

ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ДЛЯ ГИБРИДНОГО РЕАКТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

В.И. Уваров*, В.Э. Лорян, В.С. Шустов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия
*uvar@ism.ac.ru

В последнее десятилетие отмечается повышенный интерес к использованию мембранных технологий, в особенности, к керамическим и металлокерамическим мембранам, обладающим высокой каталитической, термической, химической стойкостью и необходимым гидравлическим сопротивлением, а также повышенной механической прочностью [1–5].

Работа посвящена формированию каталитически активных мембран нового поколения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) со структурной организацией кластеров никеля и кобальта на поверхности открытых пор в процессе восстановления в вакууме. Преимуществом таких мембран является возможность не проводить нанесения каталитических слоев дорогостоящих активных компонентов. Ожидается, что микроструктура синтезируемых высокопористых образцов будет содержать наночастицы, обладающие высокой каталитической активностью. Образование таких наночастиц является результатом восстановления ультрадисперсных оксидов исходной шихты металлами, также входящими в её состав. Эффективность катализатора зависит от согласованного взаимодействия всех стадий процесса катализа, а его элементарные реакции могут зависеть от размера частиц активных металлов.

В работе исследованы режимы синтеза высокопористых мембран с восстановительной стадией в процессах СВС, а также каталитическая активность изготовленного гибридного реактора при паровой и углекислотной конверсии ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья. Для синтеза образцов на основе $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al-NiO}$ с восстановительной стадией использовался порошок NiO марки ПНК-УТ1 со средней величиной частиц 50 нм (10 мас.%), порошок алюминия марки АСД-4 (5 мас.%) и порошок оксида кобальта марки ПК-1(85 мас. %) (рис. 1).

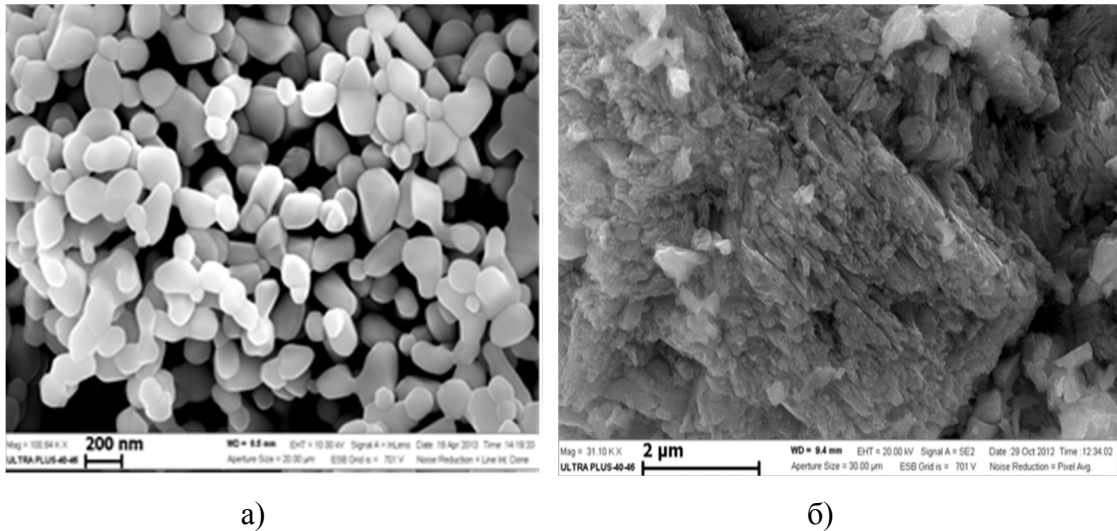


Рисунок 1. Структура исходных порошков: а – оксид никеля NiO, б – оксид кобальта Co₃O₄.

Получение образца проводилось методом СВС. Для этого шихту из исходных порошков засыпали в барабан и производили смешивание в течение одного часа. Затем полученную шихту загружали в графитовую форму и помещали в вакуумную печь. Внешним нагревом шихту доводили до температуры самовоспламенения, после чего происходило её самопроизвольное горение по всему объему.

Размер пор изготовленных металлокерамических мембран определялся согласно ГОСТ 13523-78 и достигал 1–3 мкм, при этом открытая пористость составляла 40–48 %. Размер наночастиц на поверхности открытых пор в образце составил 10–20 нм, а газопроницаемость – 1,19 мкм².

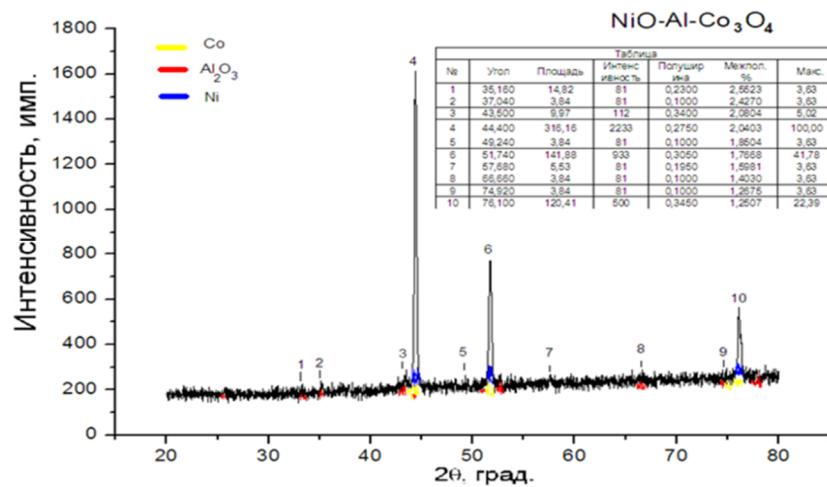


Рисунок 2. Результаты рентгенофазового анализа синтезированных металлокерамических мембран.

Предел прочности при изгибе синтезированных образцов достигал 39 МПа. Фазовый анализ образцов, проведенный на дифрактометре ДРОН-3м, показал наличие фаз свободных Ni и Co, а также оксида алюминия Al₂O₃ (рис. 2).

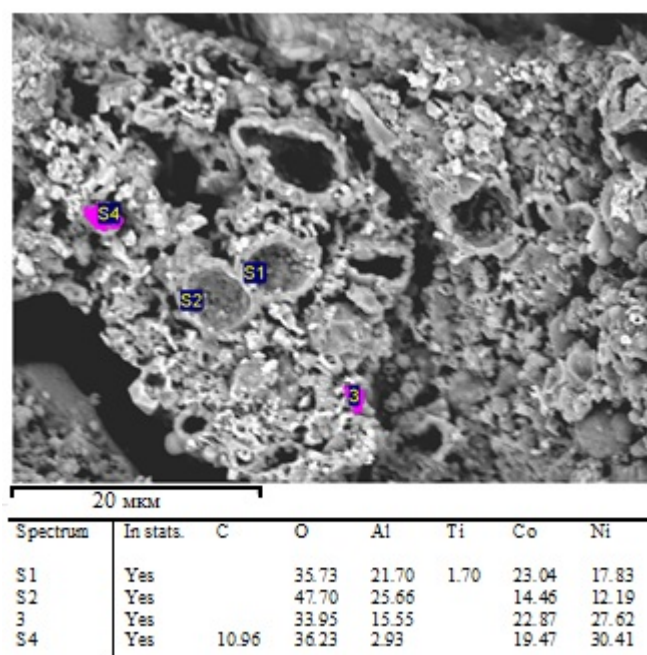


Рисунок 3. Результаты рентгеноспектрального анализа синтезированных образцов.

Микроструктура и результаты рентгеноспектрального элементного анализа излома образца на основе NiO-Al-Co₃O₄ представлены на рисунке 3.

Характеристики пористой металлокерамической мембраны представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики пористой металлокерамической мембраны.

Геометрические размеры	
Общая длина, мм	137
Длина рабочей зоны, мм	130
Внешний диаметр трубки, мм	15
Толщина стенки, мм	4
Параметры материала	
Пористость, %	60
Диаметр пор, мкм	1–3
Рабочие условия	
Температура, °C	до 900

Гибридный мембранно-каталитический реактор, на котором была исследована реакция углекислотно-паровой конверсии метана в синтез-газ по схеме:

$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 5\text{H}_2$, представляет собой полый цилиндр, изготовленным из жаропрочной стали и содержащий водородселективную мембрану, которая имеет вид тонкостенной трубки, скрученной в спираль для увеличения рабочей поверхности (рис. 4). Конверсия метана в синтез-газ составила 95%.

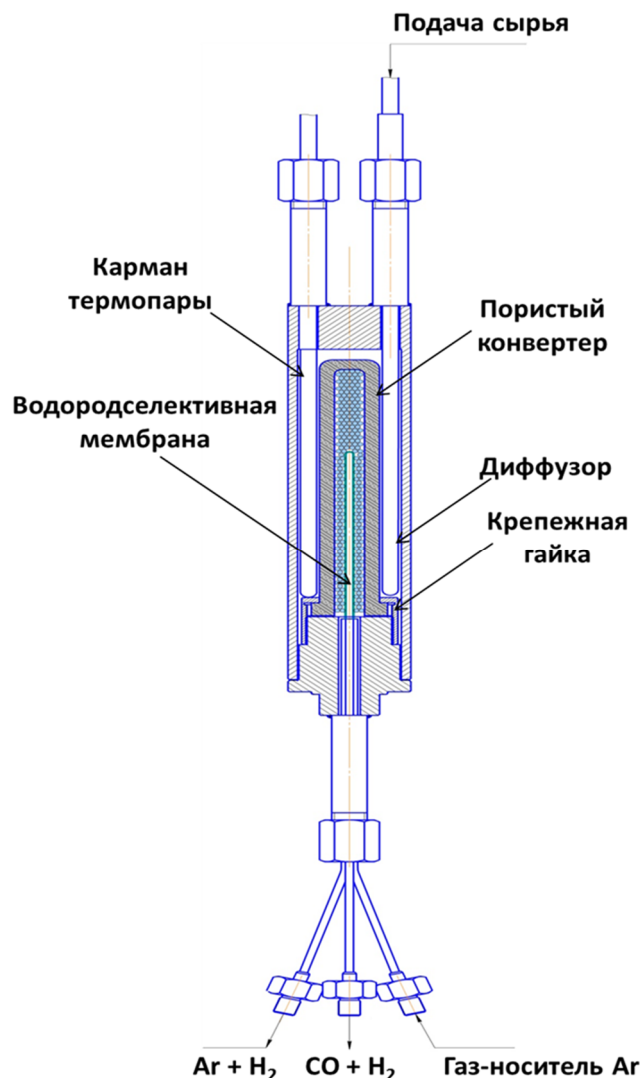


Рисунок 4. Схема гибридного мембранно-каталитического реактора.

Использование содержащей палладий водород-селективной мембраны позволило получать ультрачистый водород (99,9995%) с остаточным содержанием CO менее 10 ppm. Такой водород может применяться для малотоннажных процессов органического синтеза и производства электроэнергии с применением низко, средне- и высокотемпературных топливных элементов.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 16-03-00098а.

Литература

- [1] P.P. Edwards et al. *Energy policy*, 36 (12), (2008) 4356–4362.
- [2] Z. Jiang, T. Xiao, V.L. Kuznetsov, P.P. Edwards, *Philos Trans Roy. Soc. A.*, 368, (2010) 3346–3364.
- [3] D.B. Levin, R. Chahine, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (10), 2010 4962–4969.
- [4] D.D. Papadimas, S. Ahmed, R. Kumar, *Energy*, 44 (1), 2012 257–277.
- [5] П.Е. Стрижак. Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», I, (2011) стр. 121.