

УДК 661.961+541.16

Оружейников А. И.¹, Семенова О. Н.², Швец А. И.³

¹ Омское отделение Российской Инженерной Академии

² Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

³ Национальный университет «Одесская морская академия»

E-mail: alexeyfbi1952@gmail.com

Альтернативное топливо для водного транспорта

Показана перспективность использования термостабилизированных систем на основе железа и трудновосстанавливаемых окислов алюминия и кремния в качестве катализатора разложения природного газа (метана) на водород и углерод. Оба продукта представляют большой интерес как с точки зрения использования в качестве источника энергии для топливных элементов (водород), так и с точки зрения уникальности получаемых углеродных материалов (углеродные нановолокна и нанотрубки).

Ключевые слова: железо, оксиды алюминия и кремния, катализаторы, разложение природного газа

Введение. Невозобновляемые источники энергии – нефть, природный газ, уголь, к сожалению, истощаются. О полном их истощении говорить пока рано, так как расширяются геологические поисковые работы, открываются новые месторождения, например, шельфовые месторождения метана и его газовых гидратов. Однако, необходим поиск и разработка альтернативных, возобновляемых источников энергии. К таким источникам можно отнести [1]: энергию солнца; энергию ветра; энергию приливов и волн, малых рек; геотермальную энергию; топливо из биомассы.

Носителем энергии в альтернативной энергетике служат, в основном, электричество и водород. Так, водород может использоваться как в двигателях внутреннего сгорания в виде добавки к моторному топливу или чистом виде с целью получения механической энергии, так и в топливных элементах с получением электричества, используемого как носитель энергии для электродвигателей. Известно практическое применение водорода как топлива на автомобильном транспорте, самолетах, подводных лодках, морских судах [1].

Водородные топливные элементы при этом рассматриваются как альтернатива двигателям внутреннего сгорания. В качестве преимуществ можно назвать несомненно более высокую экологичность, бесшумность, более высокий к.п.д. Необходимо решить две основных проблемы: разработать экономичный и экологически чистый метод получения водорода, а так же создать способы аккумуляции и хранения водорода в адсорбированном, химически связанном, сжиженном или сжатом состоянии с обеспечением возможности его легкого использования для подачи в топливный элемент.

Общие сведения и анализ проблемы. Безусловно, наилучшим альтернативным углеводородным видом топлива для моторных видов транспорта явля-

ется водород, как наиболее экологически чистый. Это самый распространенный элемент во Вселенной. Другое дело, каким наиболее экономичным способом получить его в Земных условиях с наименьшей нагрузкой на экосистему?

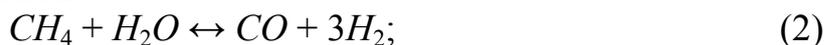
Имеется традиционные способы получения водорода, как то электролиз воды, паровая конверсия углеводородов, газификация угля, получение водорода из биомассы (биохимический процесс под действием бактерий) и др.

Электролиз воды осуществляется по схеме:

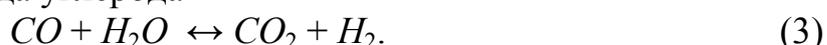


Процесс требует весьма значительных затрат электрической энергии. Паровая конверсия углеводородов (на примере метана):

реакция парового риформинга



реакция конверсии оксида углерода



Процесс протекает при температурах 700 -900° С и давлениях до 10 ат. В крупном промышленном производстве могут быть использованы любые источники углеводородов, начиная с природного газа, состоящего в основном из метана, и кончая мазутом.

Каталитическая конверсия метанола, благодаря его доступности, а так же низкая температура реакции (200-300°С), низкая температура кипения сырья (64.7°С), отсутствие сильных химических связей в молекуле, делают метанол одним из перспективных источников водородсодержащих газов для топливных элементов [1, 2].

Из всех вариантов процесса предпочтительнее всего является окислительный риформинг:



Газовая смесь содержит до 67% водорода при использовании в качестве окислителя кислорода и до 41% при использовании воздуха.

Весьма большой интерес в последнее время вызывает процесс каталитического разложения (пиролиза) метана, протекающего по реакции:



Преимуществом данного метода является полное отсутствие в смеси газовых загрязнителей в виде CO и CO_2 , за исключением недопревратившегося метана, который легко отделяется от H_2 из-за резко отличающихся физико-химических характеристик.

Первоначально процесс и катализаторы разрабатывались с целью получения филаментарного (волокнистого) углерода и углеродных нанотрубок, однако, в связи с бурным развитием водородной энергетики приоритеты несколько изменились. Однако, следует отметить, что образующиеся в результате реакции (5) углеродные материалы являются весьма ценными продуктами. Они могут быть использованы в производстве сорбентов, носителей катализаторов, неподвижных хроматографических фаз, различных композиционных материалов, пигментов и т.д. Такие их свойства как механическая эластичность и заметная электропроводность, предполагают использование таких материалов в электронной промышленности [3].

Наиболее активными в реакции разложения метана являются металлы 8 группы 4 периода периодической системы элементов: железо, никель и кобальт. Два последних более активны и ведут процесс разложения при температурах порядка 600°C, тогда как железо, как правило, активно при температурах более высоких – 800°C и выше. Это деление по активности довольно условно, так как в зависимости от состояния частиц железа, определяемого дисперсностью и промоторами, железосодержащие катализаторы могут быть активными в той же температурной области, что и кобальт с никелем. Если учесть, что железо гораздо дешевле, чем его соседи по группе, то в плане практическом, подбор активных железосодержащих катализаторов более перспективен. Еще одна причина выбора железа, как активного компонента связана с механизмом образования углерода на частицах катализатора.

Из литературных данных [4] известно, что содержащие железо катализаторы проявляют наибольшую активность в реакции разложения метана на углерод и водород при содержании SiO_2 на уровне 14-16 масс.%. Авторы этот факт объясняют наличием частиц железа 40-50 нм именно при этом содержании структурного промотора.

Проведенные исследования синтетических катализаторов Fe/Al_2O_3 [5] показали, что наибольшей активностью они обладают при содержании трудно восстанавливаемого окисла Al_2O_3 на уровне 40-60 масс.%.

Катализаторы, содержащие в качестве структурных промоторов одновременно и SiO_2 и Al_2O_3 , не исследовались. Таким образом, вполне очевидно, что в данном направлении появляется возможность оптимизации состава смешанной каталитической системы $Fe/Al_2O_3, SiO_2$.

С другой стороны катализаторы помимо активности должны обладать устойчивостью, по крайней мере механической, в условиях циклического процесса (работа↔регенерация). По имеющимся данным [6] $Ni(5 \text{ масс.}\%)/SiO_2$ сохраняет свою устойчивость при регенерации с использованием в качестве газифицирующего агента диоксида углерода (реакция 6):



В течение 3 циклов активность изменяется незначительно, затем резко падает, катализатор разрушается. Данный факт может быть объяснен с позиций преимущественного протекания реакции образования углеродных наноструктур по интрузионному механизму, включающему в себя стадию растворения углерода в объеме металлической частицы. Это не вполне отвечает требованиям производства водорода с целью его использования в качестве реагента для топливных элементов.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное обоснование возможности создания и использования железосодержащих катализаторов, прошедших жесткую термическую обработку, в процессе разложения метана (реакция (5)) с многократной их регенерацией (реакция (6)).

Экспериментальная часть. Целевая реакция (5) является обратимой эндотермической, протекающей с увеличением объема газовой смеси, что диктует особые подходы к выбору режимов ведения процесса.

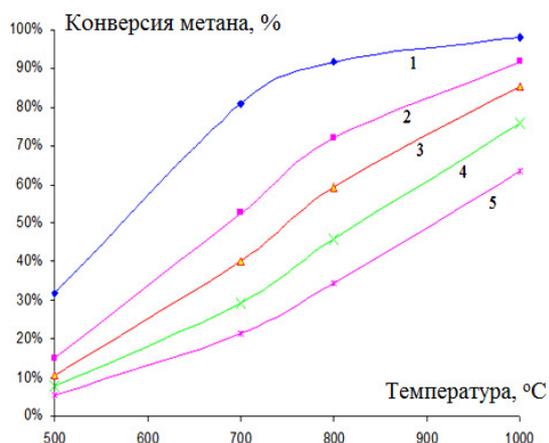


Рис. 1. Зависимость конверсии метана от температуры

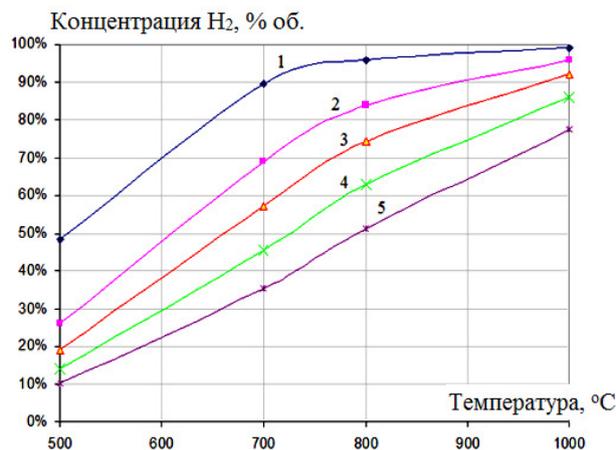


Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации водорода от температуры

Давление в смеси: 1 – 1 атм, 2 – 5 атм, 3 – 10 атм, 4 – 20 атм, 5 – 40 атм

Проведен расчет термодинамического равновесия. В качестве термодинамических данных для углерода принимались данные для графита в твердой фазе. Другие возможные продукты реакции на этом этапе не рассматривались. На рис. 1, 2 приведены данные по общей равновесной конверсии метана и данные по равновесной концентрации водорода в продуктовой смеси ($CH_4 + H_2$).

Основные исследования проводились на термостабилизированных катализаторах, выделенных из зол от сгорания энергетических углей при температурах более 1200 °С методом магнитной сепарации при оптимальной величине магнитной индукции (плотности магнитного потока) 0.215 Тл. Магнитный продукт, в зависимости от фракции в диапазоне от менее 0.05 до 0.1 мм содержит, масс. %: 39.0-71.0 Fe_2O_3 ; 19.0-3.0 SiO_2 ; 8.0-16.0 Al_2O_3 ; остальное – сумма окислов магния, титана, калия и натрия. Процесс разложения метана проводился на предварительно восстановленном в токе водорода при повышенной температуре катализаторе.

На рис. 3 представлена схема лабораторной установки с системой виброожижения слоя катализатора.

Следует отметить, что четкой корреляции между содержанием железа в катализаторе и приросте углерода (а, соответственно, и выходе водорода) не обнаружено. Из этого факта можно сделать вывод о весьма значительном влиянии структурных промоторов (окислы кремния и алюминия) образующих матрицу, на активность и устойчивость катализатора.

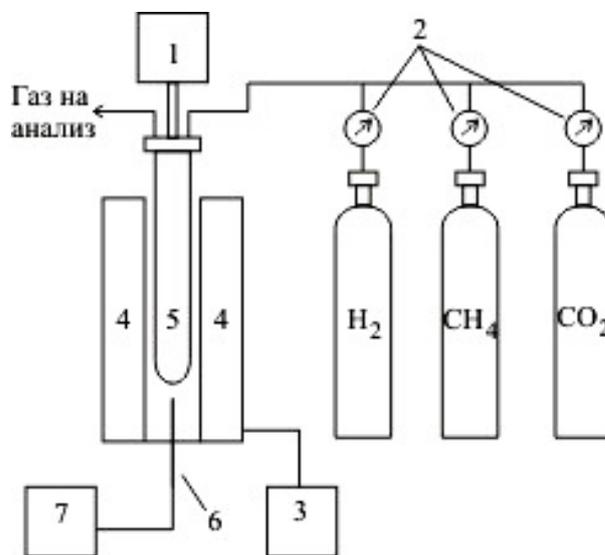


Рис. 3. Схема установки:

- 1 – электролобзик, 2 – расходомеры,
- 3 – блок регулирования температуры,
- 4 – печь, 5 – реактор, 6 – термопара,
- 7 – цифровой блок



Рис. 4. Залежність виходу вуглерода від температури



Рис. 5 Залежність виходу вуглерода від тиску

На рис. 4 представлена залежність виходу вуглерода від температури при тиску 1 атм, а на рис. 5 – залежність виходу наноструктурного вуглерода від тиску при температурі 650 °C.

Характер морфології образців каталітичного вуглерода вивчався з використанням растрового електронного мікроскопа BS-350 Tesla з паспортним розрешенням 50 Å. Аналіз отриманих даних показує, що образці каталітичного вуглерода, отримані при різних температурах розкладання природного газу (650 і 800 °C) відрізняються структурою і ступенем розвитку поверхні. З підвищенням температури зростає частка вуглерода аморфного типу.

На рис. 6 представлена динаміка виходу водороду в залежності від тиску. Примічально, що з ростом тиску вихід водороду, а відповідно і вуглерода, суттєво зростає. Поясненням цьому факту можуть служити кінетичні закономірності процесу каталітичного розкладання природного газу на каталізаторах даного типу вдали від рівноваги. Слід відзначити, що в літературних джерелах відомостей про дослідження процесів піролізу газообразних вуглеводородів при підвищених тисках не виявлено. Разом з тим, враховуючи, що транспортування і зберігання природного газу здійснюється при надмірному тиску (свыше 40 атм), цей фактор може мати суттєве значення.

Результати рентгенофазового аналізу (РФА), проведеного на приладі ДРОН-3 з використанням $Co, K\alpha$ -випромінювання, показали незмінність фазового складу каталізаторів, що пройшли багаторазову регенерацію (процес газифікації вуглерода за реакцією (6)) порівняно з початковими зразками. Метод РФА показав, що початкові зразки каталізатора в основному представлені магнетитом, гематитом і незначительними утвореннями муллита. Після відновлення каталізатора в струмі водороду виявлено наявність в каталізаторі $\alpha-Fe$ і невелике вміст муллита. Після розкладання природного газу на водород і вуглерод РФА показує наявність карбідів заліза (Fe_3C , Fe_2C), аустиніта (FeC), вуглерода. Присутній також невеликий пік $\alpha-Fe$.

Процес газифікації отриманого вуглерода в струмі вуглекислого газу повністю регенерує каталізатор. Результати аналізу так само показують на-

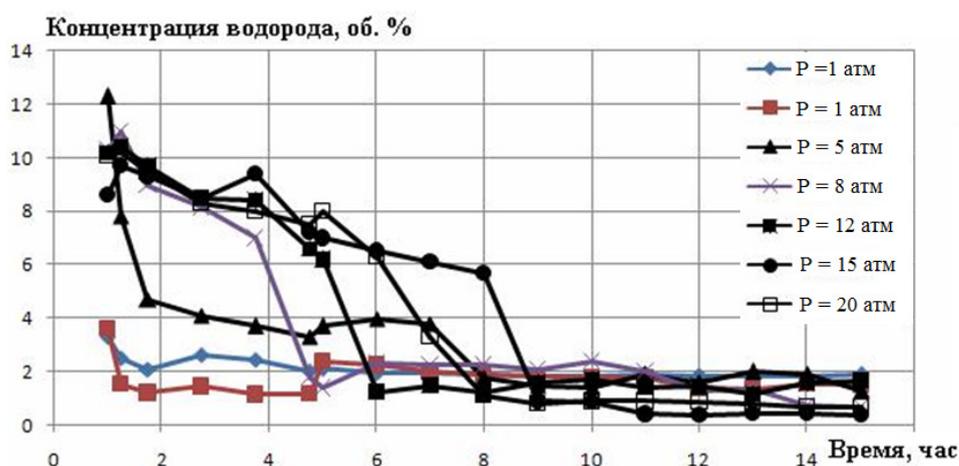


Рис. 6. Динамика выделения водорода при различных давлениях

личие магнетита, гематита и небольшого количества муллита, как и в исходном катализаторе.

Устойчивость термостабилизированных систем может быть объяснена отличием механизма реакции пиролиза метана от механизма ее протекания на синтетических никель- и железосодержащих катализаторах. Очевидно, что наращивание углерода в нашем случае идет не через (или не только) стадию растворения углерода в металлической частице (интрузионный механизм) с последующим ее отрывом от поверхности катализатора. Проведенные эксперименты свидетельствуют, что в данном случае прочно закрепленная в матрице частица активного компонента катализатора (в данном случае железа) принимает участие только в процессе зарождения углеродной наноструктуры и не участвует в ее дальнейшем развитии (Рис. 7).

Следует отметить, что для катализаторов на основе железа, в отличие от других металлических систем, не характерно наличие индукционного периода, что иллюстрирует рис.6. На стадии же стационарного роста углеродной наноструктуры, образующийся углерод выделяется в зоне образования графитоподобного углерода. Очевидно, в этом случае в зависимости от интенсивности взаимодействия металл – носитель рост наноуглеродных структур может про-

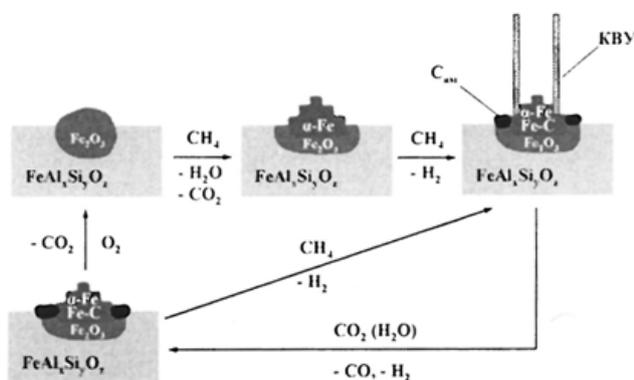


Рис. 7. Механизм процесса

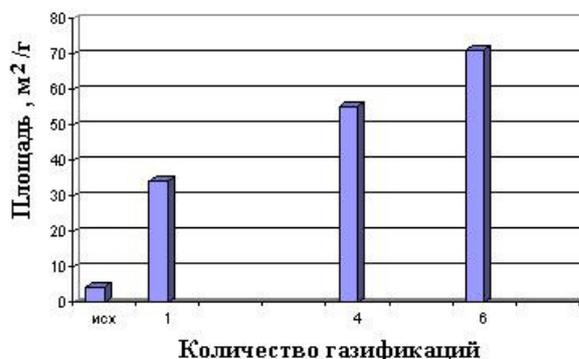


Рис. 8. Зависимость площади внутренней поверхности катализатора от проведенного количества газификаций

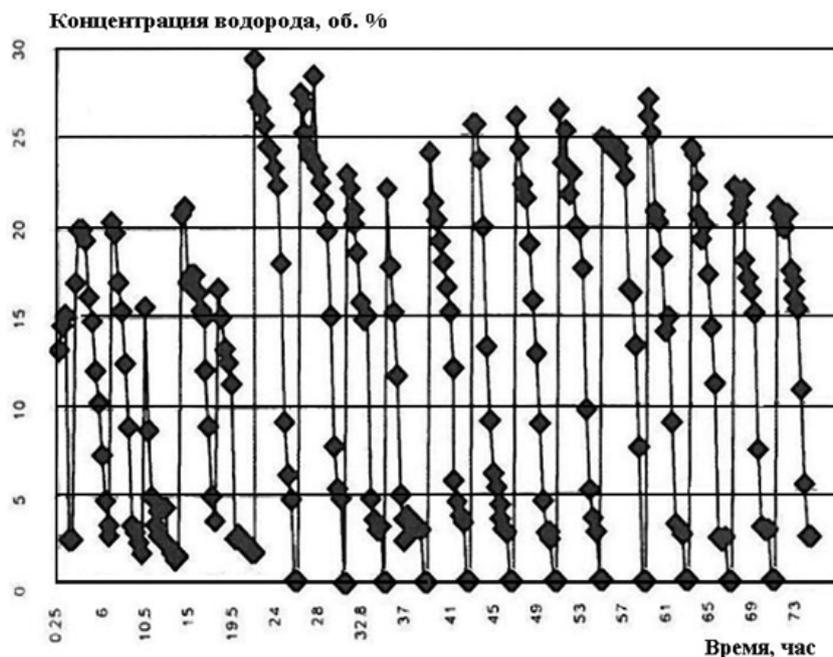
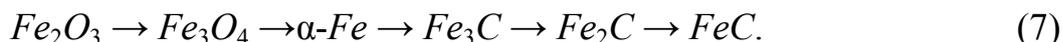


Рис. 9. Динамика выделения водорода при многоцикловых операциях

исходить как по интрузионному, так и по экструзионному вариантам [7] (Рис.7).

Ситуация с реализацией экструзионного механизма характерна для случаев сильного взаимодействия системы металл-носитель, когда частица металла не отрывается от носителя, а после реконструкции и фасетирования на одних гранях поверхности происходит каталитическая реакция, а на других вывод углерода и рост наноструктуры.

В исследуемом процессе получения водорода путем пиролиза природного газа на железосодержащих катализаторах активный компонент проходит следующие стадии превращения (в пределах применяемых температурных режимов) [8]:



Возможно также наличие соединения Fe_3C_2 [9], хотя методом РФА оно не зарегистрировано.

Предположительно, активным компонентом катализатора является $\alpha-Fe$ и дезактивация катализатора происходит тогда, когда основное количество железа переходит в твердый раствор FeC , а остаточное количество частиц металла заблокировано промежуточными продуктами и образовавшимся углеродом.

С другой стороны, железо в термостабилизированной при 1200-1500 °С системе $Fe-Al-Si$ в присутствии трудновосстанавливаемых окислов и микродобавок окислов Mn, Mg, Ti, Ca, K, Na может образовывать весьма сложные соединения типа шпинелей и метасиликатов цепочечной структуры (пироксенов). Каталитическая активность последних в чистом виде неизвестна.

В процессе проведения экспериментов было показано, что при эксплуатации происходит «разработка» катализатора. Однако, наблюдается не повышение его активности, а увеличение углеродоемкости и времени стабильной рабо-

ты. Эти факты напрямую связаны с увеличением удельной поверхности катализатора в условиях циклической эксплуатации (рис. 8).

С целью выяснения ресурсных технологических характеристик катализатора был проведен эксперимент *in situ*. Катализатор испытывался в течении 20 циклов в режиме: восстановление – пиролиз природного газа – регенерация (газификация углерода) – восстановление катализатора – пиролиз природного газа и т.д. Результаты приведены на рис. 9.

Выводы. На основе анализа литературной и патентной информации сделан вывод о перспективности железосодержащих катализаторов разложения метана на водород и углерод, представляющих собой твердые растворы (шпинели).

Был найден термостабилизированный комплекс железа с трудновосстанавливаемыми окислами кремния и алюминия. Разработан способ выделения такого продукта из зол от сгорания энергетических углей путем магнитной сепарации.

Показано, что катализатор достаточно активен, дешев и устойчив в условиях многоцикловых операций получения водорода с целью его дальнейшего использования в топливных элементах.

Литература:

1. *Fontell E.* Wärtsilä Fuel Cell Development Program. // 8th Annual green ship technology conference, 21–22 March, 2011, Oslo, Norway.
2. *Березина Л. А.* Канд. Дисс. Каталитическое превращение метана с целью получения водорода для топливных элементов. – Москва, 2006. – 125 с.
3. Патент РФ №98121568/12 от 30.11.98.
4. *Ermakova M. A. et.al.* // J.Catal. – 2001. – Vol. 20. – P. 183-197.
5. *Avdeeva L. B. et.al.* // Appl. Catal. A:General. – 2002. – Vol. 228. – P. 53-63.
6. *Takenaka S., Otsuka K.* // Chem. Lett. – 2001, 218-219.
7. *Фенелонов В. Б.* Пористый углерод. – Новосибирск, 1995. – 450 с.
8. *Фронин К. Д.* Химические вещества из угля. – М.: Химия. 1980. – С.284 - 390.
9. *Григорович В. К. и др.* Диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука. 1968, С. 299-309.

Оружейников О. І., Семенова О. Н., Швець О. І.
Альтернативне паливо для водного транспорту

АНОТАЦІЯ

Метою цієї роботи було експериментальне обґрунтування можливості створення і використання залізовмісних каталізаторів, які пройшли жорстку термічну обробку, в процесі розкладання метану ($CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$) з багаторазовою їх регенерацією (використання в якості газифікуючого агента діоксиду вуглецю за рахунок реакції $C + CO_2 \rightarrow 2CO$). Основні дослідження проводилися на термостабілізованих каталізаторах

(мас. %: 39.0-71.0 Fe_2O_3 ; 19.0-3.0 SiO_2 ; 8.0-16.0 Al_2O_3 , решта - сума окисів магнію, титану, калію і натрію), виділених з зол при згорянні енергетичного вугілля при температурах понад 1200 °C методом магнітної сепарації при оптимальній величині магнітної індукції 0.215 Тл. Процес розкладання метану проводився на попередньо відновленому катализаторі в струмі водню за підвищеної температури. Зроблено висновок про значний вплив структурних промоторів (оксидів кремнію і алюмінію), що утворюють матрицю, на активність і стійкість катализатора. З ростом тиску вихід водню, а відповідно і вуглецю, в процесі істотно зростає.

Рентгенофазовий аналіз показав незмінність фазового складу катализаторів, які пройшли багаторазову регенерацію в порівнянні з вихідними зразками.

Стійкість термостабілізованого систем може бути пояснена відмінністю механізму реакції піролізу метану від механізму її протікання на синтетичних нікель- і залізозмісних катализаторах.

Показана перспективність використання термостабілізованого систем на основі заліза і важковідновлювальних оксидів алюмінію і кремнію в якості катализатора розкладання природного газу (метану) на водень і вуглець. Обидва продукти становлять великий інтерес як з точки зору використання в якості джерела енергії для паливних елементів (водень), так і з точки зору унікальності одержуваних вуглецевих матеріалів (вуглецеві нановолокна і нанотрубки).

Ключові слова: залізо, оксиди алюмінію і кремнію, катализатори, розкладання природного газу

Oruzheynikov O. I., Semenova O. N., Shvets O. I. **Alternative fuel for water transport**

SUMMARY

The objective of this work was to experimentally substantiate the possibility of creating and using iron-containing catalysts, that underwent severe heat treatment in the process of decomposition of methane ($CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$) with their repeated regeneration (using carbon dioxide as a gasifying agent due to the reaction $C + CO_2 \rightarrow 2CO$). The main studies were carried out on thermally stabilized catalysts (wt. %: 39.0-71.0 Fe_2O_3 ; 19.0-3.0 SiO_2 ; 8.0-16.0 Al_2O_3 , the rest is the sum of oxides of magnesium, titanium, potassium and sodium) isolated from the evils from the combustion of steam coal at temperatures over 1200 °C by the method of magnetic separation with an optimal magnetic induction of 0.215 T. The decomposition of methane was carried out on a pre-reduced catalyst in a stream of hydrogen at elevated temperatures. It was concluded that the significant influence of structural promoters (oxides of silicon and aluminum) forming the matrix on the activity and stability of the catalyst. With increasing pressure, the yield of hydrogen, and therefore of carbon, in the process increases substantially.

X-ray phase analysis showed the invariance of the phase composition of the catalysts that underwent repeated regeneration in comparison with the initial samples.

The stability of thermally stabilized systems can be explained by the difference in the mechanism of pyrolysis methane's reaction from its mechanism on synthetic nickel- and iron-containing catalysts.

The prospect of using thermostabilized systems based on iron and heavy-reducing oxides of aluminum and silicon as a catalyst for the decomposition of natural gas (methane) into hydrogen and carbon is shown. Both products are of great interest both in terms of using as a source of energy for fuel cells (hydrogen) and in terms of the uniqueness of carbon derived carbon nanotubes and nanotubes.

Key words: iron, aluminum oxide and silicon oxides, catalysts, decomposition of natural gas.