

Основные направления исследований лаборатории катализаторов глубокого окисления и группы каталитических превращений оксидов углерода в области получения и использования водорода



1. Реакции получения водорода из углеродных топлив
2. Гранулированные катализаторы получения водорода
3. Структурированные катализаторы получения водорода
4. Протонпроводящие мембраны
5. ТОТЭ

Симонов М.Н.*, Арапова М.В., Беспалко Ю.Н., Валеев К.Р., Еремеев Н.Ф., Минюкова Т.П., Павлова С.Н., Скрябин П.И., Смаль Е.А., Тихов С.Ф., Федорова В.Е., Садыков В.А.
smike@catalysis.ru

Реакции получения водорода из водородсодержащих углеродных топлив

Исследования гранулированных катализаторов в разбавленных смесях

Метан

Компоненты биотоплив:

Этанол
Глицерин
Этилацетат
Скипидар

Исследуемые реакции:

Паровая конверсия
Углекислотная конверсия
Автотермическая конверсия

Основные типы предшественников катализаторов:

Шпинели $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_{4+\delta}$

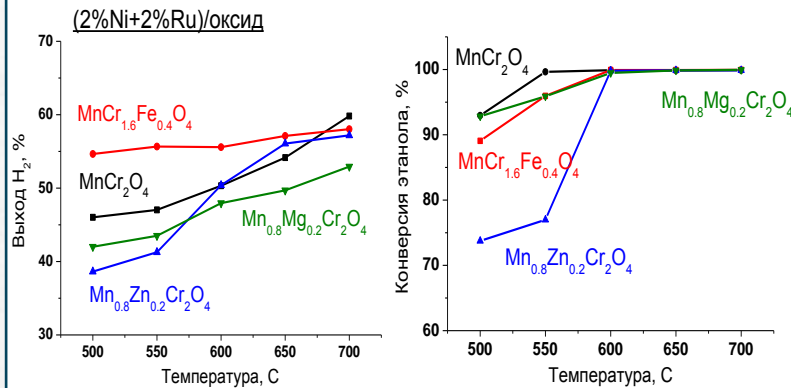
Перовскиты $LnFe(Mn)_xNi_{1-x}O_{3+\delta}$

Флюориты $(Ni+Ru)/Sm_{0.15}Pr_{0.15}Ce_{0.35}Zr_{0.3}O_{2-\delta}$

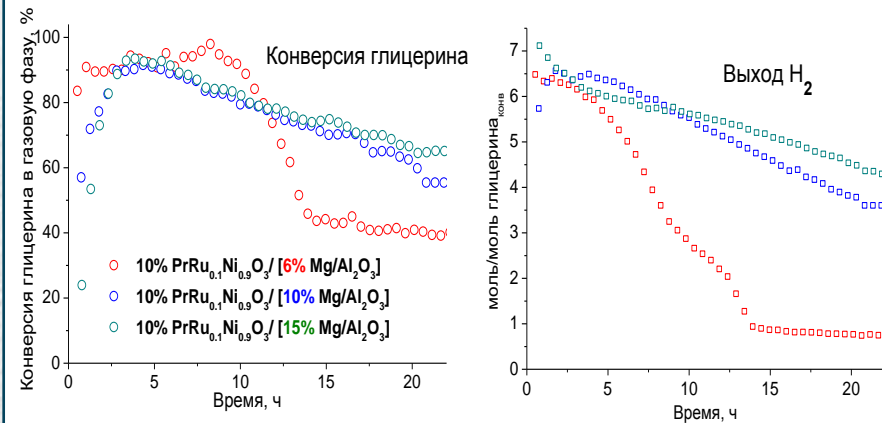
Нанесенные 10% $LnFe_{1-x}Ni_xRu_yO_{3-\delta}/(Mg/Al_2O_3)$

H_2

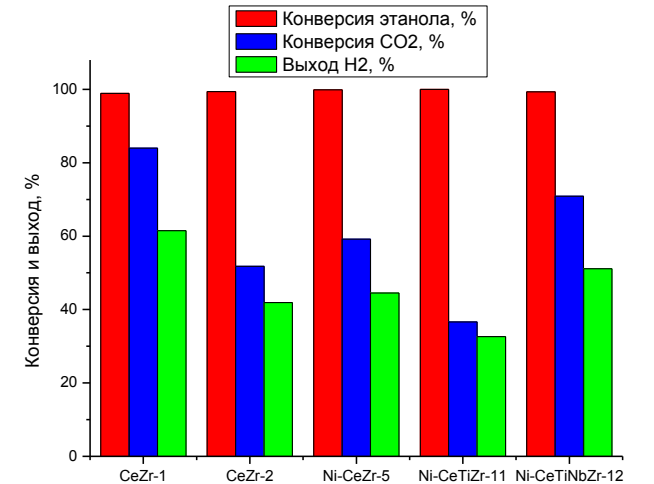
Паровая конверсия этанола



Паровая конверсия глицерина



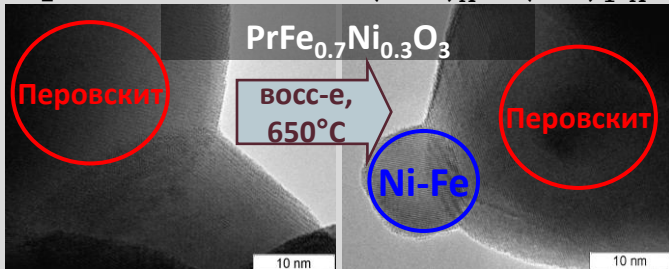
Углекислотная конверсия этанола



Структурированные катализаторы получения водорода в реакции паровой конверсии этанола

1. Ni-содержащий катализатор на основе сложных оксидов с кислородной подвижностью:

Перовскиты: $\text{LnFe}(\text{Mn})_x\text{Ni}(\text{Co})_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$



Обеспечивает бифункциональный механизм реакции

- ✓ Высокая активность без использования дорогостоящих драгоценных металлов (высокая конверсия $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k$)
- ✓ Высокая стабильность к спеканию и зауглероживанию
- ✓ Высокий выход водорода

2. Промежуточный слой $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

3. Структурированный носитель

$\text{SiC}/\text{Al-Si-O}$
($\rho = 0.5 \text{ g/cm}^3$)

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Si-O}$
($\rho = 0.6 \text{ g/cm}^3$)

Ni-Al сплав
($\rho = 0.36 \text{ g/cm}^3$)



- ✓ Высокая прочность и теплопроводность
- ✓ Химическая и термическая стабильность

Испытания в концентрированных смесях ($\tau = 1 \text{ c}$)

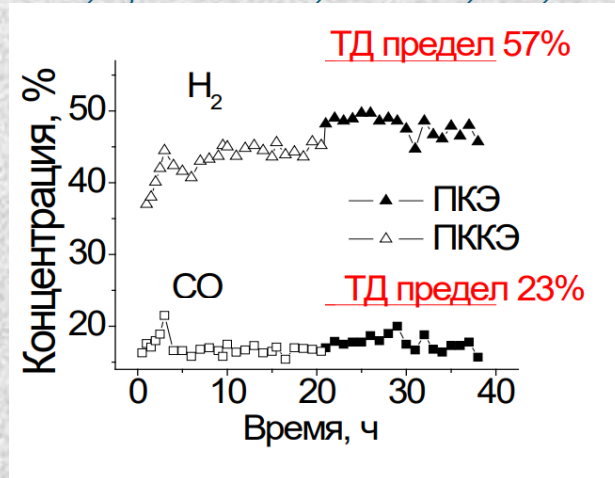
10% $\text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/6\%\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3@$ **Ni-Al сплав**

Паровая конверсия этанола (ПКЭ)

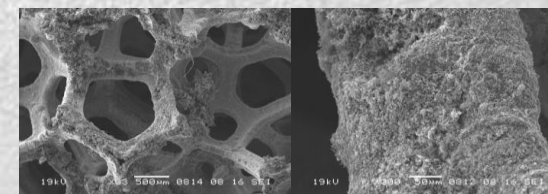
30% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 60% H_2O + 10% N_2

Парокислородная конверсия этанола (ПККЭ)

29% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 57% H_2O + 3% O_2 + N_2



Снимки СЭМ после реакции:

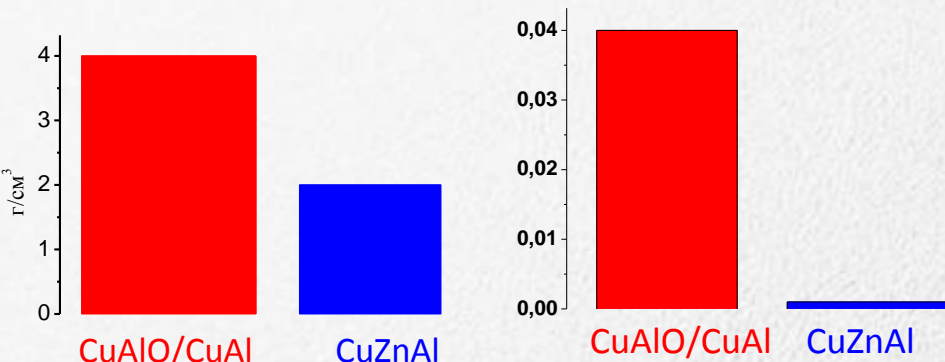


Катализатор не теряет активность в течение 40 часов работы

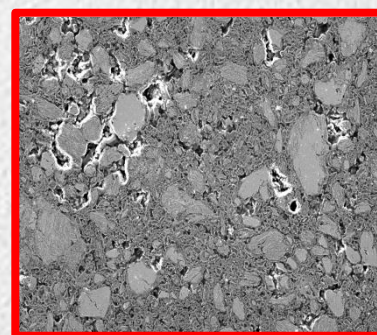
Керамометаллические катализаторы – новое поколение катализаторов паровой конверсии CO для получения водорода в компактных реакторах

Плотность

Объем макропор



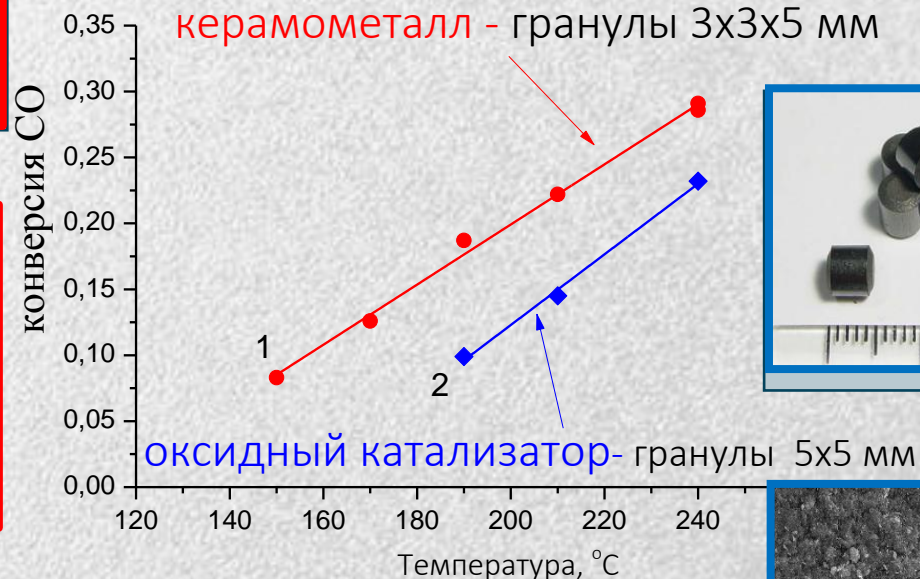
микроструктура



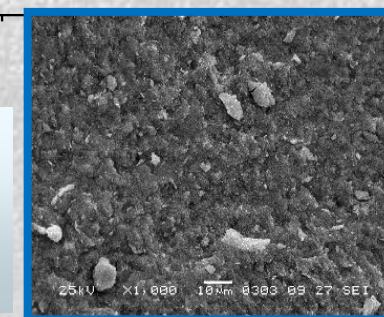
CuAlO/CuAl

керамометалл - гранулы 3x3x5 мм

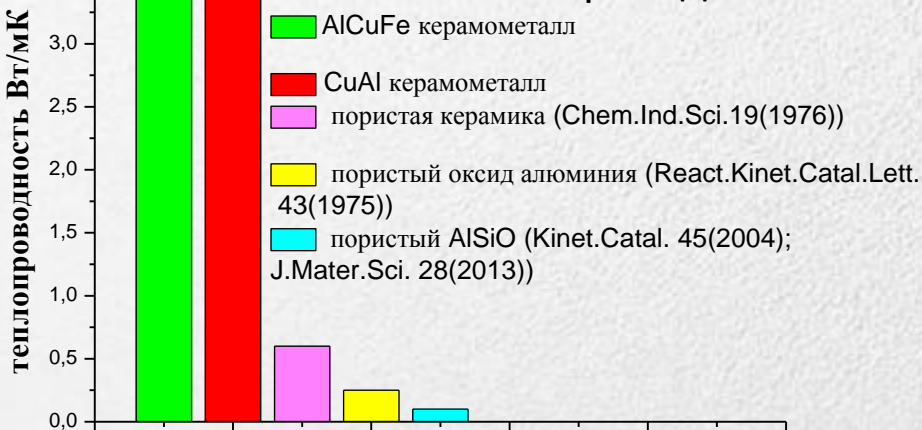
CuZnAlO



оксидный катализатор- гранулы 5x5 мм



Теплопроводность



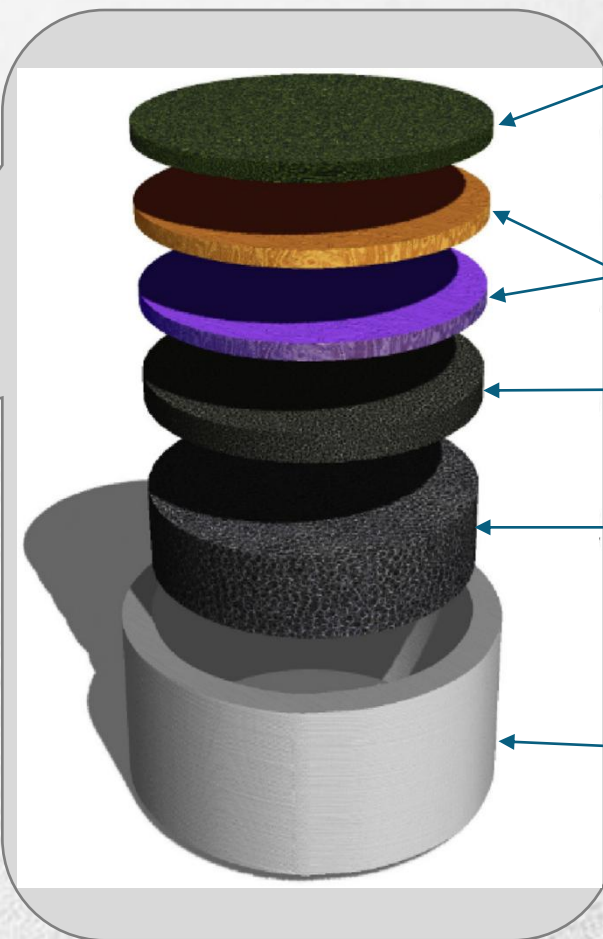
Зависимость степени превращения от температуры в реакции паровой конверсии CO (10 гранул): 1 – керамометалл (CuAlO/CuAl); 2 – оксидный катализатор ИК-4-25 (CuZnAl, 2.24 г); объемная скорость = 9200 час⁻¹, 0.1 МПа

Высокая плотность, развитая макропористая система обеспечивают высокую активность керамометаллических катализаторов при более высокой теплопроводности. Керамометаллы можно изготавливать в виде сложных форм, интегрировать с металлическими конструкциями [ACS Omega. 2020. v.5. N32. P.19928]

Протонпроводящие многослойные каталитические мембраны

Преимущества:

- 100 % селективность по водороду
- Низкая стоимость материалов, замена металлических аналогов из Pt, Pd



Пористый каталитический слой
 $5 \text{ wt. \% Ni} + 1 \text{ wt. \% Ru} / \text{Sm}_{0.15} \text{Pr}_{0.15} \text{Ce}_{0.35} \text{Zr}_{0.3} \text{O}_{2-\delta}$

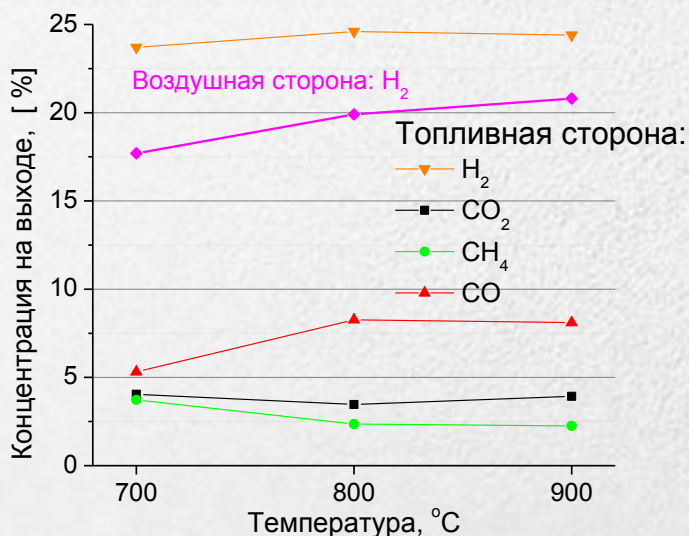
Пористый и газоплотный функциональный слой
 нанокompозита $\text{Nd}_{5.5} \text{W}_{0.5} \text{Mo}_{0.5} \text{O}_{11.25} + \text{NiCu}$

тонкий Ni-Al
 прессованный слой

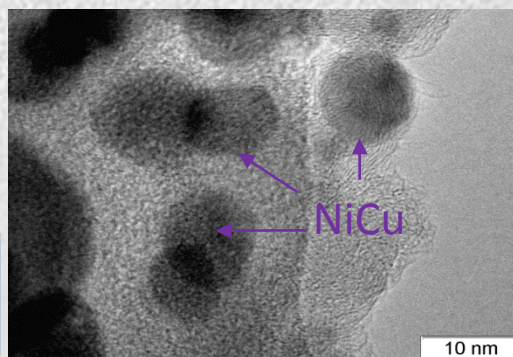
Ni/Al
 макропристая
 пеноподложка

шайба из
 нержавеющей
 стали

Паровая конверсия этанола

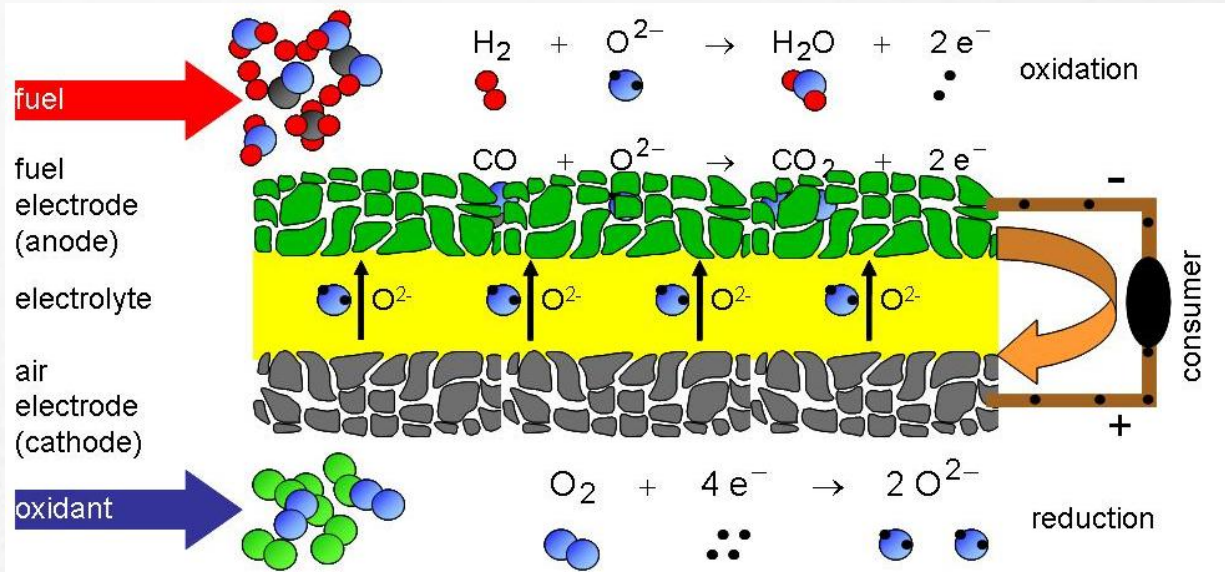


Достигнута скорость потока протонов через мембрану – 2–5 мл H₂/(см²мин), что пригодно для коммерческого применения



- Создание нанокompозита приводит к значительному повышению электронной проводимости конечного материала
- Восстановление в среде водорода позволяет получить нанокompозит именно со сплавом, при этом практически отсутствует деградация вольфраматов
- Разработана уникальная методика синтеза сплава CuNi с размером частиц ~15 нм

Твердооксидные топливные элементы с нанокompозитными катодами



Допированные Sr ферриты-никелаты La – распространенные материалы катодов ТОТЭ с высокими значениями удельной мощности, однако, они не устойчивы к карбонизации и взаимодействуют с электролитом с образованием плохо проводящих фаз. **Использование материалов без Sr** может повысить стабильность катодного материала.

Анод – $\text{Ni}/\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_2$

Электролит – $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_2$

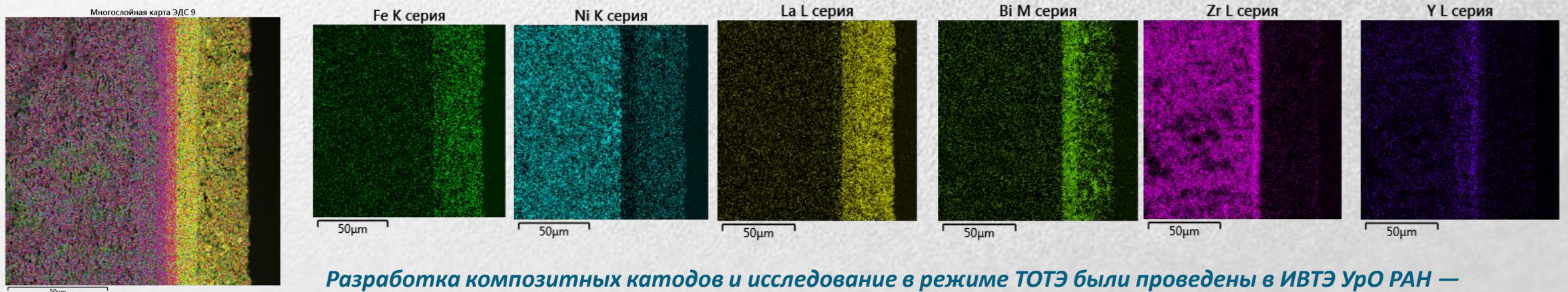
Защитный слой – $\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_2$

Катод:

- $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3 + \text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$
- $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3 + \text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$
- Pt (образец сравнения)

Анодные полуэлементы $\text{Ni}/\text{YSZ}|\text{YSZ}|\text{YDC}$ получены в рамках сотрудничества с Центром Энергетических Исследований (Нидерланды).

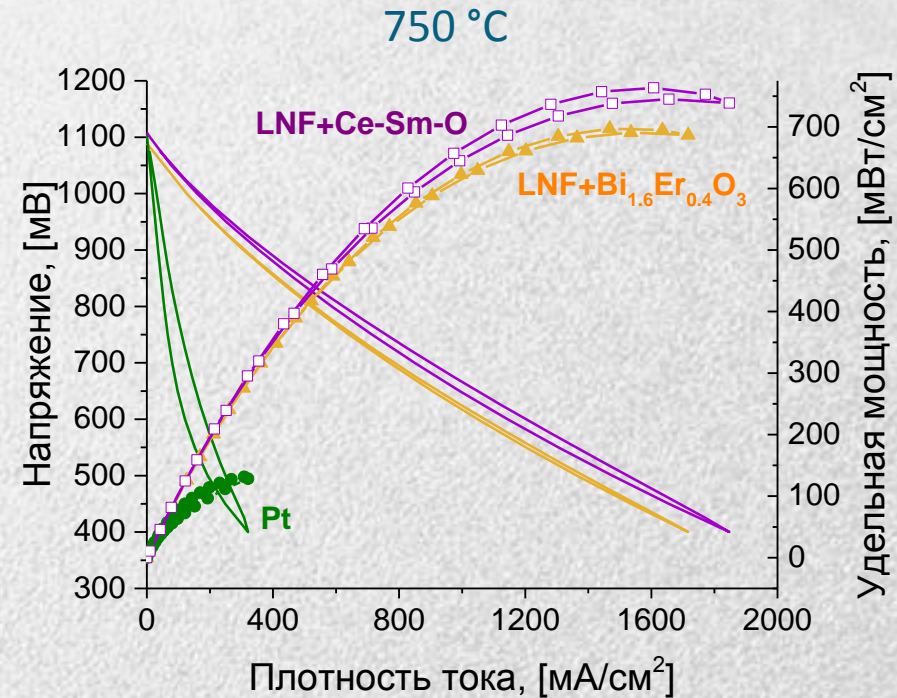
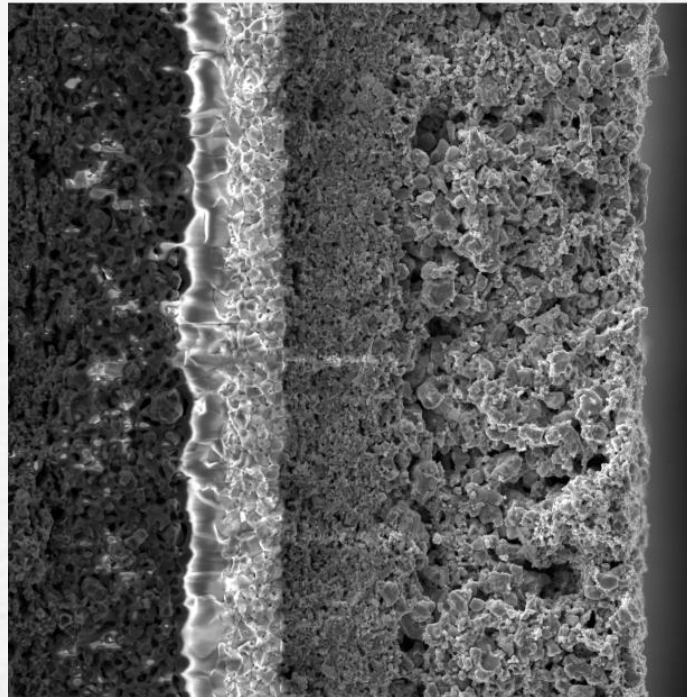
Микроструктурные исследования методом сканирующей электронной микроскопии поперечного среза с элементным анализом показали **оптимальную текстуру** функциональных слоев катодов.



Разработка композитных катодов и исследование в режиме ТОТЭ были проведены в ИВТЭ УрО РАН — Богданович Н.М., Пикалова Е.Ю., Шубин К.С., под руководством Бронина Д.И.

Твердооксидные топливные элементы с нанокompозитными катодами

анод Защитный
электролит слой катод



Максимальная мощность ТОТЭ с нанокompозитными катодами **многokратно превышает** мощность аналогичных ячеек с Pt катодами.

Это может объясняться **оптимальной микроструктурой**, а также тем, что в катодах на основе смешанных проводников с высокой ионной компонентой реакция восстановления кислорода проходит **по всей границе катод – воздух**, а не ограничена трехфазной границей катод – электролит – воздух.

Разработка композитных катодов и исследование в режиме ТОТЭ были проведены в ИВТЭ УрО РАН — Богданович Н.М., Пикалова Е.Ю., Шубин К.С., под руководством Бронина Д.И.