

УДК 542.941.7

## Селективное метанирование монооксида углерода для очистки водорода для топливных элементов

Т. П. МИНЮКОВА, И. Ш. ИТЕНБЕРГ, М. П. ДЕМЕШКИНА, Н. В. ШТЕРЦЕР, Т. М. ЮРЬЕВА

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: min@catalysis.ru*

### Аннотация

Исследована возможность тонкой очистки водорода от CO методом предпочтительного гидрирования оксида углерода (II) в метан до остаточного содержания CO 1000 ppm. Для создания компактного аппарата подготовки водорода для топливных элементов предложен эффективный никельсодержащий катализатор, обеспечивающий требуемые показатели по глубине очистки (не выше 1000 ppm CO на выходе), селективности (не менее 70 % метана образуется из CO) и уровню активности (время контакта не более 6000 ч<sup>-1</sup>).

### ВВЕДЕНИЕ

В целях экономии энергоресурсов и для решения экологических проблем в мире интенсивно ведутся исследования и разработки в области электрохимической энергетики, направленные на создание высокоэффективных и экологически чистых энергоустановок на основе топливных элементов (ТЭ). Для широкого внедрения технологии ТЭ необходимо создание компактного и недорогого топливного процессора для переработки топлива в водородосодержащую газовую смесь и приведения ее к требуемым техническим условиям. Каталитическая активность существующих в настоящее время анодных катализаторов топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) значительно снижается, если содержание CO в газовой смеси превышает 10–100 ppm (в зависимости от толерантности анодного катализатора). В то же время в составе смеси после риформера углеводородного топлива содержится значительное количество CO (10 % и более). Следовательно, требуется очистка водородосодержащей смеси от CO перед подачей ее в ПОМТЭ. На стадии конверсии CO водяным паром (первая стадия очистки) содержание CO можно снизить до 0.5–1 %. Для дальнейшей глубокой очистки предлагается использовать

реакции селективного окисления CO и селективного метанирования.

Для проведения реакции селективного метанирования CO не требуется добавления кислорода (воздуха), поэтому упрощается инженерное решение реактора и можно избежать существенного разбавления смеси азотом. Как показано в [1], для глубокой очистки от CO (до 10 ppm) необходим двойной или тройной избыток кислорода (окисляемое количество водорода должно быть равным или больше исходного содержания CO), что значительно снижает эффективность процесса в целом. Действительно, для окисления 1 % остаточного CO в этом случае необходимо введение в реакционную смесь 2–3 % кислорода, т. е. 10–15 % (по объему) воздуха. Поскольку обогащенный водородом газ после электрохимической батареи поступает в горелку первой стадии процессора – парового риформинга метана, – то использовать не разбавленный воздухом и более калорийный газ после метанирования предпочтительнее, чем газ после окисления. По нашим оценкам, по сравнению с окислением (трехкратное содержание кислорода) теплотворная способность газа, содержащего 1 и 1.5 % (по объему) CO, при метанировании выше на 304 и 450 кДж/нм<sup>3</sup> газа соответственно

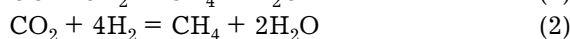
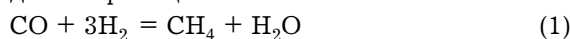
(если предположить, что селективность гидрирования CO и CO<sub>2</sub> составляет 50 %).

Однако, по данным работы [2], глубокая очистка от CO гидрированием осложняется протеканием не только нежелательной реакции гидрирования CO<sub>2</sub>, но и обратной реакции конверсии CO с водяным паром.

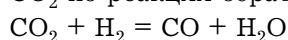
Катализаторы метанирования CO, используемые при подготовке водорода для ТЭ, заявлены в ряде патентов [3–7]. Реакцию метанирования проводят в одну или две стадии на катализаторах на основе Ru, Rh, Pt, Ni, Fe.

В настоящей работе исследована возможность тонкой очистки водорода от CO методом предпочтительного гидрирования монооксида углерода в метан до остаточного содержания 1000 ppm, и его последующего селективного окисления до 10–100 ppm.

Гидрирование оксидов углерода происходит по реакциям



Процесс тонкой очистки от CO методом гидрирования осложняется образованием CO из CO<sub>2</sub> по реакции обратной конверсии:



Типичная реакционная смесь, поступающая на стадию метанирования после стадии конверсии CO с водяным паром, имеет следующий состав (объемная доля), %: CO 1, CO<sub>2</sub> 18–20, H<sub>2</sub>O 10–20, H<sub>2</sub> – баланс.

Эффективный катализатор метанирования для компактного реактора подготовки водорода для ТЭ должен удовлетворять следующим требованиям:

1) по глубине очистки: содержание CO на выходе не должно превышать 1000 ppm;

2) по селективности: из CO<sub>2</sub> должно образовываться не более 70 % метана;

3) по уровню активности: время контакта не превышает 0.4 с (9000 ч<sup>-1</sup>).

Исходя из этих критериев и принимая во внимание стоимость катализатора, проведено исследование трех серий катализаторов на основе переходных металлов – Ni, Co, Cu.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы получали методом соосаждения и последующего терморазложения по-

лученных гидроксосоединений. Перед каталитическими измерениями катализаторы активировали водородом.

Каталитические измерения проводили в проточной установке при атмосферном давлении в интервале температур 170–300 °C для реакционной смеси состава (объемная доля), %: CO 1, CO<sub>2</sub> 20, H<sub>2</sub>O 18, H<sub>2</sub> – баланс. Время контакта варьировали от 1.2 до 0.06 с (3000–55 000 ч<sup>-1</sup>). Анализ исходных газовых смесей и продуктов реакции проводили с помощью газового хроматографа “Цвет” с использованием пламенно-ионизационного детектора, снабженного метанатором. Селективность гидрирования CO характеризовали величиной отношения скорости расходования CO к скорости образования метана.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты показали, что катализаторы на основе никеля и кобальта проявляют высокую активность в реакциях гидрирования. Медьсодержащие катализаторы были менее активными в отношении гидрирования CO до метана, но способствовали образованию CO по обратной реакции конверсии CO водяным паром. Для дальнейших исследований были выбраны катализаторы на основе Co и Ni. Использование оптимизированных по составу образцов позволило получить требуемые показатели – глубину очистки, селективность и время контакта.

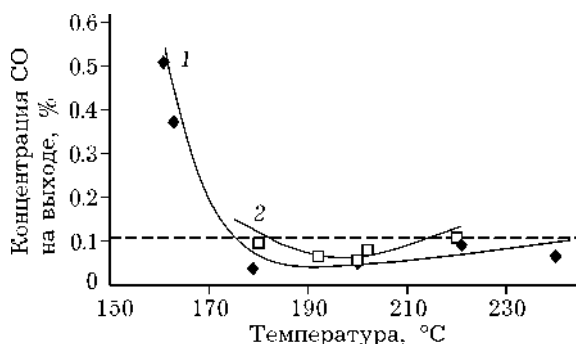


Рис. 1. Зависимость концентрации CO в реакционной смеси на выходе из реактора метанирования от температуры реакции при времени контакта 0.2 с (17 000 ч<sup>-1</sup>) для содержащих никель (1) и кобальт (2) катализаторов. Здесь и на рис. 2–4: штриховая кривая – необходимое содержание CO (1000 ppm).

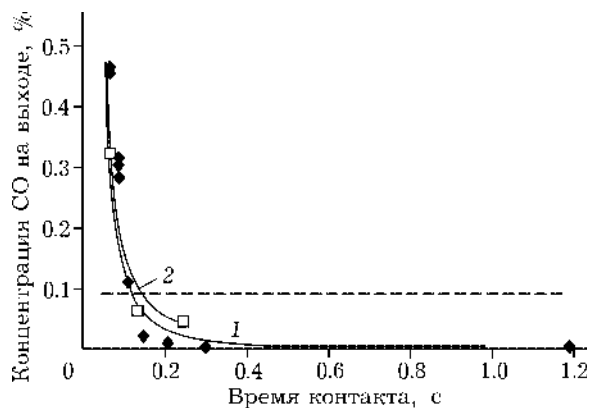


Рис. 2. Зависимость концентрации CO на выходе от времени контакта при 200 °С для содержащих никель (НМ-1) (1) и кобальт (2) катализаторов.

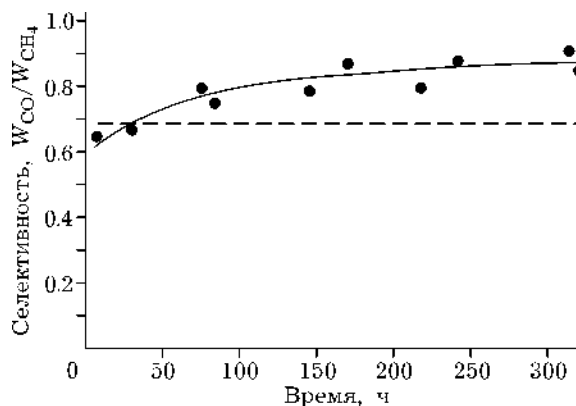


Рис. 4. Зависимость селективности гидрирования CO от времени работы никельсодержащего катализатора НМ-1 при 200 °С и времени контакта 0.2 с (17 000 ч<sup>-1</sup>).

Результаты испытаний наиболее перспективных Ni- и Co-содержащих катализаторов приведены на рис. 1–4. Данные рис. 1 показывают, что оба катализатора обеспечивают необходимую глубину очистки: в области температур 180–240 и 180–210 °С для Ni- и Co-содержащего катализаторов соответственно остаточное содержание CO меньше 1000 ppm. Таким образом, необходимая концентрация CO на выходе достигается в достаточно широком температурном диапазоне, особенно для катализатора на основе никеля. На обоих катализаторах в области температур, при которых содержание CO на выходе не превышает 1000 ppm, из CO<sub>2</sub> образуется не более 40 % метана, т. е. оба катализатора обладают высокой селективностью в отношении гидрирования CO.

Из приведенных на рис. 2 зависимостей следует, что при времени контакта до 0.12 с (30 000 ч<sup>-1</sup>) в обоих случаях достигается необходимая глубина очистки. При уменьшении времени контакта происходит резкое увеличение концентрации CO на выходе и уменьшение селективности процесса.

На основании полученных результатов (см. рис. 1 и 2) можно сделать вывод о том, что Ni-содержащий катализатор НМ-1 обладает лучшими каталитическими свойствами в отношении предпочтительного гидрирования CO в присутствии избытка CO<sub>2</sub>. Поэтому детальные исследования влияния времени работы на глубину очистки и селективность процесса проводили на катализаторе НМ-1. Продолжительность непрерывного эксперимента составляла 14 сут.

Данные рис. 3 показывают, что в течение 320 ч работы Ni-содержащего катализатора содержание CO не превышает 100 ppm, а селективность (рис. 4) не ухудшается и остается на уровне выше требуемого.

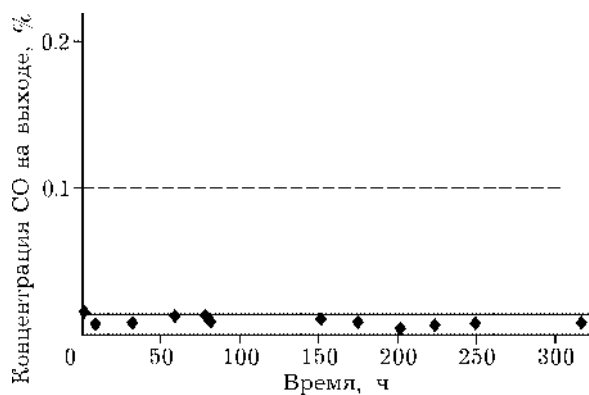


Рис. 3. Зависимость концентрации CO на выходе от времени работы никельсодержащего катализатора НМ-1 при 200 °С и времени контакта 0.2 с (17 000 ч<sup>-1</sup>).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при использовании катализаторов на основе Ni и Co в реакции метанирования CO в присутствии избытка CO<sub>2</sub> при температурах 180–240° С и времени контакта 0.12–1.2 с (3000–30 000 ч<sup>-1</sup>) содержание CO на выходе существенно ниже заданного значения (1000 ppm). На никельсодержащем катализаторе НМ-1 достижимая

глубина очистки составляет 100–30 ppm при времени контакта от 1.2 до 0.2 с. При этом в результате гидрирования  $\text{CO}_2$  образуется менее 70 % метана.

Таким образом, проведенное исследование показало перспективность использования тонкой очистки водородного топлива для ТЭ от CO путем предпочтительного метанирования CO с последующим окислением. Этот процесс может быть осуществлен на никельсодержащем катализаторе НМ-1.

Работа проведена в рамках проекта МНТЦ № 2327.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 K. Ledjeff-Hey, J. Rose, R. Wolters. *J. Power Sources*, 86 (2000) 556.
- 2 M. Echido, O. Yamazaki, H. Sasaki, T. Tabata, Fuel Cell Seminar: Ext. Abstr., Miami Beach, Fl, USA, 2003, pp. 98–101.
- 3 Pat. 2003/0086866 USA, 2003.
- 4 EP 1246286, 2002.
- 5 Pat. 6207307 USA, 2001.
- 6 Pat. 6429019 USA, 2002.
- 7 Pat. 3663162 USA, 1972.