

УДК 542.941,662.769.21,661.965,661.961

## ПОЛУЧЕНИЕ ОЧИЩЕННОГО ВОДОРОДА СЕЛЕКТИВНЫМ ГИДРИРОВАНИЕМ ОКСИДА УГЛЕРОДА В СМЕСИ ПРОДУКТОВ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

© 2018 г. А. С. Федотов<sup>1,\*</sup>, Д. О. Антонов<sup>1</sup>, С. С. Курдюмов<sup>1</sup>, Г. И. Константинов<sup>1</sup>, В. И. Уваров<sup>2</sup>, М. В. Цодиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Московская область, г. Черноголовка, Россия

\*E-mail: alexey.fedotov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16.04.2018 г.

Разработаны научные основы получения очищенного водорода путем гидрирования СО, образуемого в процессе парового риформинга продуктов ферментации с использованием пористого конвертера состава Ni(Al)–Co, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Показано, что скорость гидрирования СО в каталитических каналах конвертера в 3–3.5 раза выше по сравнению со скоростью, достигаемой в проточном реакторе со стационарным слоем гранулированного катализатора аналогичного состава. При самосогласовании процессов парового риформинга при соотношении H<sub>2</sub>O/органический субстрат ~15–20 с последующим гидрированием монооксида углерода “собственным” водородом конверсия монооксида углерода за один проход при 300°C составляет 97.5% при остаточном содержании в газе СО ≤ 0.1%. Рассматриваемый в статье метод перспективен для получения водорода в качестве топлива для среднетемпературных топливных элементов (ТЭ).

**Ключевые слова:** водород, синтез-газ, мембранно-каталитический реактор, пористый конвертер, селективное гидрирование, паровой риформинг.

DOI: 10.1134/S0028242118060023

В настоящее время разработка эффективных процессов получения водорода и синтез-газа из продуктов ископаемого, техногенного и биологического происхождения относятся к числу востребованных задач многих отраслей промышленности, таких как нефтехимия, основной органический синтез, металлургия, энергетика и др. [1–5]. В решении этой проблемы важное место занимает совместная переработка природного, попутного и отходящих промышленных газов, а также продуктов ферментации биомассы, с основными парниковыми газами, такими как диоксид углерода и водяной пар [6–11].

Продукты, произведенные с использованием этих технологий, обычно содержат СО, количество которого критично для применения в качестве энергоносителя для средне- и низкотемпературных ТЭ.

Одним из эффективных методов удаления оксида углерода является процесс его селективного окисления в водородсодержащих смесях.

Однако проведение процесса селективного окисления СО сопряжено с рядом трудностей. Для определения количества кислорода, которое необходимо подавать на вход в реактор, требуется проведение постоянного контроля входной концентрации СО. В противном случае при недостатке кислорода желаемая степень очистки не будет достигаться, либо при его избытке будет расходоваться лишнее количество водорода, что приведет к снижению эффективности процесса. Кроме того, если в качестве источника кислорода использовать воздух, в реактор будет подаваться еще и азот, что приведет к нежелательному разбавлению газовой смеси.

Преимущества селективного гидрирования СО в сравнении с селективным окислением состоят в том, что в реакционную смесь нет необходимости добавлять кислород (воздух), а получаемый метан, не являясь ядом для среднетемпературных ТЭ, далее может быть использован в дожигателе анодных газов. Так как исходная концентрация СО невелика, то и мало количество во-

**Таблица 1.** Составы исходных газовых смесей для процесса гидрирования

№ смеси	$C_{H_2}$ , %	$C_{CO}$ , %	$C_{CH_4}$ , %	$C_{CO_2}$ , %
1	59.0	1.8	17.4	21.8
2	78.6	2.6	18.8	

дорода, затрачиваемое на гидрирование. Основная проблема — это побочное гидрирование  $CO_2$ .

Поскольку концентрация  $CO_2$  в водородсодержащей смеси обычно составляет 15–20 об. %, то могут происходить значительные потери водорода. Обратная реакция паровой конверсии CO также может способствовать увеличению концентрации  $CO_2$ .

Предварительное абсорбционное удаление  $CO_2$  (аналогичное процессам, проводящимся при получении водорода в промышленности) часто оказывается неприемлемым из-за значительного увеличения габаритов топливного процессора.

Среди альтернативных технологий производства и очистки водорода большой интерес представляет собой использование мембранных реакторов, применение которых является наиболее перспективным методом по сравнению с традиционными реакторами. Специфические термодинамические ограничения, характерные для традиционных реакторов, можно обойти с помощью использования интегрированных систем, в которых процесс риформинга и сепарации совмещены в одном модуле [12, 13].

Решение данной проблемы возможно в направлении разработки самосогласованных мембранно-каталитических процессов получения водорода, пригодного для использования в среднетемпературных ТЭ. В этой связи большой интерес представляет разработка двухстадийного процесса получения водорода, пригодного для среднетемпературных ТЭ, с использованием малогабаритного гибридного мембранно-каталитического реактора, состоящего из пористого керамического Ni(Al)–Co-содержащего конвертера (МКК), изготовленного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [14]. В нем проводятся самосогласованные реакции риформинга с получением синтез-газа с высоким соотношением  $H_2/CO$  ( $>20$ ), а затем гидрирование монооксида углерода собственным водородом до концентраций менее 0.1 об. %.

В настоящей работе представлены результаты разработки способа получения очищенного водорода при пониженной температуре путем селективного гидрирования CO, образуемого в процессах парового риформинга органических субстратов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для установления закономерностей протекающих процессов гидрирования CO использовали проточный реактор типа “контактор”, обеспечивающий принудительный поток сырья в каталитические каналы МКК [15].

В качестве катализатора был использован образец пористого конвертера состава Ni(Al)–Co (50–50%) с 5% добавкой алюминия, введенной методом механоактивации, проявивший наибольшую активность среди изученных МКК.

Составы сырья, использованного в процессе гидрирования, представляют собой модельную смесь продуктов парового риформинга этанола (основной продукт брожения биомассы), получаемую при  $T = 450^\circ C$ , и аналогичную модельную смесь, без диоксида углерода (данная смесь была получена для изучения влияния примеси диоксида углерода на глубину гидрирования монооксида углерода) (табл. 1).

Состав исходной газовой смеси и продуктов реакции определяли *on-line* методом газовой хроматографии на хроматографе КристалЛюкс 4000М с детектором по теплопроводности. В качестве газ-носителя использовали аргон высокой чистоты с расходом — 10 мл/мин и адсорбционной насадочной колонкой. Наполнитель колонки — активированный уголь марки СКТ, который перед загрузкой в колонку подвергали обработке паром с целью снижения адсорбционного объема микропор (длина колонки 1 м, диаметр 3 мм, размер частиц 0.2–0.3 мм). Температура колонки, детектора и испарителя была установлена равной  $120^\circ C$ . Концентрации газов определяли по калибровочным кривым с использованием программного обеспечения NetChromv2.1.

Малые концентрации монооксида углерода определяли с помощью откалиброванного ИК-спектрометра RikenKeikiModelRI-550A.

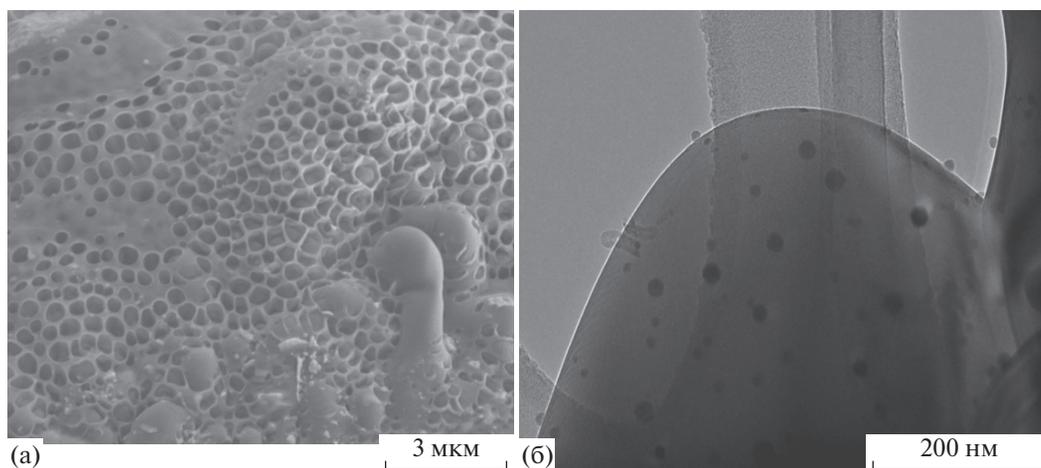
Исследование активности пористых катализаторов проводили при следующих условиях:  $T = 150–350^\circ C$ ,  $P = 5$  атм,  $w = 750$  ч<sup>-1</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конвертер представляет собой пористую моноблочную конструкцию цилиндрической конфигурации с размером каналов 2–4 мкм. 1 см<sup>2</sup> внешней поверхности содержит  $10^7–10^8$  пор (рис. 1а).

После восстановительной активации на поверхности каналов конвертера сегрегируют частицы гамма-оксида алюминия, на поверхности которого формируются кластеры Ni–Co-сплава (рис. 1б) [12].

На рис. 2 представлены результаты исследования процесса гидрирования монооксида углерода



**Рис. 1.** Структура модифицированного пористого керамического конвертера: (а) транспортные микроканалы пористого керамического конвертера; (б) нанесенные на поверхность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  каталитически активные частицы Ni–Co (темные пятна,  $d \sim 10$  нм).

с использованием смеси 1, в которой присутствует  $\text{CO}_2$ , и смеси 2, не содержащей  $\text{CO}_2$ .

Установлено, что в процессе совместного гидрирования CO и  $\text{CO}_2$  (смесь 1) конверсия монооксида углерода начинается с  $T = 150^\circ\text{C}$ , при последующем увеличении температуры степень конверсии CO достигает значения  $X_{\text{CO}} = 88.8\%$  (рис. 1). Температура начала совместного гидрирования  $\text{CO}_2$  составляет  $T = 250^\circ\text{C}$ , что связано с более выгодными термодинамическими параметрами гидрирования монооксида углерода ( $\Delta H_{298} = -206.3$  кДж/моль) [16] по сравнению с гидрированием диоксида углерода ( $\Delta H_{298} = -165.1$  кДж/моль) [17]. При данной температуре степень конверсии монооксида углерода составляет  $X_{\text{CO}} = 69.9\%$ , что соответствует содержанию CO 0.55%. С дальнейшим увеличением температуры конверсия диоксида углерода возрастает до  $X_{\text{CO}_2} = 60.2\%$ .

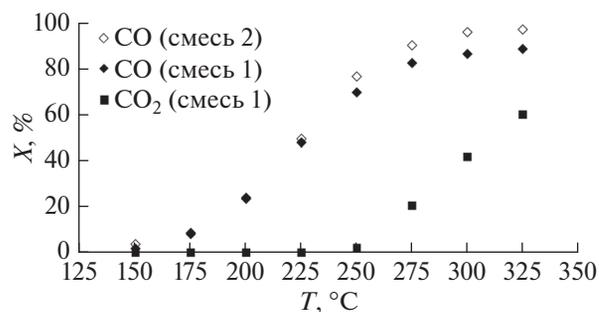
На рис. 2 также показана температурная зависимость гидрирования смеси 2, которая была предварительно очищена от  $\text{CO}_2$ . Из рисунка видно, что температурный профиль конверсии CO совпадает в обеих смесях до температуры начала гидрирования диоксида углерода. Далее интенсивность гидрирования CO в смеси 2 выше, чем в смеси 1, что объясняется, вероятно, конкурентной хемосорбцией молекул реагентов на активных центрах. Максимальная степень конверсии CO в смеси 2 составляет  $X_{\text{CO}} = 97.3\%$ , при этом содержание CO в продуктах реакции составляет  $C_{\text{CO}} < 0.1\%$ .

**Изучение кинетики гидрирования CO.** С целью установления порядка реакции и активационных параметров гидрирования монооксида углерода в смеси 2 была изучена кинетика данного процесса в температурном диапазоне  $T = 200\text{--}250^\circ\text{C}$ . Из

рис. 3 следует, что реакция гидрирования монооксида углерода с использованием мембранного конвертера Ni(Al)– $\text{Co}_3\text{O}_4$  (50–50%) имеет нулевой порядок по CO.

На рис. 4 результаты активности процесса гидрирования CO представлены в Аррениусовских координатах для мембранного конвертера и гранулированного катализатора.

Кажущаяся энергия активации реакции, полученная для конвертера и гранулированного катализатора, приготовленного на основе материала конвертера, совпадает и равняется  $E_a \sim 57$  кДж/моль, что говорит об одинаковом механизме протекания процесса и соотносится с литературными данными [18, 19]. Из рис. 4 видно, что значение предэкспоненциального множителя ( $k_0$ ), полученное при использовании конвертера, в 3 раза выше, чем это же значение, полученное в тради-



**Рис. 2.** Зависимость конверсии CO и  $\text{CO}_2$  от температуры в процессе гидрирования смеси 1 ( $C_{\text{H}_2} = 59.0\%$ ,  $C_{\text{CO}} = 1.8\%$ ,  $C_{\text{H}_4} = 17.4\%$ ,  $C_{\text{CO}_2} = 21.8\%$ ) и смеси 2 ( $C_{\text{H}_2} = 78.6\%$ ,  $C_{\text{CO}} = 2.6\%$ ,  $C_{\text{H}_4} = 18.8\%$ ).

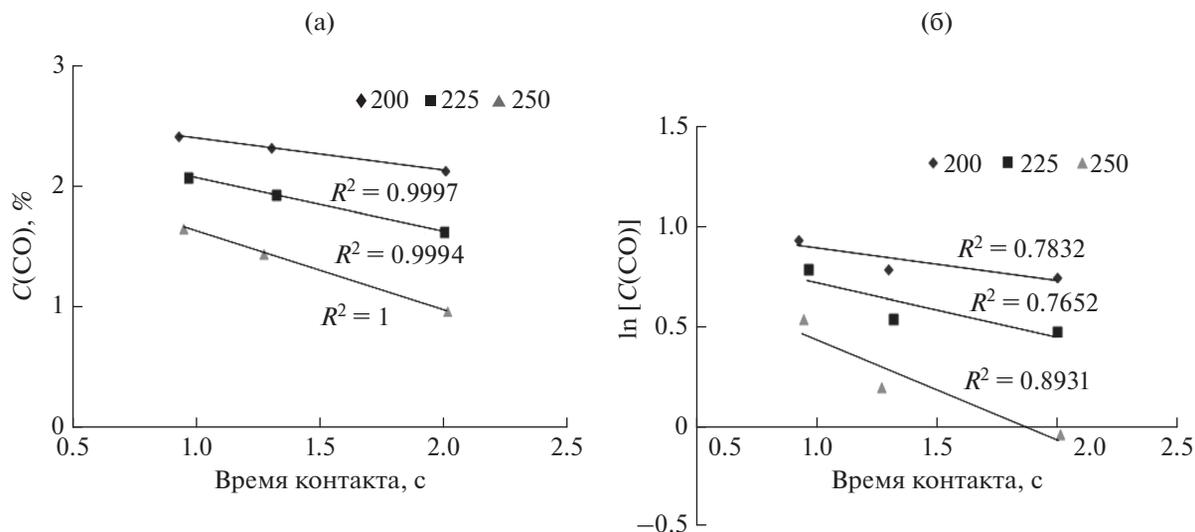


Рис. 3. Зависимость концентрации СО и логарифма концентрации СО от времени контакта (координаты 0 и 1 порядка реакции соответственно).

ционном режиме со стационарным слоем гранулированного катализатора. Увеличение предэкспоненциального множителя отражает частоту столкновения частиц и их ориентацию, благоприятствующую перераспределению электронной плотности.

Полученный эффект объясняется тем, что при организации процесса гидрирования с использованием пористого керамического конвертера осуществляется принудительный контакт сырья с активными центрами катализатора в ограниченном объеме извилистых пор контактора, что приводит к возрастанию активности протекания процесса.

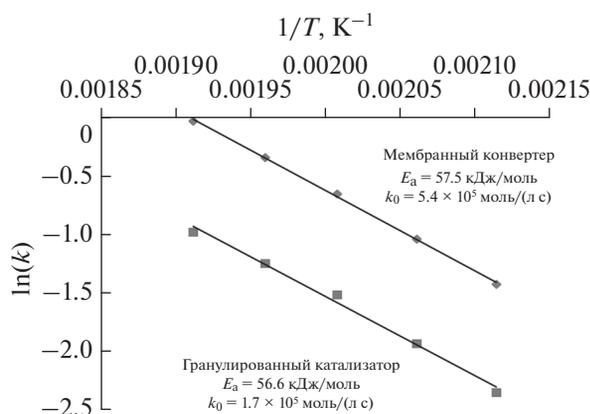


Рис. 4. Активность процесса гидрирования СО в Аррениусовских координатах для смеси 2 ( $C_{\text{H}_2} = 78.6\%$ ,  $C_{\text{CO}} = 2.6\%$ ,  $C_{\text{H}_4} = 18.8\%$ ).

### ВЫВОДЫ

Разработаны научные основы получения очищенного водорода ( $C_{\text{CO}} < 0.1\%$ ) на основе процесса гидрирования собственным водородом малых концентраций монооксида углерода в продуктах парового риформинга продуктов ферментации биомассы с использованием Ni(Al)–Co-содержащего конвертера.

Установлено, что в процессе совместного гидрирования монооксида углерода и диоксида углерода конверсия монооксида начинается с  $T = 150^\circ\text{C}$ ; при последующем увеличении температуры степень конверсии монооксида углерода достигает значения  $X_{\text{CO}} = 88.8\%$ . Температура начала совместного гидрирования диоксида углерода составляет  $T = 250^\circ\text{C}$ , что связано с более выгодными термодинамическими параметрами гидрирования монооксида углерода по сравнению с гидрированием диоксида углерода.

При гидрировании монооксида углерода, предварительно очищенного от диоксида углерода, максимальная степень конверсии монооксида составляет  $X_{\text{CO}} = 97.3\%$ ; при этом содержание монооксида углерода в продуктах реакции  $C_{\text{CO}} < 0.1\%$ .

Изучена кинетика гидрирования СО в температурном диапазоне  $T = 200\text{--}250^\circ\text{C}$ .

Показано, что значение предэкспоненциального множителя ( $k_0$ ) в уравнении Аррениуса, полученное при использовании конвертера, в 3 раза выше, чем это же значение, полученное в традиционном режиме со стационарным слоем гранулированного катализатора.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang Z., Xiao T., Kuznetsov V.L., Edwards P.P. // Philos. Trans Roy. Soc. A. 2010. V. 368. P. 3346.
2. Levin D.B., Chahine R. // International J. of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. № 10. P. 4962.
3. Papadias D.D., Ahmed S., Kumar R. // Energy. 2012. V. 44. № 1. P. 257.
4. Hotza D., da Costa J.C.D. // International J. of Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 19. P. 4915.
5. Javaid Zaidi S.M. // Proceedings of the 2nd Annual Gas Processing Symposium. Qatar. January 10–14. 2010. P. 115.
6. Demirbas M.F., Balat M., Balat H. // Energy Conversion and Management. 2011. V. 52. № 4. P. 1815.
7. Chandra R., Takeuchi H., Hasegawa T. // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2012. V. 16. № 3. P. 1462.
8. Gallucci F., Paturzo L., Basile A. // International J. of Hydrogen Energy. 2004. V. 29. № 6. P. 611.
9. Maluf S.S., Assaf E. M. // Fuel. 2009. V. 88. № 9. P. 1547.
10. Roh H.S., Eum I.H., Jeong D.W. // Renewable Energy. 2012. V. 42. P. 212.
11. Fonseca A., Assaf E.M. // J. of Power Sources. 2005. V. 142. № 1. P. 154.
12. Tsodikov M.V., Fedotov A.S., Antonov D.O., Uvarov V.I., Bychkov V.Y., Luck F.C. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 4. P. 2424.
13. Диденко Л.П., Бабак В.Н., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 5. С. 318.
14. Fedotov A., Tsodikov M., Golubev K., Uvarov V., Demin A., Zaykov U. // Procedia Engineering. 2012. V. 44. P. 426.
15. Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И., Корчак В.Н., Цодиков М.В., Мусеев И.И. // Доклады Академии Наук. 2014. Т. 459. № 4. С. 437.
16. Gallucci F., Fernandez E., Corengia P., Annaland M.S. // Chemical Engineering Science. 2013. № 92. P. 40.
17. Paturzo L., Gallucci F., Basile A., Vitulli G., Pertici P. // Catalysis Today. 2014. № 82. 2004. P. 57.
18. Rostrup-Nielsen J.R., Pedersen K. // J. of Catalysis. 1979. V. 59. № 3. P. 395.
19. Polizzotti R.S., Schwarz J.A. // J. of Catalysis. 1982. V. 77. № 1. P. 1.