

**ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМ
НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
НАН УКРАЇНИ**

*Розвиток наукових засад отримання,
зберігання та використання водню в системах автономного
енергозабезпечення*

**РОЗРОБЛЕННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ТА НОВИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ
РІШЕНЬ ДЛЯ ПЕРЕРОБКИ БІОГАЗУ З ОТРИМАННЯМ ВОДНЕВОГО ПАЛИВА ДЛЯ
МОДУЛЯ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

**проект № 21-20
другий етап**

С.О.Соловйов, П.І.Кириєнко, А.Ю.Капран

Інститут фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського НАН України



Метою досліджень на другому етапі робіт за проектом було:

- з'ясування впливу структурно-розмірних характеристик $Ni-Al_2O_3$ та $Ni-BEA$ каталізаторів, допованих La_2O_3 , CeO_2 , на їх каталітичні властивості в процесах комбінованого риформінгу біогазу з отриманням водневого палива;
- визначення стійкості каталізаторів стосовно процесів завуглецювання та отруєння сіркою, в т. ч. в присутності плазми.

Задачі другого етапу:

- дослідження структурних характеристик каталізаторів $Ni-Al_2O_3$ /кордієрит, модифікованих оксидами рідкісноземельних елементів (La_2O_3 , CeO_2), методами РФА, ПЕМ, СЕМ;
- вивчення активності і селективності $Ni-Al_2O_3$ /кордієрит та $Ni-BEA$ каталізаторів в процесі вуглекислотної конверсії метану;
 - дослідження процесів завуглецювання каталізаторів та визначення умов їх регенерації;
 - визначення сіркостійкості каталізаторів та шляхів їх регенерації;
- визначення умов перебігу процесу вуглекислотної конверсії метану в умовах активації реагентів плазмою бар'єрного розряду.

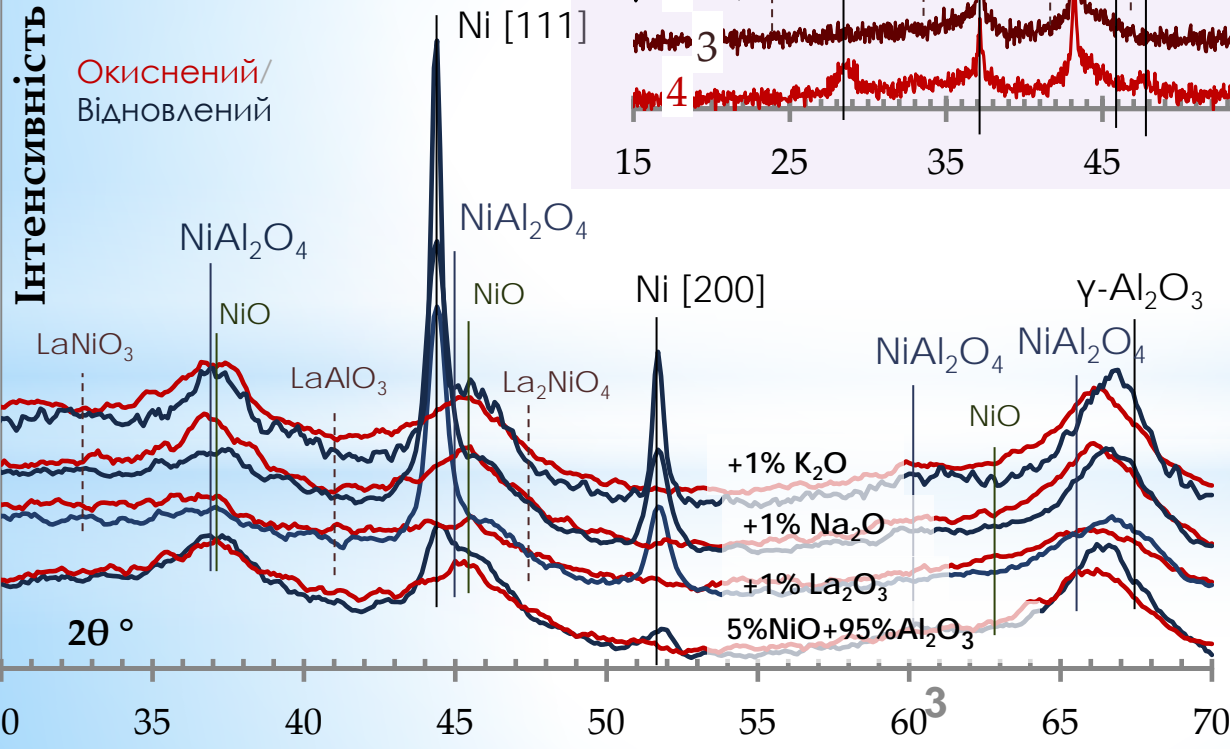
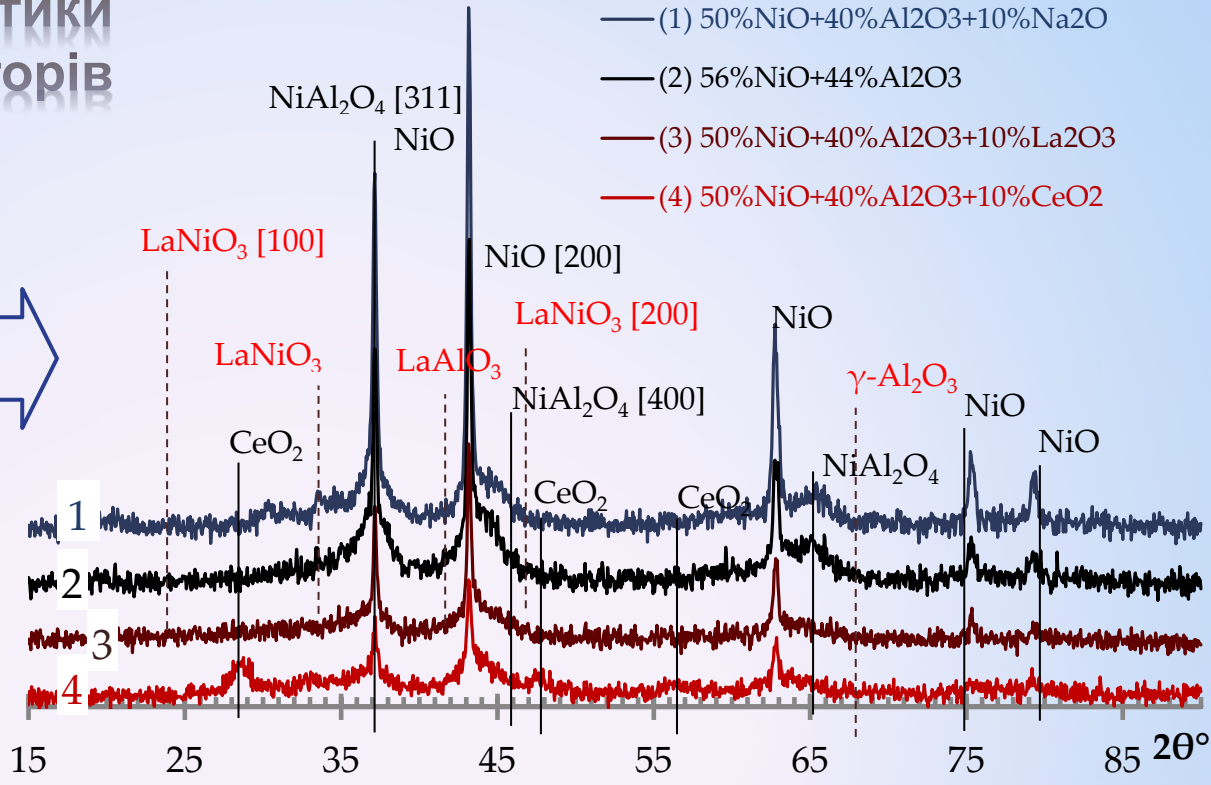
Структурні характеристики каталізаторів

Дифрактограми масивних каталізаторів складу:

50%NiO+40%Al₂O₃+10%MeO
(56%NiO+44%Al₂O₃)

5%NiO+94%Al₂O₃+1%MeO
(5%NiO+95%Al₂O₃)

- (1) 50%NiO+40%Al₂O₃+10%Na₂O
- (2) 56%NiO+44%Al₂O₃
- (3) 50%NiO+40%Al₂O₃+10%La₂O₃
- (4) 50%NiO+40%Al₂O₃+10%CeO₂

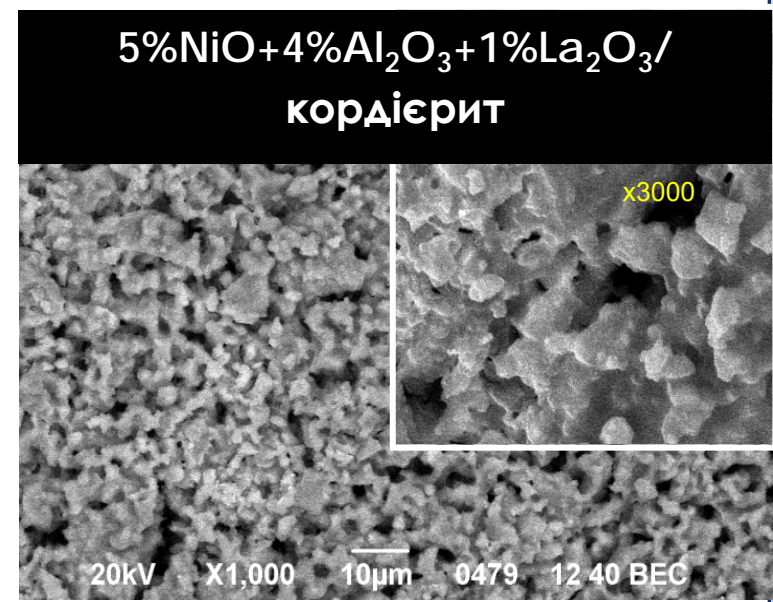
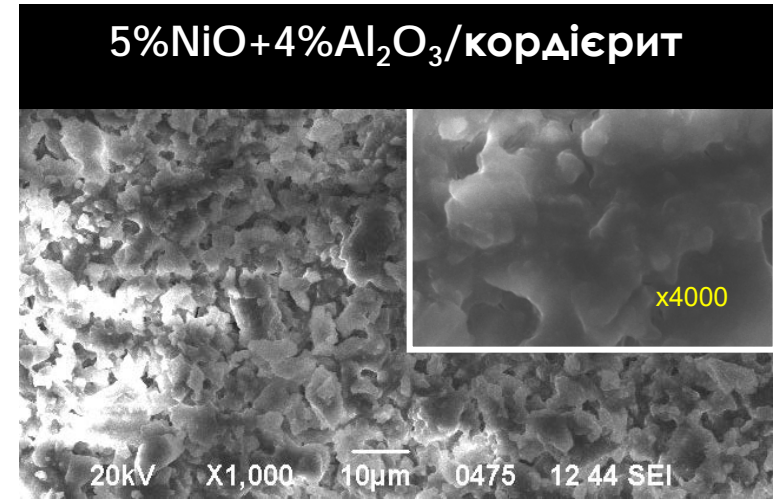


Склад: NiAl=	ОКР, нм	
	Al ₂ O ₃	Ni
5%NiO+95%Al ₂ O ₃	3,5	24
NiAl	3,5	22
NiAl+1%CeO ₂	3,5	22
NiAl+1%La ₂ O ₃	3,5	12

Морфологія поверхні зразків каталізаторів

Питома поверхня вихідних та відновлених зразків масивних каталізаторів, м²/г

94%Al ₂ O ₃ +5%NiO +	Вихідний к-р, г-ра прожарювання		К-р після відновлення при 750°C
	650 °C	750 °C	
+1%La ₂ O ₃	89,3	73,3	70,6
+1%CeO ₂	100,4	81,1	81,2
+1%K ₂ O	115,8	90,1	86,6
+1%Na ₂ O	111,0	89,7	88,2
+1%CaO	95,7	82,0	82,3
+1%MgO	87,2	70,9	79,3



Вуглекислотна конверсія метану

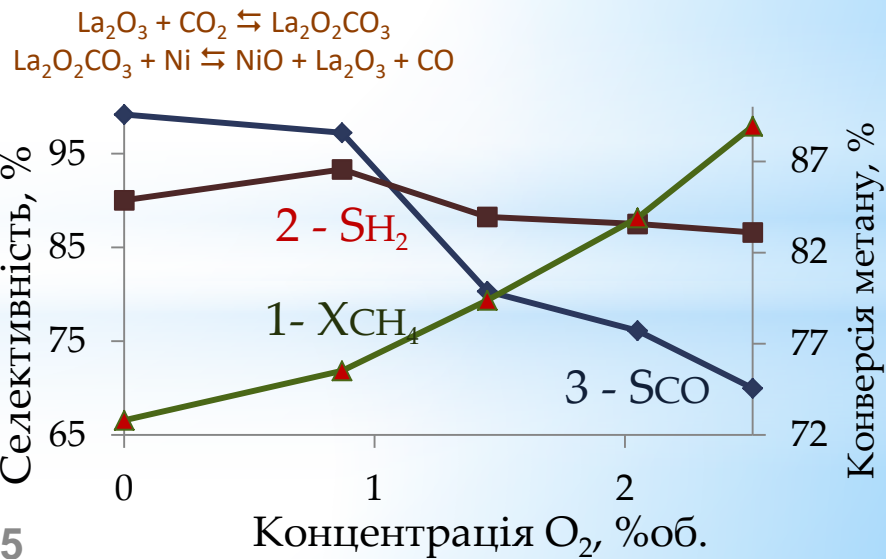
Склад каталізатора	Концентрація реагентів, % об.		Температура конверсії, °С		Макс. $X(\text{CH}_4)(\%) / T(^{\circ}\text{C})$	Макс. конц. прод., % об.	
	CH_4	CO_2	50%	80%		CO	H_2
5,3%NiO+5,0%Al ₂ O ₃ +1,6%CaO	6,2	8,2		560	99 / 760	12,6	11,9
	6,2*	8,2	495	640	94,5 / 750	11,7	11,8
	3,75	10,1	550	630	94 / 730	7,8	6,3
4,8%NiO+5,0%Al ₂ O ₃ +1,2%MgO	6,3	8,6	495	575	100 / 730	13,0	12,2
	3,6	10	545	690	86,5 / 730	6,7	5,8
5,8%NiO+5,4%Al ₂ O ₃ +1,4%La ₂ O ₃	6,6	8,7	600	680	98,5 / 750	13,2	12,8
	4,1	10,2	575	660	96,5 / 710	8,6	7,2
2,5%NiO 2,0%Al ₂ O ₃ +1,0%CeO ₂	6,13	8,1	-	-	35,5 / 735	5,0	3,7

другий каталітичний цикл

Вплив кисню на ВКМ

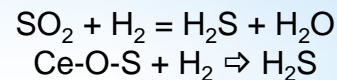
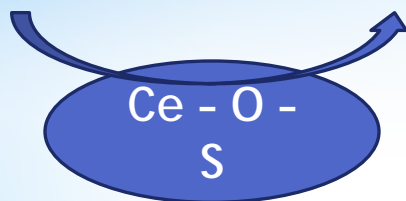
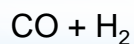
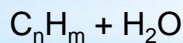
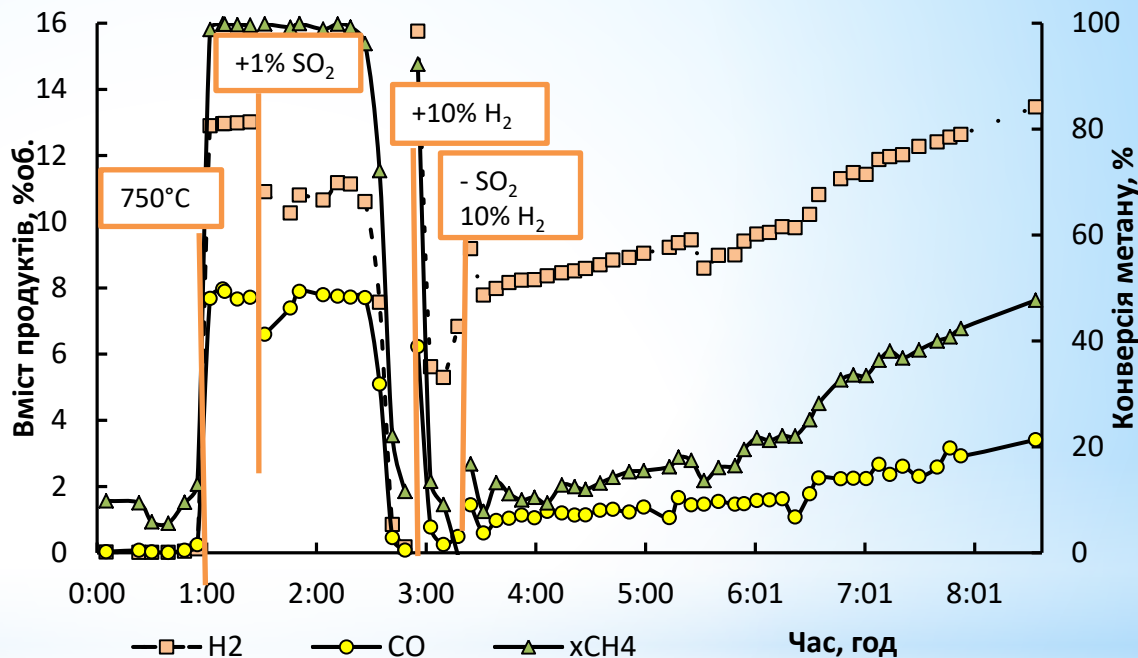
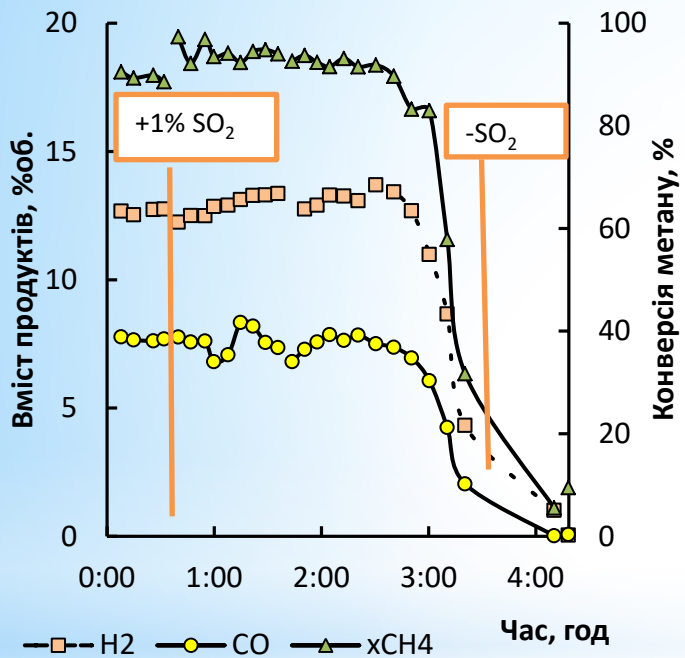
на активність і селективність каталізатора складу **6,3%Ni + 3,6%Al₂O₃ + 1,1%La₂O₃** у процесі ВКМ:

- 1) конверсія метану,
- 2) селективність по водню,
- 3) селективність по монооксиду вуглецю. Температура 560 °С.

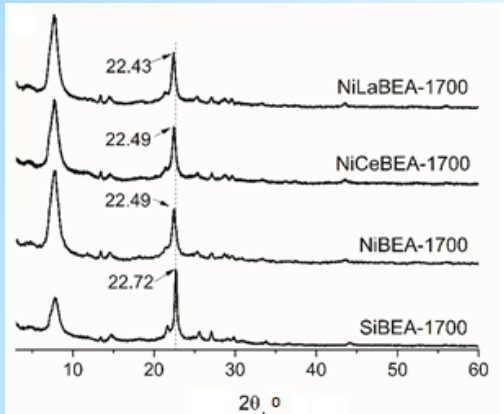


Зміна показників процесу риформінгу метану в присутності діоксиду сірки (10000 ppm) та в процесі наступної регенерації на катализаторі $5\%NiO+4\%Al_2O_3+1\%CeO_2$

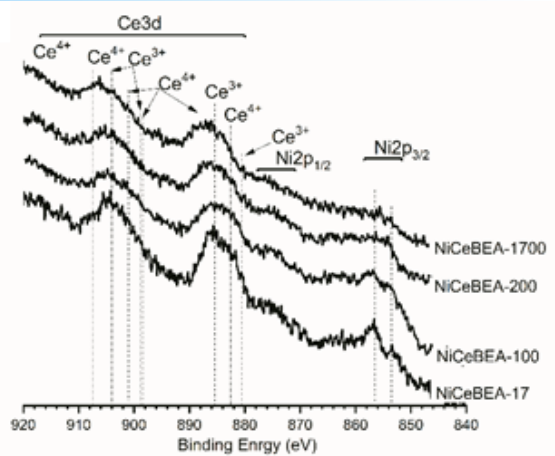
650°C, P.C.: 7,2% CH₄, 1,2% O₂, 2,8% CO₂, 2,8% H₂O. W = 12000 гоД⁻¹.



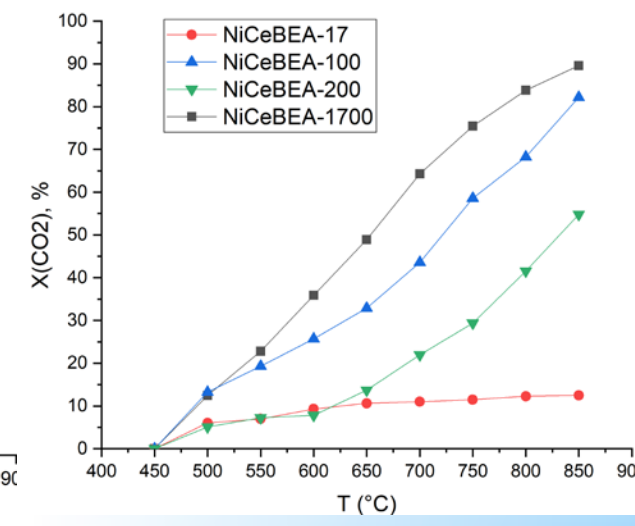
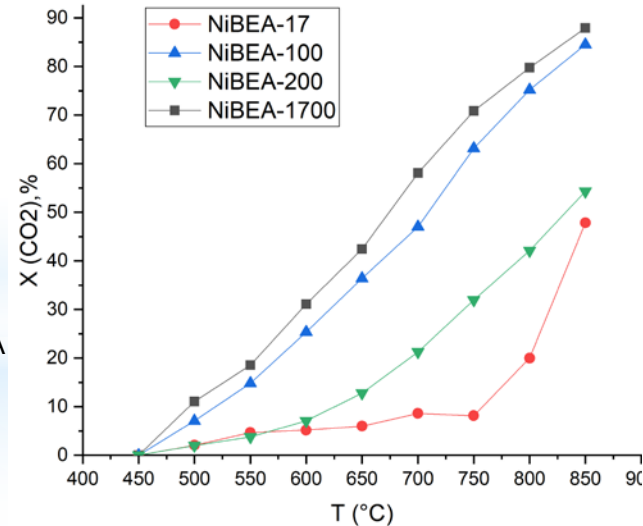
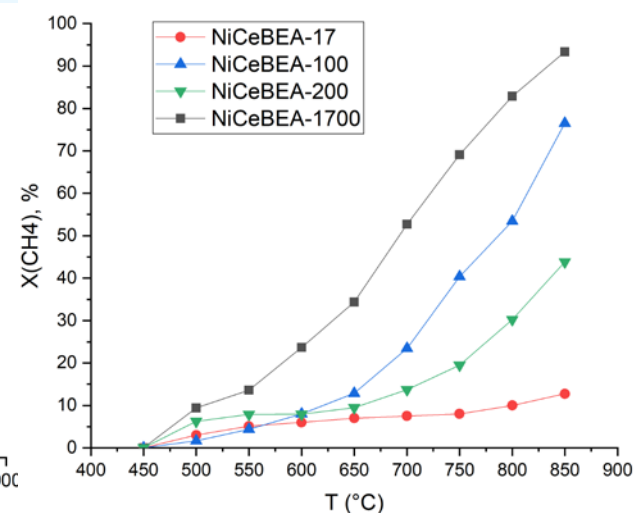
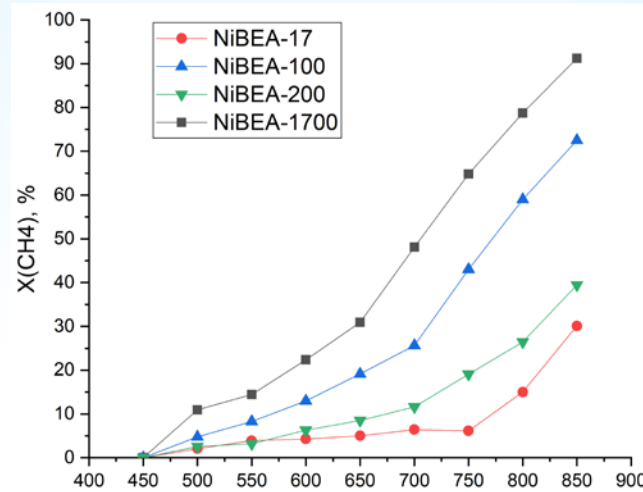
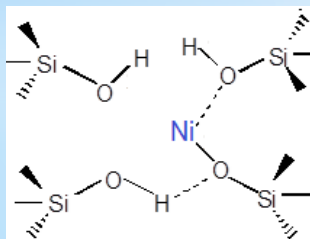
Вуглекислотна конверсія метану (ВКМ) у водневе паливо (H_2+CO) на цеолітах Ni(La,Ce)-BEA



Дифрактограми Ni(La,Ce)-BEA



РФЕ-спектри Ni-Ce-BEA



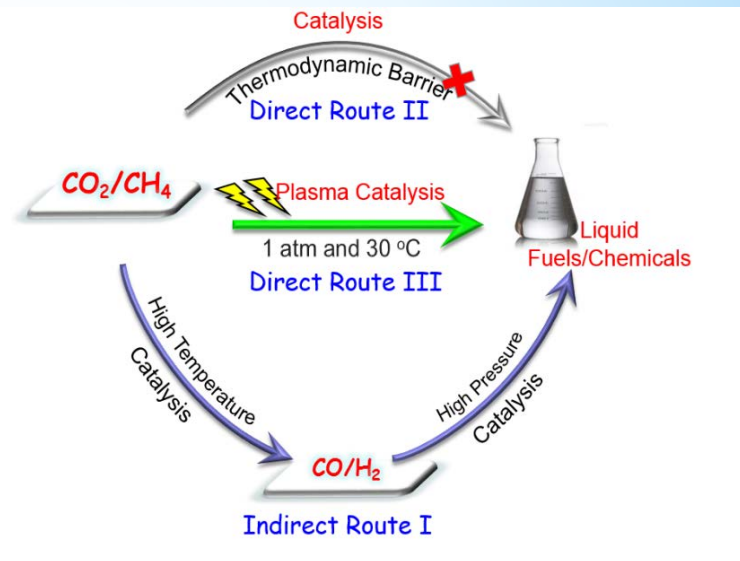
Склад реакційної суміші: 50 % CH_4 + 50 % CO_2 , навантаження на каталізатор $24000 \text{ см}^3 \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$

Індекс біля Ni(La,Ce)BEA відповідає модулю Si/Al = 17, 100, 200, 1700, відповідно.

Конверсія $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ у цінні оксигенати та вуглеводні в плазмокаталітичному реакторі при 30°C

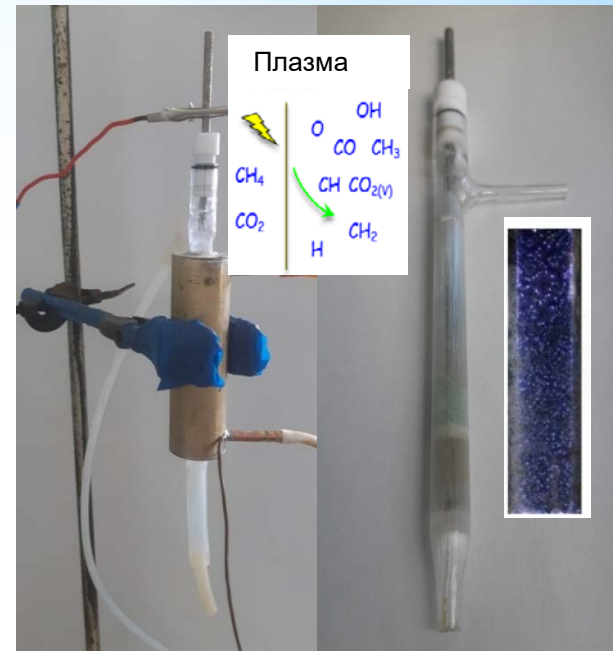
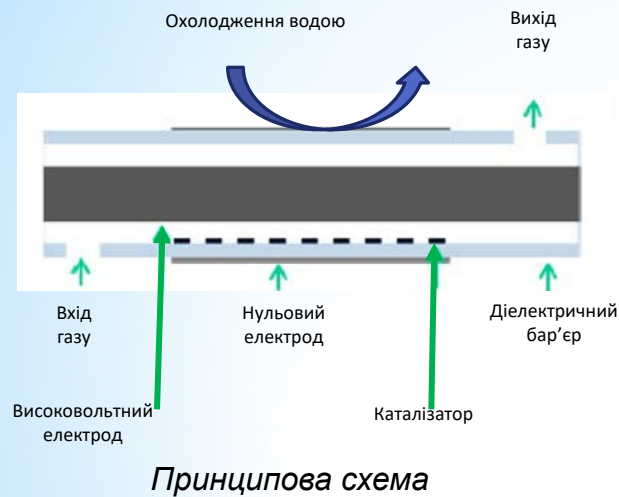
Перспективним способом залучення вуглекислого газу у продукуючий процес може бути поєднання холодної плазми, що забезпечить активацію CO_2 за порівняно низької температури, та каталізатора, на поверхні якого може відбуватися взаємодія активованих реагентів з утворенням цільових продуктів.

Загалом, суть плазмокаталізу - генерування реакційноздатних частинок у плазмі з подальшою їх взаємодією на поверхні каталізатора з утворенням цільових продуктів з високим виходом.



Wang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 13679–13683

Плазмокаталітичний реактор з бар'єрним розрядом



Реактор з установки для плазмокаталітичної конверсії CO₂ і CH₄, змонтованої у відділі № 6 Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України

Оптимальною конструкційною формою реактора для плазмокаталітичної конверсії є реактор з бар'єрним розрядом (РБР).

Це обумовлено рядом переваг:

- можливістю активації реагентів холодною плазмою, що дозволяє розміщувати каталізатор безпосередньо в реакторі;
- відсутністю потреби у нагріванні реакційної суміші за рахунок селективної активації молекул плазмою, що забезпечує зменшення енерговитрат;
- масштабованістю процесу – результати, отримані в лабораторному реакторі, є співмірними з промисловим агрегатом.

Висновки

- Модифікування каталізаторів Ni-Al₂O₃/кордієрит оксидами рідкісноземельних металів з невисоким редокс-потенціалом (CeO₂) забезпечує підвищення їх активності і стабільності роботи в реакції ВКМ;
- Введення в реакційну суміш кисню практично не впливає на селективність по водню процесу ВКМ в присутності каталізатору Ni-La₂O₃-Al₂O₃/кордієрит і призводить до суттєвого зниження (на 75-100^oC) температур досягнення високих конверсій метану.
- Отруєння сполуками сірки каталізаторів Ni-Al₂O₃/кордієрит обумовлено присутністю в їх складі нікелю у стані Ni⁰.
 - Відновлення активності можливе при обробленні воднем за високих температур попередньо окисненого каталізатора.
 - Визначено, що в умовах плазмокатоалітичної конверсії метану і діоксиду вуглецю оптимальне співвідношення CO₂ : CH₄ становить 1:1, при якому спостерігається найвищий вихід по цільовому продукту (етилацетату). Обґрунтовано припущення, що реакція утворення оксигенатів перебігає із залученням CO₂ у процес C-C сполучення.
- Досліджено вплив природи матеріалу внутрішнього електроду на перебіг процесу конверсії CO₂ з метаном. Виявлено, що природа електроду впливає на конверсію реагентів та селективність утворення продуктів; найвищі показники конверсії реагентів досягнуто на мідному та сталевому (марка 9ХС) електродах. Визначено необхідність дослідження власне самого електроду як каталітичної системи, оскільки передбачається, що на його поверхні також вірогідний перебіг реакцій.

* Дякую за увагу!