

НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ПРИГОТОВЛЕНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ И РАЗРАБОТКА ТОПЛИВНЫХ ПРОЦЕССОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ДЛЯ ПИТАНИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Снытников П.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

ООО «УНИКАТ», Новосибирск

Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Индустриальный партнер АО ГК «ИнЭнерджи», Москва

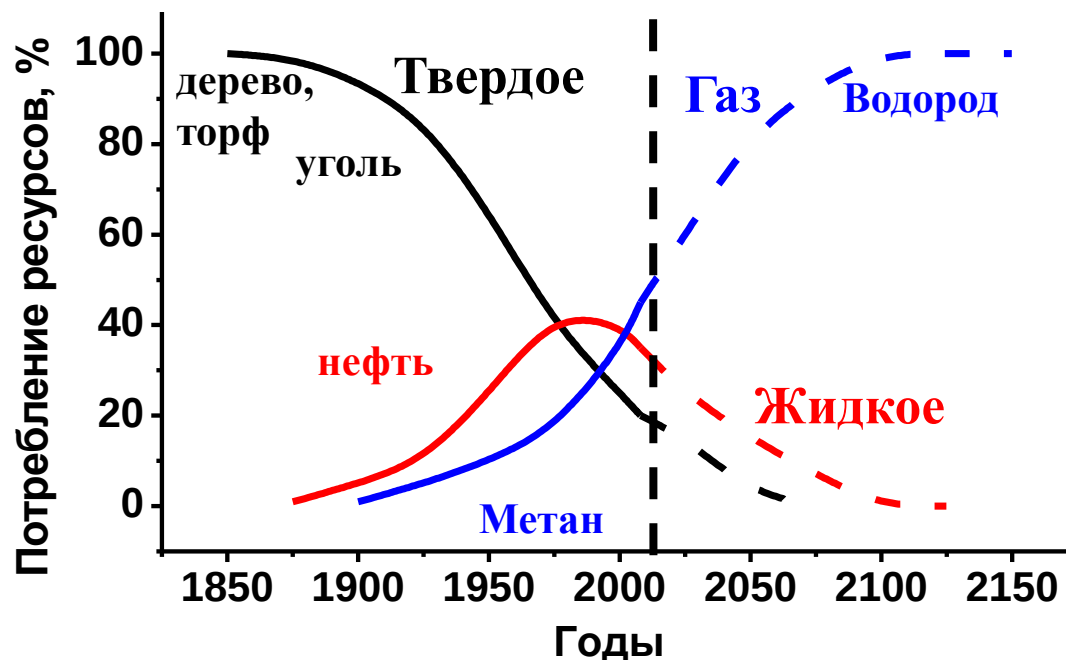


UNiCAT

N*Новосибирский
государственный
университет
*НАСТОЯЩАЯ НАУКА

 группа компаний
inenergy

Развитие цивилизации – смена энергоносителя



Твердое → жидкое → газообразное топливо

«Декарбонизация»:

Дерево → уголь → нефть → природный газ → водород

Н/С

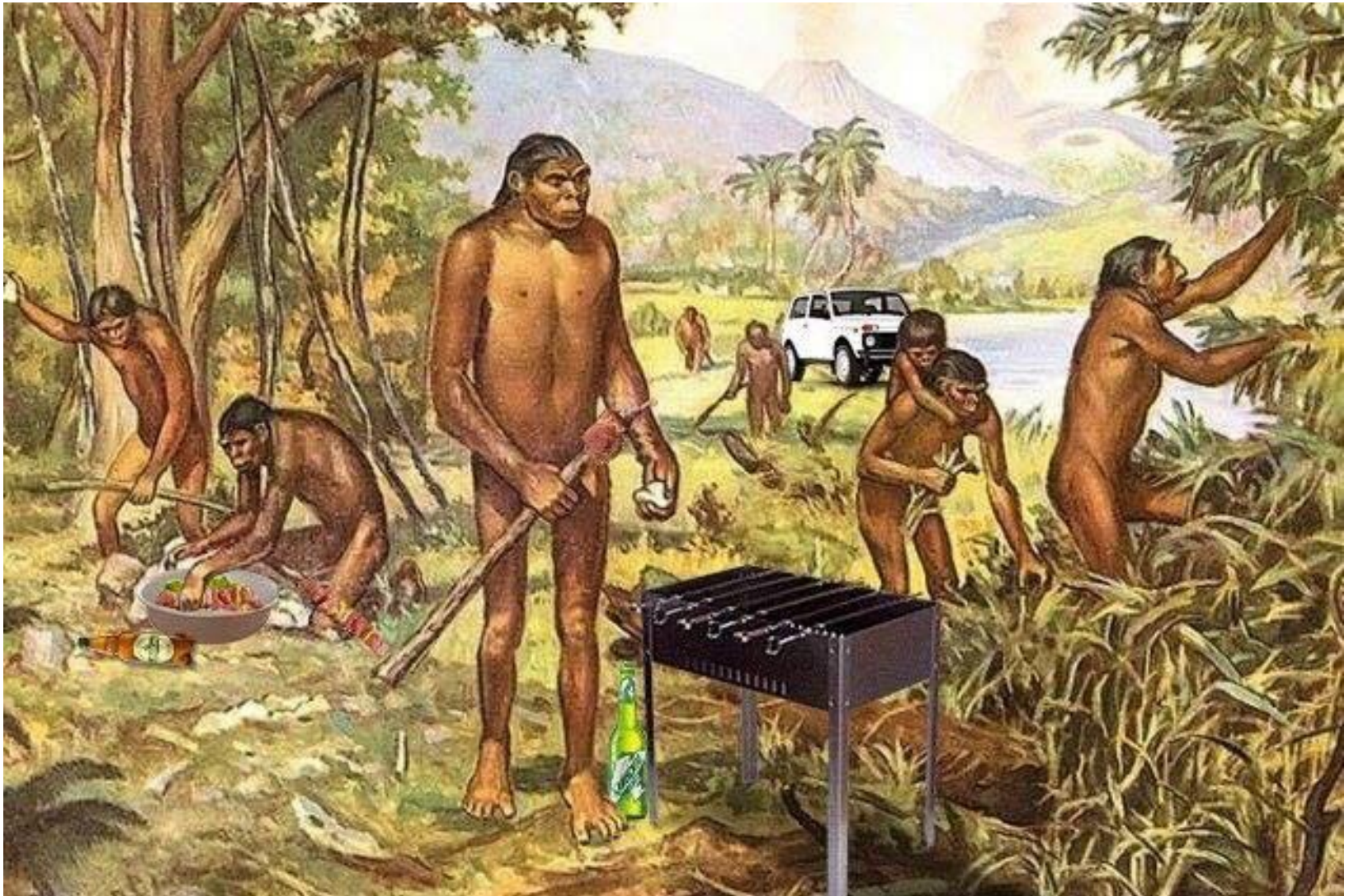
1:3-1:10

1:2

2:1

4:1

Технологии каменного века





Toyota Mirai



Пробег без дозаправки

Топливо

Топливный элемент

**Литий-ионный или
никель-металл-гидридный аккумуляторы**

Время заправки

Цена

500 км

H_2 (700 атм), ~5 кг

114 кВт (153 л.с.)

1,6 кВт*ч

3,5-5 мин

от 57 500 \$



Hyundai ix-35

Цена от ~ 60 000 \$



Пробег без дозаправки

580 км

Топливо

H_2 (700 атм)

Топливный бак

144 л

Максимальная скорость

160 км/ч

Топливный элемент

100 кВт

Батарея (Ni-MH)

21 кВт

Электромотор

100 кВт

Температура запуска

до -20 °C

Honda Clarity Fuel Cell



Пробег без дозаправки	585 км
Топливо	H_2 (700 атм)
Емкость бака	~5 кг H_2
Максимальная скорость	160 км/ч
Топливный элемент	130 кВт (174 л.с.)



Водородные заправки

California Hydrogen Fueling Stations

Anaheim
9731 E. La Palma, Anaheim, CA 92806

Campbell
2855 Winchester Boulevard, Campbell, CA 95008

Costa Mesa
3350 Harbor Boulevard, Costa Mesa, CA 92627

Del Mar
3060 Carmel Valley Road, San Diego, CA 92130

Diamond Bar
21993 Cooley Dr, Diamond Bar, CA 91765

Fairfax-LA
7751 Beverly Blvd., Los Angeles, CA 90036

Harris Ranch
2555 West Dorris Avenue, Coalinga, CA 93210

Hayward
391 West A Street, Hayward, CA 94541

Hollywood
5700 Hollywood Boulevard, Los Angeles, CA 90028

La Canada Flintridge
550 Foothill Boulevard, La Canada Flintridge, CA 91011

Lake Forest
20731 Lake Forest Drive, Lake Forest, CA 92630

Lake Tahoe-Truckee
12105 Donner Pass Road, Truckee, CA 96161

Lawndale
15006 Inglewood Avenue, Lawndale, CA 90250

Long Beach
3401 Long Beach Blvd, Long Beach, CA 90807

Mill Valley
670 Redwood Highway, Mill Valley, CA 94941

Playa Del Rey
8126 Lincoln Boulevard, Los Angeles, CA 90045

Riverside
2004 S. Lawrence Street, Riverside, CA 92504

San Jose
2101 North First Street, San Jose, CA 95131

San Juan Capistrano
26572 Junipero Serra Road, San Juan Capistrano, CA 92675

San Ramon
4476 Norris Canyon Road, San Ramon, CA 94583

Santa Barbara
150 South La Cumbre Road, Santa Barbara, CA 93103

Santa Monica
1810 Cloverfield Blvd., Santa Monica, CA 90404

Saratoga
12600 Saratoga Avenue, Saratoga, CA 95070

South Pasadena
1200 Par Oaks Avenue, South Pasadena, CA 91030

South San Francisco
248 South Airport Blvd., South San Francisco, CA 94080

Torrance
2081 W. 190th Street, Torrance, CA 90501

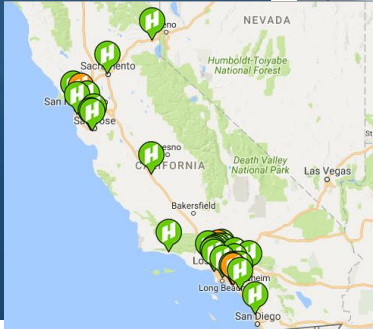
UC Irvine
19172 Jamboree Rd, Irvine, CA 92612

West LA
11261 Santa Monica Blvd, Los Angeles, CA 90025

West Sacramento
1515 South River Road, West Sacramento, CA 95691

Woodland Hills
5314 Topanga Canyon, Woodland Hills, CA 91364

TOYOTA MIRAI



Япония	~100
Германия	~50
США	~50
Великобритания	5
Южная Корея	~20



Возможные пути и источники получения водорода

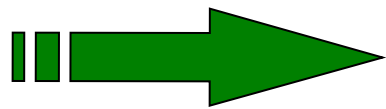
Гидроэнергетика



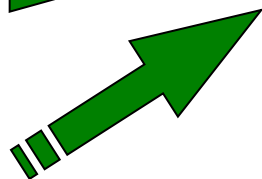
Ветроэнергетика



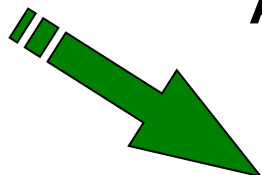
Электролиз воды



Солнечная энергетика



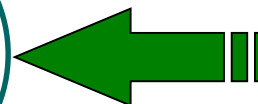
АЭС



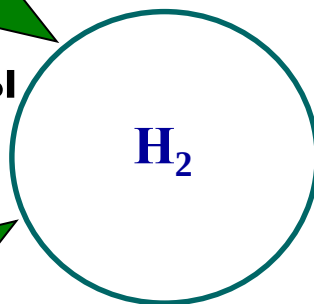
Ископаемое топливо



Метан,
 C_3-C_4 УВ,
бензин,
дизтопливо,
биодизель,
метанол, ДМЭ,
этанол и др.



Биомасса



Стоимость водорода

Технология	Стоимость относительно ПКМ
Паровая конверсия метана (ПКМ)	1
Пиролиз метана/природного газа	0.9
Парциальное окисление тяжелой нефти	1.8
Газификация угля	1.4-2.6
Электролиз воды на сетчатых электродах	3-10
Солнечный и фото-электролиз воды	>3
Высокотемпературный электролиз воды (АЭС)	2.2
Термохимическое разложение воды (АЭС)	6
Газификация биомассы	2.0-2.4

Природный газ

- Запасы: $150 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$ (с учетом гидратов $\text{CH}_4 \sim 10^{16} \text{ м}^3$)
 - Ежегодная разведка/добыча: $5 \cdot 10^{12} \text{ м}^3 / 3 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$
 - Области применения: энергетика $\sim 25\%$,
бытовой сектор $\sim 40\%$
промышленность/химическая $\sim 35\% / 5\%$
-

Биогаз

Состав, об. %: 60 CH_4 , 40 CO_2

Производится в год: $10 \cdot 10^9 \text{ м}^3$ (2009) $\rightarrow$ $46 \cdot 10^9 \text{ м}^3$ (2020),

Электромобили

Цена Tesla Model S
от 62 400 \$



MODEL X



Тип батареи: литий-ионная

Объем батареи: 85 / 60 кВт·ч*

Запас хода до полной зарядки: 426 / 335 км*

Ресурс: 7 лет или 160 тыс. км

Время зарядки от бытовой сети переменного тока 110В: за 1 час восполняется 8 км пути

Время зарядки от бытовой сети переменного тока 220В: за 1 час восполняется 50 км пути

Время полной зарядки на станции Tesla Supercharger: 30 минут



(ДВС)



Tesla (АКБ)



Toyota Mirai (ТЭ)

FCEV



BEV



ТЭ 113 кВт
Дальность хода ~500 км

Батарея 85кВт*ч
Дальность хода ~426 км



Гибрид

Батарея 10-25 кВт*ч
ТЭ 5-20 кВт (Range extender)
Бак с жидким топливом ~ 80л
Дальность хода ~800 км

Прототипы APU и «Range extender»



12 kW hydrazine hydrate fueled PGM-free AEMFC by Daihatsu Motor Co.

www.electrical-cars.net



5kW ethanol fueled SOFC range extender (375+miles) by Nissan

www.greencarcongress.com



3kW diesel fueled SOFC APU by Delphi www.7ms.com/fct/



Viking Lady 250 kW methanol fueled Convion SOFC APU

www.lngworldshipping.com



3kW diesel fueled SOFC APU by AVL, Eberspächer, Topsoe Fuel Cell, Volvo and Forschungszentrum Jülich

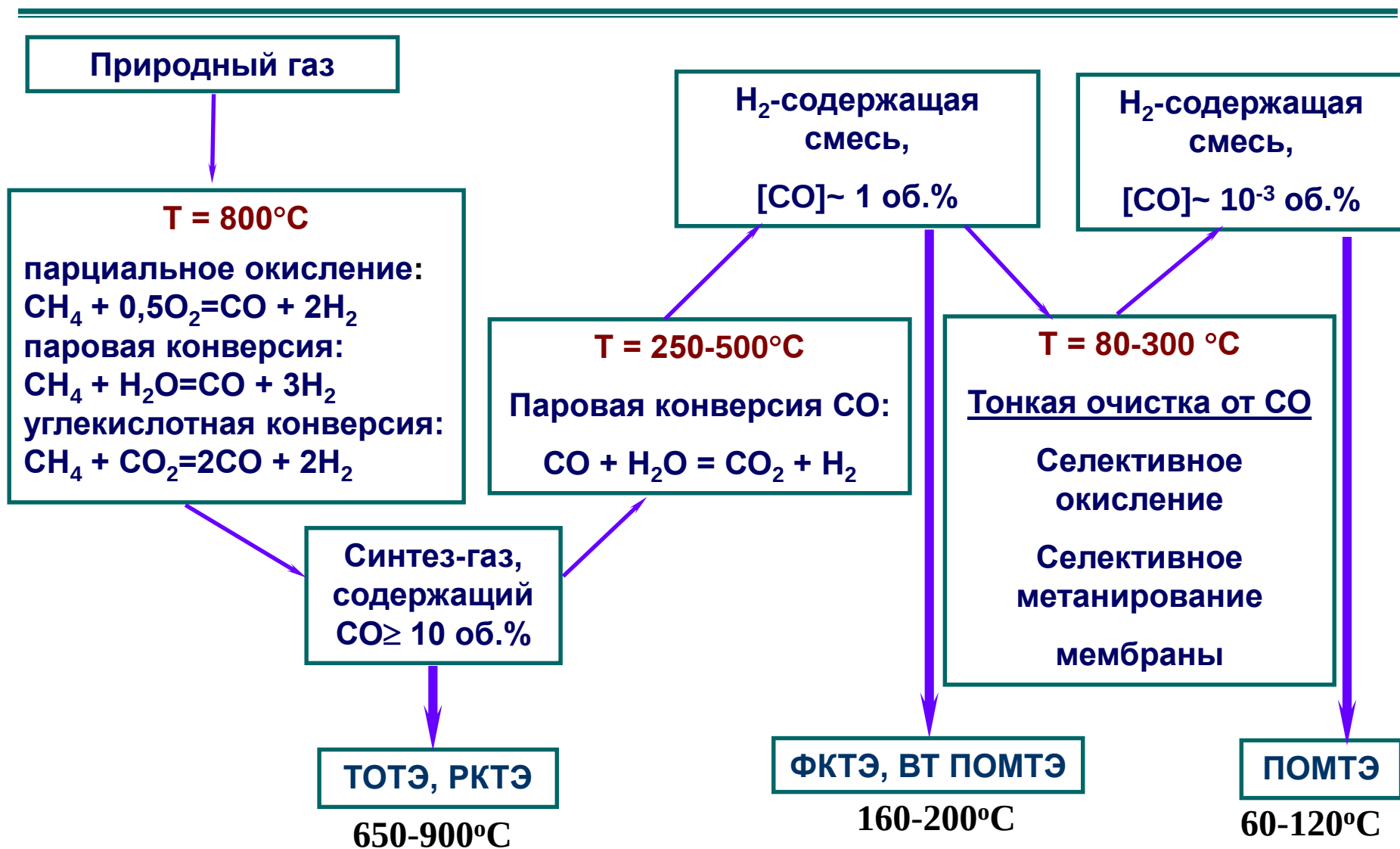
<http://www.desta-project.eu/partners/>



90kW liquid H₂ FC APU for A320 aircraft by Airbus

www.asdreports.com

Получение водородсодержащего газа в топливном процессе для питания топливных элементов



Жидкое топливо

Нефтепереработка:

- Бензин
- Дизель

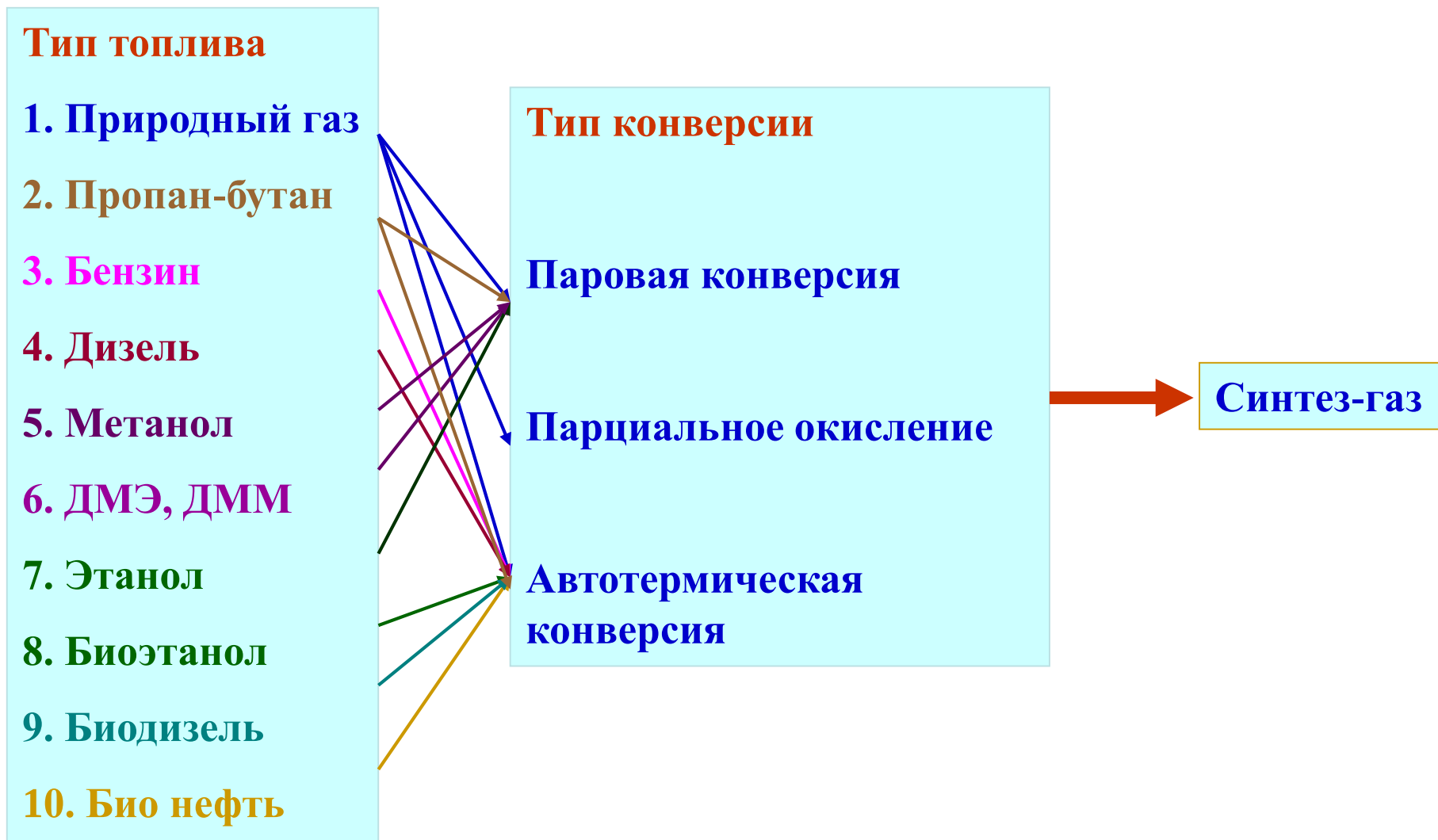
Биотопливо:

- Этанол
- Биодизель

Продукты переработки CH_4

- Метанол
- Диметиловый эфир
- Диметоксиметан
- Муравьиная кислота
- Аммиак
- Гидразин гидрат

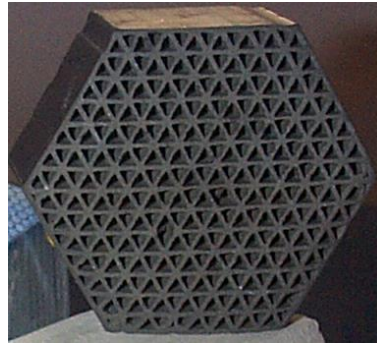
Технологии получения синтез-газа



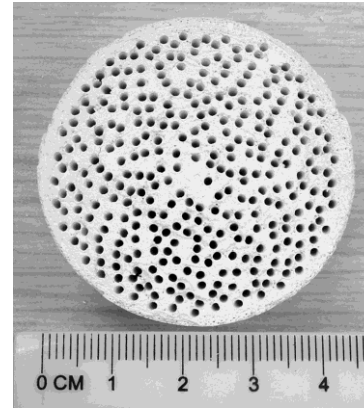
Структурированные катализаторы



Термостойкий сплав
(фольга, пластины
сплошные и пористые)



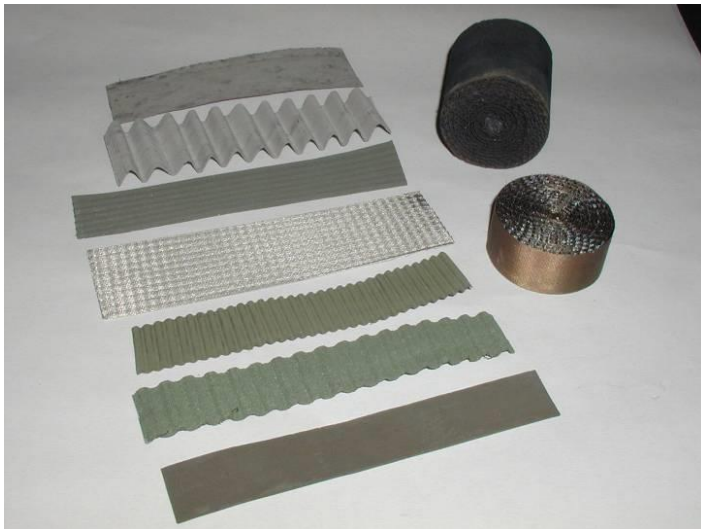
Блочные
носители



Керметы



Ленточный
катализатор

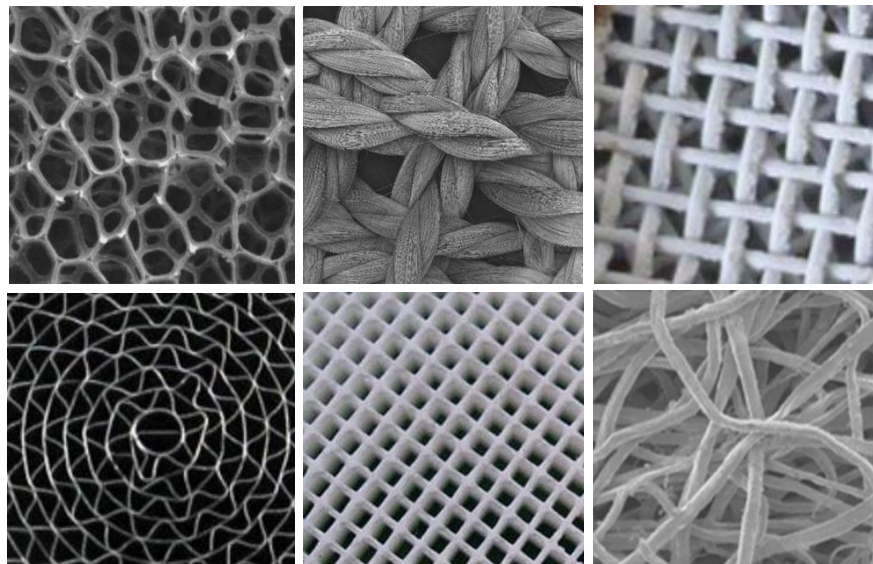


Металлические сетки с
нанесенным катализатором



Реакторные блоки с
ленточным катализатором

Структурированные носители и катализаторы



- улучшают тепло- и массоперенос (K_c для монолита $\sim 0,1$ м/с, для сеток $\sim 1,3$ м/с)
- выравнивают температурное поле (предотвращают перегрев)
- снижают газодинамического сопротивления
- повышают селективность
- снижают количество катализатора

Ключевая проблема – формирование каталитического покрытия

Методы нанесения покрытий:

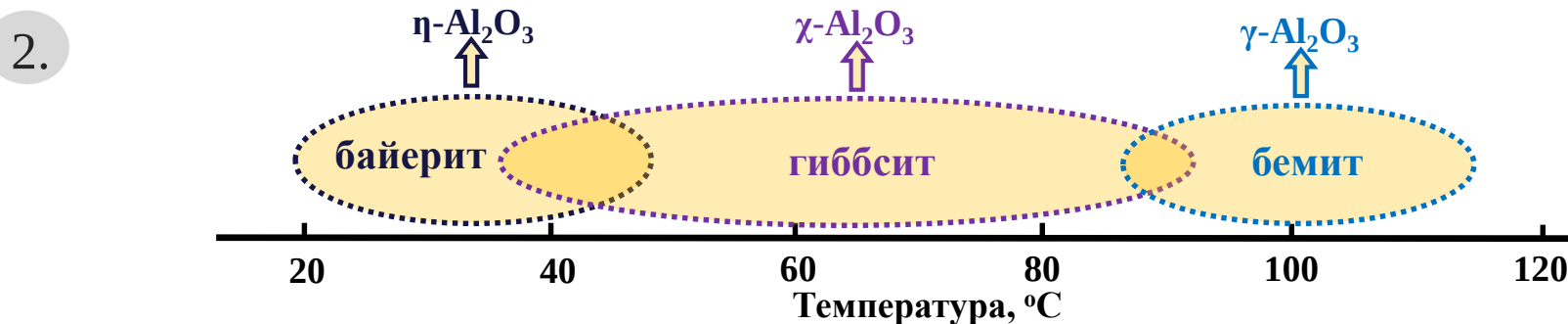
- Метод окунания в суспензию
- Напыление
- Электрофоретическое нанесение
- CVD
- **Кристаллизация**

Кристаллизация:

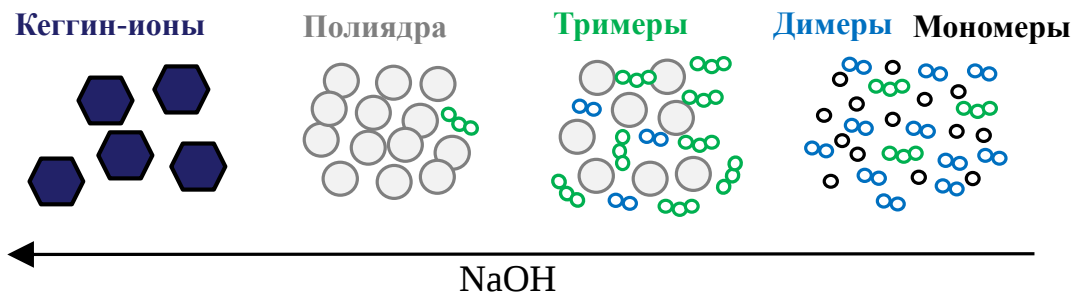
- осаждение из растворов солей при химическом превращении
- из пересыщенного раствора
 - гидротермальный синтез
 - синтез при атмосферном давлении
- синтез в сверхкритических условиях

Особенности кристаллизации гидроксида алюминия из алуминатных растворов

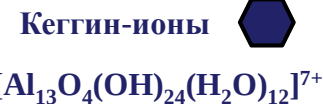
1. В пересыщенных растворах происходит разложение: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NaOH}$



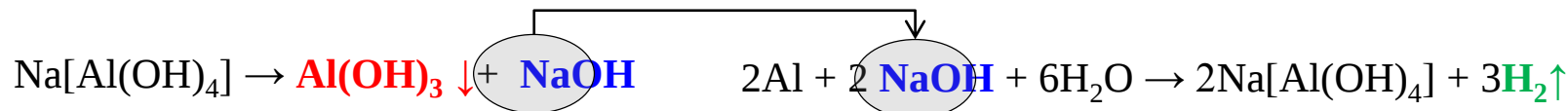
3. Полимеризация алуминатных ионов



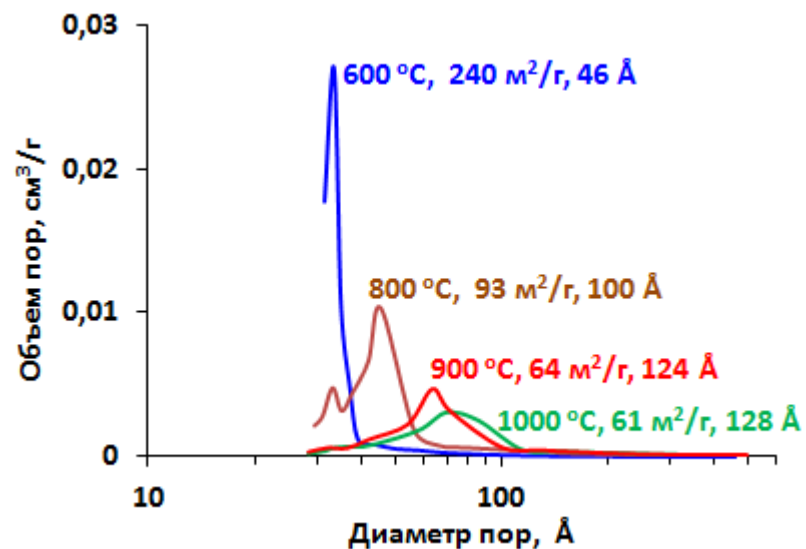
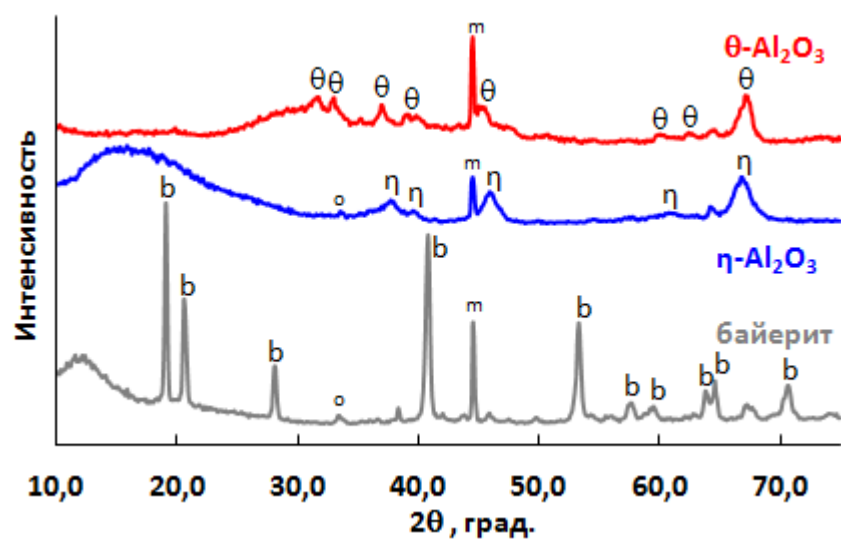
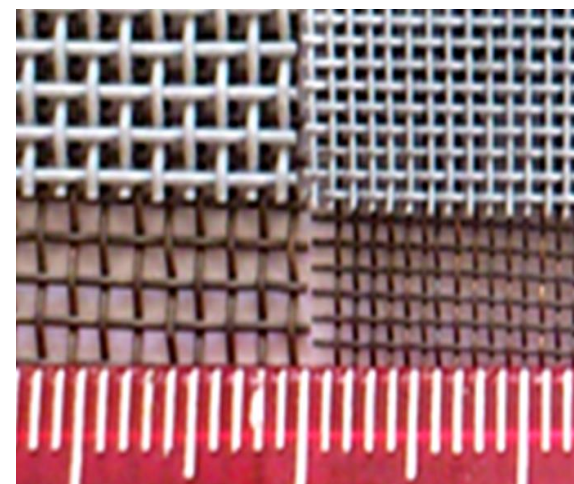
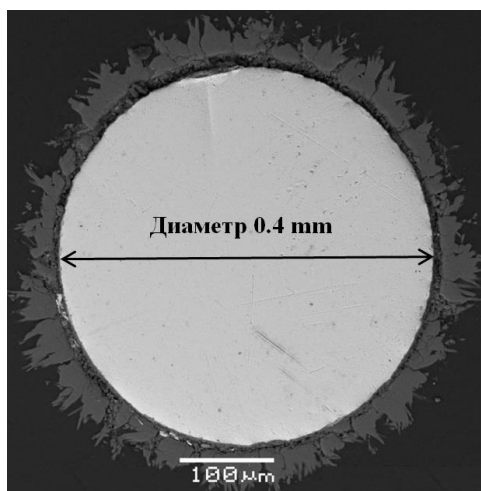
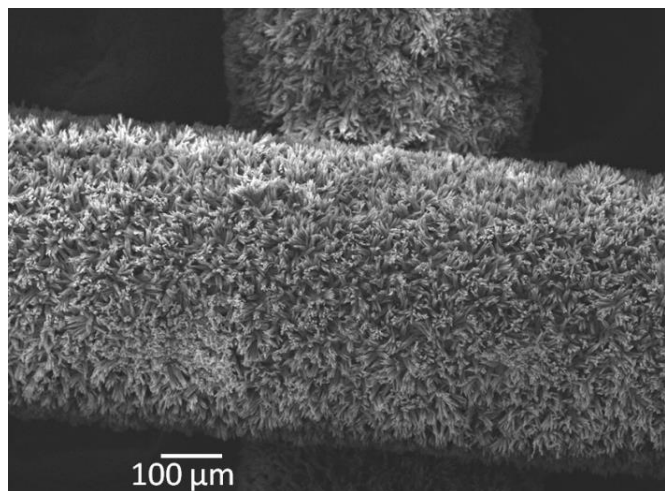
Разбавленные растворы



4. Связь между реакцией разложения и растворения Al

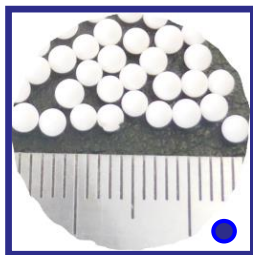
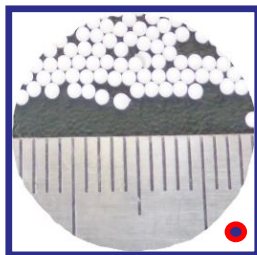


Свойства слоя оксида гидроксида и оксида алюминия



Образуется сплошной слой толщиной 40-60 мкм.
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ – байерит $\rightarrow$ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (600 °C) $\rightarrow$ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (900 °C)

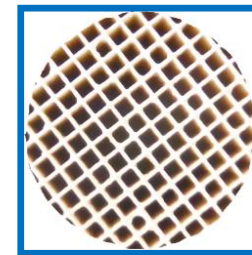
Газодинамические характеристики каталитических реакторов



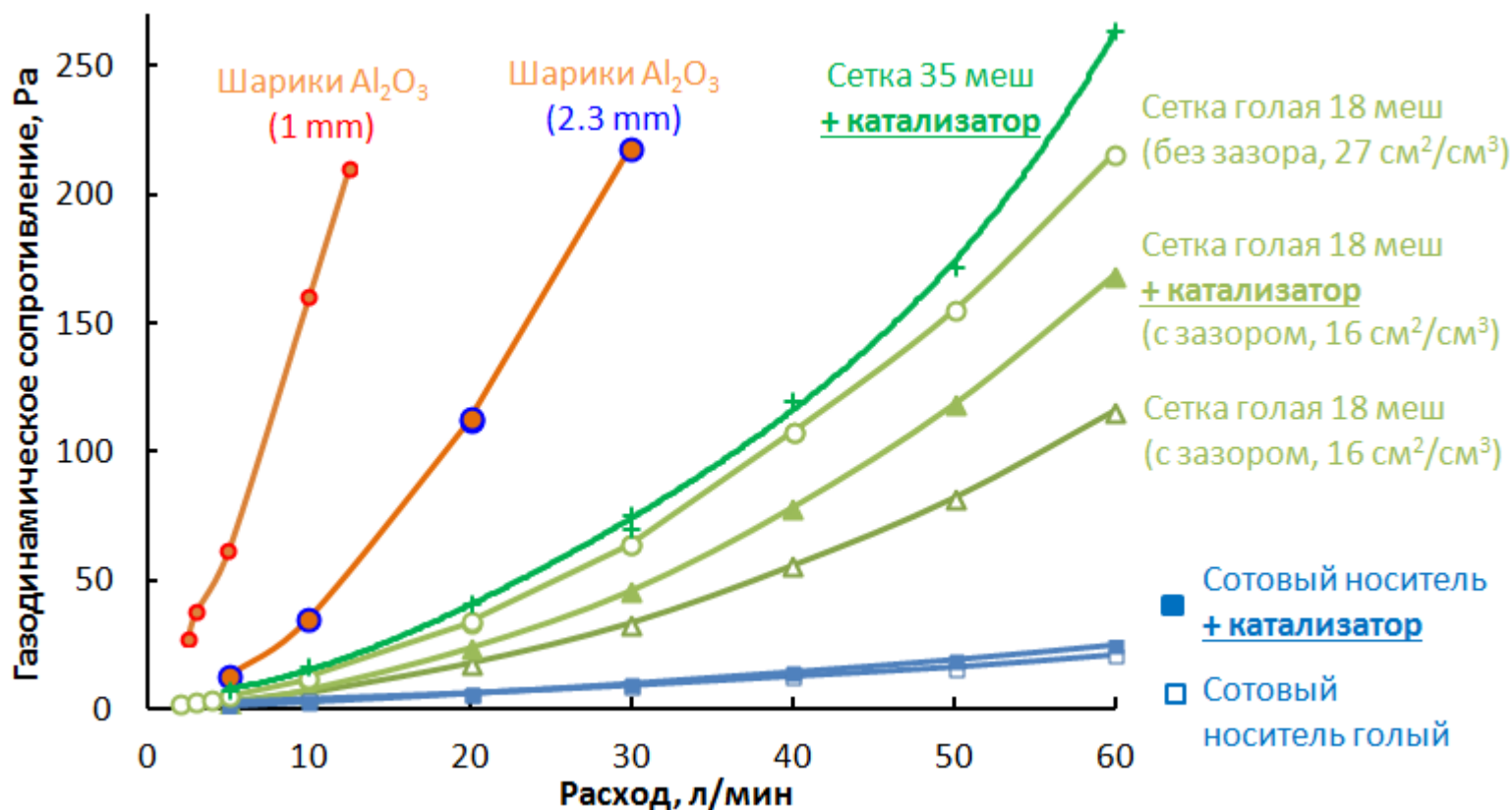
Шарики Al_2O_3



Сетка 35 меш



Сотовый носитель 400/6



- Реактор на основе сетки занимает промежуточное положение между шариками и сотовым носителем
- При малых расходах сопротивление сеточного катализатора близко к сопротивлению сотового носителя

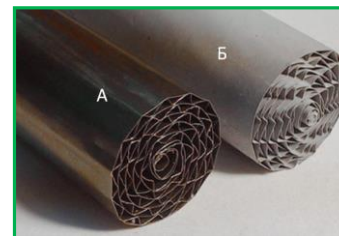
Испытания катализатора Pt(0.5)W/ η -Al₂O₃ в реакции глубокого окисления углеводородов



M18
16 см²/см³
Pt – 0,25 г/л



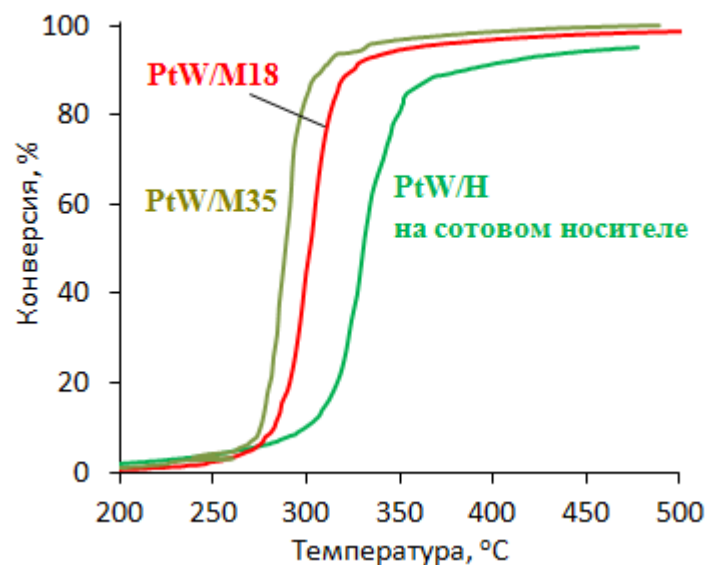
M35
31 см²/см³
Pt – 0,25 г/л



H - сотовый носитель
29 см²/см³
Pt – 0,25 г/л

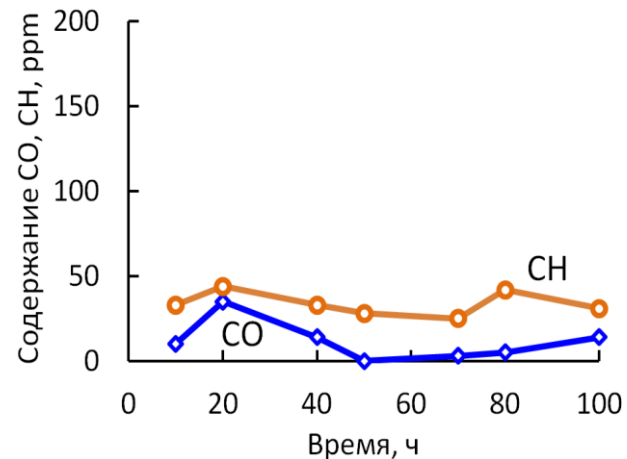
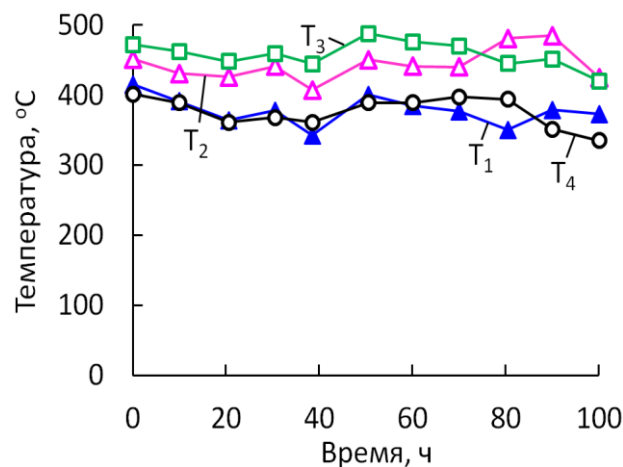
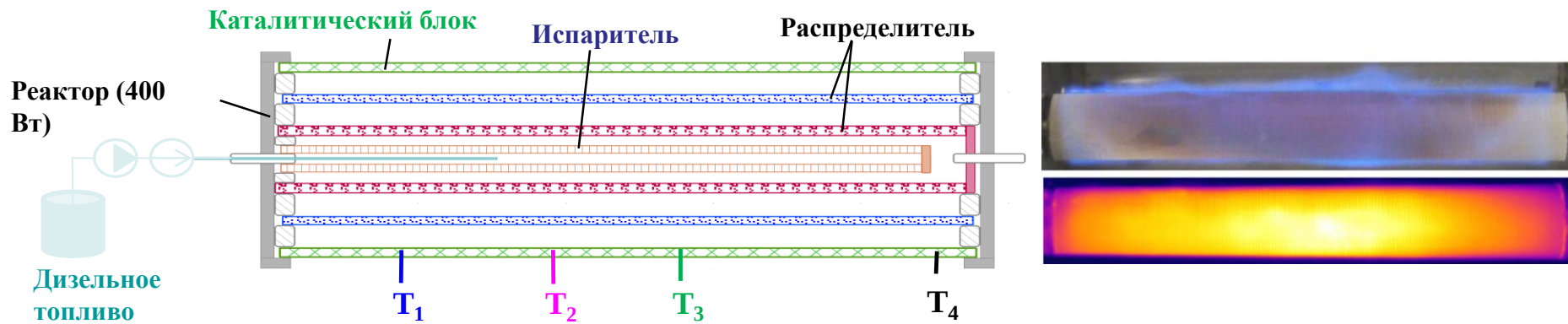
C_xH_y – 5000 ppm, O₂ – 10 %, N₂ – баланс, объемная нагрузка – 40000 ч⁻¹
Температура прокаливания – 600 °С.

Катализаторы (восстановленные) на разных носителях



•Каталитический блок с сетчатым катализатором эффективнее сотового катализатора за счет повышенного массообмена

Испытания катализатора Pt(5%)/ η -Al₂O₃ в реакции глубокого окисления дизельного топлива (содержание серы 50 ppm)

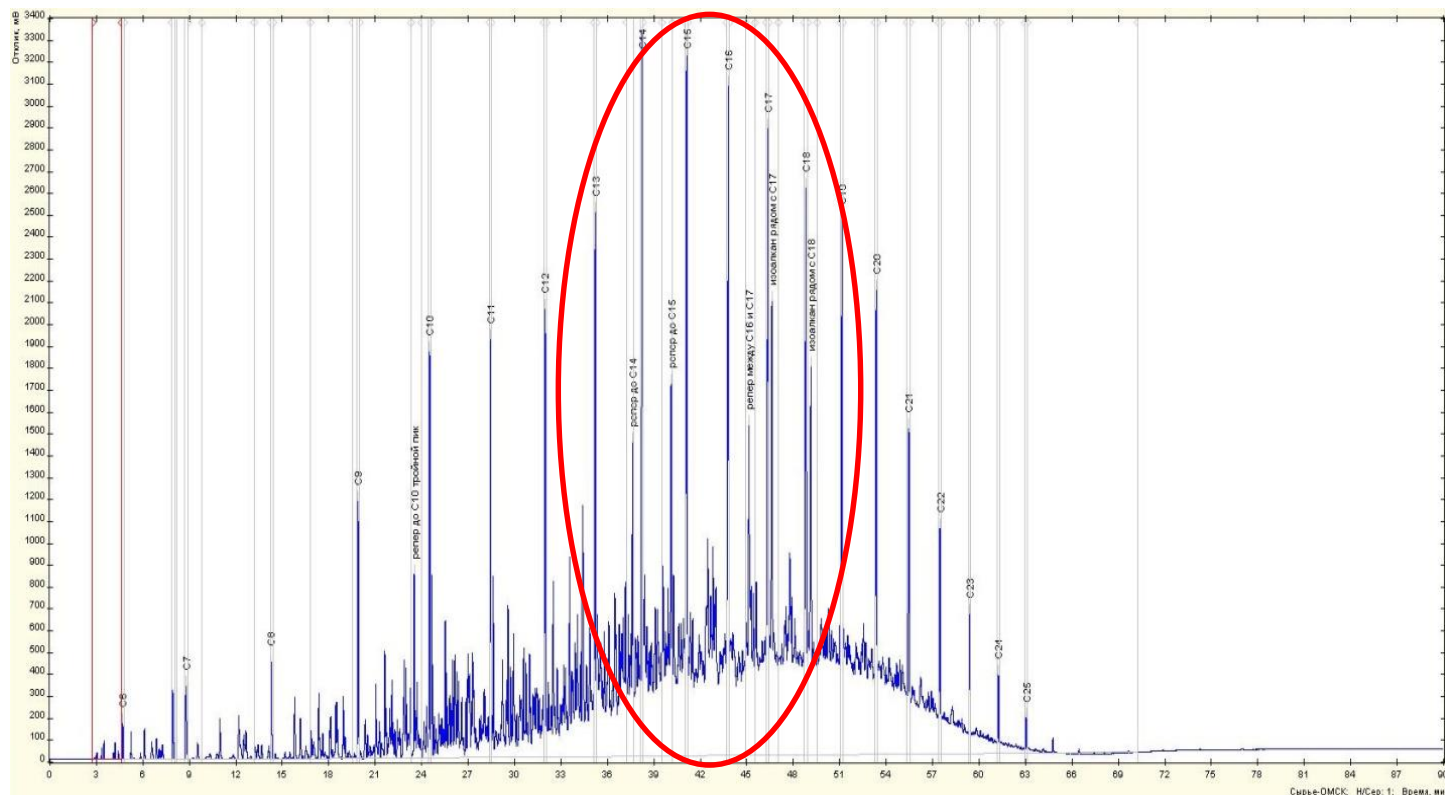


Устойчивая работа реактора в течение 100 часов:

- Стабильные значения температуры в каталитическом блоке
- Содержание CO и C_xH_y не превышало 50 ppm
- Снижение минимальной мощности в ходе испытаний с 7,5 кВт/м² (в начале) до 4 кВт/м² (в конце)
- Отсутствие осыпания слоя в ходе испытаний

Автотермическая конверсия дизельного топлива

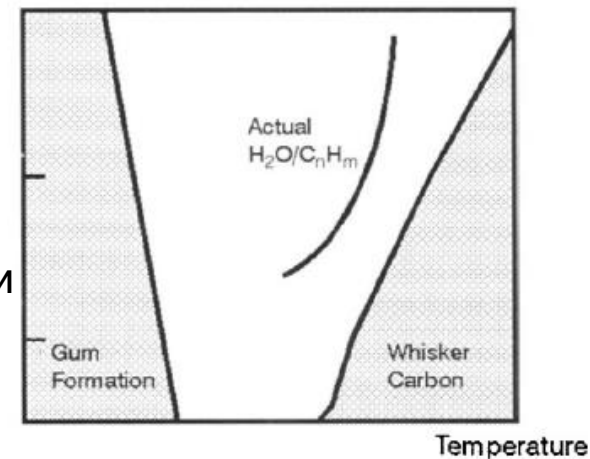
Типичная хроматограмма дизельного топлива



Примеры модельных веществ:

Вещество	Сера	Ароматика
н-тетрадекан гексадекан тетралин н-додекан н-октан декалин тетралин	дибензотиофен тиофен диметилсульфид метилбензотиофен	1-метилнафталин триметилбензин этилбензин бутилбензин нафталин

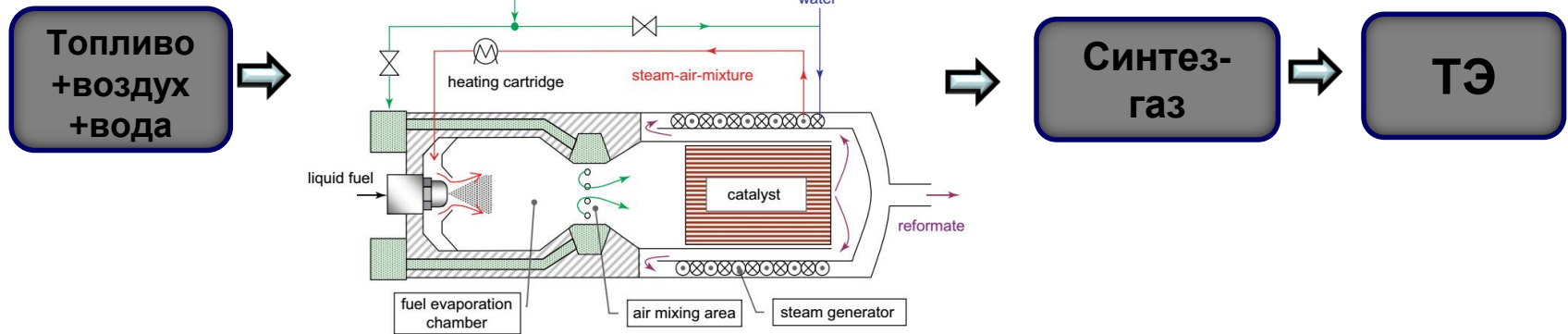
Катализаторы



- Требования к катализатору:
- Высокая активность и селективность в процессе конверсии углеводородов
- Стойкость к травлению серой
- Высокая устойчивость к зауглероживанию, травлению ядами
- Стабильность при высокой температуре
- Длительный срок службы

Типы катализаторов	Примеры
Rh	Rh + Co/ $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$, Rh/ Al_2O_3 , Rh + La/ $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$, Rh + Mn/ $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$, Rh/ $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$
Pt	Pt/ $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$, Pt / CeO_2
Ru	Ru/ γ - Al_2O_3 , Ru/ $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$
Ni	Ni/ $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$, Ni/ $\text{Ce--Al}_2\text{O}_3$ / SrO, Ni/MgO
Перовскиты	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ $\text{Sm}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Cr}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ru}_{0.05}\text{Zr}_{1.95}\text{O}_{7-y}$ $\text{LaCo}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$

Реформер:



Паровая конверсия (ПК):

$C_mH_n + mH_2O = mCO + (m + 1/2n)H_2$, $\Delta H > 0$, эндотермическая реакция

Парциальное окисление (ПО):

$C_mH_n + 1/2mO_2 = mCO + (1/2n)H_2$, $\Delta H < 0$, экзотермическая реакция

Автотермический риформинг (АТР):

$C_mH_n + 1/2mH_2O + 1/4mO_2 = mCO + (1/2m + 1/2n)H_2$, $\Delta H \sim 0$, слабо экзотермическая реакция

Вид конверсии	Плюсы	Минусы
ПК	-Наиболее проработанный и распространенный вид конверсии в промышленности -Относительно низкие температуры -Более высокое молярное отношение H_2/CO	-Громоздкая система -Необходима подача тепла -Медленный запуск -Требуется подвод воды
ПО	-Более устойчив к отравлению серой -Не требуется источник тепла -Быстрый запуск -Использование воздуха в качестве окислителя	-Более низкое соотношение H_2/CO в продуктах реакции -Высокие температуры -Коксообразование -Выделение большого количества тепла -Трудность управления процессом
АТР	-Не требуется дополнительный источник тепла -Высокое молярное соотношение H_2/CO -Минимальное коксообразование -Относительно компактная система	-Требуется подвод воды

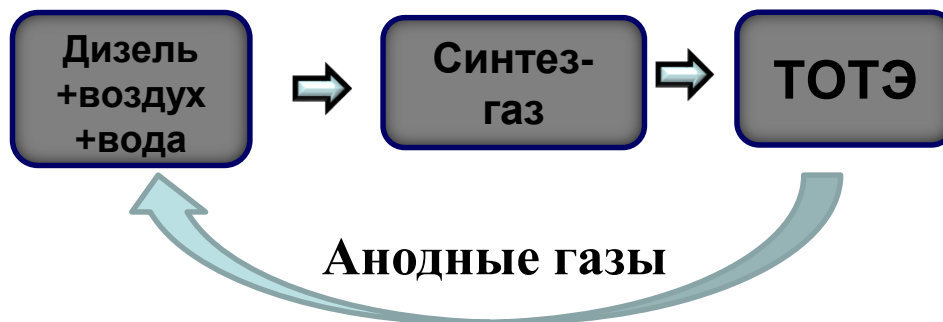
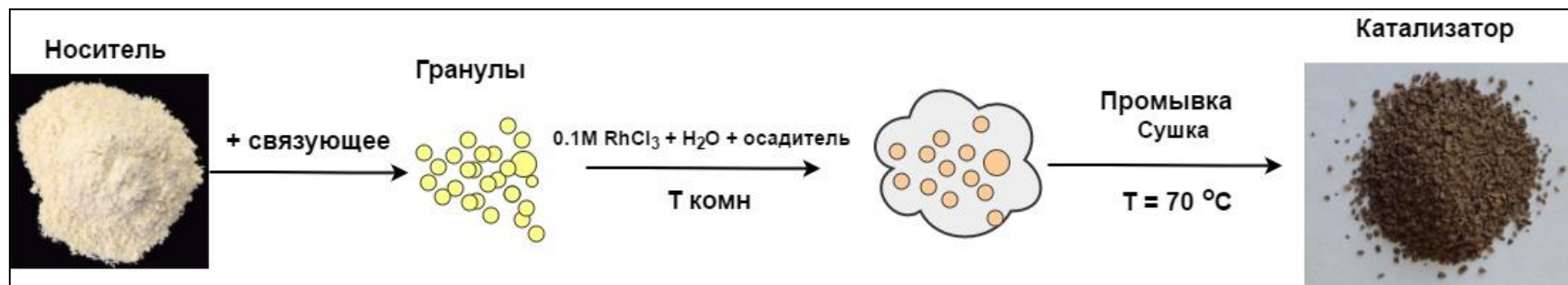


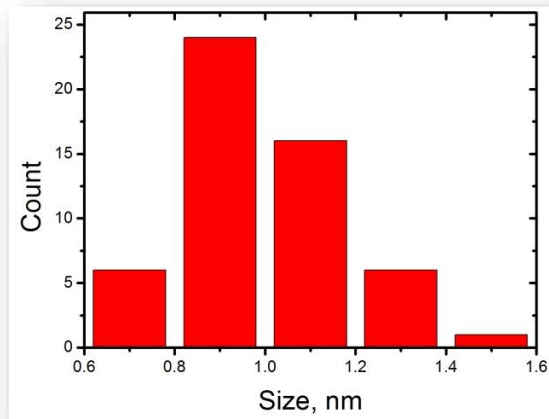
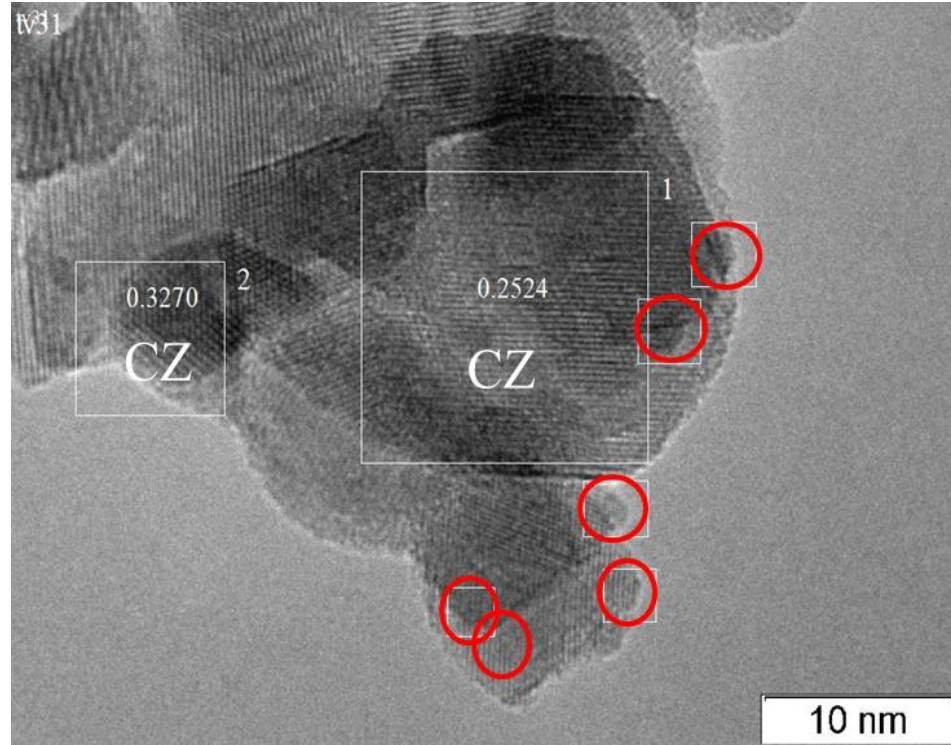
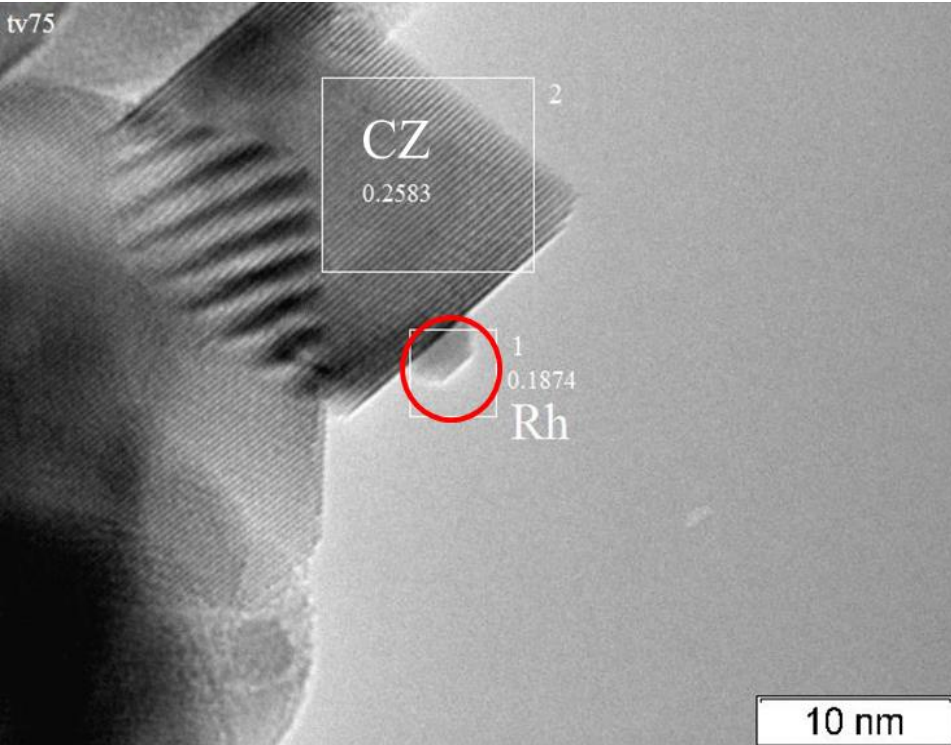
Схема синтеза катализаторов



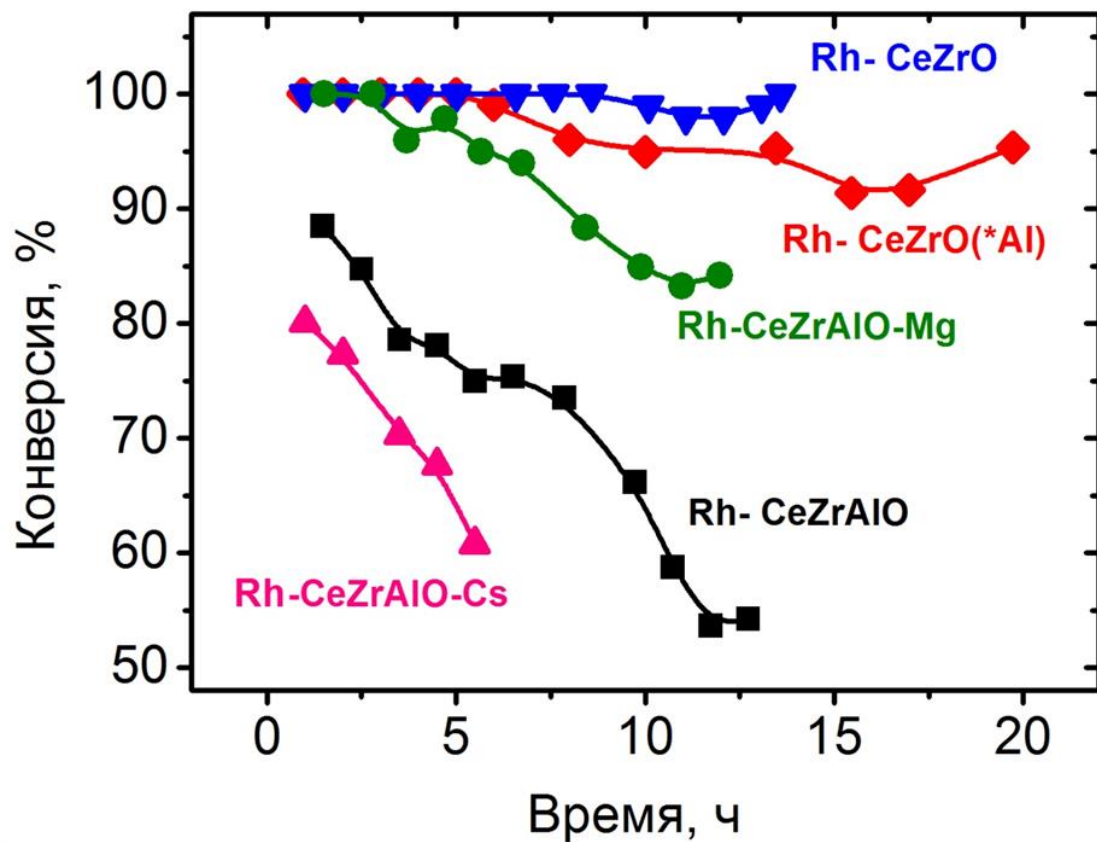
Содержание Rh во всех образцах составило 1 вес.%.
Синтезированные катализаторы

Кат-р	Носитель	Связующее	Допант	CO/Me
Rh/CeZrAlO	$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50)			1.51
Rh/CeZrO(*Al)	$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	(*Al)- AlO(OH)		1.46
Rh/CeZrAlO-Cs	$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50)		Cs	1.41
Rh/CeZrO	$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$		1.55
Rh/CeZrAlO-Mg	$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50)		Mg	1.52
Ru/CeZrO	$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$			0.81
Pt/CeZrO	$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$			0.62

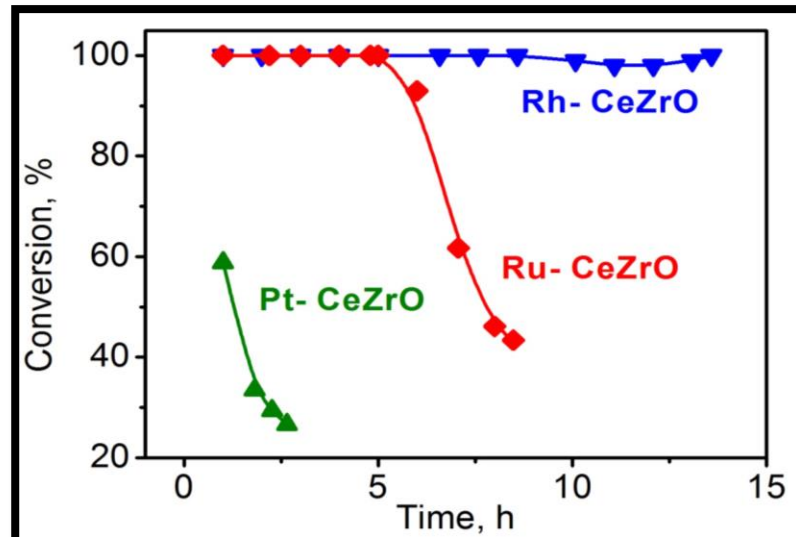
ПЭМ Rh/CeZrO₂



Паровая конверсия н-гексадекана

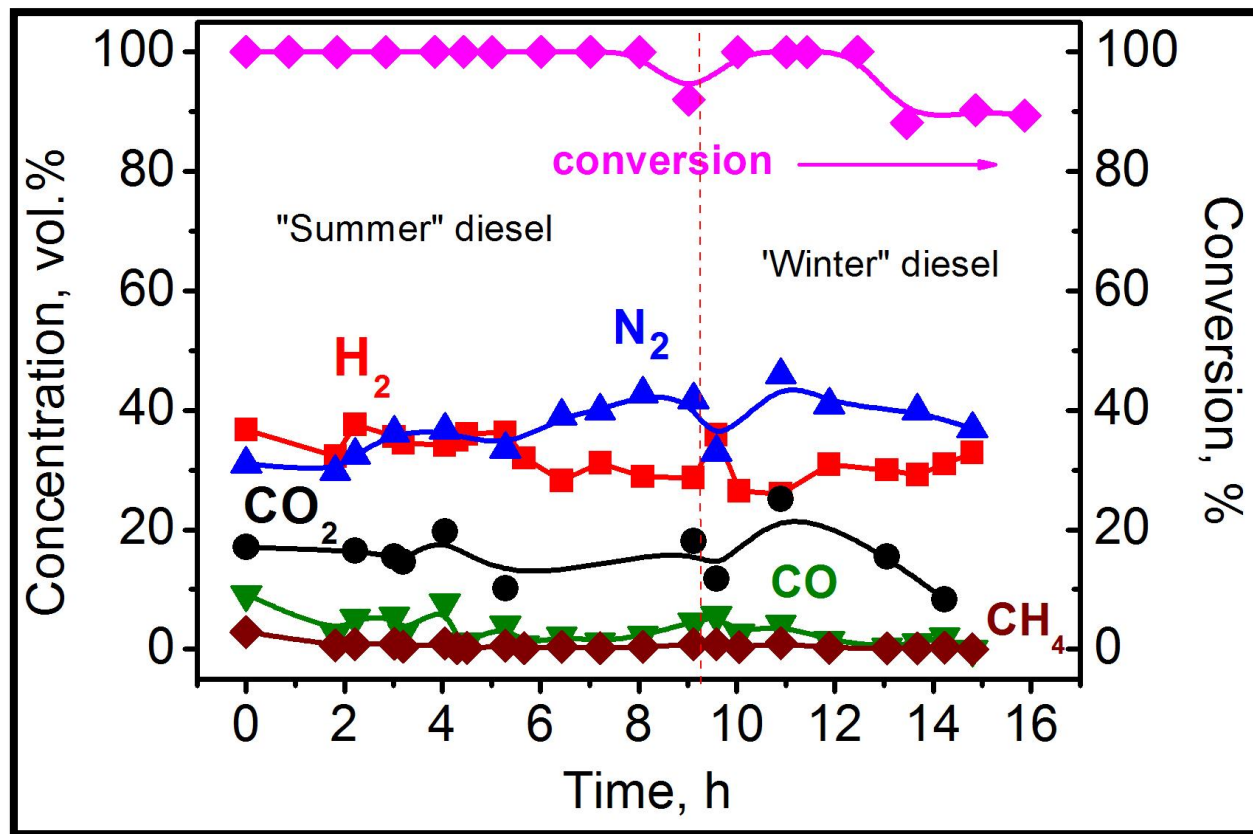


$\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3$, $T = 550^\circ\text{C}$,
 $\text{GHSV} = 18000 - 23000 \text{ ч}^{-1}$



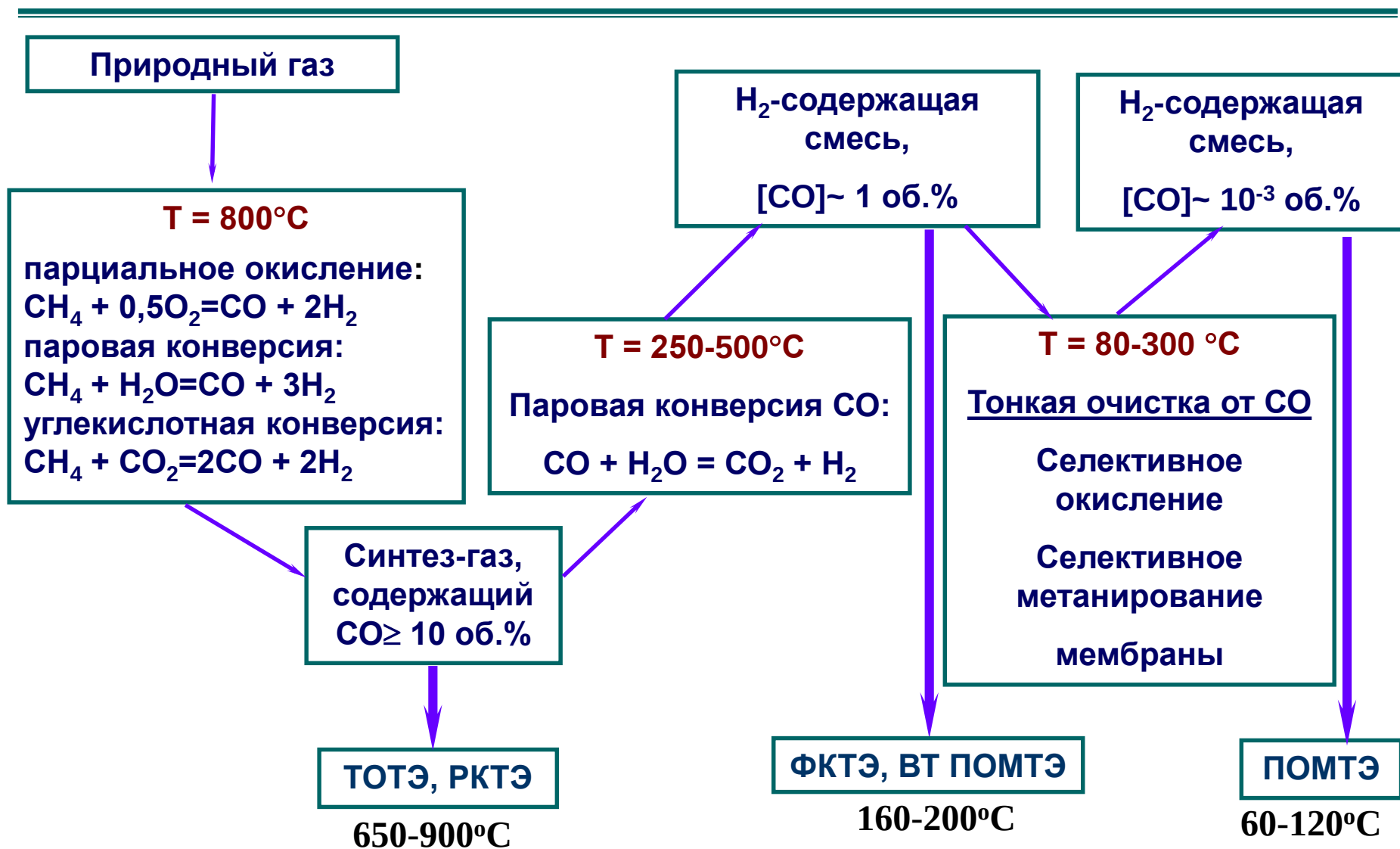
Катализатор	углерод, вес%
Rh/CeZrAlO	3.7
Rh/CeZrO(*Al)	2.3
Rh/CeZrAlO-Cs	2.1
Rh/CeZrO	1.2
Rh/CeZrAlO-Mg	1.3
Ru/CeZrO	1.2
Pt/CeZrO	2.2
Rh/CeZrO (дизель АТФ)	0.15

Автотермический реформинг дизеля (Euro 5) на $\text{Rh/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$



$\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2.5$; $\text{O}_2/\text{C} = 0.5$, and $\text{GHSV} = 10\,000\text{ h}^{-1}$

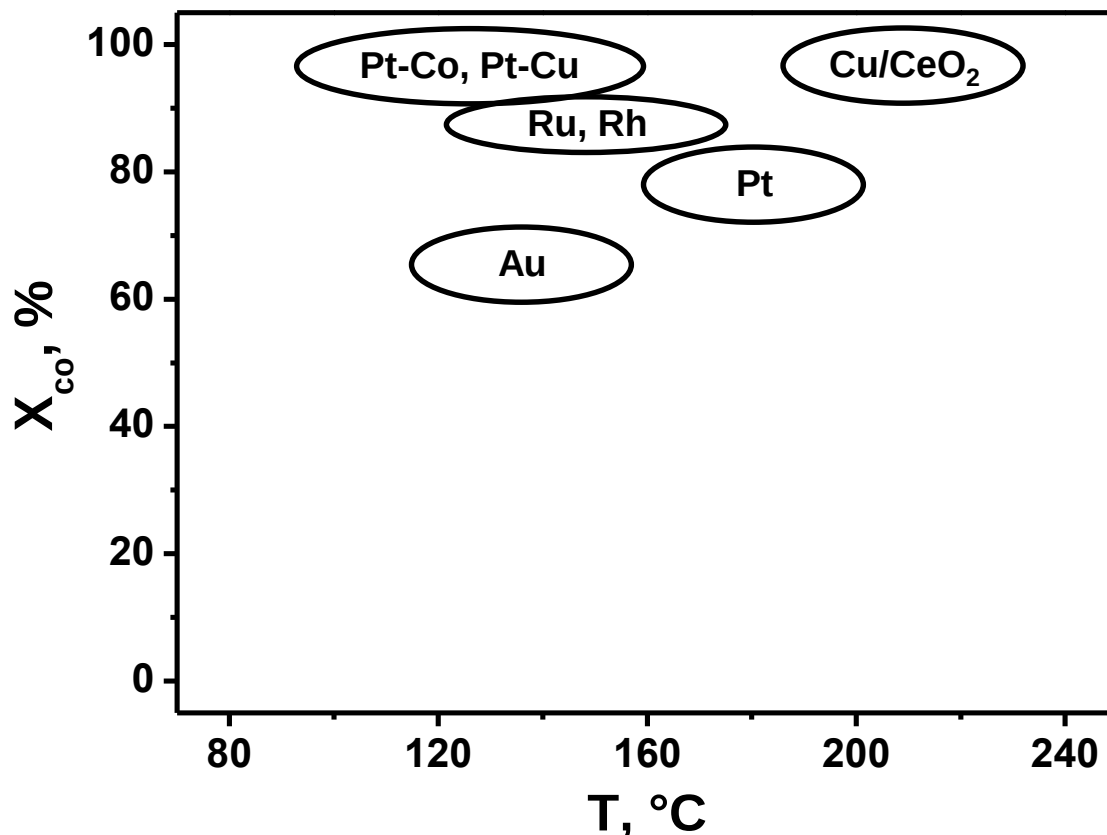
Получение водородсодержащего газа в топливном процессе для питания топливных элементов



Избирательное окисление СО

Катализаторы и условия проведения реакции

Литературные данные о максимальной конверсии СО
на различных катализаторах

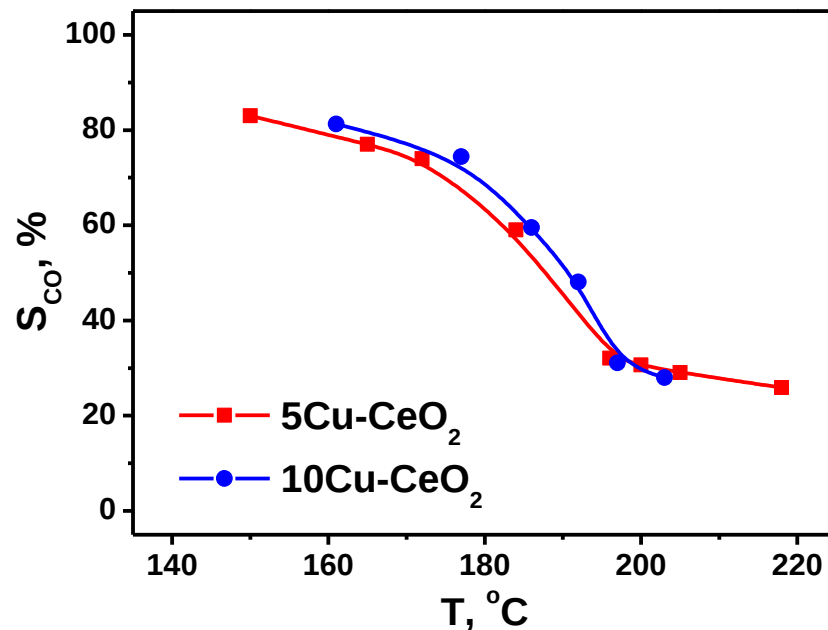
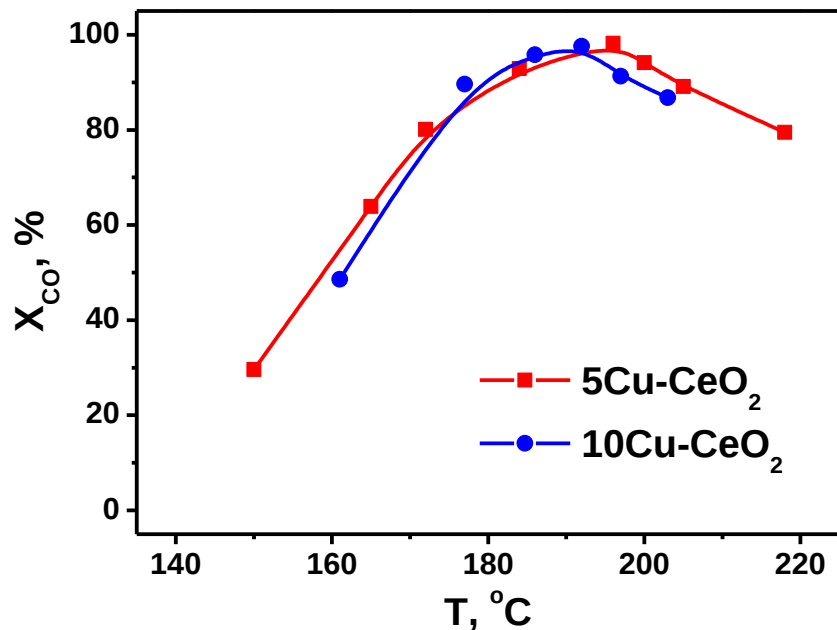


Перспективные каталитические системы:

Cu/CeO₂, Pt-Co/MO_y

Реальные водородсодержащие смеси, содержащие CO₂ и H₂O.
Скорость потока: 25000 – 100000 см³г⁻¹ч⁻¹. $[O_2]_{\text{вход}}/[CO]_{\text{вход}} = 0.5 - 1.0$.

Конверсия СО и селективность на Cu/CeO_2 катализаторах с различным содержанием меди



Для исследований избирательного окисления СО в микроканальных реакторах был выбран катализатор 5Cu-CeO₂.

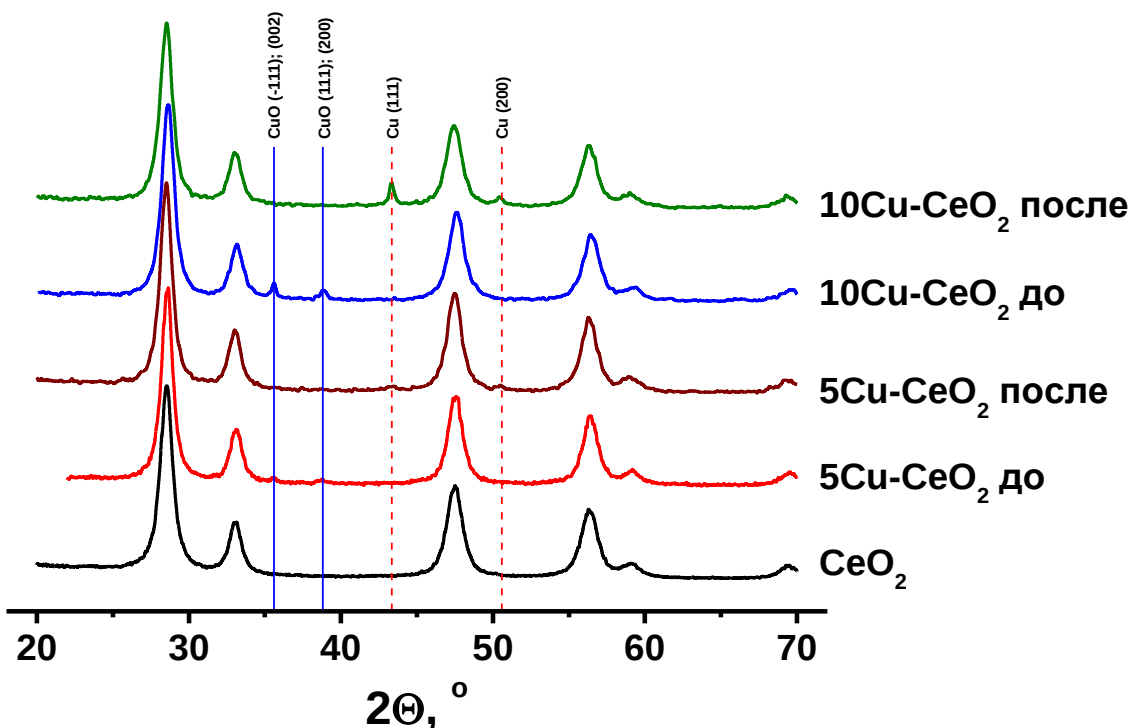
5Cu-CeO₂ – 5 мас.% Cu/CeO₂ катализатор, полученный методом пропитки

10Cu-CeO₂ – 10 мас.% Cu/CeO₂ катализатор, полученный методом пропитки

Состав смеси (об.%): 1.5 CO, 2.3 O₂, 65 H₂, 10 H₂O, 20 CO₂, He - баланс.

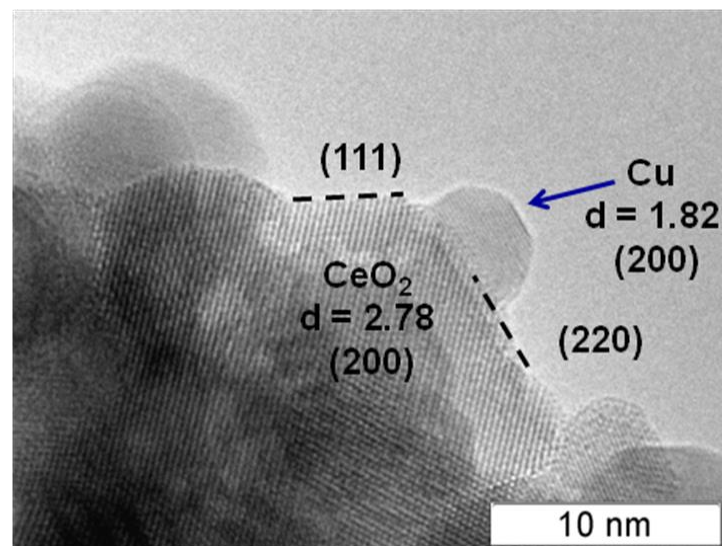
Скорость потока: 55000 см³г⁻¹ч⁻¹.

Структурные свойства катализаторов



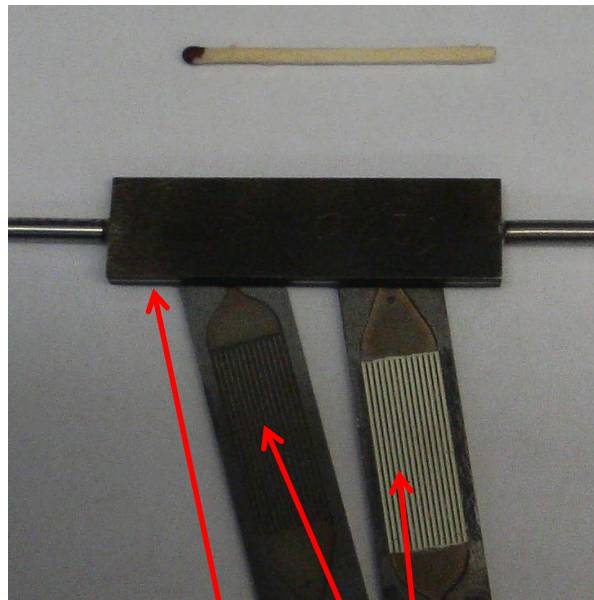
Согласно данным РФА часть меди, присутствующей в катализаторе методом РФА не фиксируется.

Активным компонентом катализаторов являются высокодисперсные формы меди: кластеры меди или ее оксидов и/или твердые растворы оксидов меди и церия.



Частица меди на грани (220) кристаллита оксида церия

Микроканальный реактор с нанесенным катализатором



Приготовление:

- Прокалка пластин для образования тонкой оксидной пленки для лучшей адгезии катализатора
- Нанесение в микроканалы водной суспензии поливинилового спирта и оксида CeO_2
- Прокалка при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов
- Пропитка водным раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- Прокалка при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов
- Лазерная сварка двух пластин

Масса катализатора: 23 – 50 мг.

Толщина устойчивой пленки: 20 – 40 мкм.

Пластина с нанесенными катализаторами

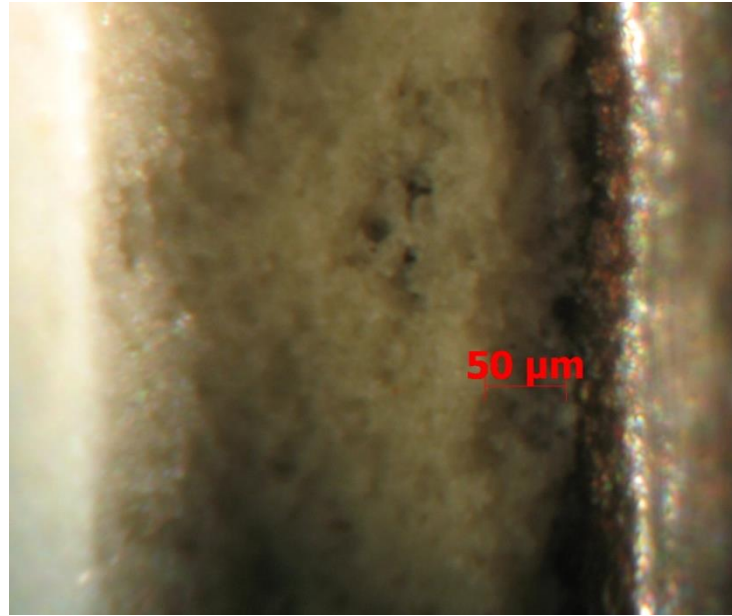
Микроканальный реактор

Реактор имеет 14 цилиндрических каналов радиусом 250 мкм и длиной 25 мм.

Нанесенный катализатор показал высокую механическую прочность.

Определение толщины каталитического покрытия

Оптическая микроскопия:



150 X

Толщина каталитического покрытия, посчитанная из данных ртутной порометрии, в зависимости от массы катализатора варьируется в пределах от **20** до **60** мкм.

Кинетика реакций окисления CO и H₂

Реакции окисления CO и H₂ на Si-SiO₂ катализаторе протекают параллельно и независимо.



$$W_{\text{CO}} = 5.3 \cdot 10^{11} \exp(-86000 / RT) \cdot P_{\text{CO}}^{0.9} \cdot P_{\text{O}_2}^0 \left[\frac{\text{МОЛЬ}_{\text{CO}}}{S \cdot M_{\text{кат}}^3} \right]$$



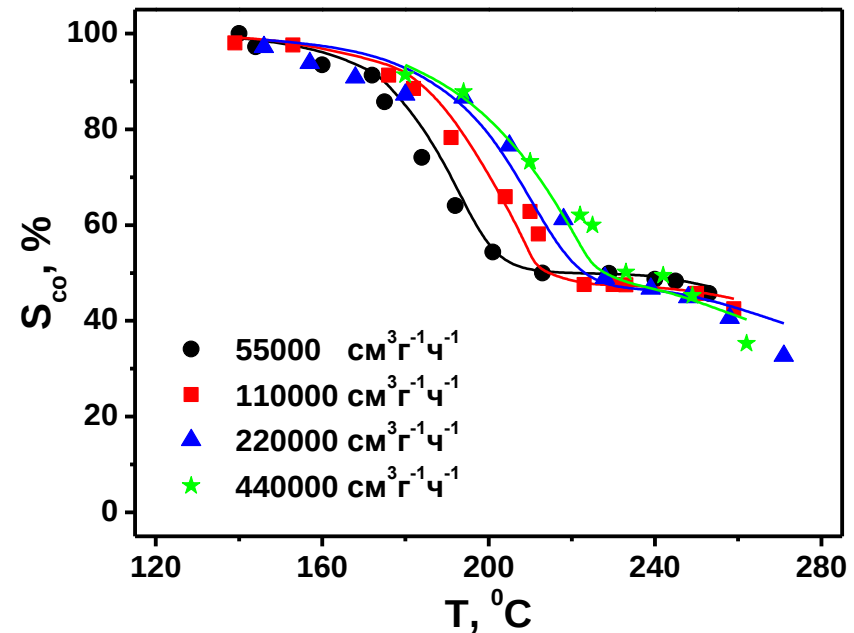
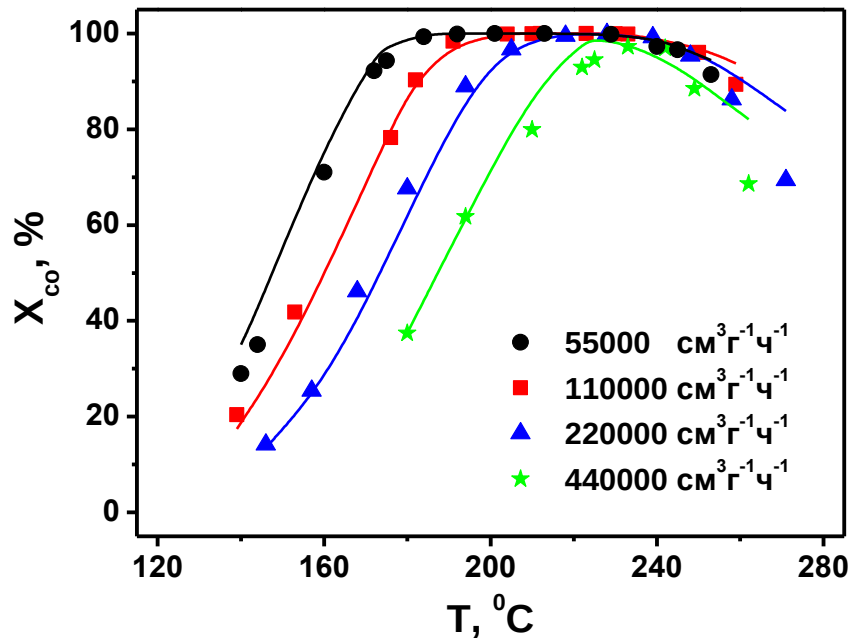
$$W_{\text{H}_2} = 8.2 \cdot 10^{17} \exp(-151000 / RT) \cdot P_{\text{O}_2}^0 \left[\frac{\text{МОЛЬ}_{\text{H}_2}}{S \cdot M_{\text{кат}}^3} \right]$$

Моделирование работы реактора

Квазигомогенная модель изотермического реактора
идеального вытеснения:

$$\frac{dP_{\text{CO}}}{dx} = -\frac{S}{U(T)} W_{\text{CO}}$$

$$\frac{dP_{\text{O}_2}}{dx} = -\frac{S}{U(T)} \cdot \frac{1}{2} (W_{\text{CO}} + W_{\text{H}_2})$$



Расчеты удовлетворительно воспроизводят экспериментальные данные о протекании реакции избирательного окисления CO в присутствии H₂.

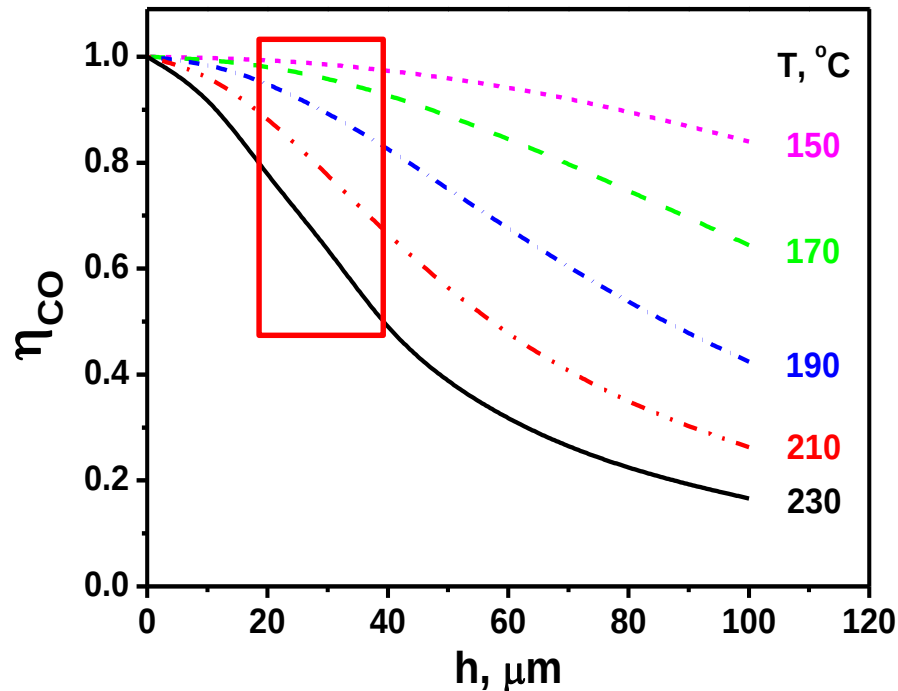
Оптимальная толщина каталитического покрытия

Оценка влияния внутренней диффузии:

Материальный баланс по CO и O₂ в цилиндрическом канале на входе в реактор:

$$\frac{D_{CO}^{eff}}{RT} \left(\frac{d}{dr} \left(\frac{dP_{CO}}{dr} \right) + \frac{1}{r} \frac{dP_{CO}}{dr} \right) - W_{CO} = 0$$

$$\frac{D_{O_2}^{eff}}{RT} \left(\frac{d}{dr} \left(\frac{dP_{O_2}}{dr} \right) + \frac{1}{r} \frac{dP_{O_2}}{dr} \right) - \frac{1}{2} (W_{CO} + W_{H_2}) = 0$$

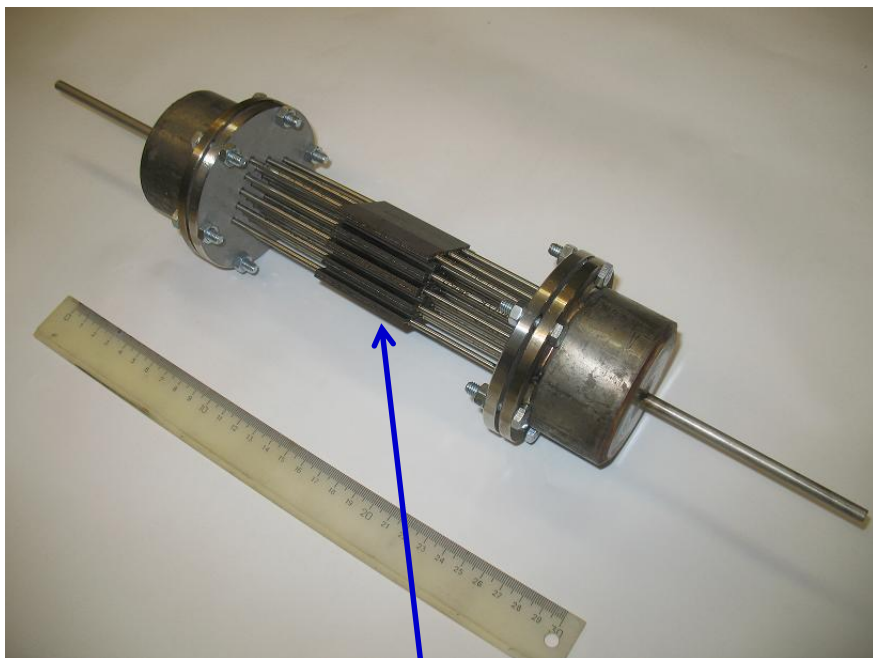


$$D_i^{eff} = \frac{\rho}{\tau} \sum_{r_{por}=0}^{r_{por}=\infty} \frac{\Delta V_g}{(1/D_i^{mol}) + (1/D_i^{Kn}(r))}$$

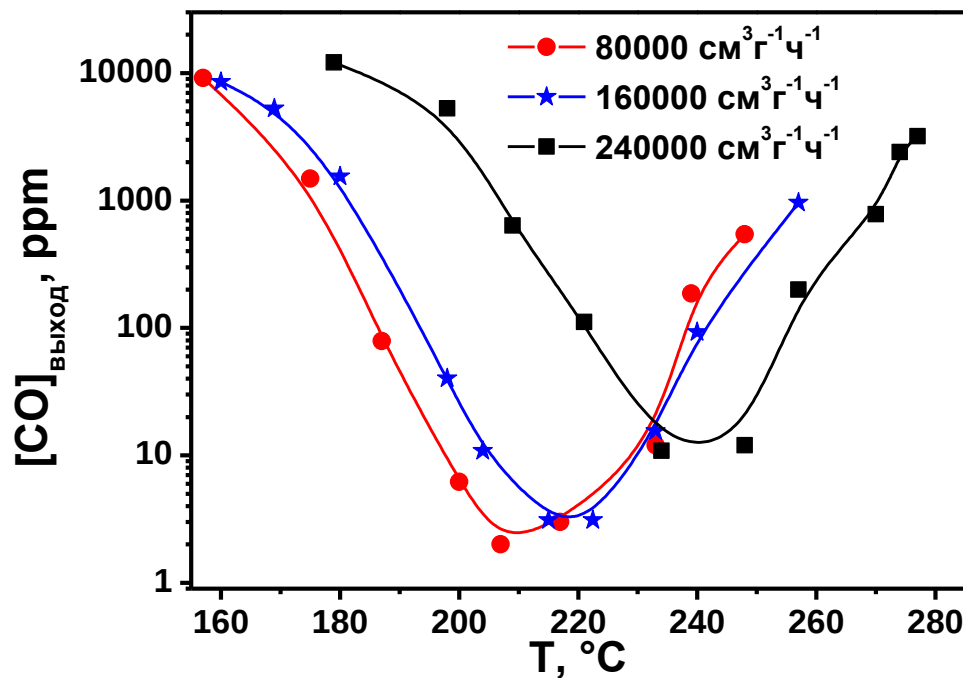
$$\eta_{CO} = \frac{\int W_{CO}(\bar{r}) dV}{W_{CO} V_{\Sigma}}$$

Оптимальная толщина каталитической пленки 20 – 30 мкм.

Исследование работы блока из 26 микроканальных реакторов



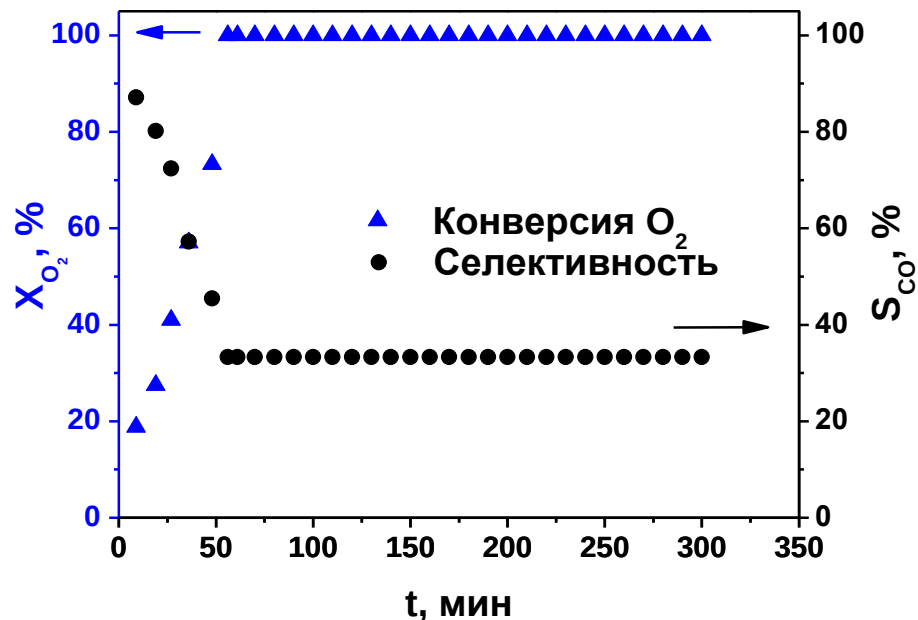
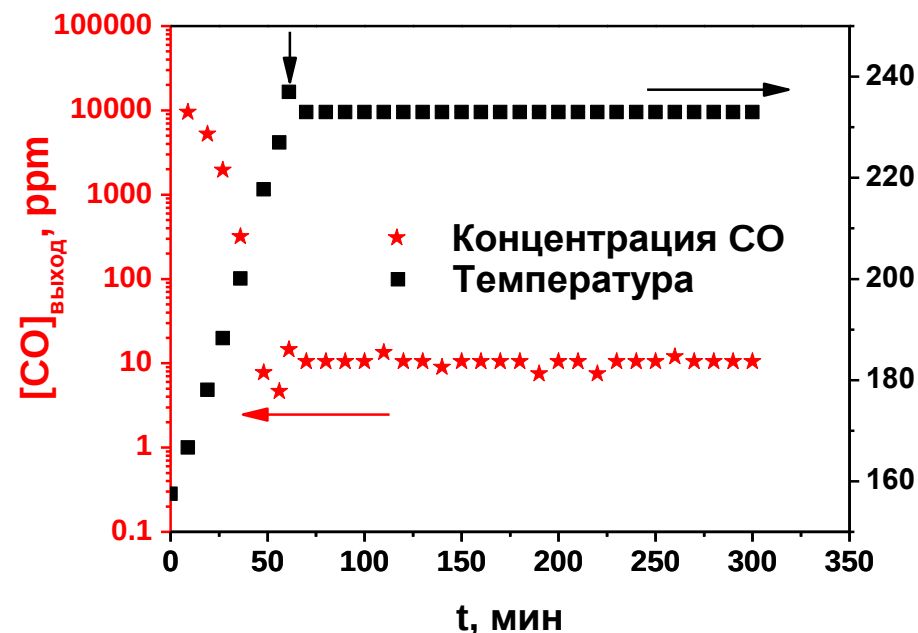
**Блок из 26 микрореакторов
с суммарной массой
катализатора 730 мг**



Состав смеси (об.%): 1.5 CO, 2.3 O₂, 65 H₂, 10 H₂O, 20 CO₂, He – баланс.

Поток	GHSV	Мощность
3 л/мин	100 000 ч ⁻¹	100 Вт

Очистка водородсодержащего газа от СО в “автотермическом” режиме



Продemonстрирована возможность протекания реакции без дополнительного нагревания блока реакторов при температуре подаваемой газовой смеси 215 $^\circ\text{C}$, за счет тепла, выделяющегося при окислении CO и H_2

Полученные результаты подтверждают эффективность применения микроканальных реакторов для проведения глубокой очистки водородсодержащих смесей от CO путем его каталитического избирательного окисления на оксидном медно-цериевом катализаторе.

Состав смеси (об.%): 1.5 CO, 2.3 O_2 , 65 H_2 , 10 H_2O , 20 CO_2 , He – баланс.

46

Скорость потока: 240000 $\text{cm}^3\text{г}^{-1}\text{ч}^{-1}$. Масса катализатора: 730 мг.

Избирательное метанирование CO (Preferential CO methanation)

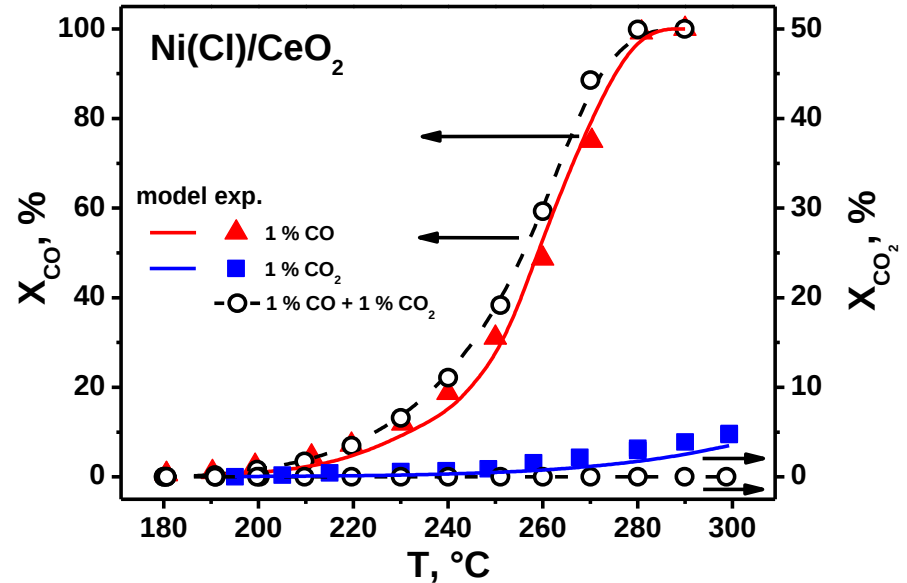
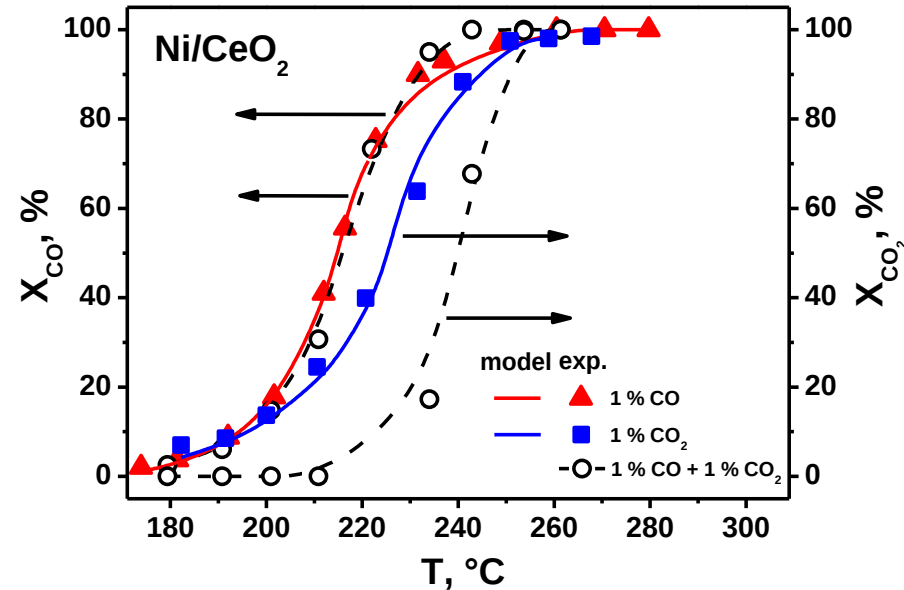
CO PrMeth catalysts

Ni-, Ru-, Co-, Fe- based catalysts. Main problem – selectivity.

Ni precursor - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

or

NiCl_2



Gas feed composition (vol.%): 1 CO (1 CO₂), 65 H₂ and He-balance;
WHSV: 29000 cm³g⁻¹h⁻¹.

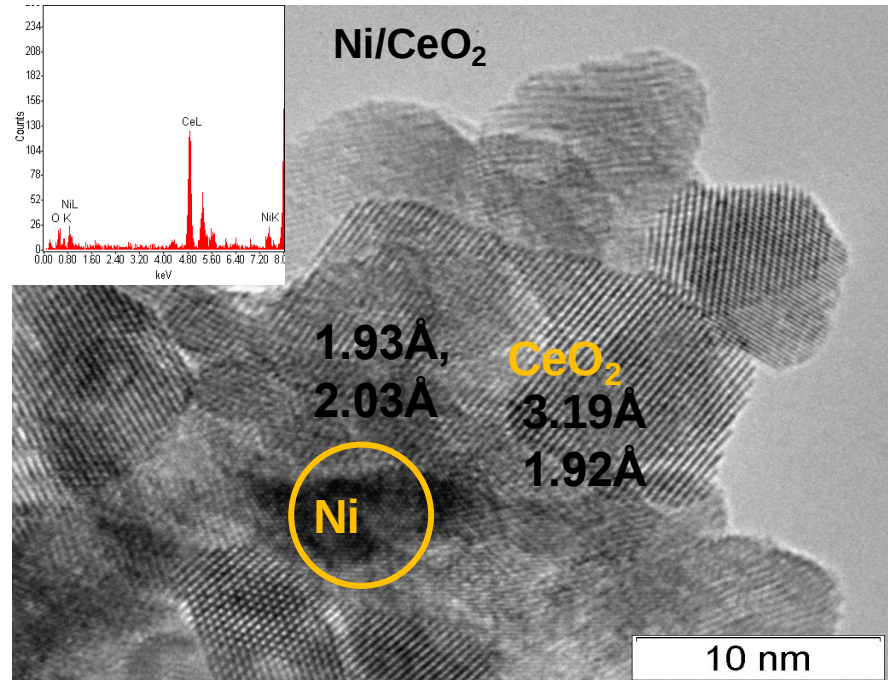
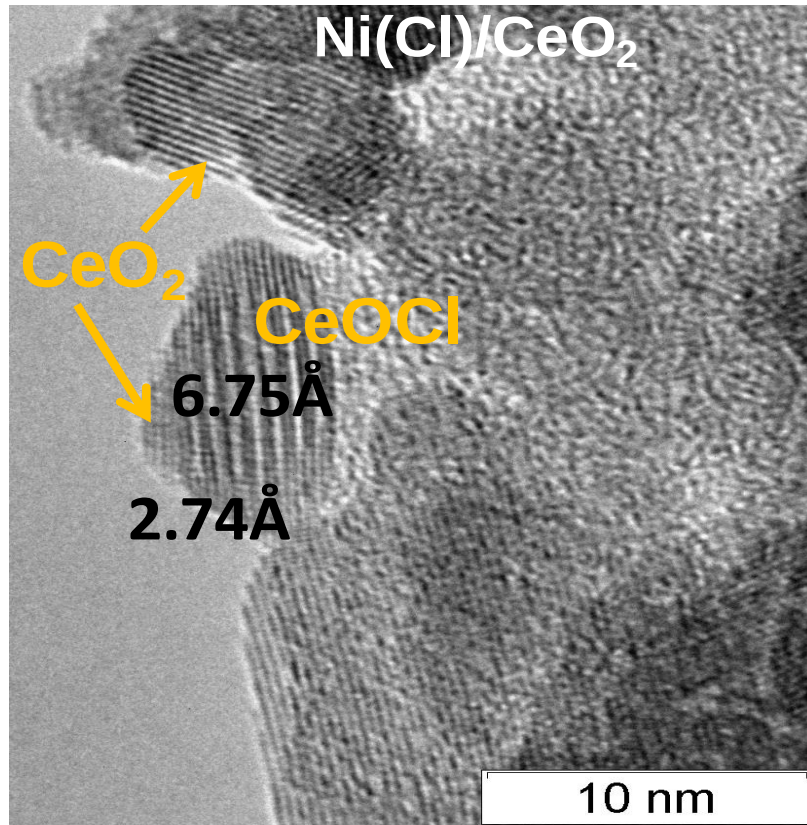
Tests were performed in lab-scale packed bed reactor.

Ni/CeO_2 – active in both CO and CO₂ methanation.

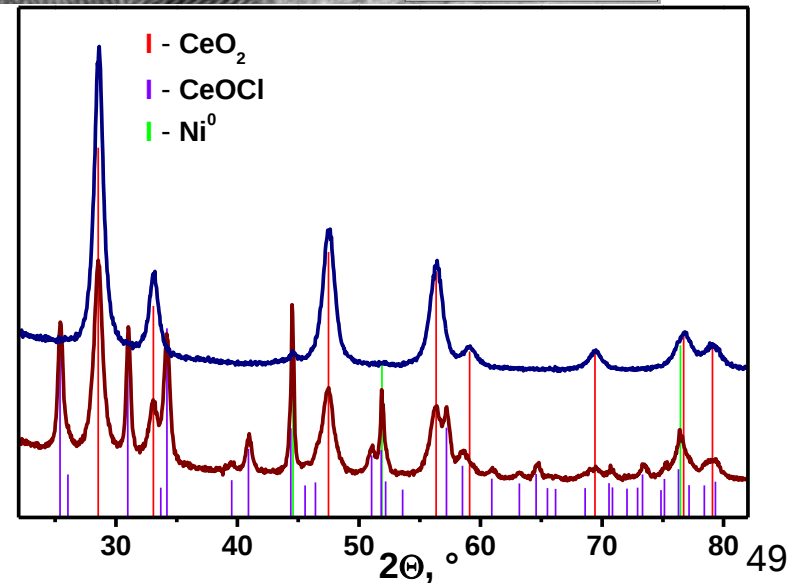
$\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ – active in CO methanation and does not catalyze CO₂ methanation.

CO PrMeth catalyst's structure

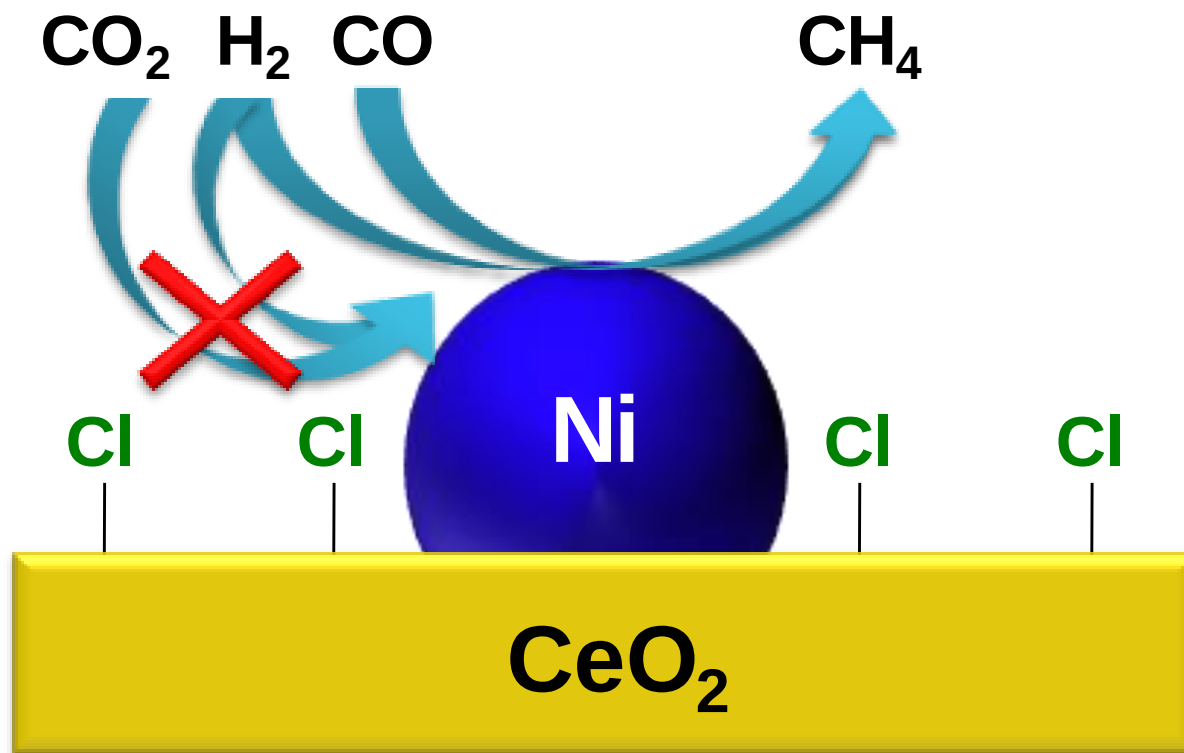
Ni(Cl)/CeO₂



Ni, CeOCl and CeO₂ phases



Scheme of PrMeth reaction

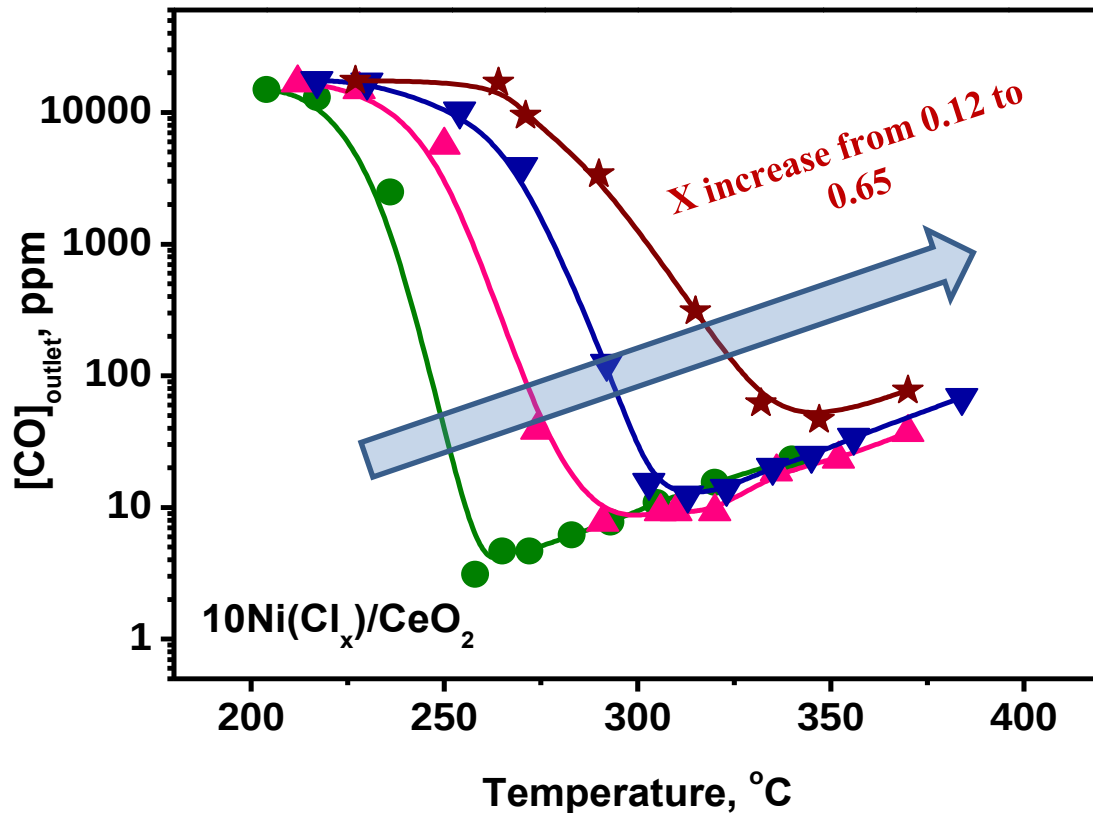


CO and H₂ are activated over the Ni surface.

CO₂ is activated over the CeO₂ surface through formate species.

Chlorine blocks the ceria surface and therefore inhibits the CO₂ methanation.

CO PrMeth catalysts



X: Cl/Ce molar ratio

10 wt.% Ni($Cl_{0.12}$)/CeO₂:

High selectivity

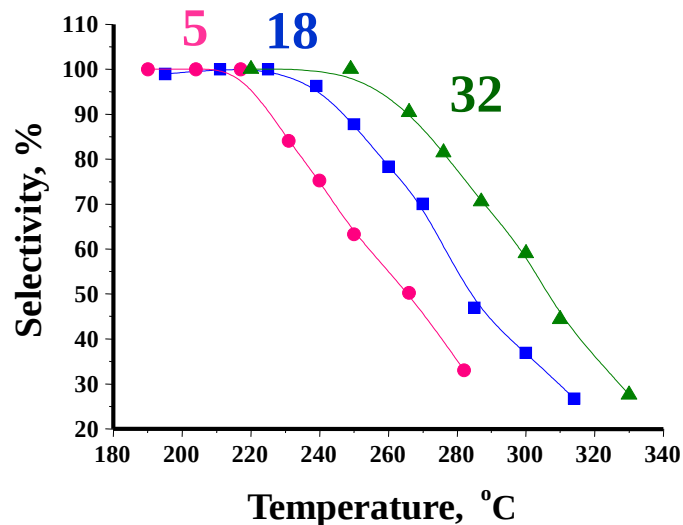
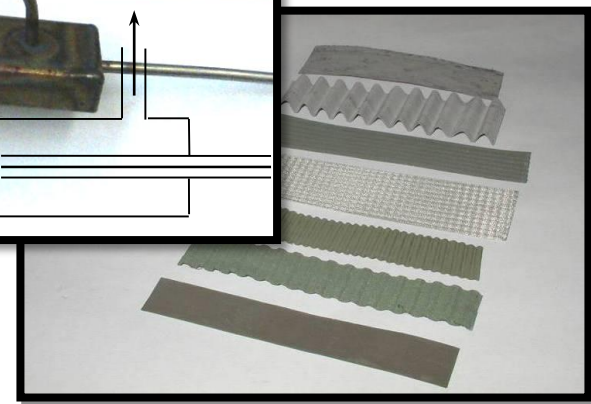
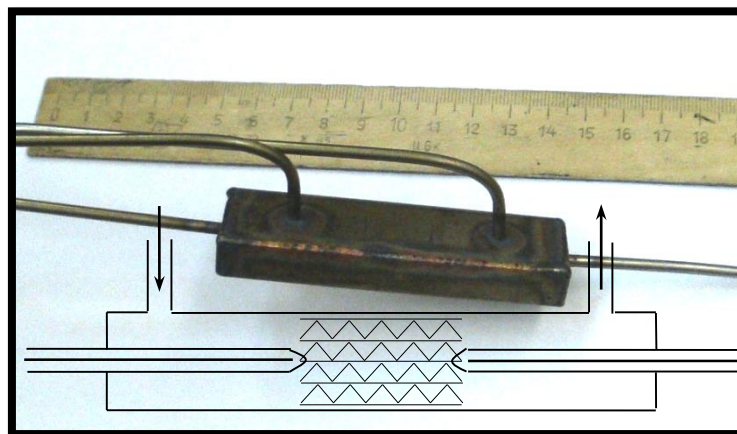
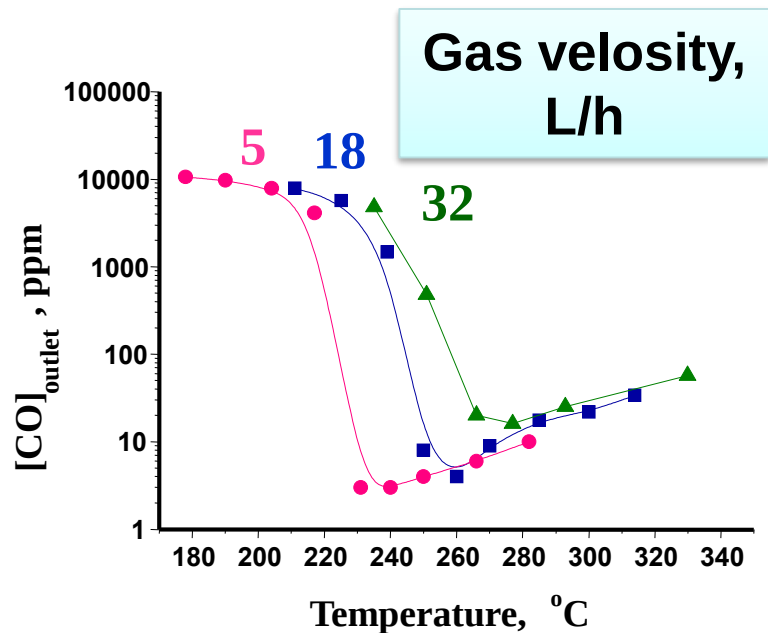
Simple synthesis

Low cost

Non-pyrophoric

Gas feed composition (vol.%): 1.5 CO, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂ and He-balance;
WHSV: 26000 cm³g⁻¹h⁻¹; 250 mg catalyst; fraction: 0.25 – 0.5 mm.
Tests were performed in lab-scale packed bed reactor.

Microchannel reactors with 10 wt.% Ni(Cl_{0.12})/CeO₂ catalyst



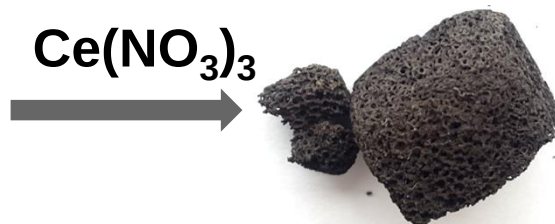
$m_{\text{cat}} = 1.3 \text{ g}$
 $m_{\text{cat}} / m_{\text{gauzes}} = 10 \text{ wt.}\%$
Volume of the catalytic system = 5 cm³

Feed composition (vol.%): 1.0 CO, 65 H₂, 10 H₂O, 20 CO₂, He – balance.

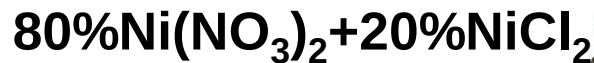
CO Preferential Methanation



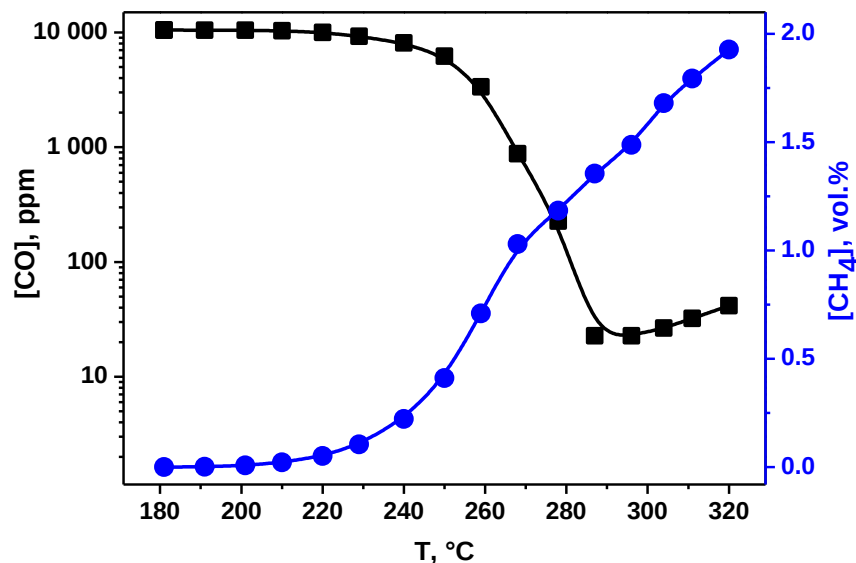
Cu-foam



10 wt.% CeO₂/Cu-foam



1wt.% Ni/ 10wt.% CeO₂/Cu-foam

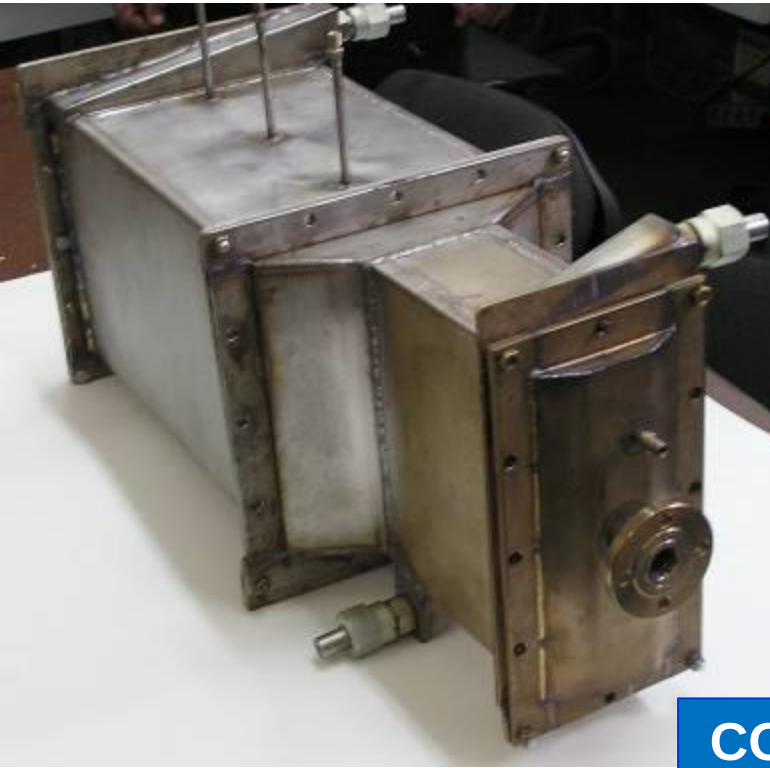


Gas feed composition (vol.%): 1.0 CO, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂ and Ar-balance;
1.25 g catalyst;

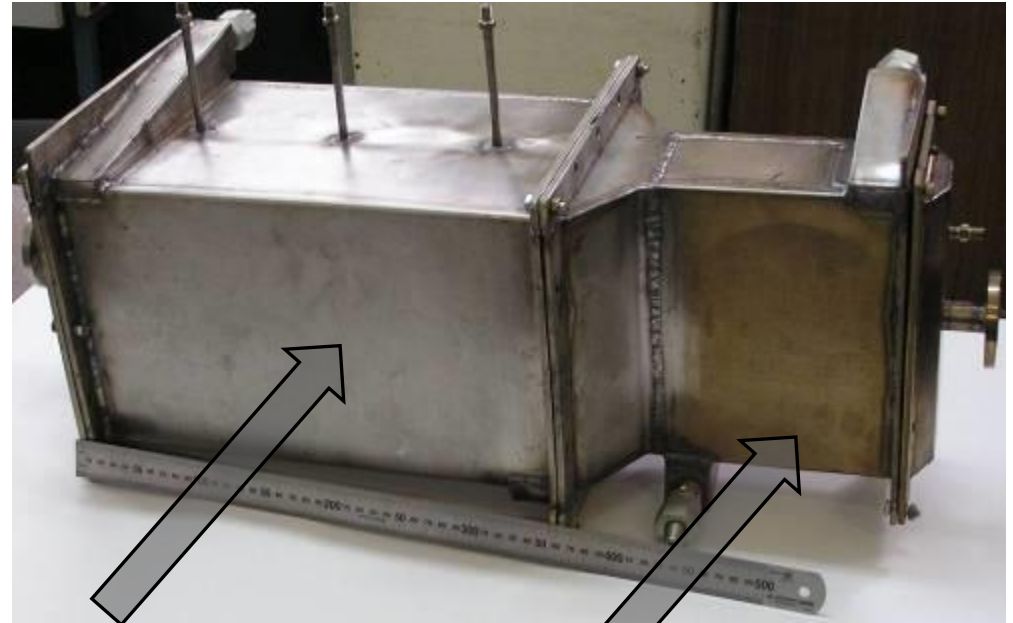
Ni/CeO₂ WHSV:48,000 cm³g_{cat}⁻¹h⁻¹ (WHSV:5,300 cm³g_{foam}⁻¹h⁻¹; GHSV:3,000 h⁻¹)

Tests were performed in a lab-scale packed bed reactor.

CO Water Gas Shift and CO PrMeth reactors



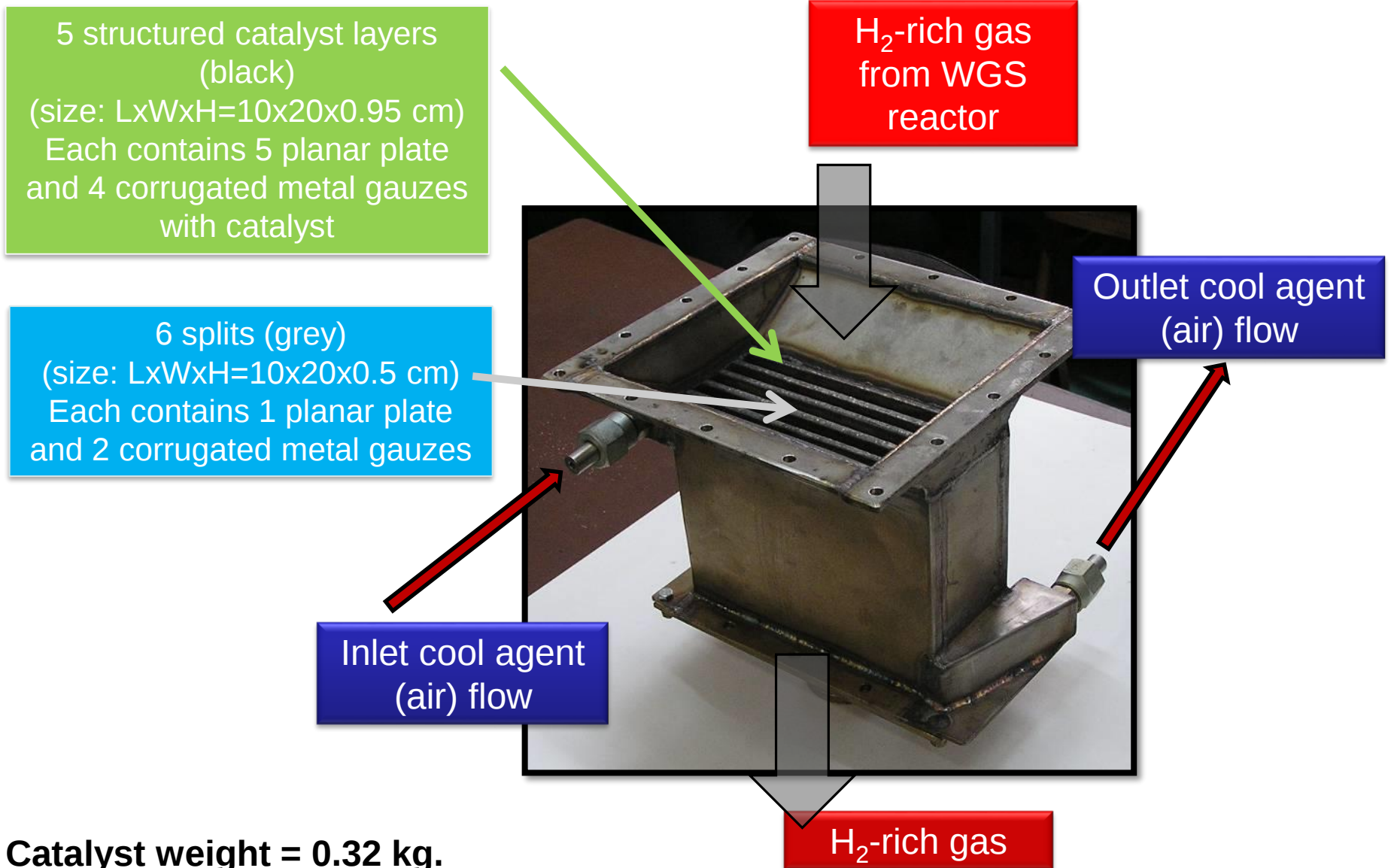
CO WGS Reactor



Methanation
Reactor

Productivity $\sim 5 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{h}$

CO PrMeth reactor



Catalyst weight = 0.32 kg.

Overall geometrical area of the catalyst = 1.1 m².

Спасибо за внимание!