



**ПОЛУЧЕНИЕ БИОЭТАНОЛА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО ВОДОРОДА
В ПРОЦЕССЕ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА НА Co-Pt КАТАЛИЗАТОРЕ
В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ НА ОСНОВЕ Pd***

***А. Иулианелли¹, В. Пальма², Дж. Багнато¹, К. Руокко²,
Я. Хуанг³, Т.Н. Везироглу⁴, А. Базиле¹***

¹Институт мембранных технологий Национального исследовательского совета (CNR-ITM)
д. 17/С, ул. П. Буцци, с/о Университет Калабрии, Ренде, CS 87036, Италия
e-mail: a.iulianelli@itm.cnr.it, a.basile@itm.cnr.it

²Кафедра промышленного машиностроения, Университет Салерно
д. 132, ул. Джованни Паоло II, Фишано, SA 84084, Италия

³Государственная лаборатория материаловедения и химической инженерии, Институт химической инженерии
Нанкинский технический университет; д. 5, Син-Мо-Фан ш., Нанкин, 210009, Китай

⁴Международная ассоциация водородной энергетики, 5794 SW 40 ул. #303, Майами, Флорида, 33155, США

doi: 10.15518/isjaee.2020.01-06.60-76

Заключение совета рецензентов: 18.04.19 Заключение совета экспертов: 10.07.19 Принято к публикации: 12.11.19

На сегодняшний день сложилось общее мнение, что ископаемые виды топлива являются исчерпаемыми ресурсами, а выбросы углекислого газа и других вредных продуктов стали основной причиной глобального потепления и изменения климата. Во главу угла поставлен вопрос снижения зависимости от ископаемого топлива и сокращения выбросов парникового газа. Биомасса представляет собой возобновляемый ресурс, который можно использовать в производстве биодизельного топлива и биоэтанола. Биоэтанол, который можно получить в избытке, называется также зеленым этанолом, получаемым из биомассы в результате биологических процессов. При этом мембранные реакторы представляют собой продвинутое инновационное технологическое решение и одновременного восстановления высококачественного водорода на одном и том же этапе.

В настоящей работе представлен эффективный процесс среднетемпературного парового риформинга биоэтанола при температуре 400 °С в тонком мембранном реакторе на основе палладия (металлический слой толщиной около 5 мм), заполненном некоммерческим биметаллическим катализатором Co(10%)Pt(3%)/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ при объемной скорости от 1 900 ч⁻¹ до 4 800 ч⁻¹ и реакционном давлении от 1,5 бар до 2,0 бар. Для производства высококачественного водорода натуральная смесь биоэтанола, полученная промышленным способом, подается в мембранный реактор, где при условиях 400 °С, 2 бар и 1 900 ч⁻¹ достигается 60 % конверсии этанола (по сравнению с 40 % в равнозначном традиционном реакторе) и восстанавливается до 70 % водорода чистотой выше 99 %, полученного в ходе реакции парового риформинга биоэтанола. Это позволяет производить водород, который можно использовать в топливных элементах протонообменной мембраны, и, соответственно, использовать зеленый биоэтанол в качестве носителя водорода.

Ключевые слова: биоэтанол; водород; мембранный реактор на основе Pd; паровой риформинг.

*Иулианелли А., Пальма В., Багнато Дж., Руокко К., Хуанг Я., Везироглу Т.Н., Базиле А. Получение биоэтанола и его использование в производстве высококачественного водорода в процессе парового риформинга на Co-Pt катализаторе в мембранном реакторе на основе Pd // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2020;01-06:60-76.

Ранее публиковалась: *Renewable Energy*, 2018;119:834-843; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.10.050>
0960-1481/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.



FROM BIOETHANOL EXPLOITATION TO HIGH GRADE HYDROGEN GENERATION: STEAM REFORMING PROMOTED BY A Co-Pt CATALYST IN A Pd-BASED MEMBRANE REACTOR

Adolfo Iulianelli^a, Vincenzo Palma^b, Giuseppe Bagnato^a, Concetta Ruocco^b, Yan Huang^c, T. Nejat Veziroglu^d, Angelo Basile^a

^aInstitute on Membrane Technology of the Italian National Research Council (CNR-ITM)
via P. Bucci Cubo 17/C c/o University of Calabria, Rende, CS 87036, Italy
e-mail: a.iulianelli@itm.cnr.it, a.basile@itm.cnr.it

^bDepartment of Industrial Engineering, University of Salerno, Via Giovanni Paolo II 132, Fisciano, SA 84084, Italy

^cState Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering
Nanjing Tech University, Xin-Mo-Fan Road 5, Nanjing, 210009, China

^dInternational Association for Hydrogen Energy, 5794 SW 40 St. #303, Miami, FL 33155, USA

doi: 10.15518/isjaee.2020.01-06.60-76

Referred 18 April 2019 Received in revised form 10 July 2019 Accepted 12 November 2019

There is a general agreement about the consideration that the fossil fuels are a limited resource and the emission of carbon dioxide and other harmful products are the main cause of the global warming and climate change. The interest for decreasing the fossil fuels dependence and reducing the greenhouse gases emissions represents a top priority. The biomass is a renewable resource useful for biodiesel and bioethanol production. The latter, most plentiful, is currently considered as green ethanol produced from biomass by biological processes. Meanwhile, membrane reactors represent an innovative and intensified technology for the production and the simultaneous recovery of high-grade hydrogen in only one stage. Here, we describe an efficient medium-temperature ($T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) bioethanol steam reforming process in a thin ($\sim 5\text{ mm}$ of metallic layer) supported Pd-based membrane reactor packed with a not commercial $\text{Co}(10\%)\text{Pt}(3\%)/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bi-metallic catalyst at space velocity between 1900 h^{-1} and 4800 h^{-1} and reaction pressure between 1.5 and 2.0 bar. A real bioethanol mixture coming from industry is supplied to the membrane reactor for producing high grade hydrogen, reaching 60% of ethanol conversion (versus $\sim 40\%$ of the equivalent conventional reactor) at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2.0 bar and 1900 h^{-1} , meanwhile recovering almost 70% of the hydrogen produced during the bioethanol steam reforming reaction with a purity higher than 99%. This would make the delivery of hydrogen for PEM fuel cells supplying – and hence the use of green bioethanol as a practical hydrogen carrier – feasible.

Keywords: bioethanol; hydrogen; Pd-based membrane reactor; steam reforming.



Адольфо Иулианелли
Adolfo Iulianelli

Сведения об авторе: д-р наук в области химии и материаловедения в Университете Калабрии (Козенца, Италия); научный сотрудник Института мембранных технологий Итальянского национального исследовательского центра; доцент; ассоциированный редактор Международного журнала по мембранной науке и мембранным технологиям; редактор отдела журнала «Новые разработки в области химии и зеленой химии», редактор отдела по современной альтернативной энергетике; член редколлегии нескольких научных журналов и т.д.

Образование: магистр химического машиностроения, Университет Калабрии (Италия), 2002 г.; научный сотрудник Института мембранных технологий Национального исследовательского совета Италии, 2002–2004 гг.; д-р наук в области химии и материаловедения в Университете Калабрии (Козенца, Италия), 2007.

Награды: Грант Мари Кюри – Генеральный директорат по исследованию Европейской комиссии (Брюссель, Бельгия), 2005.

Область научных интересов: мембранные реакторы; топливные элементы; газоразделение; получение водорода посредством риформинга возобновляемых источников энергии; зеленая химия; мембранное разделение газа CO_2 .

Публикации: более 180 и более 30 рецензируемых глав книг; редактор трех научных книг по водородной и мембранной технологии.

H -index = 31 (Scopus database, Scopus ID: 14066007500),
ORCID = 0000-0001-5316-0989

Information about the author: Ph.D. in Chemical and Material Engineering at the University of Calabria (Cosenza, Italy). Researcher at the Institute on Membrane Technology of the Italian National Research Center; Associate Professor. Associate Editor of International Journal of Membrane Science & Technology, Sectional Editor of Journal of New Developments in Chemistry-Green Chemistry, Sectional Editor of Current Alternative Energy, member of the editorial board of several scientific journals, etc.

Education: Master Degree in Chemical Engineering at the University of Calabria (Italy), 2002; Fellow at the Institute on Membrane Technology of the Italian National Research Council, 2002–2004; Ph.D. in Chemical and Material Engineering at the University of Calabria (Cosenza, Italy), 2007.

Awards: Marie Curie Grant – European Commission Research Directorate General (Brussels, Belgium), 2005.

Research interests: membrane reactors; fuel cells; gas separation; hydrogen production from reforming reactions of renewable sources; green chemistry; CO_2 gas membrane separation.

Publications: more than 180 and more than 30 peer reviewed book chapters; Editor of three scientific books about hydrogen and membrane technology.





Винченцо Пальма
Vincenzo Palma

Сведения об авторе: профессор промышленной химии и наноструктурированных катализаторов для энергетики и окружающей среды в Университете Салерно (Италия); помощник редактора «International Journal of Hydrogen Energy»; референт многих международных научных журналов.

Область научных интересов: каталитические процессы для производства энергии и борьбы с загрязнением; применение микроволн в гетерогенном катализе для вспомогательной регенерации каталитических фильтров и уменьшения количества частиц углерода,

а также для интенсификации эндотермической системы; процессы каталитической конверсии углеводородов для производства водорода с особым вниманием к процессам автотермического риформинга легких углеводородов и низкотемпературному паровому риформингу этанола.

Публикации: 220.

H-index 25

Information about the author: Professor of Industrial Chemistry and Nanostructured Catalysts for Energy and Environment at the University of Salerno – Italy; Assistant Editor of International Journal of Hydrogen Energy; Activities Referee For Many International Journals.

Research interests: catalytic processes applied to the energy production and pollution control; application of microwaves to heterogeneous catalysis for the assisted regeneration of catalytic filters for the abatement of carbon particulate and also for the intensification of endothermic system; catalytic conversion processes of hydrocarbons for the production of hydrogen, with particular attention to the autothermal reforming processes of light hydrocarbons and to the low temperature steam reforming of ethanol.

Publications: 220.



Джузеппе Багнато
Giuseppe Bagnato

Сведения об авторе: д-р хим. наук, научный сотрудник по биопереработке морепродуктов в университете Хериота-Уатта.

Образование: д-р наук в области химического машиностроения по каталитическому превращению биомассы в топливо и товарные химикаты, Университет Хериота-Уатта, Эдинбург, Великобритания.

Область научных интересов: производство водорода; пиролизное масло из биомассы;

мембранный реактор; мембранное газоразделение, технико-экономическая оценка.

Публикации: более 10 статей, 3 книжных главы.

H-index 7, ORCID 0000-0002-6576-9625

Information about the author: Ph.D. in Chemical Engineering, Research Associate on seafood bio-refinery at Heriot-Watt University.

Education: Ph.D. in Chemical Engineering on Catalytic conversion of biomass to fuels and commodity chemicals, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK.

Research interests: hydrogen production; pyrolytic oil from biomass; membrane reactor; membrane gas separation, techno-economic assessment.

Publications: more than 10 articles, 3 book chapters.



Турхан Н. Везироглу
T.N. Veziroglu

Сведения об авторе: д-р наук (теплообмен), профессор, президент Международной ассоциации водородной энергетики, почетный профессор университета Майами; член 18 научных организаций; почетный главный редактор Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEЕ).

Образование: Городской профессиональный колледж, Имперский колледж науки и техники (Великобритания), Лондонский университет по специальности «машиностроение» (1946 г.); доктор наук по теплообмену (1951 г.).

Награды: лауреат нескольких международных наград.

Область научных интересов: неустойчивость двухфазного потока; внутренняя теплопередача; солнечная энергия; глобальное потепление; экологические проблемы; возобновляемые источники энергии и система использования водородной энергии.

Публикации: более 350, редактор 160 книг и трудов конференций, соавтор книги «Солнечная водородная энергетика: сила, которая сохранит Землю».

Information about the author: Ph.D. in Heat Transfer, Professor, President of International Association for Hydrogen Energy; University of Miami, Professor Emeritus; a member of 18 scientific organizations.

Education: the City and Guilds College, the Imperial College of Science and Technology, University of London with degrees in Mechanical Engineering, 1946, advanced studies in engineering, 1947; Ph.D. in Heat Transfer, 1951.

Awards: recipient of several international awards.

Research interests: two-phase flow instabilities; interstitial heat transfer; solar energy; global warming; environmental problems; renewable energy sources and hydrogen energy system.

Publications: more than 350, editor of 160 books and proceedings, co-author of the book “Solar Hydrogen Energy: the Power to Save the Earth”.





Анджело Базиле
Angelo Basile

«Нанотехнологии и нанонауки» VI Рамочной исследовательской программы (Брюссель).

Образование: диплом с отличием в области химического машиностроения.

Область научных интересов: получение сверхчистого водорода и улавливание CO₂ с помощью мембранных реакторов на основе Pd.

Публикации: более 50 научных книг, более 120 глав книг и более 50 специальных выпусков (для наиболее важных международных журналов), 7 итальянских патентов и 6 других европейских / мировых патентов.

H-index 46

Information about the author: Ph.D. in Technical Physics, Senior Researcher at the Institute Membrane Technology (ITM) of the Italian National Research Council (CNR); Reviewer for more than 130 Int. scientific journals and is a member of the Editorial Board of 20 of them; Associate Editor of the Int. J. Hydrogen Energy (Jan. 2013); Associate editor of the Asia-Pacific J. of Chemical Engineering, etc.; expert referee for the MIUR (Italian Ministry of Research), European expert in the field “Nanotechnologies and Nanosciences” of the VI Research Framework Programme (Brussels).

Education: degree cum laude in Chemical Engineering.

Research interests: the ultra-pure hydrogen production and CO₂ capture using Pd-based Membrane Reactors.

Publications: more than 50 scientific books, more than 120 book-chapters, and more than 50 special issues (for the most important int. Journals), with 7 Italian patents, and other 6 European/worldwide patents.



Список обозначений	
<u>Аббревиатуры</u>	
АТР	Автотермический риформинг
ГХ	Газовый хроматограф
ДТ	Детектор теплопроводности
ЗСТ	Запрограммированное снижение температуры
ИРС	Исходная реакционная смесь
мд	Миллионная доля (ppm)
МР	Мембранный реактор
ОСПГ	Объемная скорость подачи газа
ПОМ	Прононообменная мембрана
ПП	Полипропилен
ПР	Паровой риформинг
ПРБЭ	Паровой риформинг биоэтанола
ПРЭ	Паровой риформинг этанола
РНС	Реактор с неподвижным слоем катализатора
РСВГ	Реакция сдвига водяного газа
РФС	Рентгенофлуоресцентная спектрометрия
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ТМД	Трансмембранное давление
ТЭ	Топливный элемент
ХОГФ	Химическое осаждение из газовой фазы
ХР	Химический реактор
ХСНП	Химический способ нанесения покрытий
ЭВ	Электролитическая (гальваническая) ванна
ЭДРФС	Энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия
ЭОГФ	Электролитическое осаждение из газовой фазы
ЭОС	Электронная оже-спектроскопия

1. Введение

По оценкам экспертов в области возобновляемых ресурсов в 2050 г. энергетический потенциал биомассы составит 50÷1 100 ЭДж/год, а мировое потребление энергии – от 600 ЭДж/г до 1 000 ЭДж/г [1]. На сегодняшний день одним из основных возобновляемых экологически чистых источников энергии, получаемых из биомассы (биоэтанол, биодизельное топливо и т.д.), является биоэтанол, который

можно получить в анаэробном процессе путем ферментации сахаров из растений [2]. Это достаточно развитый метод, несмотря на высокую себестоимость производства этанола вследствие дорогостоящего культивирования исходной реакционной смеси (ИРС) [3]. С другой стороны, решением проблемы конкуренции между производством продуктов питания и получением биоэтанола может стать производство биоэтанола из лигноцеллюлозы (так называемый биоэтанол второго поколения).



За последние двадцать лет вышло множество работ, посвященных получению водорода путем парового риформинга этанола (ПРЭ) в традиционных реакторах с неподвижным слоем катализатора (РНС) [4–6], и предложены разнообразные меха-

низмы реакции. Тем не менее авторы так и не пришли к однозначному выводу относительно подробного пути реакции, что обусловлено сложными компонентами в составе катализатора и условиями реакции (табл. 1).

Возможные реакции, протекающие в ходе ПРЭ
Possible reactions during steam reforming of ethanol

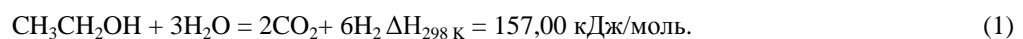
Таблица 1

Table 1

Реакция	Уравнение	Комментарии
ПРЭ (с достаточной подачей пара)	$C_2H_5OH + 3H_2O = 2CO_2 + 6H_2$	Идеальный путь реакции для эффективного получения H_2
ПРЭ (с недостаточной подачей пара)	$C_2H_5OH + H_2O = 2CO + 4H_2$	ПРЭ в отсутствие РСВГ, с образованием нежелательных продуктов и с низкой выработкой H_2
Дегидрирование этанола	$C_2H_5OH = C_2H_4O + H_2$	Пути реакции для получения H_2 на практике
Разложение ацетальдегида	$C_2H_4O = CH_4 + CO$	–
ПР ацетальдегида	$C_2H_4O + H_2O = 3H_2 + 2CO$	–
Дегидратация этанола	$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$	Нежелательный путь реакции с образованием этилена, предшествующего образованию кокса
Разложение этилена	$C_2H_4 \rightarrow 2C_s + 2H_2$	Образование кокса
Разложение этанола	$C_2H_5OH = CO + CH_4 + H_2$	Низкая выработка водорода
Метанирование	$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ $CO + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$	Реакция разложения продуктов Реакция разложения продуктов
Разложение метана	$CH_4 = 2H_2 + C_s$	Реакция разложения продуктов
Реакция Будуара	$2CO = CO_2 + C$	–
РСВГ	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	Реакция, благоприятная для снижения образования кокса и повышающая выработку водорода
ПР ацетона	$C_3H_6O + 3H_2O = 3CO + 6H_2$	–
ПР уксусной кислоты	$C_2H_4O_2 + 2H_2O = 2CO_2 + 4H_2$	–

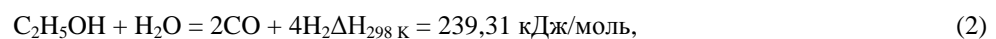
Процесс ПРЭ с целью получения водорода можно условно разделить на три группы: паровой риформинг; частичное окисление и его сочетания; автотермический риформинг (АТР). Наибольший объем

водорода можно получить посредством реакции ПРЭ (1), в ходе которой этанол вступает в реакцию с паром, образуя CO_2 и водород:



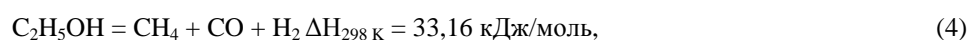
Учитывая эндотермический характер уравнения (1), наиболее высокие значения конверсии этанола можно получить при высоких температурах и низких давлениях. Однако хорошо известно, что пути реакции ПРЭ зависят от катализатора. Тогда реак-

цию ПРЭ можно также выразить в виде комбинации двух других обратимых реакций – парового риформинга этанола (при недостаточной подаче пара) (2) и реакции конверсии водяного газа (3):

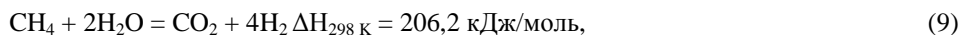
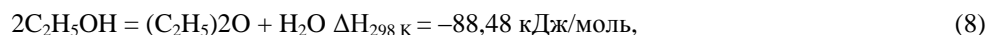
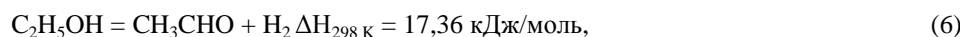


В работе Хага (Haga) и др. [6] показано влияние различных подложек в катализаторах на основе кобальта на реакцию ПРЭ, при этом наибольшую селективность к этой реакции проявляет Co/Al_2O_3 . Тем

не менее авторы отмечают, что при добавлении кобальта на подложки SiO_2 , MgO и ZrO_2 происходит образование метана вследствие разложения этанола (4) и метанирование CO (5):



В работе Сонга (Song) и др. [3] предложены следующие параллельные реакции, происходящие при ПРЭ:



В связи с этим возможные параллельные реакции, протекающие при ПРЭ в традиционном реакторе, могут являться основной причиной образования таких побочных продуктов, как CO, CH₄, ацетальдегид, этилен, этан и другие, наряду с водородом и CO₂. Реакция ПРЭ изучалась также посредством мембранного реактора (МР) на основе палладия, поскольку это считается привлекательной и эффективной стратегией упрощения работы локальных риформинг-установок вследствие способности МР одновременно осуществлять генерацию и сепарацию высококонцентрированных водородных потоков [5, 7]. Недавно были проведены исследования парового риформинга биоэтанола (ПРБЭ) в композитных МР на основе палладия, целью которых, по рекомендации научного сообщества, являлось снижение содержания дорогостоящего Pd в мембранах [19–38]. Так, в работе Юна (Yun) и др. [8] при проведении ПРБЭ в МР использовалась композитная 2-х миллиметровая Pd-Cu мембрана, что позволило достичь около 90 % конверсии. В работе Лина (Lin) и др. [9] приводится около 80%-процентная конверсия этанола, полученного в ходе реакции ПРБЭ в МР с компо-

зитной Pd-Ag/Ni-мембраной толщиной около 8 мм на катализаторе на основе Zn-Cu. После этого Мурмура (Murmura) и др. [10] получили 4,5 моль_{H₂}/моль_{EtOH} и 100%-процентную конверсию этанола при температуре 480 °С, давлении 6÷10 бар на катализаторе Ni-Pt/CeO₂ в МР с мембраной на основе композитного Pd/Al₂O₃ толщиной 4÷5мм, при этом присутствие других побочных продуктов в ИРС не изучалось. Впервые эксергетический анализ ПРБЭ в композитном МР на основе Pd/PSS (слой Pd 30мм) с помощью катализатора Pd-Rh/CeO₂ при температуре 600÷650 °С с восстановлением 70 % водорода, полученного в ходе реакции при выработке более 50 %, был опубликован в работе Хедаяти (Hedayati) и др. [11]. Однако, насколько известно, несмотря на все эти достижения, исследования МР с использованием натуральных биоэтаноловых смесей, взятых непосредственно из промышленности, пока не проводились. В настоящей работе представлено новаторское исследование риформинга натуральной биоэтаноловой смеси в МР на основе Pd/Al₂O₃ (рис. 1), расфасованной с некоммерческим катализатором Co-Pt.

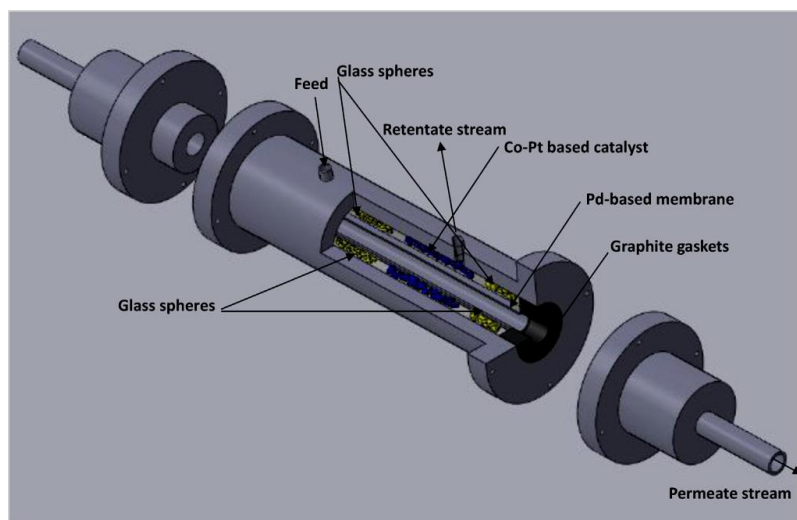


Рис. 1 – Схема МР, используемого при реакции ПРБЭ с загрузкой катализатора в кольцевое пространство внутри стеклянных сфер: glass spheres – стеклянные сферы; graphite gaskets – графитовые уплотнители; permeate stream – поток пермеата; retentate stream – поток ретентата; feed – ИРС; Co-Pt based catalyst – катализатор на основе Co-Pt; Pd-based catalyst – катализатор на основе Pd

Fig. 1 – Scheme of the membrane reactor used during the bioethanol steam reforming reaction with the catalyst loaded in the annulus within glass spheres

Это позволило получить поток водорода чистотой > 99,5 % и таким образом показало реальное улучшение процесса на основе мембранной инженерии и новые горизонты зеленой химии [7].

2. Экспериментальная часть

2.1. Приготовление материалов и их свойства

Исходным материалом подложки для приготовления композитной мембраны является пористый α-Al₂O₃ (внешний диаметр 12 мм, внутренний диаметр

8 мм, пр-во компании GaoQFunct. Mater. Co., Китай). Толщина слоя палладия, нанесенного на подложку, составляет около 5 мм. Общая длина мембраны составляет 7,5 см, при этом рабочая длина – только 5,0 см. Палладий наносился методом химического восстановления при температуре 30 °С при помощи электролитической (гальванической) ванны (ЭВ), содержащей PdCl₂ (2,5 г/л), Na₂EDTA, 2H₂O (70 г/л) и NH₃·H₂O (28 %, 250 мл/л), и восстановителя, в качестве которого использовался раствор гидразина (0,2 моль/л). Перед нанесением покрытия подложка активировалась обычным методом SnCl₂/PdCl₂/PdCl₂ [19]. Так, при температуре 40 °С в течение приблизительно 10 мин субстрат поочередно погружали в раствор SnCl₂ (SnCl₂, 2H₂O, 5 г/л; HCl, 1 мл/л) и раствор PdCl₂ (PdCl₂, 0,2 г/л; HCl, 1 мл/л). За каждым погружением следовало ополаскивание деионизированной водой. Эта процедура повторялась 4 раза. В течение всего времени нанесения покрытия методом химического восстановления (около 15 ч), применялась 125-миллиметровая ЭВ. Полученная мембрана очищалась горячей водой и сушилась в течение ночи при температуре 120 °С. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась с помощью устройства FEI Quanta-200. Анализ распределения пор по размерам осуществлялся на порометре PSDA-20 (пр-во GaoQ Funct. Matter. Co., Китай) пузырьковым методом (капиллярный поток) [20]. Более подробную информацию об этой технологии можно найти в работе Ли (Li) и др. [46]. Здесь с помощью пучка ионов аргона с кинетической энергией 4 кэВ и током 1 мА наряду с распылением методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС) мембрана изучалась в соответствии с зонами, в которых были обнаружены дефекты.

Приготовление катализатора Co(10%)Pt(3%)/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ начиналось с нанесения протравной грунтовки на гранулы Al₂O₃ (3 мм, пр-во компании Aldrich). Смешанные оксиды CeO₂-ZrO₂ (Родиа) тонко измельчались в коллоидном растворе до получения жижи. Коллоидный раствор приготавливался путем подкисления суспензии бомита (CeO₂-ZrO₂/AlOОН =

2/1), содержащей также метилцеллюлозу (1 вес.%) с HNO₃ при значении pH на уровне 4÷5. Гранулы окунали в жижу на 1 час при температуре 80 °С, а затем высушивали в течение ночи при температуре 120 °С с последующим кальцинированием. Процедура повторялась до тех пор, пока загрузка протравной грунтовки не достигла примерно 40 вес.%. Затем на гранулы с протравленной грунтовкой наносились платина и кобальт путем мокрой пропитки водным раствором, содержащим соль в качестве предшественника активного металла (ацетат кобальта и хлорид платины, пр-во Aldrich). Пропитка осуществлялась в течение 1 ч при температуре 80 °С, после чего в течение ночи при 120 °С выполнялась просушка, а затем кальцинирование в течение 3 ч при температуре 600 °С. Учитывая биметаллическую природу катализатора, пропитка осуществлялась дважды, для того чтобы благородный металл оказался в прямом доступе на поверхности раздела «твердое тело – газ». Анализ состава катализатора делали по методу энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ЭДРФС) на ЭДРФС-спектрометре Thermo Scientific QUANT'X. Количественный анализ проводился при помощи программного обеспечения Acquisition Manager, разработанного по определенному стандарту. Запрограммированное снижение температуры (ЗСТ) определялось с помощью специальных настроек, описанных в [47]. Модуль МР общей длиной 12 см и внешним диаметром 3,0 см выполнен из нержавеющей стали (пр-во ITM-CNR). На обоих концах мембраны размещены два уплотнителя для предотвращения смешивания пермеата с ретенатом (см. рис. 1).

2.2. Анализ экспериментальных данных

Все экспериментальные данные, представленные в настоящей работе, получены путем анализа выходных потоков МР на ГХ с помощью метода внутреннего стандарта. Сначала определялось время выхода каждого чистого газа (предусмотрено в процессе парового риформинга биоэтанола), зарегистрированное пиками на ГХ (табл. 2).

Таблица 2

Время выхода каждого чистого газа, обнаруженного в виде пика на ГХ

Table 2

Exit time of each pure gas detected as a peak to the GC

Чистый газ	Время выхода обнаруженного на ГХ пика (мин)
He	2,3
H ₂	2,8
N ₂	4,7
CO	5,5
CH ₄	8,0
CO ₂	13,5
C ₂ H ₄	14,0

Таким образом, первыми были найдены коэффициенты отклика, нужные для расчета молярных потоков каждого выходящего из МР газа. Для этого во всех экспериментах в качестве внутреннего стан-

дартного газа в МР с одинаковой интенсивностью подавался постоянный объем азота (25,0 мл/мин). Например, на рис. 2 и 3 показана серия хроматограмм (в серию входят 10 экспериментов и 10 хроно-

тограмм), куда включен каждый газ, поступающий из потоков ретентата и пермеата (на сухой основе) в ходе ПРБЭ при температуре 400 °С. Эти хромото-

граммы использовались для обеспечения воспроизводимости результатов экспериментов при заданных рабочих условиях.

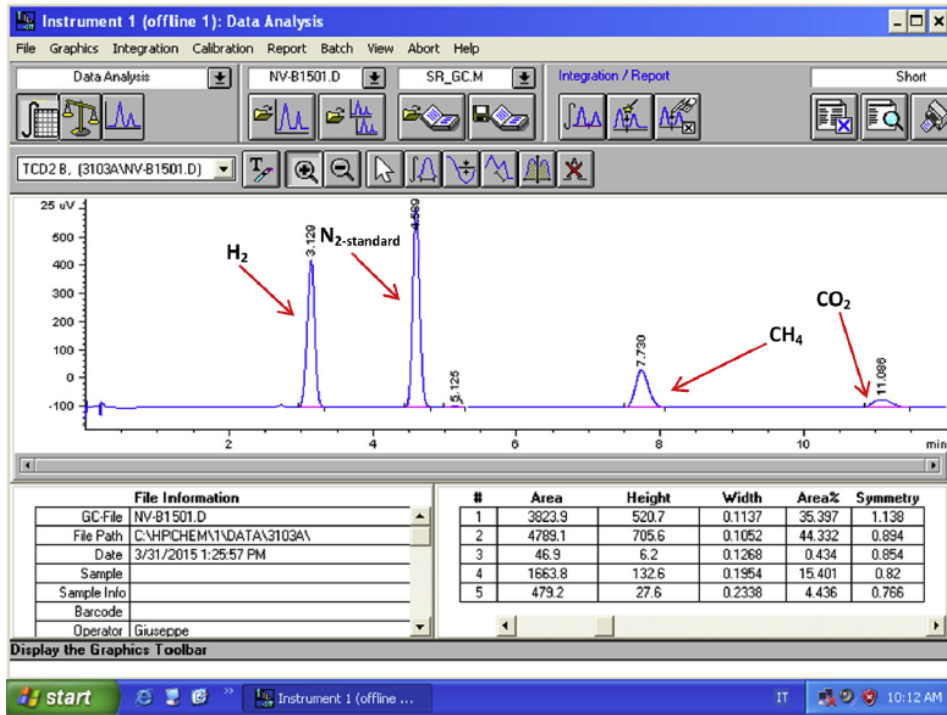


Рис. 2 – Хромотограмма (испытание № 3) потока ретентата (на сухой основе) в ходе реакции ПРБЭ в композитном МР на основе Pd/Al₂O₃ при T = 400 °С, p = 2,0 бар, ОСПГ = 1 900 ч⁻¹
 Fig. 2 – Chromatogram (test n. 3) for the retentate stream (dry basis) during BESR reaction in the composite Pd/Al₂O₃ MR at T = 400 °C, p = 2.0 bar, GHSV = 1900 h⁻¹.

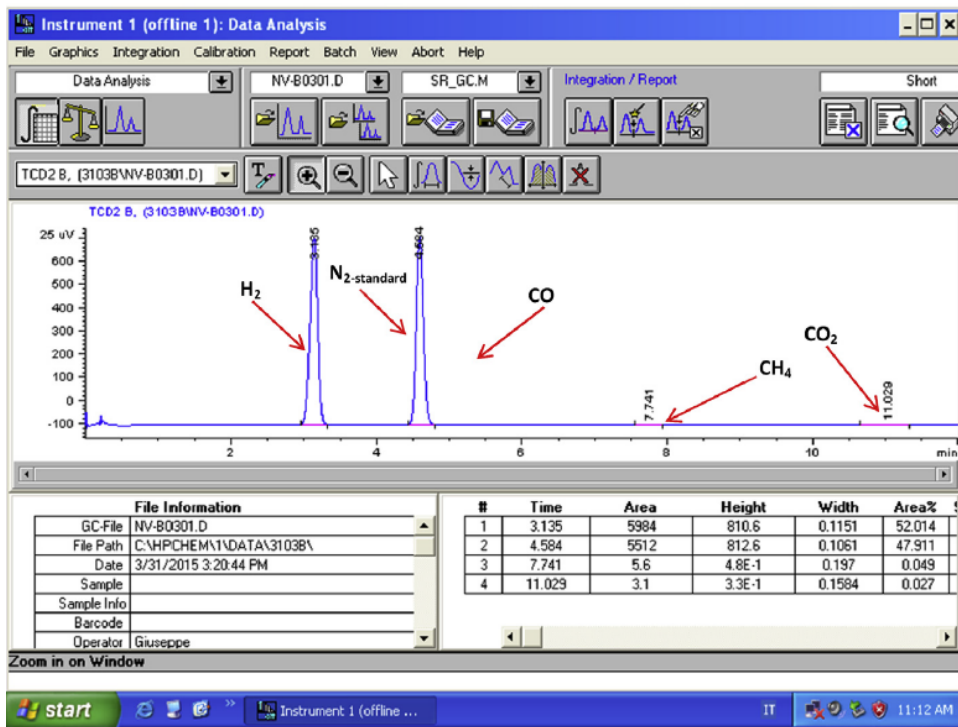


Рис. 3 – Хромотограмма (испытание № 3) потока пермеата (на сухой основе) в ходе реакции ПРБЭ в композитном МР на основе Pd/Al₂O₃ при T = 400 °С, p = 2,0 бар, ОСПГ = 1 900 ч⁻¹
 Fig. 3 – Chromatogram (test n. 3) for the permeate stream (dry basis) during BESR reaction in the composite Pd/Al₂O₃ MR at T = 400 °C, p = 2.0 bar, GHSV = 1900 h⁻¹

Предел обнаружения всех газов, измеренных на ГХ в рамках настоящего исследования, составил 10 мд. Смесь биоэтанола (GreenEngineeringSrl) подавалась насосом DIONEX P680 HPLC. При серийном производстве биоэтанола концентрация различных соединений может меняться, как показано в табл. 3. Молярное отношение исходного соединения

$H_2O/EtOH$ составляет 6/1. Затем вся исходная жидкая смесь испаряется, смешиваясь с непрерывно подаваемым потоком азота (25 мл/мин) как внутренний стандартный газ, и поступает в кольцевое пространство МР, куда загружается катализатор $Co(10\%)Pt(3\%)/CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$.

Состав смеси натурального биоэтанола и метод исследования

Таблица 3

Table 3

Real bio-ethanol mixture composition and test method

Характеристики	Ед. изм.	Пределы		Метод
		Мин.	Макс.	
Содержание этанола + высоконасыщенные спирты	% (м/м)	98,7		ЕС/2870/2000 – Метод I, Приложение II, Метод B
Содержание высоконасыщенных (C3-C5) одноатомных спиртов	% (м/м)		2,0	ЕС/2870/2000 – Метод III
Содержание метанола	% (м/м)		1,0	ЕС/2870/2000 – Метод III
Содержание воды	% (м/м)		0,3	EN 15489
Содержание неорганического хлорида	мг/л		20,0	EN 15489 или prEN 15492
Содержание меди	мг/кг		0,1	EN 15488
Общая кислотность (выражена в уксусной кислоте)	% (м/м)		0,007	EN 15491
Внешний вид	–		Чистый и светлый	Визуальное изучение
Содержание фосфора	мг/л		0,5	EN 15487
Содержание летучих веществ	мг/100 мл		10	ЕС/2870/2000 – Метод II
Содержание серы	мг/кг		10	EN 15485 или EN 15486

Таким образом, эксперименты по ПРБЭ проводились с объемной скоростью подачи газа (ОСПГ) на уровне $1\ 900 \div 4\ 800\ ч^{-1}$. Перед началом экспериментов модуль МР проверялся на герметичность потоком гелия, направленным в кольцевое пространство при температуре 25 °С. Затем МР нагревался до 400 °С ленточным нагревателем, подсоединенным к регулятору температуры, а рабочая температура определялась термопарой, вставленной в кольцевое пространство МР. Давление реакции регулировалось в диапазоне 1,5÷2,0 бар регулятором противодействия, расположенного на выходной стороне потока ретентата, в то время как давление потока пермеата во всех экспериментах поддерживалось постоянным на уровне 1,0 бар. Поток продувочного газа (N_2) подавался с интенсивностью 25,0 мл/мин со стороны потока пермеата в противоположном направлении потоку, подаваемому регулятором массового расхода (Brooks Instruments 5850 S), который приводился в действие компьютерным программным обеспечением, разработанным компанией Liga (Италия). В ходе ПРБЭ поток ретентата проходил через холодную ловушку для удаления паровой фракции; затем при температуре 250 °С с He в качестве газа-носителя газовые потоки пермеата и ретентата одновременно анализировались детектором теплопроводности (ДТ) на ГХ HP 6890 с программируемой температурой. ГХ оснащен тремя последовательно соединенными насадочными колоннами PorapakR 50/80 (20,7 см) и Carboxen 1000 (38,56 см). Устройство приводилось в действие с помощью программы, разработанной

Hewlett-Packard. Каждое полученное экспериментальное значение определялось путем газохроматографического анализа (15 мин на каждое значение) по методике внутреннего стандартного газа и представляло собой среднюю величину как минимум десяти экспериментальных значений (цикл реакции), зафиксированных за 150 мин анализа в установившемся режиме.

Достоверность полученных экспериментальных данных проверялась оценкой сходимости углеродного баланса.

2.3. Эксперименты с проницаемостью мембраны на основе Pd/Al_2O_3

Значения избирательной проницаемости мембраны на основе Pd/Al_2O_3 определялись в серии экспериментов по проницаемости чистых газов (N_2 , H_2 , CH_4 , He) при температуре 400 °С и трансмембранном давлении (ТМД, Δp) 0,5 бар и 1 бар с заменой мембраны, которая для обеспечения стабильности работы проводилась после каждого реакционного цикла. Объемный расход каждого чистого газа, проникающего через мембрану, измерялся с помощью пузырькового расходомера как средняя величина как минимум 10 экспериментальных значений. Идеальную селективность водорода по отношению к другим газам можно записать в виде:

$$\alpha_{H_2/i} = J_{H_2} / J_i (i = N_2, He, CH_4), \quad (11)$$

где J_{H_2} – проникающий поток водорода; J_i – проникающий поток другого газа (N_2 , He или CH_4).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Свойства композитной мембраны на основе Pd/Al₂O₃

На рис. 4А показано СЭМ-изображение поперечного сечения композитной мембраны на основе Pd/Al₂O₃, где четко виден слой палладия (белого цвета), нанесенный на подложку Al₂O₃, которая имеет характерную асимметричную структуру, разделенную на микропористый поверхностный слой, промежуточный слой и макропористую основу. На рис. 4В изображена типичная пористая морфология палладиевого слоя, характеризующаяся сильным прилипанием к подложке с образованием равномерного слоя толщиной около 5,0 мкм. Перед началом экспериментов композитная мембрана обладает высокой степенью глянцевого блеска и не имеет ни вздутий, ни отслоений (рис. 4С). На гладком палладиевом слое нет каких-либо значительных дефектов. Равномерность

толщины слоя определялась в соответствии с объемом ЭВ. Это указывает на то, что в процессе гальванопокрытия на подложку мембраны может переноситься достаточно ионов палладия. Проницаемость водорода через палладий происходит в соответствии с механизмом растворения-диффузии [29] по принципу, который можно записать в виде общего выражения:

$$J_{H_2} = Pe(p_{H_2-ретентат}^n - p_{H_2-пермеат}^n) \text{ [моль/м}^2\cdot\text{с]}, \quad (12)$$

где Pe – проницаемость водорода; $p_{H_2-ретентат}$ – парциальное давление водорода на стороне ретентата; $p_{H_2-пермеат}$ – парциальное давление водорода на стороне пермеата; n (изменяется в диапазоне 0,5÷1) – коэффициент зависимости потока водорода от парциального давления водорода.

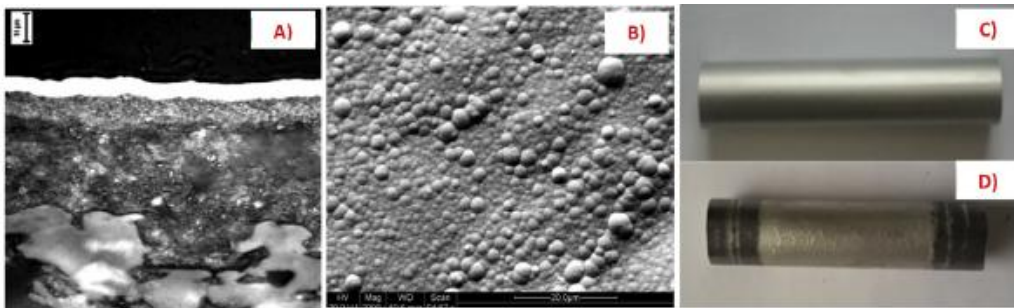


Рис. 4 – Металлографическое изображение поперечного сечения композитной мембраны на основе Pd/Al₂O₃ (А); СЭМ-изображение морфологии палладиевой поверхности (В); композитная мембрана в начале экспериментов (С); композитная мембрана в конце экспериментов (D)

Fig. 4 – Metallographic image of the cross section of the composite Pd/Al₂O₃ membrane (A); SEM image of the palladium surface morphology (B); the composite membrane at onset of experimental tests (C); the composite membrane at the end of the experimental campaign (D)

Значения избирательной проницаемости мембраны по водороду определялись перед началом экспериментов с ПРБЭ путем проведения опытов с проницаемостью чистых газов при температуре 400 °С и трансмембранном давлении 0,5 и 1 бар. Исследование показало, что в начальных условиях из всех газов только водород проникает через мембрану, обеспечивая тем самым полную избирательную проницаемость по водороду (табл. 4). Таким образом, коэффициент n , необходимый для обозначения закона Сиверта – Фика и регулирующий полную избирательную проницаемость по водороду, равен 0,5.

Значения избирательной проницаемости мембраны по водороду определялись перед началом экспериментов с ПРБЭ путем проведения опытов с проницаемостью чистых газов при температуре 400 °С и трансмембранном давлении 0,5 и 1 бар. Исследование показало, что в начальных условиях из всех газов только водород проникает через мембрану, обеспечивая тем самым полную избирательную проницаемость по водороду (табл. 4). Таким образом, коэффициент n , необходимый для обозначения закона Сиверта – Фика и регулирующий полную избирательную проницаемость по водороду, равен 0,5.

$$J_{H_2} = Pe(p_{H_2-ретентат}^{0,5} - p_{H_2-пермеат}^1) \text{ [моль/м}^2\cdot\text{с]}, \quad (13)$$

Идеальная селективность и проникающий поток чистых газов через композитную мембрану на основе Pd/Al₂O₃ при различном трансмембранном давлении и температурах 400 °С (начальные условия) и 450 °С (после 500 часов работы)

Таблица 4

Table 4
Ideal selectivity and permeating flux of pure gases through the Pd/Al₂O₃ composite membrane at different transmembrane pressure, and at 400 °С (onset conditions) and 450 °С (after 500 h under operation).

T (°C)	Δp (бар)	J _{H₂} (моль/м ² ·с)	J _{N₂} (моль/м ² ·с)	J _{CH₄} (моль/м ² ·с)	J _{He} (моль/м ² ·с)	α _{H₂/N₂}	α _{H₂/CH₄}	α _{H₂/He}
400	0,5	21,7	не обнаруж.	не обнаруж.	не обнаруж.	∞	∞	∞
	1,0	36,8	не обнаруж.	не обнаруж.	не обнаруж.	∞	∞	∞
450	0,5	38,3	1,8 · 10 ⁻²	3,2 · 10 ⁻²	3,5 · 10 ⁻²	2 100	1 200	1 100
	1,0	67,1	4,5 · 10 ⁻²	6,3 · 10 ⁻²	8,4 · 10 ⁻²	1 500	1 070	800

Графическая оценка коэффициента n в зависимости от показателя линейной регрессии (R^2) подтверди-

ла достоверность закона Сивертса – Фика (при $n = 0,5$ показатель R^2 достиг наивысшего значения) (рис. 5).

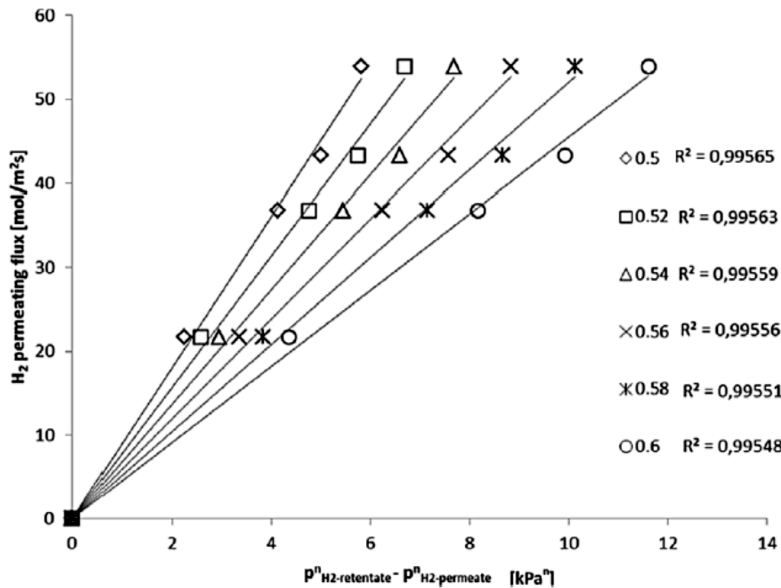


Рис. 5 – Графическая оценка коэффициента n в зависимости от показателя линейной регрессии (R^2) для потока водорода, проникающего через композитную мембрану на основе Pd/Al₂O₃, в сравнении с трансмембранным давлением при разном n

Fig. 5 – Graphical assessment of coefficient “ n ” as a function of linear regression index (R^2) for the hydrogen permeating flux through the composite Pd/Al₂O₃ membrane vs transmembrane pressure at different “ n ”

Кроме того, даже сравнение предварительных результатов экспериментов с мембраной на основе Pd/Al₂O₃ с данными, опубликованными в научной

литературе [21–38], продемонстрировало ее потенциальное преимущество перед другими мембранами (табл. 5).

Таблица 5

Сравнение характеристик и производительности композитной мембраны на основе Pd/Al₂O₃, используемой в настоящем исследовании, с данными, опубликованными в научной литературе

Table 5

Characteristics and performance of the composite Pd/Al₂O₃ membrane of this work compared to other representative and recent literature data

Тип мембраны	Метод приготовления	Слой Pd (μм)	T (°C)	Δр (Па)	Проницаемость H ₂ (моль/м ² ·с·Па)	Идеальная селективность (α _{H₂/N₂})	Лит.
Pd/(γ-Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃)	ХСНП	5	500	400 000	2,8 · 10 ⁻⁶	8 000	[21]
Pd/(γ-Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃)	ХСНП	2,4	500	100 000	3,9 · 10 ⁻⁶	32 500	[22]
Pd/PSS	ХСНП	10	400	200 000	8,7 · 10 ⁻⁷	~11 800	[23]
Pd/YSZ/PSS	ХСНП	28	450	40 000	4,5 · 10 ^{-4a}	∞	[24]
Pd/(γ-Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃)	ХСНП	2,6	370	400 000	4,8 · 10 ⁻⁷	3 000	[25]
Pd/Al ₂ O ₃	ХОГФ	2	300	30 000	3,3 · 10 ⁻⁶	5 000	[26]
Pd/Fe ₂ O ₃ /PSS	ХСНП	22	450	100 000	2,7 · 10 ^{-4a}	∞	[27]
Pd/(γ-Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃)	ХСНП	6	480	100 000	2,6 · 10 ⁻⁶	2 100	[28]
Pd/Al ₂ O ₃	ХСНП	0,9	460	199 000	3,1 · 10 ⁻⁶	1 200	[29]
Pd/PSS	ХСНП	10	400	200 000	5,0 · 10 ⁻⁷	5 000	[30]
Pd/Al ₂ O ₃	ХСНП	0,9	450	105 000	4,0 · 10 ⁻⁶	9 200	[31]
Pd-Ag-Ru/α-Al ₂ O ₃	ХСНП	6	500	100 000	1,7 · 10 ^{-4a}	∞	[32]
Pd-Cu/SiO ₂ /Ni-SS	ЭОГФ	<2	460	70 000	–	>80 000	[33]
Pd-Ag/SS	Распыление	2,6	450	1 000 000	3,0 · 10 ⁻⁶	500 ^b	[34]
Ru/Pd/Al ₂ O ₃ /PHA	ХСНП	6,8	500	100 000	–	∞ (H ₂ /He)	[35]
Pd/PSS	ПП-ХСНП	20	450	–	–	∞	[36]
Pd/YSZ/PSS	ХСНП	25÷30	500	–	3,1 · 10 ^{-4a,c}	400 ^b	[37]
Pd/Al ₂ O ₃	ХСНП	2÷4	400	–	–	500	[38]
Pd/Al ₂ O ₃	ХСНП	5	400	100 000	4,3 · 10 ⁻⁴	∞	н.р.

^aС учетом закона Сивертса – Фика

^bЗначение получено как коэффициент разделения смеси H₂/N₂

^c(моль/м²·с·Па^{0,5})

При температуре 400 °С и трансмембранном давлении 0,5 бар мембрана на основе Pd/Al₂O₃ подтвердила отличную производительность, показав высокую

проницаемость по водороду (4,3 · 10⁻⁴ моль/м²·с Па), учитывая, что в настоящем исследовании значения температуры и трансмембранного давления ниже

значений, указанных в работах таких авторов, как Санц (Sanz) и др. ($4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/м² с Па) [24], Ротенбергер (Rothenberger) и др. ($2,7 \cdot 10^{-4}$ моль/м² с Па) [27], Ванг (Wang) и др. ($1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/м² с Па) [32]. Полученный результат также интересен с точки зрения экономики палладия, поскольку в проведенных экспериментах палладиевый слой, нанесенный на мембрану (5 мм), тоньше, чем у мембран, использованных в приведенных выше исследованиях (частично совпадает с данными, представленными в работе Ванга и др. [32], где применялся такой же палладиевый слой). В табл. 5 также приведены данные по более тонким мембранам, которые, однако, не продемонстрировали полную избирательную проницаемость по водороду.

3.2. Катализатор на основе Co-Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃

Перед использованием катализатора на основе Co-Pt в реакции ПРБЭ, его состав определялся методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС), что дало 3,3% Pt, 10,5% Co, 14,5% CeO₂, 10,9% ZrO₂ и 60,8% Al₂O₃. Измерение ЗСТ (рис. 6) у некоторых образцов показало меньшее значение пиковой температуры – на уровне 197 °С, что обусловлено восстановлением PtO₂ [39], несмотря на то что пик восстановления оксида кобальта зафиксирован при более высокой температуре (429 °С), чем температура восстановления этого композита, указанная в научных публикациях [40].

Кроме того, восстановление оксида кобальта влечет за собой восстановление Co₃O₄ до CoO, а затем до Co. Вероятно, это связано с присутствием в суспензии CeO₂-ZrO₂ оксида алюминия (Al₂O₃), препятствующего восстановлению CoO, так как Al₂O₃ и CoO образуют густой раствор, трудно поддающийся

восстановлению [41]. Максимальное значение, зафиксированное при температуре 550 °С, может быть связано с незначительным (поверхностным) восстановлением CeO₂-ZrO₂. После вычитания фона кривая восстановления была деконволютирована в программной среде MicrocalOrigin методом наименьших квадратов, применимым к функциям Гаусса и Лоренца. Наблюдение за динамикой деконволюции позволило сравнить поглощение водорода в процессе восстановления с теоретическими значениями, рассчитанными в соответствии с загрузкой металлов (табл. 6).

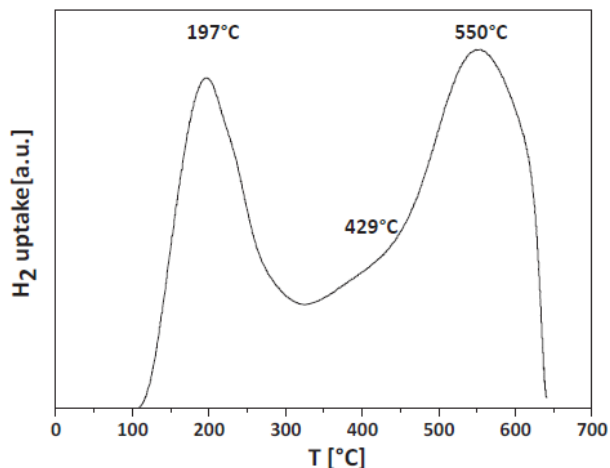


Рис. 6 – Динамика ЗСТ катализатора Pt-Co/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃
Fig. 6 – TPR profile of Pt-Co/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ catalyst

Таблица 6

Экспериментальные и расчетные значения поглощения водорода при активном восстановлении образцов

Table 6

Experimental and theoretical hydrogen up-take for active reduction species

Активное восстановление	T (°C)	Экспериментальное значение поглощения H ₂ (ммоль/г _{кат})	Расчетное значение поглощения H ₂ (ммоль/г _{кат})
Pt (PtO ₂ → Pt ⁰)	197	937	307
Co (Co ₃ O ₄ → Co ⁰)	429	1 690	2 262

В ходе экспериментов значение поглощения H₂ при восстановлении PtO₂ оказалось выше теоретически рассчитанной величины, но при этом ниже значения полного восстановления Co₃O₄ до Co. Вероятно, это вызвано снижением содержания Co₃O₄ в условиях низких температур, тогда как до этого Pt-подложка CeO₂-ZrO₂ может восстанавливать частицы Co, прилегающие к CoO вследствие активации водорода за счет побочного эффекта [42]. Дальнейшее восстановление CoO до Co отмечалось только при более высоких температурах вследствие образования густого раствора.

3.3. Эксперименты по ПРБЭ

Эксперименты по ПРБЭ проводились при температуре 400 °С, изменяя ОСПГ с 1 900 ч⁻¹ до 4 800 ч⁻¹ и давление реакции с 1,5 бар до 2,0 бар. В каждом экспериментальном цикле проверялась сходимости углеродного баланса между входом и выходом МР, при этом максимальная погрешность составила не более 2 %. И несмотря на то, что с точки зрения термодинамики конверсия этанола путем повышения давления является нежелательной (реакция ПРЭ протекает в сторону образования продуктов с увеличением числа молей), при ОСПГ = 1 900 ч⁻¹ конверсия этанола повысилась с 50 % при 1,5 бар до ~60 % при 2,0 бар (рис. 7). Это обусловлено сме-

щением равновесия, которому способствовало увеличение движущей силы проникновения водорода (уравнение (13)) вследствие повышения давления. Это позволило переместить больше водорода из реакции на сторону пермеата, смещая реакцию в сторону образования продуктов (принцип Ле-Шателье). С повышением ОСПГ продолжительность контакта в реагентах и катализаторе сократилась, что привело к снижению конверсии при обоих значениях давления реакции. На рис. 7 также показано, что во всех экспериментальных условиях в настоящем исследовании

конверсия в МР всегда выше, чем в аналогичном химическом реакторе (ХР), что связано с эффектом смещения, присутствующим в МР и способствующим повышению конверсии этанола. В традиционном ХР, наоборот, из-за термодинамического эффекта – чем выше давление, тем ниже конверсия. Восстановлению водорода способствует повышение давления реакции, поскольку по закону Сиверта – Фика можно более последовательно переместить водород со стороны реакции, что способствует в целом увеличению количества водорода на стороне пермеата.

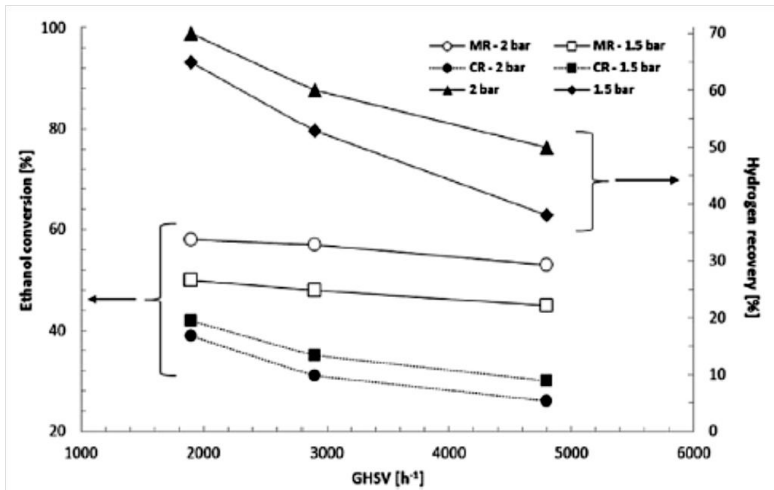


Рис. 7 – Конверсия метанола (в МР и ХР) и восстановление водорода в зависимости от ОСПГ в процессе реакции ПРБЭ на катализаторе на основе Co-Pt в композитном Pd/Al₂O₃ МР при T = 400 °С, H₂O/EtOH = 6/1 и различном давлении реакции

Fig. 7 – Ethanol conversion (for MR and CR) and hydrogen recovery vs space velocity (GHSV) during BESR reaction over Co-Pt based catalyst in the composite Pd/Al₂O₃ membrane reactor at T = 400 °C, H₂O/EtOH = 6/1 and different reaction pressure

И, наоборот, при более высоком значении ОСПГ конверсия водорода снижается с последующим прекращением выработки водорода. В результате движущая сила проникновения водорода подавляется, и восстановление снижается. При давлении 2,0 бар и ОСПГ 1 900 ч⁻¹ отношение максимального количества восстановленного водорода к общему количеству, полученному в ходе реакции ПРБЭ, составило 70 %. Следует отметить, что основной задачей настоящего исследования было достижение чистоты водорода в потоке пермеата. В действительности в рабочих условиях, обеспеченных в настоящем исследовании, среднее значение чистоты водорода никогда не опускалось ниже 99 % (на рис. 8 показана чистота водорода в условиях 400 °С и 1,5 бар при различных значениях ОСПГ). Как показано на рис. 8, при 400 °С, 2,0 бар и ОСПГ 4 800 ч⁻¹ максимальное значение чистоты водорода в потоке пермеата достигло 99,7 %. После каждой реакции чистый водород при 400 °С в течение приблизительно 2-х часов подавался на сторону реакции (~3,0 · 10⁻³ моль/мин) с целью обнаружения образования метана в ГХ, как подтверждение образования кокса (кислород не может быть использован для предотвращения окисления металлического слоя композитной мембраны). Во всех проведенных экспериментах присутствие метана в ГХ не обнаружено, что, таким образом, исключает образование кокса. При этом для оценки воздействия мембран на сернистые/фосфорные соединения, присутствующие в ИРС, после каждого цикла реакции про-

верялся поток водорода, проникающий через мембрану, и сравнивался с первым значением, полученным, когда мембрана была свежей.

Затем, выразив стабильность мембраны как идеальную селективность Н₂/N₂ в течение времени эксплуатации (500 ч в рабочем режиме и после нескольких реакционных циклов), в дальнейших экспериментах по проницаемости чистого газа установлено, что через мембрану проникает исключительно водород, подтверждая тем самым полную избирательную проницаемость мембраны по водороду и ее неподверженность негативному воздействию сернистых/фосфорных соединений. Поэтому полученные экспериментальные результаты сравнивались с другими недавними исследованиями, опубликованными в научной литературе по паровому риформингу биоэтанола в МР [8–11,14–18,43–45]. Это только качественное сравнение, так как все результаты, приведенные в табл. 7, получены при использовании синтетических смесей биоэтанола, не содержащих серы и фосфора в ИРС, следовательно, их пагубное воздействие на мембраны и катализаторы, размещенные в рассматриваемых МР, не оценивалось.

По нашему мнению, среди других работ, посвященных ПРБЭ с применением композитных мембран в МР, настоящее исследование продемонстрировало более высокую эффективность по восстановлению (70 %) и чистоте водорода (>99,55 % без каких-либо следов СО), что позволяет использовать поток пермеата для питания топливных элементов (ТЭ) с про-



тонообменной мембраной (ПОМ). Кроме того, особое внимание следует уделить низкому содержанию Pd в композитной мембране, используемой в данном исследовании, которую можно сравнить только с мембранами, описанными в работах Юна (Yun) и др. [8], Лина (Lin) и др. [9], а также Мурмура (Murmura) и др. [10]. Помимо этого, в табл. 7 также представлены данные по самоподдерживаемым мембранам на основе Pd, взятые из научных публикаций. Очевидно, толщина мембран указывает на достаточно большое количество палладия, вследствие чего эти мембраны теряют свою конкурентоспособность для масштабирования процесса ПРБЭ в МР до промышленного уровня. Тем не менее, даже с учетом максимальной конверсии этанола, полученной в настоящем исследовании (60 % при давлении 2 бар и ОСПГ 1 900 ч⁻¹), результаты оказались ниже по сравнению с остальными данными, представленными в табл. 7.

Как отмечалось ранее, без учета отрицательного влияния на мембрану серы и фосфора, содержащихся в ИРС, причину снижения конверсии этанола следует искать в их влиянии на катализатор Co-Pt. Как показано в работах [12, 13], более низкая каталитическая активность биметаллического катализатора и,

следовательно, снижение конверсии этанола могут быть обусловлены присутствием серы. Это было продемонстрировано косвенным образом, хотя и вне рамок настоящего исследования, когда перед загрузкой катализатора на основе Co-Pt в МР его испытывали в обычном реакторе в ходе реакции ПРЭ, проведенной в условиях атмосферного давления при 300–600 °С и ОСПГ 4 800 ч⁻¹ с использованием чистой смеси H₂O/EtOH с коэффициентом загрузки 3/1 (рис. 9). Полная конверсия этанола зафиксирована в низкотемпературном диапазоне, а при T > 450 °С наблюдалось довольно неплохое соответствие с термодинамическим прогнозом. Как показали полученные результаты, в отсутствие серы и фосфора в ИРС (а не в натуральной биоэтаноловой смеси, используемой в настоящем исследовании) каталитическая активность катализатора Co-Pt позволила осуществить полную конверсию во всем исследуемом диапазоне температур. В связи с этим для повышения конверсии в МР температура реакции была увеличена до 450 °С, а также проведены новые испытания на проницаемость чистого газа с точки зрения проникающего потока и идеальной селективности в условиях трансмембранного давления 0,5 бар и 1,0 бар (см. табл. 4).

Таблица 7

Характеристики и производительность мембраны, а также рабочие условия в ходе реакции ПРБЭ в МР, полученные в настоящем исследовании, в сравнении с данными, опубликованными в научной литературе

Table 7

Membrane characteristics, performances and operating conditions during BESR reaction in MRs: this work compared to published data in the specialized literature

Тип мембраны в МР	Плотность метал. слоя, $\mu\text{м}$	H ₂ O/C ₂ H ₅ OH	T, °C	P, бар	Конверсия, %	Восстановление H ₂ , %	Выработка H ₂ , %	Чистота H ₂ , %	Литра.
Композитная Pd/Al ₂ O ₃	5	6/1	400	2,0	60	70	35	~99,6	н.р.
Композитная Pd-Cu	2	13/1	360	1,0	74	–	–	–	[8]
Композитная Ni-Pd-Ag	<8	3/1	450	3,0	~80	–	70	>90	[9]
Композитная Pd/Al ₂ O ₃	4–5	–	480	10	90	–	80	>99	[10]
Композитная Pd-Ag/PSS	30	–	650	4,0	100	70	>50	–	[11]
Композитная Pd-Ag/PSS	30	3/1	600	16	–	80	85	–	[14]
Композитная Pd-Ag	30	12/1	700	6,9	–	–	75	–	[15]
Композитная Pd на PSS	25	3/1	400	8,0	100	55	–	~95	[16]
Композитная Pd на PSS	25	13/1	400	12,0	87	12	17	~95	[17]
Самоподдерживающаяся Pd-Ag	75	10/1	550	–	~100	80	<50	~100	[18]
Самоподдерживающаяся Pd-Ag	50	18,7/1	400	3,0	~100	90	53	~100	[43]
Самоподдерживающаяся Pd-Ru	50	–	450	1,0	–	–	~50	~100	[44]
Самоподдерживающаяся Pd-Ag	150	10/1	450	5,0	–	93 ^b	70 ^a	~100	[45]

^aВыработка водорода в отсутствие CO_x = пермеат H₂/6-EtOH ИРС
^bРасчетная величина



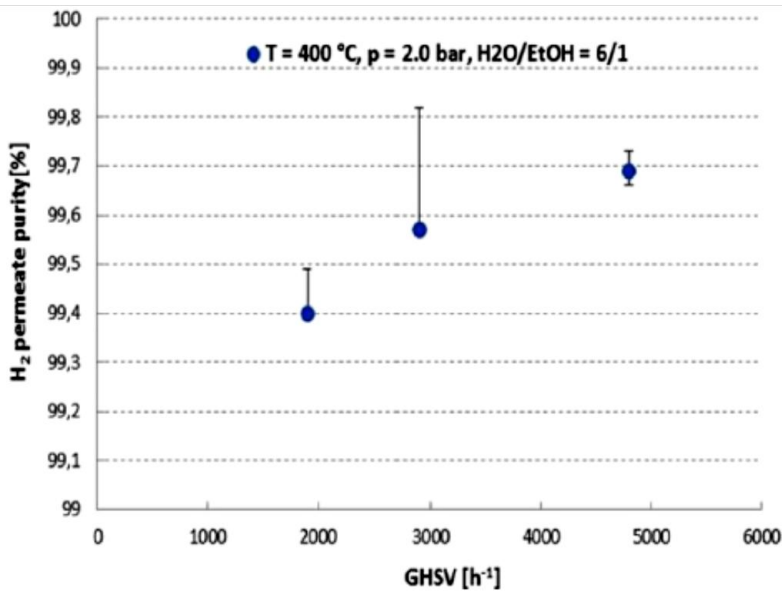


Рис. 8 – Чистота пермеата водорода в зависимости от ОСПГ в ходе реакции ПРБЭ на катализаторе на основе Co-Pt в композитном Pd/Al₂O₃ МР при температуре 400 °С и давлении реакции 2,0 бар
Fig. 8 – Hydrogen permeate purity vs space velocity (GHSV) during BESR reaction over Co-Pt based catalyst in a composite Pd/Al₂O₃ membrane reactor at 400 °С and 2.0 bar of reaction pressure

Полученные конечные значения идеальной селективности водорода по сравнению с другими газами, используемые в настоящем исследовании, показали, что повышение температуры реакции ведет к образованию дефектов на поверхности мембраны. Вероятно, потеря композитной мембраной полной избирательной проницаемости по водороду при температуре 450 °С вызвана образованием точечных отверстий, обуславливающих проницаемость других газов помимо водорода (см. табл. 4). Поэтому для анализа состояния мембраны и возможных повреждений, вызванных повышением температуры выше 400 °С, МР охлаждалась при комнатной температуре.

Затем поверхность мембраны исследовалась на наличие повреждений (трещин) (см. рис. 2d), образовавшихся, по-видимому, вследствие повышения тем-

пературы выше 400 °С, ведущего к тепловому расширению материалов в составе композитной мембраны. Ввиду присутствия уплотнителей на обоих концах мембраны, расширения палладиевого слоя в осевом направлении не произошло, что способствовало образованию трещин с последующим образованием микрощелей и небольших точечных отверстий в Pd-слое (рис. 10). По завершении испытаний мембрана изучалась с помощью метода СЭМ в трех различных локациях (в местах обнаружения дефектов). СЭМ показала отсутствие примесей углерода, фосфора и серы, но вместе с тем очень низкую концентрацию хлорида, вероятно, как остаток PdCl₂, используемого в ванне для химического осаждения Pd и не полностью удаленного при последующей промывке.

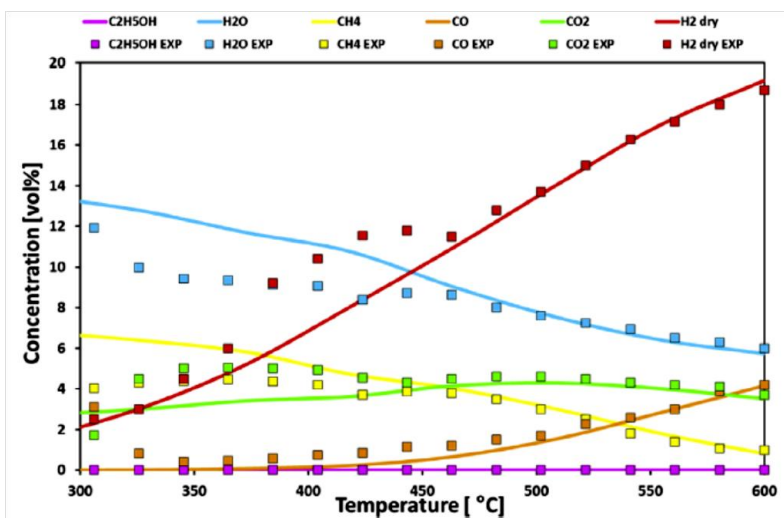


Рис. 9 – Распределение газообразных продуктов в зависимости от температуры реакции в ходе ПРБЭ в обычном реакторе при загрузке чистой смеси H₂O/C₂H₅OH (пропорция ИРС 3/1), ОСПГ = 4 800 ч⁻¹, p = 1 бар
Fig. 9 – Products gas distribution as a function of reaction temperature during ESR reaction in a conventional reactor under a pure H₂O/C₂H₅OH (feed ratio j 3/1) mixture, GHSV = 4 800 h⁻¹, p = 1 bar



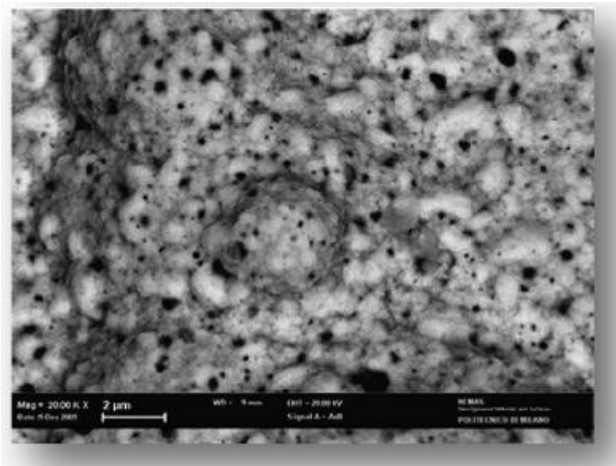


Рис. 10 – Точечные отверстия в Pd-слое по окончании экспериментов

Fig. 10 – Presence of pin-holes in the Pd-layer at the end of the experimental tests

4. Заключение

Как известно, в большинстве исследований, посвященных паровому риформингу биоэтанола, речь идет об использовании синтетической смеси биоэтанола (или, другими словами, смесь этанола с водой) в РНС. В этих исследованиях основной акцент делался на роли катализатора в процессе конверсии и селективности продуктов, при этом процесс риформинга натуральной биоэтаноловой смеси, получаемой промышленным способом, оставался без внимания, а все усилия направлялись на производство максимального количества водорода. В настоящем исследовании эту смесь использовали в паровом риформинге для получения водорода в МР на основе Pd, когда при температуре 400 °С и давлении 2,0 бар, не подвергаясь воздействию осаждения серы, фосфора и кокса, восстанавливается 70 % водорода минимум 99,5 % чистоты. Кроме того, продемонстрирована целесообразность применения биоэтанола в качестве возобновляемого чистого носителя водорода, а также преимущества использования МР при интенсивном производстве высококонцентрированного водорода. Более тщательный анализ негативных последствий воздействия серы и/или фосфора на каталитическую активность требует дальнейших исследований катализатора на основе Co-Pt. Далее, необходимо провести ряд исследований, направленных на достижение более высокой конверсии этанола, в том числе при температурах ниже 400 °С. При этом результаты, полученные в данной работе, поднимают важнейший вопрос, который заключается в негативном воздействии рабочей температуры выше 400 °С на композитные палладиевые мембраны. Следующее исследование будет посвящено технологической эволюции предлагаемых мембран, закрытых с одной стороны для того, чтобы способствовать расширению во время нагревания во избежание образо-

вания точечных отверстий вследствие повышения температуры. И последнее, но не менее важное, – оценка жизненного цикла биоэтанола и полный анализ всего процесса, предложенного авторами, дают еще одно преимущество настоящему исследованию.

Благодарности

Авторы выражают признательность компании GreenEngineeringSrl, Италия, за предоставленную биоэтаноловую смесь, которая использовалась в настоящем исследовании.

Acknowledgements

The Authors are grateful to Green Engineering Srl for providing the real bio-ethanol mixture used in this work.

Список литературы

- [1] Fischer G., Schrattenholzer L. *Biomass. Bioen.*, 2001;20:151.
- [2] Trane R., Dahl S., Skjøth Rasmussen M.S., Jensen A.D. *Int. J. Hydrogen En.*, 2012;37:6447.
- [3] Llorca J., Corberán V.C., Divins N.J., Fraile R.O., Taboada E. *Hydrogen from bioethanol*, Ch. 7, in: L.M. Gandia, G. Arzamendi, P.M. Dieguez (Eds.). *Renewable Hydrogen Technologies*, Elsevier, 2013, pp. 1–472. ISBN: 978-0-444-56352-1.
- [4] Song H., Zhang L., Watson R.B., Braden D., Ozkan U.S. *Catal. Today*, 2007;129:346.
- [5] Iulianelli A., Basile A. *Catal. Sci. Techn.*, 2011;1:366.
- [6] Haga F., Nakajima T., Yamashita K., Mishima S. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1998;63:253.
- [7] Drioli E., Brunetti A., DiProfio G., Barbieri G. *Green Chem.*, 2012;14:1561.
- [8] Yun S., Lim H., Oyama S.T. *J. Membr. Sci.*, 2012;409–410:222.
- [9] Lin W.-H., Liu Y.-C., Chang H.-F. *Int. J. Hydrogen En.*, 2010;35:12961.
- [10] Murmura M.A., Patrascu M., Annesini M.C., Palma V., Ruocco C., Sheintuch M. *Int. J. Hydrogen En.*, 2015;40:5837.
- [11] Hedayati A., Le Corre O., Lacarrière B., Llorca J. *Int. J. Hydrogen En.*, 2015;40:3574.
- [12] Iulianelli A., Liguori S., Huang Y., Basile A. *J. Power Sou.*, 2015;273:25.
- [13] Visconti C.G., Lietti L., Forzatti P., Zennaro R. *Appl. Catal. A Gen.*, 2007;330:49.
- [14] Espinal R., Anzola A., Adrover E., Roig M., Chimentao R., Medina F., Lopez E., Borio D., Llorca J. *Int. J. Hydrogen En.*, 2014;39:10902.
- [15] Papadias D.D., Lee S.H.D., Ferrandon M., Ahmed S. *Int. J. Hydrogen En.*, 2010;35:2004.
- [16] Basile A., Pinacci P., Iulianelli A., Broglia M., Drago F., Liguori S., Longo T., Calabrò V. *Int. J. Hydrogen En.*, 2011;36:2029.
- [17] Seelam P.K., Liguori S., Iulianelli A., Pinacci P., Drago F., Calabrò V., Huuhtanen M., Keiski R.,



- Piemonte V., Tosti S., De Falco M., Basile A. *Catal.Today.*, 2012;193:42.
- [18] Silva da A.M., Mattos L.V., Múnera J., Lombardo E., Noronha F.B., Cornaglia L. *Int. J. Hydrogen En.*, 2015;40:4154.
- [19] Shu S., Huang Y., Hu X., Fan Y., Xu N. *J. Phys. Chem. C*, 2009;113:19618.
- [20] Yu J., Hu X., Huang Y. *Sep. Purif. Tech.*, 2010;70:314.
- [21] Tanaka D.A.P., Nagase M.A.L.T., Okazaki J., Wakui Y., Mizukami F., Suzuki T.M. *Adv. Mater.*, 2006;18:630.
- [22] Li H., Goldbach A., Li W., Xu H. *J. Membr. Sci.*, 2007;299:130.
- [23] Mateos-Pedrero C., Silva H., Pacheco Tanaka D.A., Liguori S., Iulianelli A., Basile A., Mendes A. *Appl. Catal. B Env.*, 2015;174:67.
- [24] Sanz R., Calles J.A., Alique D., Furones L., Ordóñez S., Marín P., Corengia P., Fernandez E. *Int. J. Hydrogen En.*, 2011;36:15783.
- [25] Nair B.K.R., Choi J., Harold M.P. *J. Membr. Sci.*, 2007;288:67.
- [26] Itoh N., Akiha T., Sato T. *Catal. Today*, 2005;104:231.
- [27] Rothenberger K.S., Cugini A.V., Howard B.H., Killmeyer R.P., Ciocco M.V., Morreale B.D., Enick R.M., Bustamante F., Mardilovich I.P., Ma Y.H. *J. Membr. Sci.*, 2004;244:55.
- [28] Zhang X., Xiong G., Yang W. *J. Membr. Sci.*, 2008;314:67.
- [29] Yun S., Oyama S.T. *J. Membr. Sci.*, 2011;375:28.
- [30] Mardilovich P.P., She Y., Ma Y.H., Rey M.H. *AIChE J.*, 1998;44:310.
- [31] Maneerung T., Hidajat K., Kawi S. *J. Membr. Sci.*, 2014;452:127.
- [32] Wang L., Yoshiie R., Uemiyama S. *J. Membr. Sci.*, 2007;306:1.
- [33] Nam S.E., Lee K.H. *J. Membr. Sci.*, 2001;192:177.
- [34] Peters T.A., Tucho W.M., Ramachandran A., Stange M., Walmsley J.C., Holmestad R., Borg A., Bredesen R. *J. Membr. Sci.*, 2009;326:572.
- [35] Ryi S.K., Li A., Lim C.J., Grace J.R. *Int. J. Hydrogen En.*, 2011;36:9335.
- [36] Sanz R., Calles J.A., Ordóñez S., Marín P., Alique D., Furones L. *J. Membr. Sci.*, 2013;446:410.
- [37] Straczewski G., Völler-Blumenroth J., Beyer H., Pfeifer P., Steffen M., Felden I., Heinzl A., Wessling M., Dittmeyer R. *Chem. Eng. Proc.*, 2014;81:13.
- [38] Goldbach A., Bao F., Qi C., Bao C., Zhao L., Hao C., Jiang C., Xu H. *Int. J. Greenh. Gas. Contr.*, 2015;33:69.
- [39] Woo R.J., Moon D., Sang L.D., Lee D., Hong S. *Theor. Appl. Chem. Eng.*, 2004;10:1024.
- [40] Padilla R., Benito M., Rodríguez L., Serrano A., Munoz G., Daza L. *Int. J. Hydrogen En.*, 2010;35:8921.
- [41] Lenzion-Bieluń Z., Jędrzejewski R., Arabczyk W. *Cent. Eur. J. Chem.*, 2011;9:834.
- [42] Norman A., Perrichon V., Bensaddik A., Lemaux S., Bitter H., Koningsberger D. *Top. Catal.*, 2001;17:363.
- [43] Iulianelli A., Basile A. *Int. J. Hydrogen En.*, 2010;35:3170.
- [44] Mironova E.Y., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Muraviev D.N., Yaroslavtsev A.B. *Catal. Today*, 2014;236:64.
- [45] Borgognoni F., Tosti S., Vadrucchi M., Santucci A. *Int. J. Hydrogen En.*, 2013;38:1430.
- [46] Li Y., Ding W., Jin X., Yu J., Hu X., Huang Y. *Int. J. Hydrogen En.*, 2015;40:3528.
- [47] Palma V., Castaldo F., Ciambelli P., Iaquaniello G. *Clean. Techn. Env. Pol.*, 2012;14:973.



2020 25-27 May
Shanghai · China



2020 Int'l Energy Storage and Hydrogen & Fuel Cell Conference and Exhibition

The conference and exhibition will focus on PV+storage, PV+hydrogen, fuel cell, new energy vehicles, and cover the entire value and supply chain of the industries.

You are cordially invited to attend SNEC (2020) International Energy Storage and Hydrogen & Fuel Cell Conference and Exhibition on May 25-27, 2020 in Shanghai, China.

SNEC (2020) International Energy Storage and Hydrogen & Fuel Cell Conference, co-located with SNEC 13th (2020) International Photovoltaic Power Generation and Smart Energy Exhibition & Conference, is hosted by the Shanghai government and the Shanghai New Energy Industry Association (SNEIA), and endorsed by Global Green Energy Industry Council (GGEIC), International Battery & Energy Storage Alliance, Global Energy Storage Alliance (GESA, International Association for Hydrogen Energy (inviting), EUPVSEC, ETA-Florence.

SNEC (2020) International Energy Storage and Hydrogen & Fuel Cell Conference aims to promote the cooperation of energy storage, hydrogen energy and fuel cell technology in China and around the world. The Conference will discuss policies, cutting-edge technology, market trends, business model, and financing tools, etc. in order to strengthen collaborative innovation and promote healthy and orderly development of energy storage and hydrogen energy industries...

<http://www.iesh.us/HomePage.aspx?lang=en>

