

К. т. н. **В. И. Уваров**¹ (✉), д. т. н. **В. Э. Лорян**¹, д. х. н. **И. П. Боровинская**¹,
к. т. н. **В. С. Шустов**¹, к. х. н. **А. С. Федотов**², к. х. н. **Д. О. Антонов**²,
д. х. н. **М. В. Цодиков**²

¹ ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН», г. Черноголовка
Московской обл., Россия

² ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН»,
Москва, Россия

УДК 66.081.6-127:666.798.2]:666.762.091

ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ДЛЯ ГИБРИДНОГО РЕАКТОРА

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с восстановительной стадией получены пористые металлокерамические мембраны из смеси порошков оксида никеля, оксида кобальта и алюминия. Полученные мембраны являются каталитически активными и содержат на поверхности открытых пор ультрадисперсную структуру из наночастиц никеля и кобальта размерами 10–20 нм.

Ключевые слова: металлокерамическая мембрана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), керамика, наночастицы, гибридный мембранно-каталитический реактор.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие отмечается повышенный интерес к использованию мембранных технологий, в особенности к керамическим и металлокерамическим мембранам, содержащим на поверхности открытых пор частицы нано- и субнанометровых размеров и обладающим высокой каталитической, термической и химической стойкостью, а также повышенной механической прочностью [1–5].

Настоящая 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. Преимущество таких мембран — возможность не наносить каталитические слои 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

ее состав. Эффективность катализатора зависит от согласованного взаимодействия всех стадий процесса катализа, а его элементарные реакции могут зависеть от размера частиц активных металлов. 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.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для синтеза образцов на основе Co_3O_4 –Al–NiO с восстановительной стадией использовали порошок NiO марки ПНК-УТ1 со средним размером частиц 50 нм (10 мас. %), порошок алюминия марки АСД-4 (5 мас. %) и порошок Co_3O_4 марки ПК-1 (85 мас. %). На рис. 1 показаны микрофотографии исходных порошков NiO и Co_3O_4 . Образцы получали методом СВС. Для этого готовили шихту из исходных компонентов, засыпали ее в барабан и перемешивали в течение 1 ч. Затем шихту загружали в графитовую форму и помещали в вакуумную печь. Внешним нагревом шихту доводили до температуры самовоспламенения, после чего происходило ее самопроизвольное горение по всему объему.

Размеры пор изготовленных металлокерамических мембран определяли согласно ГОСТ



В. И. Уваров
E-mail: uvar@ism.ac.ru

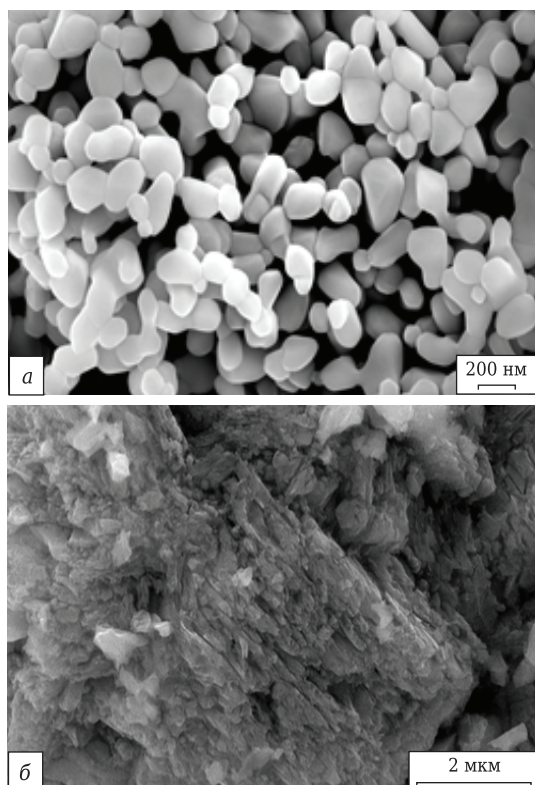


Рис. 1. Микрофотографии порошков NiO (а) и Co₃O₄ (б)

13523. Каталитическую активность и проницаемость испытывали на лабораторном гибридном реакторе с использованием трубчатой металло-керамической мембраны. Анализ газообразных продуктов проводили методом газовой хроматографии и ИК-спектроскопии в режиме on-line с помощью газового хроматографа LXM-80 и газоанализатора Riken-Keiky.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы на основе NiO–Al–Co₃O₄ имели следующие характеристики: открытую пористость 40–48 %, размеры открытых пор 1–3 мкм, размеры наночастиц на поверхности открытых пор в образце 10–20 нм, предел прочности при изгибе 39 МПа, газопроницае-

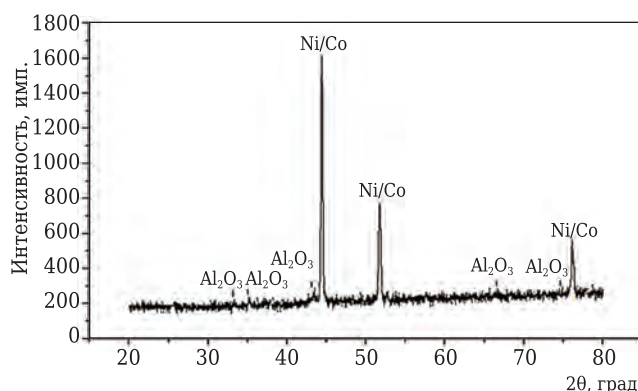


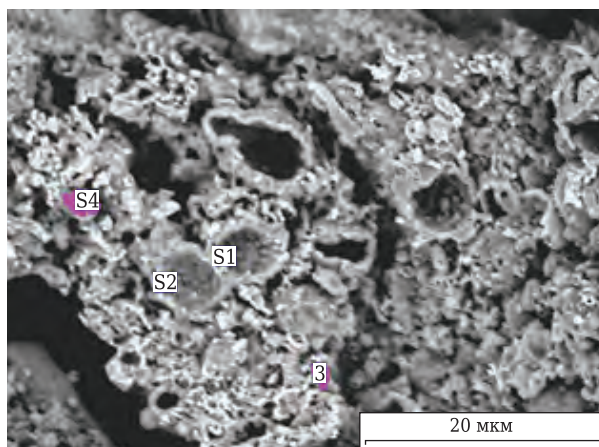
Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа синтезированного материала

мость 1,19 мкм². Результаты рентгенофазового анализа образцов, проведенного на дифрактометре ДРОН-3М, показали присутствие свободного Ni и Co, а также Al₂O₃ (рис. 2).

Измеренные размеры пор образцов керамических мембран составляли 1–3 мкм. Микро-структура и результаты микрорентгеноспектрального элементного анализа излома образца на основе Co₃O₄–Al–NiO показаны на рис. 3. Характеристики пористой металлокерамической мембраны приведены ниже:

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
Рабочая температура, °C.....	До 900

Гибридный мембранно-каталитический реактор — это полый цилиндр, изготовленный из жаропрочной стали и содержащий водородселективную мембрану, представляющую собой тонкостенную трубку, скрученную в спираль для увеличения рабочей поверхности (рис. 4). На рис. 5 показаны металло-керамическая мембрана и рабочая водородселективная Pd–Ru-мембрана. В изготовленном гибридном мембранно-каталитическом реакторе была исследована реакция углекислотно-паровой конверсии метана в синтез-газ $2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 5\text{H}_2$, которая составляла 95 %. Кроме того, реактор был совмещен с водородселективной мембраной, содержащей



Спектр	C	O	Al	Ti	Co	Ni
S1	–	35,73	21,70	1,70	23,04	17,83
S2	–	47,70	25,66	–	14,46	12,19
3	–	33,95	15,55	–	22,87	27,62
S4	10,96	36,23	2,93	–	19,47	30,41
Max	10,96	47,70	25,66	1,70	23,04	30,41
Min	10,96	33,95	2,93	1,70	14,46	12,19

Рис. 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца на основе Co₃O₄–Al–NiO

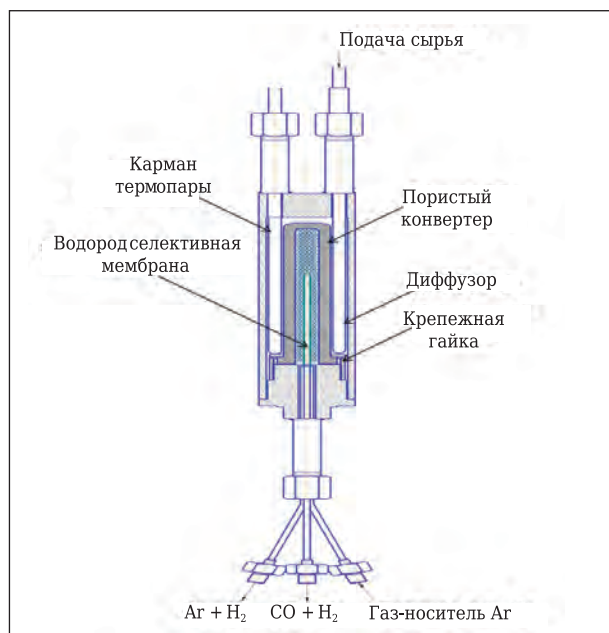


Рис. 4. Схема гибридного мембранно-каталитического реактора

палладий и рутений, для получения ультрачистого водорода. В результате получен ультрачистый водород (99,9995 %) с остаточным содержанием CO менее 10 ppm для малотоннажных процессов органического синтеза и производства электроэнергии с применением низко-, средне- и высокотемпературных топливных элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены проницаемые материалы с размерами открытых пор 1–3 мкм и открытой пористостью 40–48 %. Фазовый состав материала

Библиографический список

1. **Edwards, P. P.** Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future / P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. F. David, N. P. Brandon // Energy policy. — 2008. — Vol. 36, № 12. — P. 4356–4362.
2. **Jiang, Z.** Turning carbon dioxide into fuel / Z. Jiang, T. Xiao, V. L. Kuznetsov, P. P. Edwards // Philos. Trans. Roy. Soc. A. — 2010. — Vol. 368. — P. 3343–3364.
3. **Levin, D. B.** Challenges for renewable hydrogen production from biomass / D. B. Levin, R. Chahine // Int. J. Hydrogen Energy. — 2010. — Vol. 35, № 10. — P. 4962–4969.
4. **Papadiaz, D. D.** Fuel quality issues with biogas energy — An economic analysis for a stationary fuel cell system

Рис. 5. Металлокерамическая мембрана (слева) и водородселективная Pd-Ru-мембрана (справа)



включал Ni, Co и Al_2O_3 , предел прочности при изгибе 39 МПа, газопроницаемость 1,19 мкм².

2. Установлено, что на поверхности открытых пор синтезируемого материала образовались наночастицы размерами 10–20 нм.

3. Изготовлен гибридный мембранно-каталитический реактор на основе синтезированного материала. В реакторе исследована углекислотно-паровая конверсия метана в синтез-газ. Совмещение реактора с водородселективной мембраной, содержащей палладий и рутений, позволило получить ультрачистый водород (99,9995 %) с остаточным содержанием CO менее 10 ppm.

/ D. D. Papadiaz, S. Ahmed, R. Kumar // Energy. — 2012. — Vol. 44, № 1. — P. 257–277.

5. **Стрижак, П. Е.** Влияние размера наночастиц металлов и оксидов на их каталитические свойства / П. Е. Стрижак // Российский конгресс по катализу «РОС-КАТАЛИЗ», 3–7 октября 2011 г., Москва. — С. 121. ■

Получено 08.12.17

© В. И. Уваров, В. Э. Лорян, И. П. Боровинская, В. С. Шустов, А. С. Федотов, Д. О. Антонов, М. В. Цодиков, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



CIMTEC 2018 — 14-й Международный конгресс по керамике

4–8 июня 2018 г.

