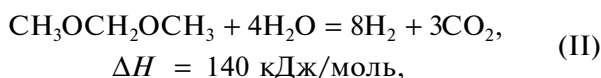
В последнее время исследования в области разработки портативных и автономных энергоустановок на базе топливных элементов особенно актуальны в связи с интенсивным развитием современных технологий [1]. Топливом для таких энергоустановок служит водородсодержащий газ, который может быть получен, в частности, путем каталитической конверсии углеводородов или оксигенатов [2, 3]. Анализ литературы показывает, что кислородсодержащие органические соединения химии C1, такие как метанол, диметилэфир и диметоксиметан (ДММ), могут легко конвертироваться в водородсодержащий газ [2–11]. Относительно низкая температура их превращения по сравнению с традиционным углеводородным сырьем, а также отсутствие примесей (соединений серы), которые являются ядом для катализаторов, позволяют считать кислородсодержащие органические соединения химии C1 весьма перспективными источниками водорода для питания энергоустановок на базе топливных элементов. Среди этих соединений ДММ

в последние 10 лет привлекает особое внимание из-за качества сырья с целью получения водорода для питания топливных элементов [3–13]. ДММ в настоящее время получают по реакции конденсации метанола и формальдегида, ведутся разработки его синтеза прямым окислением метанола [14], а также из возобновляемого сырья [15, 16]. По физико-химическим свойствам ДММ представляет собой жидкость, и, следовательно, его можно легко хранить и транспортировать. Существенно, что ДММ, в отличие от метанола, является коррозионно-инертным нетоксичным соединением, которое находит много различных применений. В частности, добавка ДММ в дизельное топливо снижают дымность и выбросы CO, а также массу твердых частиц сажи в выхлопных газах [17].

Известны разные каталитические способы получения водородсодержащего газа из ДММ: разложение [12, 13], паровая конверсия (ПК) [3–10], парциальное окисление (ПО) [11]. Соответствующие брутто-уравнения приведены ниже:



**Сокращения и обозначения:** ДММ – диметоксиметан; ПК – паровая конверсия; ПО – парциальное окисление; ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент.



Разложение ДММ (I) исследовали для выяснения возможности получения водородсодержащего газа для его использования в двигателях внутреннего сгорания [12], а также для питания топливных элементов [13]. Однако экспериментальные результаты показали, что данная реакция недостаточно эффективна для таких целей. Это связано с низкой концентрацией водорода в образующейся газовой смеси, а также с проблемой зауглероживания катализаторов. Среди способов получения водородсодержащего газа из ДММ реакция ПК ДММ (II) обеспечивает наибольшее содержание водорода в продуктах, однако требует значительного подвода тепла для испарения воды и осуществления этого эндотермического процесса. По сравнению с ПК ДММ реакция ПО ДММ (III) кислородом воздуха в синтез-газ более целесообразна с точки зрения энергоэффективности, “водонезависимости” и быстроты запуска энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Кроме того, существенно упрощается технологическая схема энергоустановки, расширяются возможности ее применения при отрицательных температурах.

В настоящей работе проведен термодинамический анализ систем ДММ + H<sub>2</sub>O и ДММ + O<sub>2</sub> с точки зрения получения водородсодержащего газа. Представлены результаты расчетов равновесного состава продуктов реакций ПК и ПО ДММ и влияния на них температуры и состава исходной реакционной смеси. Кроме того, результаты расчетов сопоставлены с известными экспериментальными данными о протекании этих реакций.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Равновесные значения концентрации продуктов ПК и ПО ДММ были рассчитаны методом минимизации потенциала Гиббса с помощью программы HSC 7.0. Расчеты проводили при давлении 1 атм, температуре 100–1000°C и мольных отношениях O<sub>2</sub>/ДММ = 0.5–3.5 и H<sub>2</sub>O/ДММ = 1–5. Обратим внимание на то, что для обеих реакций:

- равновесная концентрация ДММ была близка к нулю, т.е. конверсия ДММ составляла ~100%;
- равновесные концентрации кислородсодержащих органических соединений (метанол, формальдегид, метилформиат, муравьиная кислота и

т.д.) и C<sub>2+</sub>-углеводородов (этан, этилен, пропан, бутан и т.д.) были незначительны (≤10<sup>-5</sup> об. %) и в дальнейшем не рассматриваются;

- выход углерода (Y<sub>C</sub>) определяли как мольное отношение углерода (графита) в равновесной смеси к общему количеству углерода в смеси, т.е.

$$Y_C = \frac{n_C}{n_C + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4}}, \quad (1)$$

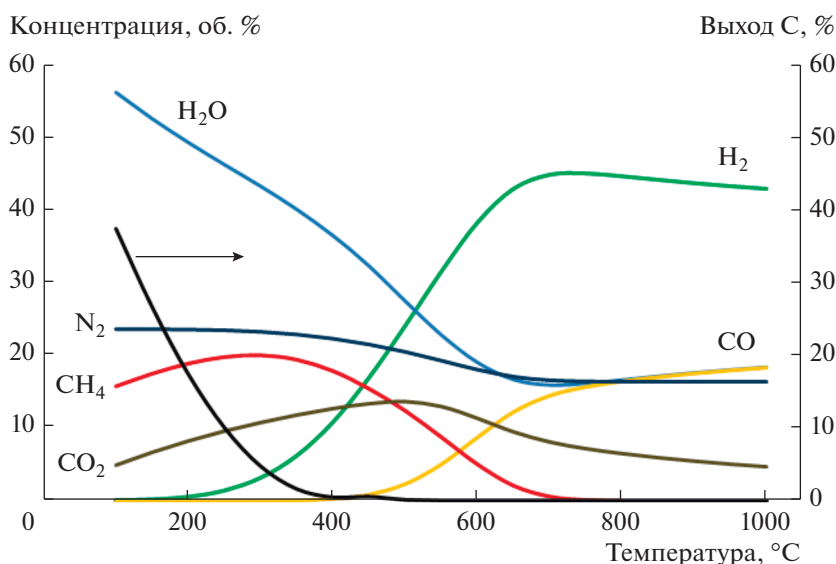
где  $n_i$  – равновесное количество C, CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, моль.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Паровая конверсия ДММ*

На рис. 1 приведены температурные зависимости равновесных значений концентрации H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O и выход углерода для ПК ДММ при давлении 1 атм, в интервале температур 100–1000°C и мольном отношении H<sub>2</sub>O/ДММ = 4. Видно, что концентрация воды уменьшается с 56 до ~15 об. % с ростом температуры от 100 до ~700°C. При дальнейшем повышении температуры до 1000°C этот показатель практически не меняется. Зависимости концентраций CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> от температуры носят экстремальный характер и проходят через максимумы при ~300 и 500°C соответственно. При этом концентрация CH<sub>4</sub> падает почти до 0 при температуре до 800°C. Выход углерода снижается с повышением температуры и уже при T ≥ 400°C он не образуется. Отметим, что в расчетах использовали исходную смесь, содержащую азот (14 об. % ДММ, 56 об. % H<sub>2</sub>O, 30 об. % N<sub>2</sub>). Уменьшение концентрации N<sub>2</sub> (рис. 1) с ростом температуры является следствием того, что реакция идет с увеличением объема. Образование водорода начинается при ~200°C, его концентрация возрастает с повышением температуры и достигает максимального значения ~45 об. % при 700–800°C. При дальнейшем повышении температуры до 1000°C этот показатель незначительно снижается (до ~43 об. %). Образование CO наблюдается при T > 400°C, его концентрация увеличивается с ростом температуры и достигает 18 об. % при 1000°C.

На рис. 2 показаны зависимости равновесного выхода углерода и границы образования углерода от температуры и мольного отношения H<sub>2</sub>O/ДММ при протекании ПК ДММ. Расчеты проводили для смеси ДММ–H<sub>2</sub>O–N<sub>2</sub> с постоянной концентрацией ДММ равной 14 об. %. Концентрацию H<sub>2</sub>O варьировали в интервале 14–70 об. % для обеспечения мольного отношения H<sub>2</sub>O/ДММ = 1–5, N<sub>2</sub> (инертный газ) использовали в качестве баланса.



**Рис. 1.** Зависимости равновесных значений концентрации  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  и выхода углерода от температуры для ПК ДММ.  $P = 1$  атм; состав исходной смеси (об. %): 14 ДММ, 56  $H_2O$ , 30  $N_2$ .

Видно (рис. 2а), что при  $H_2O/ДММ = 1$  образования углерода не наблюдается при  $T > 900^\circ C$ , а при  $H_2O/ДММ = 5$  — уже при  $T > 250^\circ C$ . С увеличением мольного отношения  $H_2O/ДММ$  от 1 до 5 выход углерода значительно уменьшается. Более того, “температурное окно” образования углерода смещается в область низких температур. Эти зависимости позволили определить границу образования углерода (рис. 2б). Видно, что при повышении мольного отношения  $H_2O/ДММ$  температурная область, свободная от образования углерода в ПК ДММ, расширяется от  $900–1000^\circ C$  при  $H_2O/ДММ = 1$  до  $250–1000^\circ C$  при  $H_2O/ДММ = 5$ .

Анализ литературы [3–9] показал, что ПК ДММ идет с высокой эффективностью при температуре  $\sim 300^\circ C$  на катализаторах, имеющих кислотные и медьсодержащие центры. Известно, что кислотные центры обеспечивают протекание

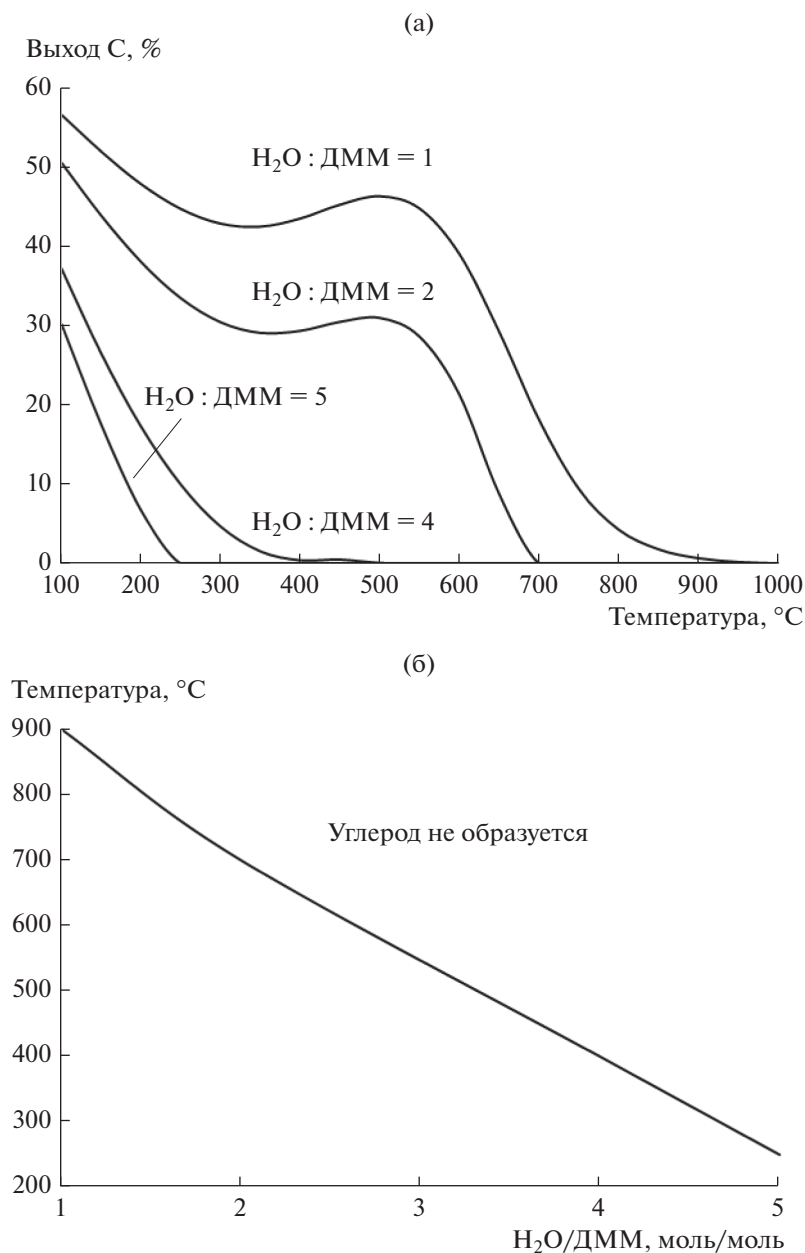
гидролиза ДММ в метанол и формальдегид, медьсодержащие центры ответственны за паровую конверсию метанола и формальдегида в водородсодержащий газ [3]. Важно отметить, что в упомянутых работах реакцию исследовали с использованием реакционной смеси с мольным отношением  $H_2O/ДММ = 5$ , которая соответствует области, свободной от образования углерода при  $T > 250^\circ C$  (рис. 2). При этих условиях катализаторы  $CuO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$  и  $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$  демонстрировали стабильную работу без зауглероживания и обеспечивали полную конверсию ДММ в водородсодержащий газ [6–9]. Экспериментальные результаты и соответствующие равновесные значения (конверсия ДММ и концентрации  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) сопоставлены в табл. 1.

Видно, что распределение продуктов реакции ПК ДММ в присутствии  $CuO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$  и

**Таблица 1.** Экспериментальные результаты по ПК ДММ на катализаторах  $CuO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$  и  $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$  и рассчитанные равновесные значения конверсии ДММ и концентрации продуктов  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  и  $CH_4$ \*

Катализатор	Конверсия ДММ, %	Концентрация, об. %				Ссылки
		$H_2$	$CO_2$	$CO$	$CH_4$	
$CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$	100	59.4	20.4	0.5	0	[6]
$CuO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$	100	60.5	21	0.9	0	[7]
Равновесные значения с учетом образования $CH_4$	$\sim 100$	3.4	11.6	0.02	20.6	Настоящая работа
Равновесные значения без учета образования $C$ и $CH_4$	$\sim 100$	58.1	20.1	2.8	0	

\* Условия:  $P = 1$  атм,  $T = 300^\circ C$ , состав исходной смеси (об. %): 14 ДММ, 70  $H_2O$ , 16  $N_2$ .



**Рис. 2.** Влияние температуры и мольного отношения H<sub>2</sub>O/ДММ на равновесный выход углерода (а) и границу образования углерода (б) при паровой конверсии ДММ.

CuO–CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значительно отличается от равновесных концентраций, рассчитанных с учетом образования CH<sub>4</sub>. В частности, в каталитических экспериментах в продуктах реакции отсутствует метан. По-видимому, на изученных катализаторах при температуре ~300°C реакции, приводящие к его появлению, не протекают. Это может быть связано с низкой гидрирующей способностью меди оксидов углерода.

Учитывая вышесказанное, представлялось целесообразным провести термодинамические рас-

четы, не учитывающие образование метана в ходе ПК ДММ. При сопоставлении экспериментальных значений конверсии ДММ и концентраций H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и CO при протекании ПК ДММ на катализаторе CuO–CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и соответствующих равновесных значений, рассчитанных без учета образования углерода и метана, оказалось, что они находятся в хорошем соответствии (табл. 1). Действительно, при 275–350°C конверсия ДММ на катализаторе CuO–CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 100%. Концентрации H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> близки к своим

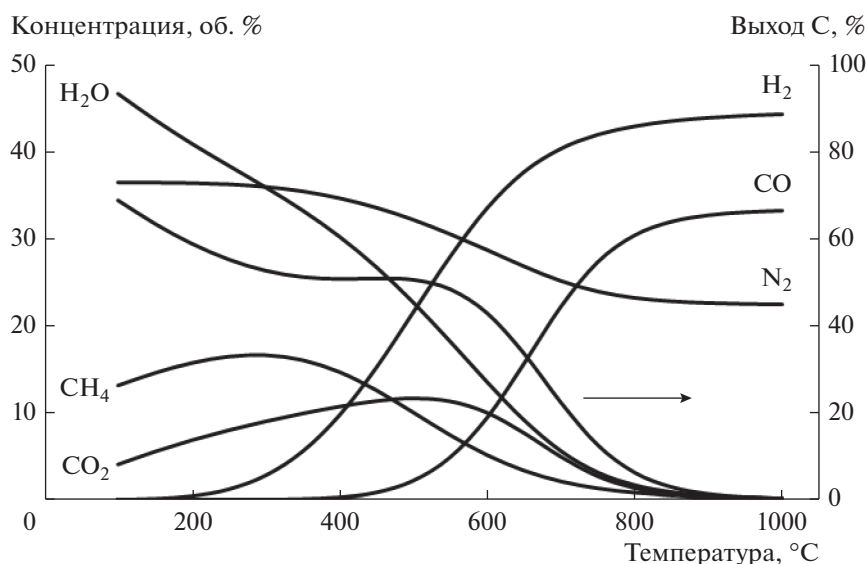


Рис. 3. Зависимости равновесных значений концентрации H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> и выхода углерода от температуры для ПО ДММ.  $P = 1$  атм; состав исходной смеси (об. %): 28.6 ДММ, 14.3 O<sub>2</sub>, 57.1 N<sub>2</sub>.

равновесным значениям и лишь незначительно превышают их. Концентрация CO вплоть до 350 °C не достигает равновесного значения и составляет ~1 об. %. Вышесказанное свидетельствует о том, что H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> являются первичными продуктами ПК ДММ, тогда как CO образуется по реакции  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , равновесие которой не достигается в ходе эксперимента.

Обратим внимание на то, что высокая концентрация водорода (60 об. %) и незначительное содержание CO в продуктах ПК ДММ позволяют считать такую газовую смесь пригодной для питания высокотемпературных топливных элементов с протоно-обменной мембраной и, конечно, твердооксидных топливных элементов. Более того, эту смесь после очистки от CO до уровня 10 ppm [18] можно использовать для питания низкотемпературных топливных элементов с протоно-обменной мембраной.

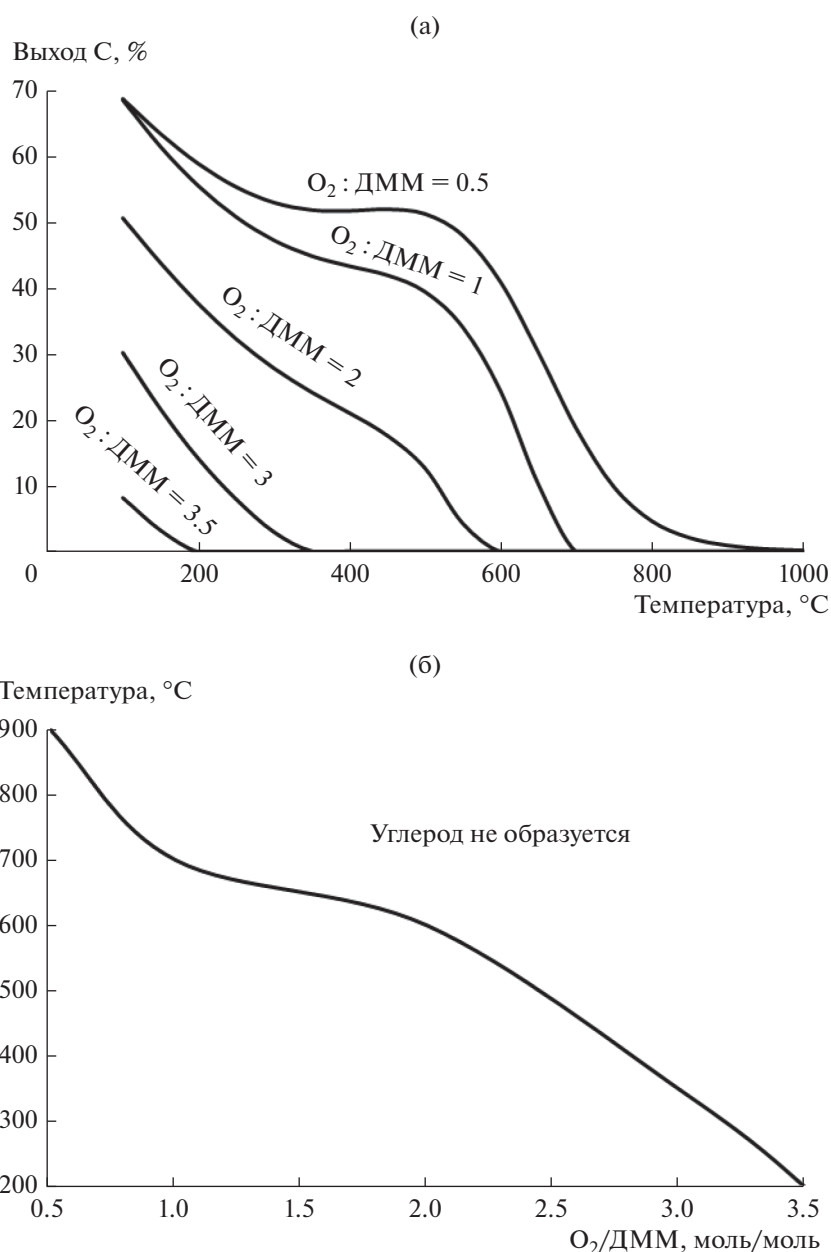
Согласно [6–9] при протекании ПК ДММ на катализаторах CuO–ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CuO–CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при ~300 °C производительность по водороду составляла ~15 л<sub>H<sub>2</sub></sub> г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>. Следовательно, для работы энергоустановки на базе топливных элементов мощностью 1 кВт при использовании в качестве топлива смеси ДММ + H<sub>2</sub>O необходимо всего 40–45 г катализатора, что позволяет создать компактный топливный процессор получения водородсодержащего газа.

#### Парциальное окисление ДММ

В отличие от ПК ДММ исследования ПО ДММ (реакция (III)) в водородсодержащий газ находятся на начальном этапе. Известна лишь одна работа, выполненная в этой области [11]. Термодинамический анализ реакции (III) до сих пор не проводился.

На рис. 3 приведены температурные зависимости рассчитанных равновесных концентраций H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O и выхода углерода для ПО ДММ при давлении 1 атм в интервале температур 100–1000 °C и составе исходной смеси (об. %): 28.6 ДММ, 14.3 O<sub>2</sub>, 57.1 N<sub>2</sub>, соответствующем тому, который получается при смешении потоков ДММ и воздуха в соотношении 2 : 5. Отметим, что в реакции ПО ДММ принципиально важно использование воздуха в качестве окислителя, так как применение чистого кислорода нецелесообразно из-за его высокой стоимости. В рассматриваемом температурном интервале равновесные конверсии ДММ и O<sub>2</sub> составляют ~100% и на рис. 3 не показаны. Уменьшение концентрации азота (рис. 3) является следствием возрастания объема реакционной смеси при протекании реакции.

Из рис. 3 видно, что в низкотемпературной области до 400 °C основными углеродсодержащими продуктами являются CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> и углерод. Равновесные концентрации CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> увеличиваются с ростом температуры, проходят через максимумы при 300 и 500 °C соответственно и при дальнейшем повышении температуры до 1000 °C снижаются до ~0. Образование углерода возможно



**Рис. 4.** Влияние температуры и мольного отношения  $O_2/ДММ$  на равновесный выход углерода (а) и границу образования углерода (б) при ПО ДММ.

при температурах до  $\sim 900^\circ\text{C}$ : равновесный выход углерода уменьшается от  $\sim 70$  до  $\sim 0\%$  при повышении температуры от 100 до  $900^\circ\text{C}$ . Концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  составляет 47 об. % при  $100^\circ\text{C}$  и с ростом температуры до  $1000^\circ\text{C}$  падает почти до нуля.  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , которые являются целевыми продуктами ПО ДММ, в заметных количествах наблюдаются при 250 и  $500^\circ\text{C}$  соответственно. С повышением температуры их концентрации возрастают и уже при  $650\text{--}1000^\circ\text{C}$  в сумме составляют 53–77 об. %.

На рис. 4 представлены зависимости равновесного выхода углерода и границы образования углерода от температуры и мольного отношения  $O_2/ДММ$  при протекании ПО ДММ. Расчеты проводили для смеси ДММ– $O_2$ – $N_2$  с постоянной концентрацией ДММ 14 об. %. Концентрацию  $O_2$  меняли в интервале 7–49 об. % для обеспечения  $O_2/ДММ = 0.5\text{--}3.5$ ,  $N_2$  (инерт) использовали в качестве баланса.

Из рис. 4 видно, что с увеличением мольного отношения  $O_2/ДММ$  от 0.5 до 3.5 равновесный

выход углерода уменьшается, “температурное окно” образования углерода смещается в область низких температур. Так, при  $O_2/ДММ = 0.5$  углерод не формируется при  $T > 900^\circ\text{C}$ , а при  $O_2/ДММ = 3.5$  – при  $T > 200^\circ\text{C}$ . Эти зависимости позволили установить границу образования углерода для ПО ДММ (рис. 4б). По мере повышения мольного отношения  $O_2/ДММ$  от 0.5 до 3.5 температурная область, в которой появление углерода не наблюдается, смещается в сторону низких значений – от 900 до  $200^\circ\text{C}$ .

Согласно экспериментальным данным [11] катализатор  $Pt/CeO_2-ZrO_2$  демонстрирует стабильную и эффективную работу при протекании ПО ДММ. При  $400^\circ\text{C}$  и мольном отношении  $O_2/ДММ = 0.5$  он не зауглероживается и обеспечивает высокие выходы  $H_2$  и  $CO$ . Учитывая это, представляется целесообразным рассчитать равновесные концентрации продуктов в предположении, что в ходе реакции углерод не образуется.

На рис. 5 приведены температурные зависимости равновесных концентраций продуктов ПО ДММ, полученные без учета образования углерода при тех же самых условиях (общее давление, состав исходной смеси), что в расчетах, результаты которых представлены на рис. 3. Конверсии ДММ и  $O_2$  составляют  $\sim 100\%$  (на рис. 5 не показаны).

Сопоставление зависимостей, приведенных на рис. 3 и 5, свидетельствуют о том, что равновесные распределения газообразных продуктов значительно различаются при  $T < \sim 700^\circ\text{C}$  и практически совпадают при более высокой температуре, когда равновесный выход углерода близок к 0. Вместе с тем, в низкотемпературной области  $\sim 400^\circ\text{C}$ , когда катализатор  $Pt/CeO_2-ZrO_2$  обеспечивает высокую эффективность в ПО ДММ в

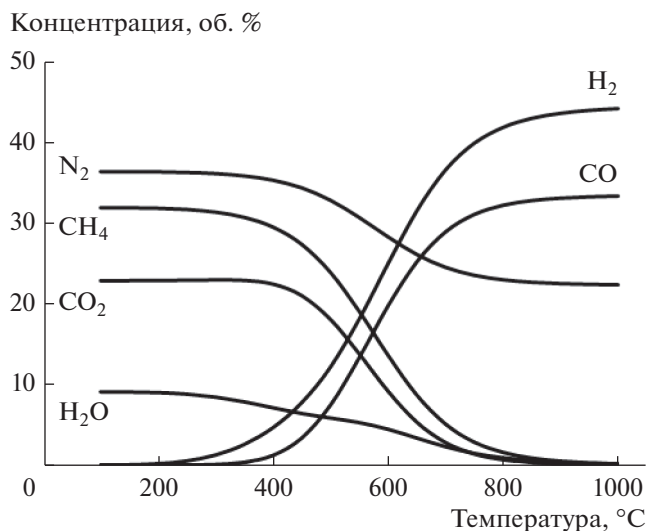


Рис. 5. Зависимости равновесных значений концентрации  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  от температуры при ПО ДММ. Расчет выполнен без учета образования углерода.  $P = 1$  атм; состав исходной смеси (об. %): 28.6 ДММ, 14.3  $O_2$ , 57.1  $N_2$ .

синтез-газ, основными продуктами, согласно термодинамическим расчетам (рис. 3 и 5), являются  $CO_2$ ,  $CH_4$  и  $H_2O$ . При этом равновесные значения концентрации целевых продуктов реакции ПО ДММ –  $H_2$  и  $CO$  – крайне низкие и в сумме не превышают 10 об. %.

Экспериментальные результаты, полученные по ПО ДММ на катализаторе  $Pt/CeO_2-ZrO_2$ , и соответствующие рассчитанные равновесные значения – конверсия ДММ, концентрации продуктов  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  и выход углерода – приведены в табл. 2. Видно, что экспериментальные концентрации  $H_2$  и  $CO$  существенно превышают рав-

Таблица 2. Экспериментальные результаты по ПО ДММ на катализаторе  $Pt/CeO_2-ZrO_2$  и рассчитанные равновесные значения конверсии ДММ, концентраций продуктов  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  и выхода углерода\*

Катализатор	Конверсия ДММ, %	Концентрация, об. %					Выход С, %	Ссылки
		$H_2$	$CO$	$CO_2$	$H_2O$	$CH_4$		
$Pt/CeO_2-ZrO_2$	97	36	26	6.5	0.7	3	0	[11]
Равновесные значения с учетом образования С	$\sim 100$	9.7	0.3	10.7	30.2	14.6	50.6	Настоящая работа
Равновесные значения без учета образования С	$\sim 100$	4.7	1.2	22.3	7.1	29.4	0	

\* Условия:  $P = 1$  атм,  $T = 400^\circ\text{C}$ , состав исходной смеси (об. %): 28.6 ДММ, 14.3  $O_2$ , 57.1  $N_2$ .

новесные значения, тогда как концентрации  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  значительно (в пределах порядка) меньше равновесных величин. Такое положение дел обусловлено тем, что катализатор  $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  обеспечивает избирательное протекание реакций образования синтез-газа, и, по-видимому, не ускоряет побочные реакции, приводящие к появлению углерода, метана и воды. Другими словами, кинетический контроль реакции ПО ДММ на катализаторе  $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ответственен за наблюдаемое распределение продуктов реакции.

Катализатор  $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  является весьма эффективным в реакции ПО ДММ и перспективным для разработки компактных топливных процессоров получения синтез-газа, пригодного для питания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В его присутствии (табл. 2) при атмосферном давлении, температуре  $\sim 400^\circ\text{C}$  и составе исходной смеси с ДММ/воздух = 2 : 5 (мольное отношение  $\text{O}_2/\text{ДММ} = 0.5$ ) наблюдается почти полная конверсия ДММ и суммарная концентрация  $\text{H}_2 + \text{CO}$  более 60 об. %. Производительность катализатора  $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  по синтез-газу в ПО ДММ при  $400^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 14 \text{ л}_{(\text{H}_2+\text{CO})} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$  [11], 45–50 г катализатора достаточно для обеспечения работы энергоустановки на базе ТОТЭ мощностью 1 кВт.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен термодинамический анализ протекания реакций паровой конверсии и парциального окисления ДММ при общем давлении 1 атм в интервале температур 100–1000 $^\circ\text{C}$  и мольных отношениях  $\text{H}_2\text{O}/\text{ДММ} = 1\text{--}5$  и  $\text{O}_2/\text{ДММ} = 0.5\text{--}3.5$ . Установлено влияние температуры и мольного отношения реагентов на распределение продуктов реакций и границу образования углерода.

Результаты расчетов сопоставлены с известными экспериментальными данными по каталитическим реакциям ПК и ПО ДММ. Оказалось, что при относительно низкой температуре предложенные катализаторы более эффективны с точки зрения получения водорода или синтез-газа, чем это предсказывает термодинамика. Такое положение дел обусловлено тем, что катализаторы обеспечивают избирательное протекание реакций, приводящих к образованию водородсодержащего газа и, по-видимому, по кинетическим причинам не обеспечивают протекание побочных реакций, ведущих к появлению метана и углерода. Это позволяет создать компактные топливные процессоры получения водородсодержа-

щего газа из ДММ для питания энергоустановок на базе топливных элементов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана из средств гранта Российского научного фонда № 21-79-30051.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharaf O.Z., Orhan M.F. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2014. V. 32. P. 810.
2. Navarro R.M., Pena M.A., Fierro J.L.G. // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 3952.
3. Pechenkin A.A., Badmaev S.D., Belyaev V.D., Sobyandin V.A. // *Appl. Catal. B: Env.* 2015. V. 166–167. P. 535.
4. Sun Q., Auroux A., Shen J. // *J. Catal.* 2006. V. 244. P. 1.
5. Fu Y., Shen J. // *J. Catal.* 2007. V. 248. P. 101.
6. Бадмаев С.Д., Печенкин А.А., Беляев В.Д., Веняминов С.А., Снытников П.В., Собыанин В.А., Пармон В.Н. // *Докл. Акад. наук.* 2013. Т. 452. № 6. С. 631.
7. Badmaev S.D., Pechenkin A.A., Belyaev V.D., Sobyandin V.A. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. № 40. P. 14052.
8. Печенкин А.А., Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Паукштис Е.А., Стонкус О.А., Собыанин В.А. // *Кинетика и катализ.* 2017. Т. 58. № 5. С. 589. (Pechenkin A.A., Badmaev S.D., Belyaev V.D., Paukshtis E.A., Stonkus O.A., Sobyandin V.A. // *Kinetics and Catalysis.* 2017. V. 58. № 5. P. 577.)
9. Badmaev S.D., Sobyandin V.A. // *Catal. Today.* 2020. V. 348. P. 9.
10. Thattarathody R., Katheria S., Sheintuch M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 47. P. 21382.
11. Badmaev S.D., Akhmetov N.O., Sobyandin V.A. // *Top. Catal.* 2020. V. 63. № 1–2. P. 196.
12. Thattarathody R., Sheintuch M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 11902.
13. Badmaev S.D., Pinigina A.E., Belyaev V.D., Sobyandin V.A. // *Kimya Problemləri (Chemical Problems).* 2020. V. 18. № 4. P. 436.
14. Kaichev V.V., Popova G.Y., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Zemlyanov D.Y., Beloshapkin S.A., Knop-Gericke A., Schlögl R., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I. // *J. Catal.* 2014. V. 311. P. 59.
15. Sturt N.R.M., Terra J.C.S., Lara Sangiorgio D., Oliveira L.C.A., Moura F.C.C. // *Fuel* 2020. V. 262. P. 116417.
16. Sun R., Delidovich I., Palkovits R. // *ACS Catal.* 2019. V. 9. P. 1298.
17. Zhu R., Wang X., Miao H., Yang X., Huang Z. // *Fuel.* 2011. V. 90. P. 1731.
18. Snytnikov P.V., Zyryanova M.M., Sobyandin V.A. // *Top. Catal.* 2016. V. 59. № 15. P. 1394.



## Thermodynamic Aspects of Dimethoxymethane Conversion to Hydrogen-Rich Gas

S. D. Badmaev<sup>1, \*</sup>, V. D. Belyaev<sup>1, 2</sup>, and V. A. Sobyenin<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>*Boriskov Institute of Catalysis, pr. Acad. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Kutateladze st. 18, Novosibirsk, 630128 Russia*

*\*e-mail: sukhe@catalysis.ru*

A thermodynamic analysis of the conversion of dimethoxymethane by steam reforming and partial oxidation into a hydrogen-containing gas for fuel cell feeding has been carried out. Calculations were carried out at pressure 1 atm, temperature 100–1000°C and molar ratios  $O_2/DMM = 0.5–3.5$  and  $H_2O/DMM = 1–5$ . The effect of temperature and composition of the reaction mixture on the equilibrium reaction product distribution, as well as on the carbon (graphite) formation boundaries, has been studied. The calculated data are compared with the known experimental results.

**Keywords:** dimethoxymethane, thermodynamic analysis, steam reforming, partial oxidation, hydrogen, fuel cells