



ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМА НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ

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

Автономний каталітичний генератор водню з біосировини

**проект № 6-20
другий етап**

Науковий керівник: чл.-кор. НАН України Стрижак П.Є.

Виконавці : с.н.с., д.х.н. А.І. Трипольський, с.н.с. к.х.н. Л.Ю. Долгіх,

гол.н.с. д.х.н., проф. Ю.І. Пятницький, м.н.с. к.х.н. І.Л. Столярчук, пров. інж. Л.О. Стара

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

Грудень 2020



Метою досліджень на другому етапі робіт за проектом було:

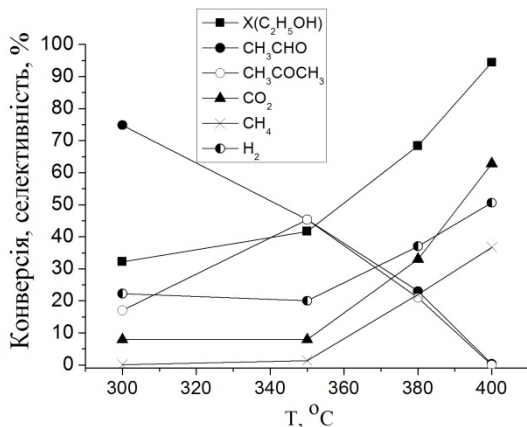
Визначити хімічний склад каталізатора, спосіб його приготування, склад вихідних сумішей та умови роботи реактора для одержання водню необхідної чистоти для роботи паливних комірок.

Розробити макет генератора водню на основі гетерогенно-каталітичної конверсії біоетанолу та проведення його випробування

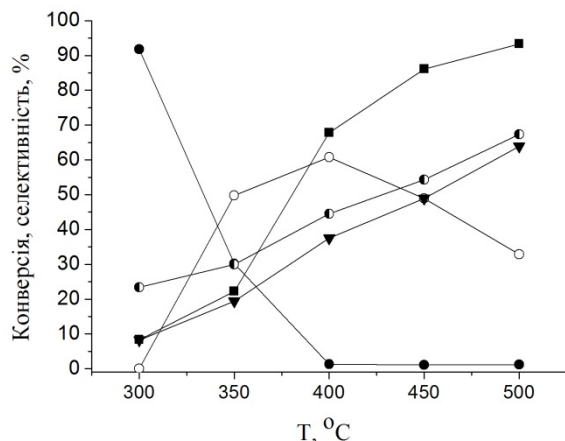
Задачі 2-го етапу:

- дослідити показники парового риформінгу етанолу на залізовмісних каталізаторах, приготовлених методами нанесення, співосадження та сольвотермічного розкладу
- визначити хімічний склад та спосіб приготування каталізатора, який забезпечує досягнення кращих характеристик виходу і продуктивності по водню;
- виявити особливості парового риформінгу водно-спиртових сумішей при різному вмісті етанолу та вищих спиртів;
- розробити макет генератора водню на основі гетерогенно-каталітичної конверсії біоетанолу;
- провести випробування розробленого макета генератора водню.

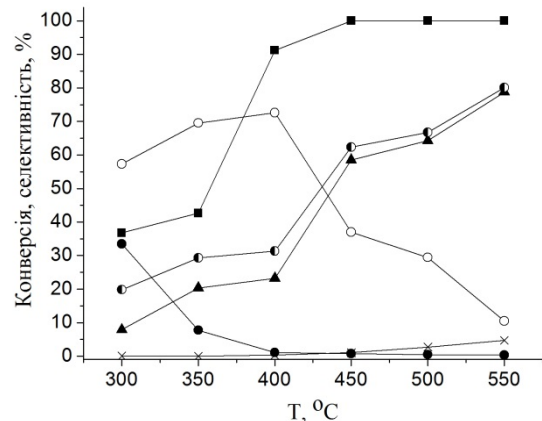
Дослідження та співставлення показників парового риформінгу етанолу на нанесених та масивних залізовмісних каталізаторах



Конверсія етанолу та селективність нанесеного каталізатора Fe/CNT в процесі парового риформінгу етанолу



Конверсія етанолу та селективність нанесеного каталізатора Fe/ZrO₂ в процесі парового риформінгу етанолу



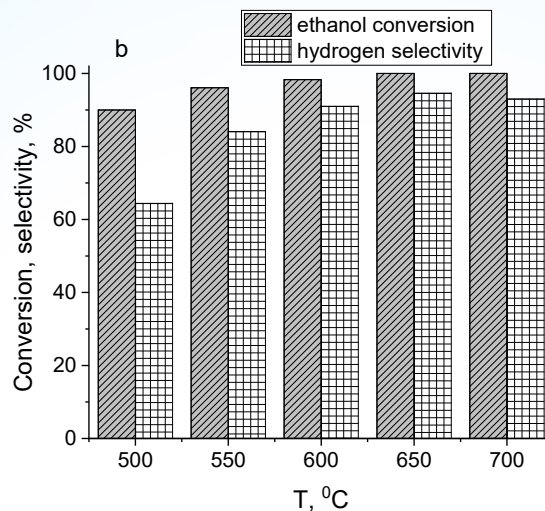
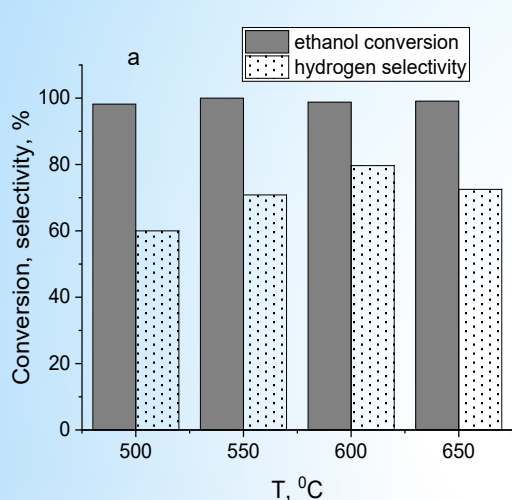
Конверсія етанолу та селективність масивного каталізатора Fe₂O₃ в процесі парового риформінгу етанолу

Наночастинки оксиду заліза, нанесені на вуглецеві нанотрубки Fe/CNT при 350-400 °C демонструють селективність за воднем $S_{H_2} = 50,2\%$ при конверсії етанолу $X = 94,4\%$. При таких же температурах X і S_{H_2} для Fe/ZrO₂ складають 77,8% і 44,5% відповідно, для Fe₂O₃ – 91,2% і 31,3% відповідно.

Каталізатор	Продуктивність по водню, ммоль H ₂ ·год ⁻¹ ·г ⁻¹ , при різних температурах, °C			
	350	400	450	500
Fe/CNT	4,7	41,6	-	-
Fe/ZrO ₂	1,8	5,2	5,6	8,8
Fe ₂ O ₃	1,6	5,6	6,3	8,3

Залізний каталізатор на вуглецевих нанотрубках дозволяє досягнути вищої продуктивності за воднем у низькотемпературному інтервалі 350-400 °C (селективність за H₂ 50%). Нанесений на ZrO₂ каталізатор та масивний зразок демонструють близьку продуктивність за 450-550 °C при селективності по H₂ до 75%. За цих умов каталізатор Fe/CNT проявляє схильність до агломерації та газифікації воднем, який утворюється в ході парового риформінгу.

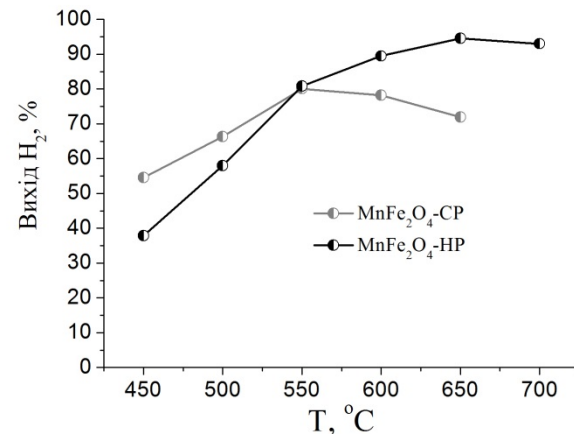
Дослідження та співставлення показників парового риформінгу етанолу на масивних каталізаторах, одержаних методами співосадження (CP) та сольвотермічного розкладу (HP)



Конверсія етанолу та селективність по водню в процесі парового риформінгу етанолу на каталізаторах, одержаних методом співосадження MnFe₂O₄-CP (a) та сольвотермічного розкладу MnFe₂O₄-HP (b)

На каталізаторі MnFe₂O₄-CP, одержаному методом співосадження, 100% конверсія етанолу досягається при 500-550 °C. Максимальна селективність за воднем $S_{H_2} = 79,7\%$ (600 °C).

Конверсія етанолу на каталізаторі MnFe₂O₄-HP, одержаному методом сольвотермічного розкладу, в інтервалі 500-650 °C складає 90-100%. Даний каталізатор демонструє вищу селективність за воднем $S_{H_2} = 92,4-94,6\%$ (600-650 °C).



Температурні залежності виходу водню на MnFe₂O₄-PC та MnFe₂O₄-HC за умов : 2.7 mol.% C₂H₅OH, 50 mol.% H₂O, N₂- решта.

MnFe₂O₄, одержаний методом співосадження, демонструє більший вихід водню Y_{H_2} в інтервалі 450-550°C, на відміну від нього зразок, одержаний методом сольвотермічного розкладу, забезпечує вищий вихід водню за температур > 600°C.

Дослідження та співставлення показників парового риформінгу етанолу на масивних каталізаторах, одержаних методами співосадження (CP) та сольвотермічного розкладу (HP)

Селективність по продуктах перетворення водноспиртових сумішей на масивних каталізаторах, одержаних методами співосадження та сольвотермічного розкладу

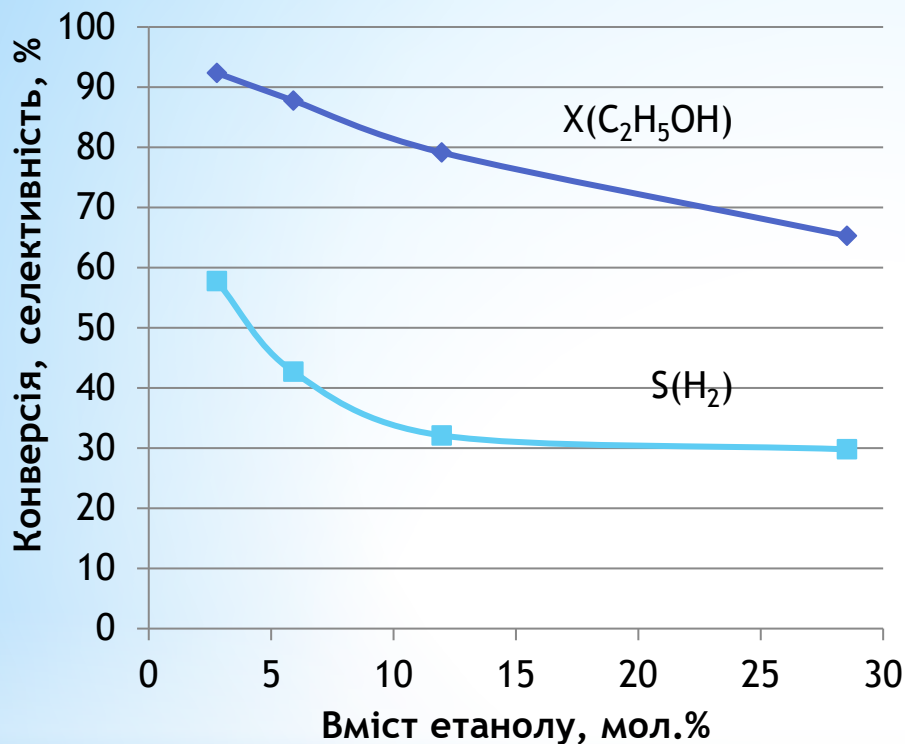
Каталіза- тор	T, °C	Селективність, %					
		CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	CO	CO ₂	C ₁ -C ₃ HC	H ₂
MnFe ₂ O ₄ - CP	500	3.9	16.5	...	66.0	13.5	66.3
	550	2.3	19.2	...	69.5	9.1	70.8
	600	2.4	6.2	...	80.6	10.8	79.7
	650	0.7	3.2	6.8	70.8	18.4	72.6
MnFe ₂ O ₄ - HP	500	0.8	44.2	...	59.9	5.0	64.4
	550	0.8	34.2	...	81.4	1.4	84.1
	600	2.6	16.4	...	89.8	3.7	91.0
	650	0.3	3.9	...	92.5	7.2	94.6
	700	7.2	83.8	5.1	93.0

В процесі парового риформінгу на каталізаторі MnFe₂O₄-CP в інтервалі температур 500-600 °C не виявлено монооксид вуглецю, який є вкрай небажаною домішкою у водні для його використання в низькотемпературних паливних комірках. Однак утворення CO спостерігається при 650 °C, що спричинено перебігом зворотної реакції водяного зсуву. Утворення CO на MnFe₂O₄-HP спостерігається при 700 °C.

Каталізатор	Продуктивність по водню, ммоль H ₂ ·год ⁻¹ ·г ⁻¹ , при різних температурах, °C			
	500	550	600	650
MnFe ₂ O ₄ -CP	19	23	26	15
MnFe ₂ O ₄ -HP	16	22	24	25

До оптимальних способів приготування каталізаторів парового риформінгу біоетанолу можуть бути віднесені методи сольвотермічного розкладу та співосадження.

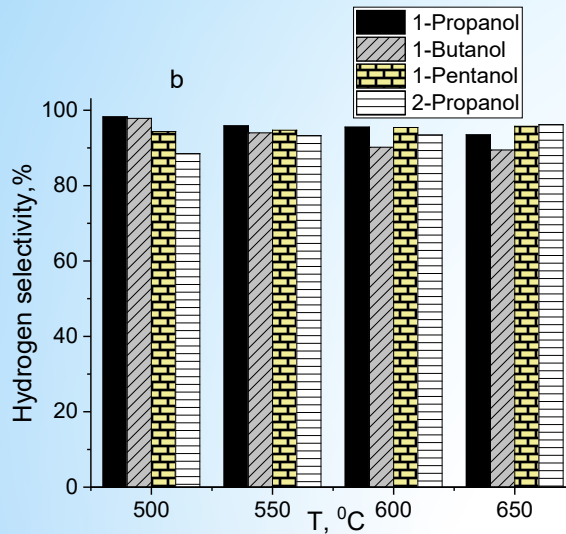
Особливості каталітичного парового риформінгу водно-спиртових сумішей з різним вмістом етанолу



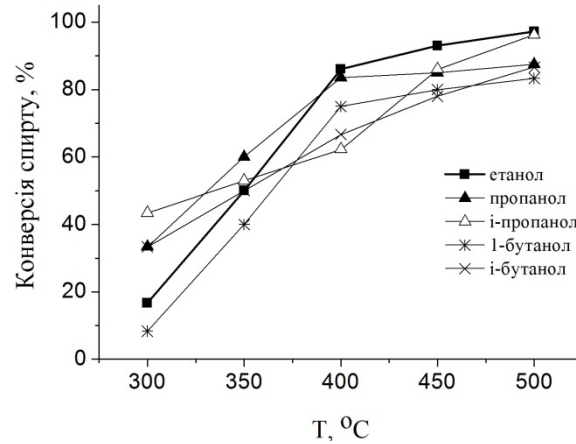
H_2O/C_2H_5OH	Продуктивність по водню, ммоль $H_2 \cdot год^{-1} \cdot г^{-1}$ $T = 400 \text{ } ^\circ C$
19	4,1
8	5,1
3 (стехіометрична суміш)	7,8
0,11 (ректифікат)	13

Зменшення вмісту води у реакційній суміші від мольного співвідношення $H_2O/C_2H_5OH = 19$ до $H_2O/C_2H_5OH = 3$ приводить до зменшення конверсії етанолу від 90% до 79% та селективності по водню від 56% до 32% ($T=400 \text{ } ^\circ C$); для ректифікованого етанолу ($H_2O/C_2H_5OH = 0,11$) показники конверсії та селективності складають 60-65% та 27-30%, відповідно. Разом з тим має місце зростання продуктивності по водню за рахунок підвищення вмісту спирту у вихідній суміші.

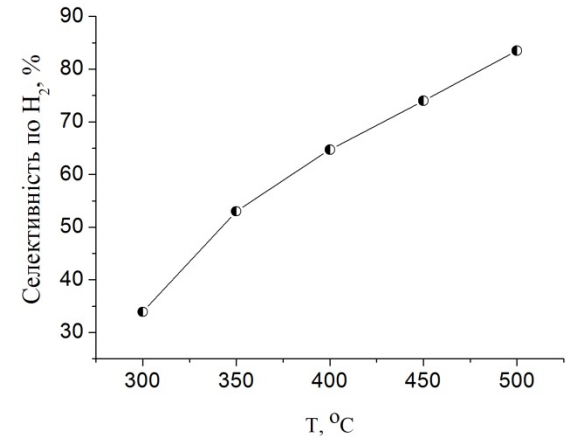
Особливості каталітичного парового риформінгу індивідуальних C_2 - C_5 -спиртів та їх суміші



Селективність по водню в процесі парового риформінгу $C_3 - C_5$ спиртів на каталізаторі $MnFe_2O_4$



Конверсія спиртів та селективність по водню в процесі парового риформінгу суміші етанол- вищі спирти на каталізаторі $MnFe_2O_4$



У процесі парового риформінгу суміші етанолу та C_3 - C_4 спиртів конверсія етанолу досягає 97% при 500 °C. Для інших спиртів у суміші конверсія змінюється в інтервалі 83-90% в залежності від природи спирту, селективність по водню ~80%.

Виявлено такі особливості риформінгу спиртів: спостерігається незначне зниження конверсії етанолу у суміші спиртів при 500 °C ($X_{EtOH} = 97.2\%$) порівняно з водно-етанольною сумішшю ($X_{EtOH} = 98.2\%$); конверсія бутан-1-олу у суміші спиртів складає 83,3%, що значно нижче конверсії індивідуального спирту; для пропан-1-олу конверсія ідентична для суміші та індивідуального спирту; пропан-2-ол демонструє підвищену конверсію у суміші, порівняно з індивідуальним спиртом. основними продуктами риформінгу суміші спиртів є водень та діоксид вуглецю.

При 500 °C продуктивність за воднем в процесі риформінгу суміші спиртів вища порівняно з водно-етанольною сумішшю що обумовлено ефективним перебігом парового риформінгу вищих спиртів. Проведення риформінгу за температури 600 °C приводить до зниження селективності за воднем та появи CO у продуктах, що пов'язано з особливостями парового риформінгу бутан-1-олу.

Принципова технологічна схема генератора водню

На основі аналізу існуючих технологічних схем запропоновано одностадійний процес виробництва водню з біоетанолу. Базуючись на проведених раніше розрахунках, для створення діючого макету автономного каталітичного генератора водню вибрано принципову технологічну одностадійну схему автономного каталітичного генератора водню середньою продуктивністю 4,5 л H_2 /год. Особливістю такої схеми є відсутність блоку очистки технічного водню

Лінійна схема генератора водню

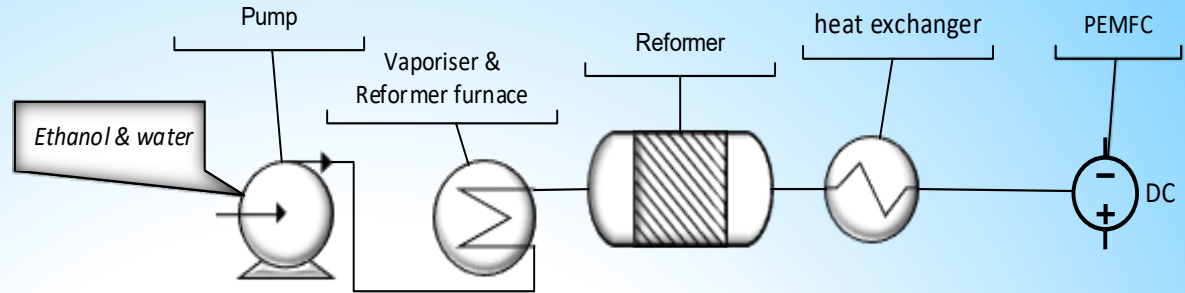
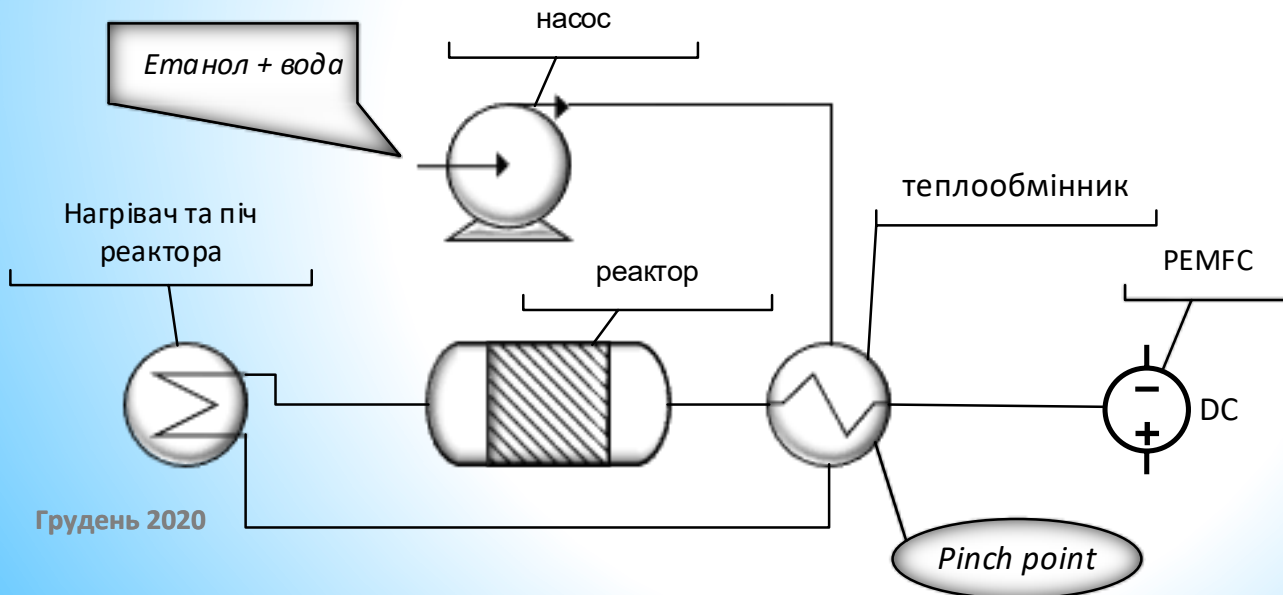


Схема генератора водню з котлом-утилізатором



Така схема включає в себе теплообмінник-економізатор для утилізації тепла відхідного газу, яке використовується для випаровування водно-спиртової суміші, не потребує технологічної води для охолодження та має суттєво вищий ККД.

Реактор



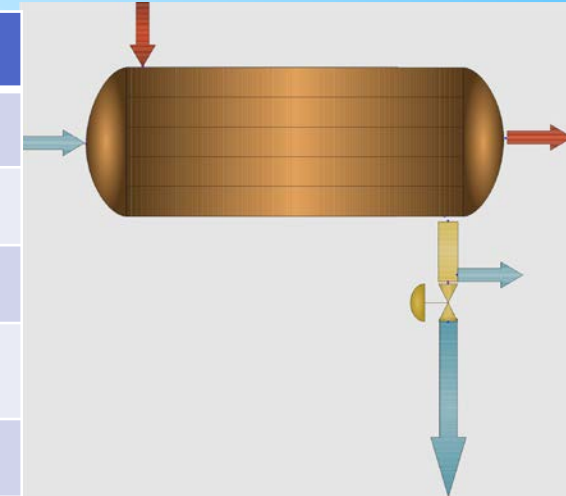
Довжина, м	0,12
Діаметр, м	0,012
Загрузка каталізатору, кг	0,01
Подача тепла, кДж/год	6,9
Тепло на реакцію, кДж/год	5,8
Ступінь перетворення спирту, %	99
Робоча температура, °C	600-650

Отримані нами експериментальні дані дозволили провести розрахунки енергетичних параметрів запропонованої моделі генератора водню та визначити основні конструктивні характеристики реактора та теплообмінника-економайзера. Показано, що для отримання заданої продуктивності за воднем необхідно використати проточний трубчатий реактор.

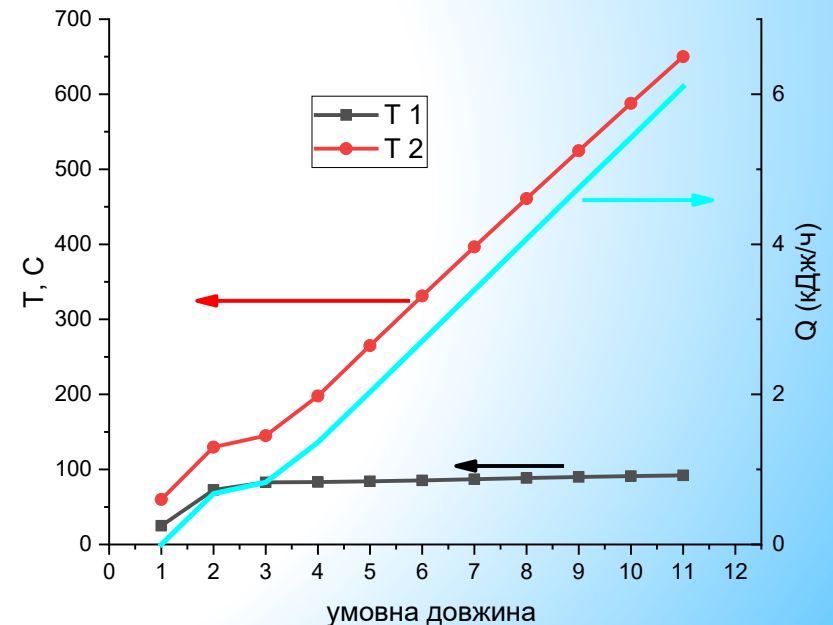
Грудень 2020

Теплообмінник

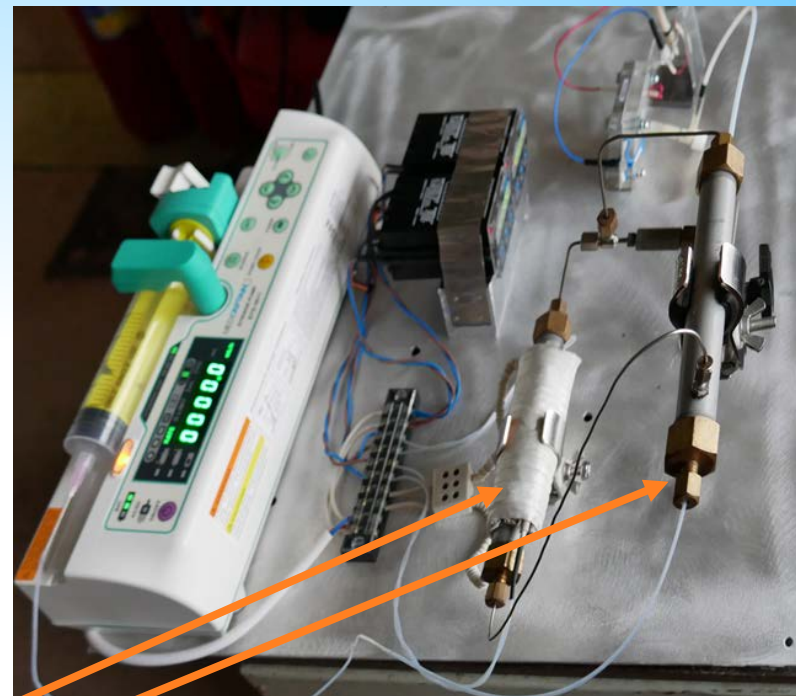
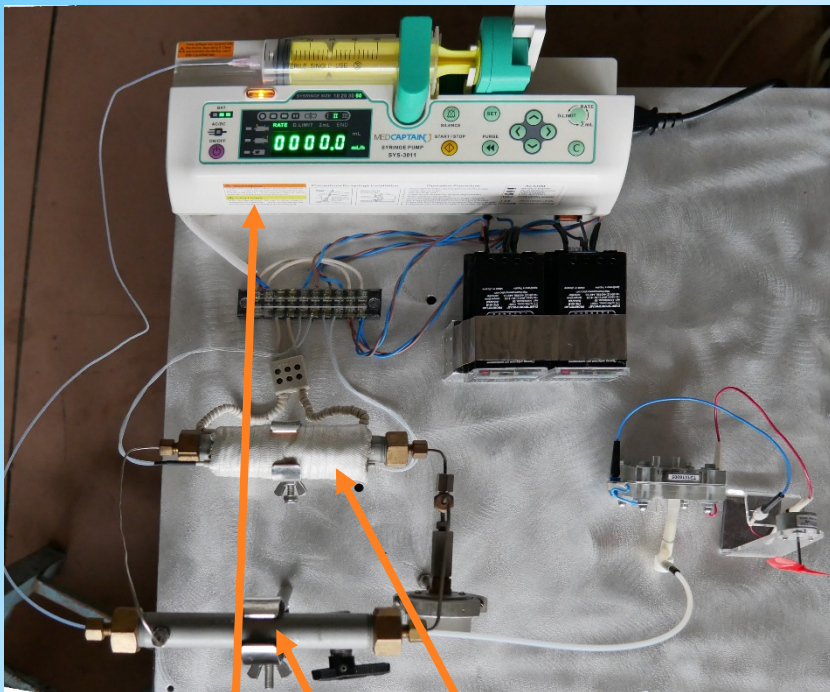
Довжина, м	0,1
Діаметр, м	0,012
Поверхня теплопередачі, м ²	0,019
Коефіцієнт теплопередачі, В/(м ² *К)	520
Передача тепла Q, кДж/год	6,1



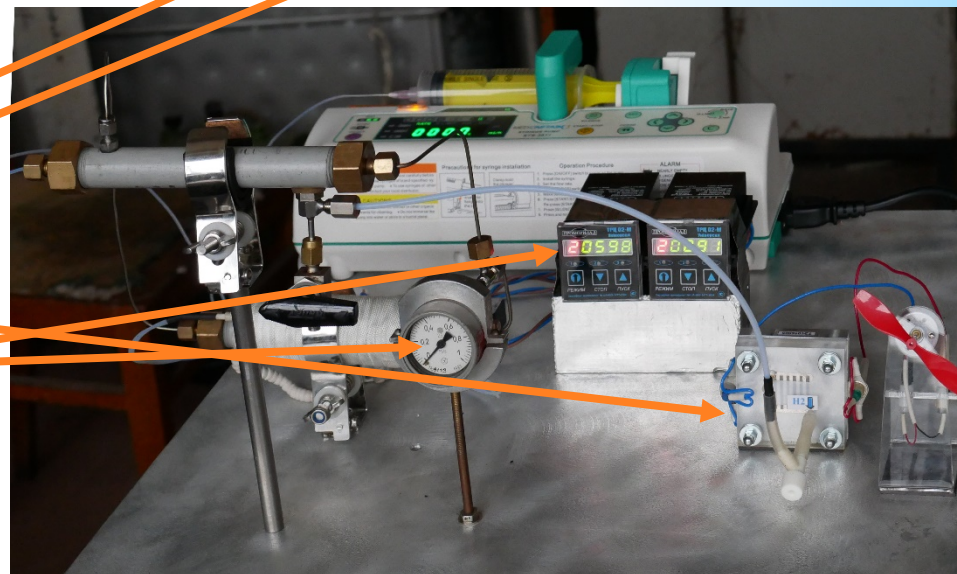
Температурний режим роботи теплообмінника



Робочий макет генератора водню



1. Насос
2. Реактор з нагрівачем
3. Теплообмінник
4. Паливна комірка
5. Датчики температури і тиску



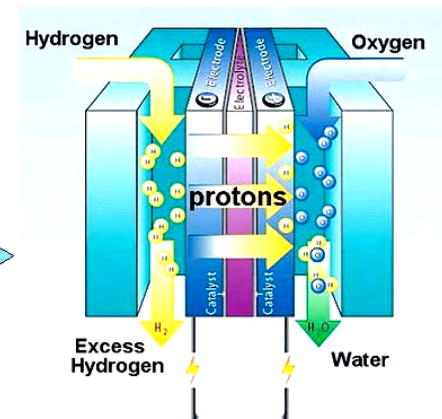
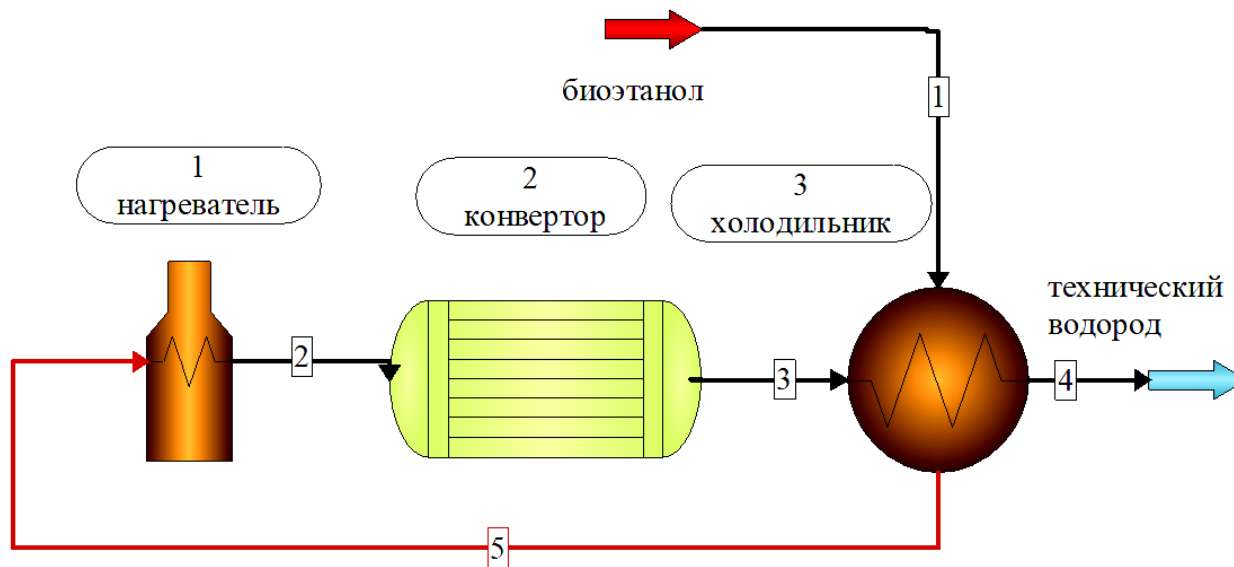
Каталізатор отримання водню з біоетанолу

Продуктивність, мл/год*Г _{кат.}	450
Селективність, %	80-94
Механічна міцність, кг/см ²	2,2 (≥ 6 кг/гранула)
Питома поверхня, м ² /г	15
Пористість, ε	0,54
Температура запалювання, °С	500
Термічна стійкість, °С	800
Робоча температура, °С	600 ÷ 700
Розмір гранул, мм	6x6
Питома густина, г/см ³	4,500
Уявна густина, г/см ³	2,07
Робоча об'ємна швидкість, год ⁻¹	4000
Відношення діаметрів реактора і каталізатора	≥ 3



**Виготовлено дослідну партію каталізатору
придатну для використання в пілотній
установці**

Результати випробування робочого макету генератора водню



Потік No	1	2	3	4	5
Т, °С	25	650	650	55	93
Тиск, bar	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Ентальпія, кдж/год	-47.7	-35.1	-28.2	-34.3	-41.6
Фракція парової фази	0.0	1.0	1.0	1.0	0.76
Загальний потік гмоль/год	0.1680	0.1680	0.3024	0,3024	0,1680
Загальний потік г/год	3.9691	3.9691	3.9691	3.9691	3.9691
По компонентах, г/год					
етанол	1,5479	1,5479	0.0000	0.0000	1,5479
вода	2.4212	2.4212	0,6053	0,60530	2,4212
водень	0.0	0.0	0,4064	0,4064	0.0
Діоксид вуглецю	0.0	0.0	2,9575	2,9575	0.0

ВИСНОВКИ

- * Показано каталітичну активність нанесених залізовмісних каталізаторів на оксиді цирконію та вуглецевих нанотрубках в процесі парового риформінгу етанолу у водно-спиртових сумішах, які моделюють біоетанол. Залізний каталізатор на вуглецевих нанотрубках дозволяє досягнути вищої продуктивності за воднем у низькотемпературному інтервалі 350-400 °С (селективність за H_2 50%). Нанесений на ZrO_2 каталізатор та масивні зразки демонструють близьку продуктивність за 450-550 °С при селективності за H_2 до 75%.
- * Визначено, що до оптимальних способів приготування каталізаторів парового риформінгу біоетанолу можуть бути віднесені методи сольвотермічного розкладу та співосадження. Показано, що $MnFe_2O_4$, одержаний методом співосадження, демонструє більший вихід водню в інтервалі 450-550 °С, на відміну від нього зразок, одержаний методом сольвотермічного розкладу, забезпечує вищий вихід водню за температур > 600 °С.
- * Встановлено особливості каталітичного парового риформінгу індивідуальних спиртів та їх суміші. Показано вищу продуктивність за воднем в процесі ПРЕ суміші спиртів порівняно з водно-етанольною сумішшю за температури 500 °С, що обумовлено ефективним перебігом парового риформінгу вищих спиртів. Проведення риформінгу за температури 600 °С приводить до зниження селективності за воднем та появи CO у продуктах, що пов'язано з особливостями парового риформінгу бутан-1-олу.
- * Вивлено, що зменшення вмісту води у реакційній суміші від мольного співвідношення $H_2O/C_2H_5OH = 19$ до $H_2O/C_2H_5OH = 3$ приводить до зменшення конверсії етанолу від 90% до 79% та селективності по водню від 56% до 32% ($T=400$ °С); для ректифікованого етанолу ($H_2O/C_2H_5OH = 0,11$) показники конверсії та селективності складають 60-65% та 27-30%, відповідно. Разом з тим спостерігається зростання продуктивності по водню.
- * Проведено розрахунки енергетичних параметрів діючого макету генератора водню та визначено основні конструктивні характеристики.
- * Показано, що для отримання заданої продуктивності за воднем необхідно використати проточній трубчатий реактор ($D=12$, $L=120$); кількість каталізатору 10г. Основні параметри теплообмінника-економайзера (pinch point) були розраховані за умови охолодження вихідних газів до робочої температури паливної комірки (600С), та випаровування спиртово-водяної суміші та її нагрівання до 92°С.
- * Проведені випробування робочого макету показали можливість його використання для відпрацювання технологічних параметрів процесу отримання водню з біоетанолу на розроблених каталізаторах.

ПУБЛІКАЦІЇ 2020 р.

1. L.Yu. Dolgikh, L.O. Staraya, I.L. Stolyarchuk, Yu.I. Pyathitsky. Low-temperature steam reforming of ethanol over iron catalysts on oxide and carbon supports // Theor. Exp. Chem. 2020. V. 56. No 3. pp.192-196
2. L.Yu. Dolgikh, I.L. Stolyarchuk, L.A. Staraya, I.V. Vasylenko, Y.I. Pyatnitsky, P.E. Strizhak. Efficient hydrogen production by steam reforming of ethanol over ferrite catalysts // Каталіз та нафтохімія. 2020. №29. С.1-10.
3. L.Y. Dolgikh, A.A. Zhokh, A.I. Trypolskyi, I.L. Stolyarchuk, Y.I. Pyatnitsky, P.E. Strizhak. Design of autonomous catalytic hydrogen generator using bioethanol steam reforming // International Journal of hydrogen Energy, 2020 (направлено до друку)
4. Трипольський А.І., Долгіх Л.Ю., Пятницький Ю.І., Столярчук І.Л., Старая Л.О., Стрижак П.Є. Автономний каталітичний генератор водню з біосировини // Водень і паливні комірки в системах автономного енергозабезпечення. Тез. доповід.- Київ: грудень 2020



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

Дякуємо за увагу