

УДК 542.93; 542.973

КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ТОПЛИВ ДЛЯ БОРТОВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ СИНТЕЗ ГАЗА

© 2010 г. **В.А. Кириллов,**
Н.А. Кузин, Ю.И. Амосов,
В.В. Киреевков, В.А. Собянин

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Введение

Быстрый рост производства транспортных средств и их концентрация в крупных городах вызвали значительное увеличение потребления углеводородного топлива и выбросов вредных веществ в атмосферу. Автомобильный транспорт стал основным источником загрязнения воздуха во многих крупных городах мира, что заставляет разрабатывать способы и системы, позволяющие снизить токсичность и повысить экономичность двигателей при сохранении их мощностных показателей.

Для снижения вредных выбросов применяются системы каталитической нейтрализации, обеспечивающие дожигание углеродного газа, углеводородов и снижение концентраций оксидов азота в отработанных газах автомобиля [1]. Но использование дорогостоящих катализаторов на основе платиноидов не решает всех проблем снижения эмиссии оксидов азота и углерода, увеличивают стоимость автомобилей и ухудшают эффективность двигателя. Существующие способы снижения вредных выбросов направлены на борьбу со следствием принципиальных недостатков сжигания топлива в двигателях. Наиболее перспективными и эффективными

считаются способы, устраняющие эти недостатки посредством перехода на новые принципы использования углеводородных топлив в искровых двигателях внутреннего сгорания (ДВС) с камерами (режимами) обедненного сгорания. Многочисленные исследования показали, что добавки (до 6 мас.%) водорода к основному углеводородному топливу обеспечивают возможность работы ДВС на обедненных смесях, главным образом в области частичных нагрузок и в режиме холостого хода, характерных для эксплуатации автомобиля в городских условиях. При этом резко снижается токсичность выбросов, повышается топливная экономичность двигателя [2]. Поэтому применение водородсодержащего газа в виде добавок к бедным топливным смесям — наиболее простое решение, практический вариант которого — получение водородсодержащего синтез-газа каталитической конверсией части углеводородного или синтетического топлива во время работы автомобильного двигателя [3].

Для получения водородсодержащего газа в транспортном средстве и его применения в качестве добавок к основному топливу необходимо решить ряд задач, важнейшая из которых — разработка эффективных катализаторов конверсии углеводородных и синтетических топлив для бортовых генераторов синтез-газа.

Разработка структурированных катализаторов конверсии углеводородных топлив в синтез газ

Разнообразие углеводородных топлив, применяемых при работе транспортных средств и специфические условия работы катализаторов в составе

Кириллов В.А. – докт. тех. наук, зав. лабораторией моделирования многофазных процессов. Тел.: (383) 330-61-87, 326-97-01(02). E-mail: vak@catanalysis.ru.

Кузин Н.А. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-97-04(02).

Амосов Ю.И. – канд. хим. наук, руководитель группы. Тел.: (383) 330-68-54. E-mail: amosov@catanalysis.ru.

Киреевков В.В. – мл. науч. сотрудник. Тел.: (383) 339-73-10, 330-68-54. E-mail: kvv@catanalysis.ru.

Собянин В.А. – докт. хим. наук, зав. лабораторией. Тел.: 8 (383) 330-93-06. E-mail: sobyanin@catanalysis.ru.

бортовых генераторов синтез газа, приводят к необходимости выбора наиболее простых для их реализации способов конверсии топлив в синтез-газ и создания достаточно надежных и активных катализаторов. Если в качестве топлива используется природный газ, то наиболее перспективный вариант конверсии — парциальное окисление и Ni-содержащие катализаторы. При использовании жидких углеводородных топлив — бензина, биоэтанола, дизельного и биодизельного топлив, биотоплива, получаемых из пиролизного масла, смесевых топлив на их основе наиболее предпочтительной может быть автотермическая паровая конверсия. В этом случае необходим рецикл по части отходящих газов двигателя, позволяющий решить проблему подачи водяного пара в бортовой генератор. Катализаторы автотермической конверсии жидких углеводородных топлив имеют, как правило, более сложные составы, чем в случае парциального окисления природного газа.

Несмотря на существенно разные условия работы катализаторов, можно сформулировать общие требования к их свойствам, выделяющим эти катализаторы в особую группу, принципиально отличную от существующих промышленных вариантов:

- высокая термостабильность катализатора и носителя;

- теплопроводность катализатора на уровне 1—5 Вт/(м·К);

- ресурс катализатора не менее 10000 ч;

- соответствие коэффициентов теплового расширения материала носителя и каталитически активного слоя;

- хорошая адгезия слоя катализатора и металлической поверхности;

- высокая механическая прочность;

- возможность использования катализатора в качестве структурных элементов реактора;

- технологичность процесса получения катализаторов, позволяющая наносить активные составы на металлотетчатые носители и изготавливать на их основе каталитические элементы, например, в виде монолитных блоков радиальных и планарных реакторов.

Отмеченные требования к катализаторам конверсии, главные из которых — теплопроводность, термостабильность и высокая механическая прочность, могут быть реализованы с использованием новых носителей, представляющих композитный материал на основе сеток из коррозионностойкой (КС-) ста-

ли, фехрали, металлопористых лент с оксидными минеральными носителями и каталитически активными компонентами. Поочередной укладкой плоских и гофрированных лент можно формировать каталитические элементы в виде монолитных блоков с регулярной сотовой структурой.

Катализаторы парциального окисления природного газа. Процесс каталитического парциального окисления природного газа наиболее предпочтителен для получения водородсодержащего газа в бортовых генераторах. Реакция парциального окисления метана экзотермична. Для предотвращения локальных перегревов и создания механически прочных катализаторов нами были приготовлены теплопроводные Ni-содержащие катализаторы, армированные сеткой из КС-стали, и на лентах пористого никеля [4].

Для приготовления активной массы катализатора смесь компонентов из 84,0—85,5 мас.% порошка металлического никеля (ПНЭ-1), 12,5 мас.% промышленного катализатора ГИАП-3 или НИАП-18 фракции менее 0,25 мм и 2,0—3,5 мас.% оксида хрома смешивали с органическим связующим на основе каучука. Полученную суспензию наносили на сетку из КС-стали X18H9T (ГОСТ 3187-76). Армированные катализаторы сушили на воздухе 24 ч, а затем спекали 2 ч в вакуумной печи при 760 °С. По результатам исследований [4], образцы катализаторов имели $S_{уд} = 4,5 \div 6,3 \text{ м}^2/\text{г}$, основной объем пор приходился на поры радиусом в диапазоне от 15 до 100 мкм. Более подробная информация о технологии приготовления, структурных исследованиях и активности катализаторов парциального окисления метана приведена в [5].

Катализаторы на основе пористой никелевой ленты (п-Ni) готовили методом пропитки. Вначале из насыщенного раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ с последующей сушкой и прокаливанием при 550 °С наносили подложку MgO (5—7 мас.%). На приготовленный носитель пропиткой насыщенным водным раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующими сушкой и прокаливанием при 450 °С в токе азота наносили оксид никеля. Катализаторы восстанавливали в токе водорода при 750 °С. Содержание металлического никеля в катализаторах составляло 5—9 мас.%. Термообработка в восстановительной среде обеспечивала развитие удельной поверхности катализатора до 7—8 м²/г. В табл. 1 приведены результаты испытаний металлопористых катализаторов на основе никелевой ленты состава, мас.%: 5,3Ni + 5,0MgO + п-Ni в реакции пар-

Таблица 1

Результаты испытаний катализатора 5,3 % Ni + 5,0 % MgO + n-Ni

Расход компонентов, л/мин		Время контакта, с	Температура катализатора, °С		Концентрации компонентов в продуктах реакции, об. %					Конверсия, %
CH ₄	воздух		вход	выход	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	
8,40	27,70	0,009	886	796	0,81	32,2	16,0	2,2	49,3	96
8,40	27,70	0,009	900	796	0,67	31,6	15,7	2,1	47,9	96
8,40	27,70	0,009	921	797	0,41	31,1	15,6	2,16	45,0	98
8,40	27,70	0,009	906	799	0,52	31,8	15,1	2,1	46,6	97

циального каталитического окисления природного газа. Экспериментально проверенный ресурс катализаторов парциального окисления — около 9000 ч.

Катализаторы автотермической конверсии жидких углеводородов. Основная задача при паровой конверсии дизельного топлива (ДТ) и высших углеводородов — разработка эффективных и стабильных к зауглероживанию катализаторов конверсии: высшие углеводороды легче, чем метан, распадаются с образованием свободного углерода, в связи с этим резко увеличивается вероятность закоксовывания катализаторов. Для предотвращения отложения кокса, являющегося одной из основных причин дезактивации катализаторов, в их состав вводят добавки оксидов магния, кремния, щелочных и щелочноземельных металлов. При получении катализаторов автотермической конверсией варьировали механические носители (сетка разного плетения из КС-стали, из фехралиевых сплавов), состав и концентрацию активных компонентов, а также условия пропитки, сушки и термообработки. В итоге был приготовлен ряд образцов катализаторов на основе КС- и фехралиевой сеток, содержащих оксиды алюминия, кремния, бария, марганца в качестве носителей для активных компонентов.

Катализатор № 1 — монолитный на основе КС-сетки, покрытый 20—22 мас.% Al₂O₃ и SiO₂ (1 : 1), содержащий в качестве активного компонента Co₃O₄ и MnO₂ (7 мас.%), [Co/Mn = 4,6/6,5 (мол.)].

Катализатор № 2 — монолитный на основе КС-сетки саржевого плетения, содержащий на поверхности оксиды 12 мас.% BaO и MnO₂ после прокаливания при 650 °С. Приготовленный таким образом носитель пропитывали солью кобальта до привеса Co₃O₄ в 2,63 мас.% (от общей массы катализатора) и термообработывали при 650 °С.

Катализатор № 3 — монолитный на основе фехральной сетки с нанесенной на поверхность смесь

BaO и MnO₂ (10—12 мас.%) прокаливали при 650 °С. Приготовленный таким образом армированный носитель пропитывали солью кобальта до привеса Co₃O₄ в 9,6—10 % от общей массы после термообработки при 650 °С.

Катализатор № 4 — монолитный на основе фехральной сетки с нанесенными на поверхность смеси BaO и MnO₂ (6,98 мас.%), [Ba/Mn = 5/4 (мол.)] после прокаливания при 650 °С. Приготовленный таким образом армированный носитель пропитывался солью кобальта до привеса Co₃O₄ в 2,3—2,5 % от общей массы катализатора после прокаливания при 650 °С.

Катализатор № 5 — монолитный на основе КС-сетки саржевого плетения с нанесенным Al₂O₃ (23—25 мас.%), прокаленной при 650 °С. Приготовленный таким образом армированный носитель пропитывался солью Rh (0,18 мас.%) от общей массы катализатора после прокаливания при 650 °С.

Катализатор № 6 — монолитный на основе КС-сетки саржевого плетения, на которую было нанесено 10 мас.% γ-Al₂O₃ после прокаливания при 450 °С. Далее пропиткой растворами карбоната калия, нитритов лантана и бария была получена композиция состава, мас. %: 1K₂O; 2, 5 BaO и 10 La₂O₃. Подготовленный таким образом армированный носитель пропитывали раствором нитрита никеля до привеса оксида никеля в 5 % от массы катализатора после 6-ч термообработки при 500 °С.

Приготовленные катализаторы представляли блоки цилиндрической формы, образованные чередующимися плоскими и гофрированными лентами. В результате образовывалась регулярная структура с крупными транспортными каналами (за счет гофр) высотой от 2 до 5 мм и мелкими порами (за счет пористости минерального носителя и активного компонента). Это создавало благоприятные условия для высокоинтенсивных каталитических процессов,

в частности автотермического риформинга (АТР) жидких топлива в области высоких температур. Более полно технология приготовления катализаторов приведена в [6].

Были проведены стендовые испытания образцов катализаторов при автотермической конверсии ДТ. Критерии сравнения катализаторов: содержание водорода, максимальное соотношение H_2 с CO в синтез-газе и устойчивость их к зауглероживанию, которая определялась по изменению массы катализаторов.

На первом этапе с целью выбора наиболее перспективных были проведены краткосрочные исследования активности полученных катализаторов; результаты приведены в табл. 2. Видно, что наилучшие результаты в АТР конверсии ДТ показали катализаторы № 3, № 5 и № 6, на которых были получены высокие концентрации H_2 в продуктах риформинга и достигнуто максимальное $H_2 : CO$. Ресурсные испытания длительностью до 1000 ч показали, что на катализаторах № 3 и № 5 отложения сажи отсутствовали, тогда как для катализатора № 6 были зафиксированы следы сажи в головной части блока. Конверсия ДТ проводилась при низком $H_2O : C$ поскольку предусматривалось использование в качестве источника водяного пара для бортового генератора части отходящих газов двигателя.

Интересные результаты были получены при конверсии ДТ на расположенных один за другим попарно взятых каталитических блоках. В варианте, когда на входе в реактор был расположен катализатор № 3,

а следом за ним по ходу потока находился катализатор № 6, были достигнуты $H_2 : CO > 3,5$ и высокая концентрация водорода в синтез-газе. Комбинация катализаторов № 3 и № 6 позволяет заменить дорогостоящий Rh-содержащий катализатор № 5 при сохранении практически тех же показателей автотермической конверсии ДТ. Также было получено, что на катализаторах № 3 + № 6 образуются 18 молей водорода на моль топлива. Выход синтез-газа составляет 2,4–2,6 л на 1 г ДТ при $H_2 : CO = 3,5$, концентрация водорода в продуктах конверсии составляет 30 % и близка к термодинамически равновесной.

В 1990-х гг., наметилась тенденция замены традиционных жидких углеводородных топлив в дизельных двигателях на биоуглеводородные смеси на основе метиловых эфиров жирных кислот (т.н. биодизельное топливо), получаемые из рапсового (МЭРМ) и других масел. По физико-химическим свойствам биотопливо на основе смеси МЭРМ несколько отличается от углеводородного ДТ. Особенностью МЭРМ является их более высокая вязкость и плотность, а высокое содержание кислорода обуславливает некоторое снижение низшей теплоты сгорания топлива. Поэтому биодизельное топливо чаще используется не в чистом виде, а в качестве смесей с ДТ.

На комбинации катализаторов № 3 + № 6 были выполнены исследования биодизельного топлива (БДТ) — смеси МЭРМ (Peter Cremer Central Europe, Czechia), предварительно очищенных перегонкой в вакууме. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 2

Результаты экспериментов по АТР дизельного топлива

Катализатор	Условия экспериментов				Результаты экспериментов		
	Расход		$\frac{O_2}{C}$	$\frac{H_2O}{C}$	H_2 , об. %	$\frac{(H_2 + CO)}{DT}$, нл/г	$\frac{H_2}{CO}$
	O_2 , ммоль/с	ДТ, г/с					
№ 1	2,1	0,044	0,65	1,5	21,0	2,45	2,0
	2,3	0,044	0,71	2,19	23,2	2,67	2,83
№ 2	1,6	0,04	0,5	1,7	18,7	1,31	3,34
№ 3	1,6	0,04	0,5	1,7	25,2	1,91	3,56
№ 4	16	0,04	0,5	1,7	19,2	1,62	3,25
№ 5	1,7	0,05	0,53	1,7	36,0	3,43	3,69
№ 6	1,7	0,04	0,53	1,7	29,6	2,58	3,40
№ 3 + № 6	1,7	0,04	0,53	1,7	31,2	2,67	3,46

Примечание. Азот – до баланса.

Таблица 3
Результаты экспериментов по АТР биодизельного топлива

Условия испытаний					Результаты испытаний						
H ₂ O, г/ч	БДТ, г/ч	Воздух, л/мин	$\frac{O_2}{C}$	$\frac{H_2O}{C}$	t ₁ , °C	t ₂ , °C	t ₃ , °C	CO, %	CO ₂ , %	CO _{4r} , %	H ₂ , %
334	150	10,5	0,61	1,92	309	942	692	6,2	15,2	0,9	23,8
334	150	9,9	0,58	1,92	300	923	688	4,2	15,6	0,9	28,0
217	150	10,7	0,62	1,25	184	900	677	5,5	9,5	0,16	16,2
218	150	10,8	0,63	1,25	190	940	695	6,0	9,7	0,33	16,0
379	150	10,1	0,59	2,18	207	909	674	5,1	18	0,24	25,2
218	150	10,0	0,58	1,25	196	930	676	6,0	9,3	0,35	15,3
218	150	9,6	0,56	1,25	201	913	664	6,0	8,3	0,35	14,8
218	150	9,1	0,53	1,25	203	907	636	5,6	9	0,28	16,0
163	150	11,1	0,65	0,94	200	978	708	5,2	8	0,28	13,0

Примечание. Азот – до баланса.

Таблица 4
Результаты экспериментов по АТР биотоплива

Условия испытаний					Результаты испытаний						
H ₂ O, г/ч	Биотопливо, г/ч	Воздух, л/мин	$\frac{O_2}{C}$	$\frac{H_2O}{C}$	t ₁ , °C	t ₂ , °C	t ₃ , °C	CO, %	CO _{2r} , %	CH _{4r} , %	H ₂ , %
110	158	10,9	0,940	0,60	233	880	403	11,5	14,9	1,16	20,9
110	158	10,9	0,938	0,60	158	903	534	13,3	13,9	1,5	21,5
162	158	10,9	1,079	0,88	156	942	561	11,8	15	1,23	22,6
162	158	10,0	1,030	0,88	161	848	563	12,8	14,5	1,11	24,5
165	158	8,9	0,978	0,90	163	815	549	13,4	14,4	1,23	26,5

Примечание. Азот – до баланса.

В проведенных экспериментах выход синтез газа (H₂ + CO) составил 1,85–2,2 л/г БДТ.

Бионефть — новый вариант биотоплива, который, видимо, имеет большие перспективы, — продукт глубокой химической переработки пиролизного масла, получаемого из растительного сырья. Химический состав исследованного в настоящей работе биотоплива соответствовал бруттоформуле: CH_{1,42}O_{0,075}N_{0,005}. Результаты полученных экспериментов по АТР биотоплива приведены в табл. 4.

Разработанные катализаторы на основе металлотетраэдрических носителей обеспечивают устойчивую автотермическую конверсию жидких углеводородных топлив в газовую смесь с высоким содержанием

водорода без заметного коксообразования. Их ресурс — не менее 1000 ч.

Катализаторы конверсии биоэтанола. Синтетические спирты (этанол, метанол) рассматриваются как одно из перспективных направлений для замены традиционных топлив нефтяного происхождения. Биоэтанол — обычный этиловый спирт, получаемый в промышленных масштабах биохимической конверсией отходов деревообрабатывающей промышленности и сельского хозяйства, — возобновляемый углеводородсодержащий ресурс. Применение этанола в качестве топлива и кислородсодержащих компонентов присадок широко распространено в промышленно развитых странах, среди которых Россия занимает 7-е место с годовым

производством 650 млн. л технического этанола [7]. Одним из способов эффективного использования биоэтанола является его паровая конверсия с целью получения водорода [8]. Сложность проведения этой реакции связана с ее эндотермичностью и возможностью коксообразования из-за побочных реакций. Согласно литературным данным, для реакции паровой конверсии этанола можно использовать Co-, Rh-, Ni-, Ni—Cu-, Pd- и др. катализаторы, обеспечивающие, как правило полную конверсию водных растворов этанола при объемных скоростях подачи смеси GHSV = 5000—10000 ч⁻¹, 500—700 °С и отношении вода/этанол = 2÷14. Проблема заключается в создании активного катализатора, обеспечивающего максимальные выходы водорода с ресурсом стабильной работы не менее 1000 ч. В данной работе было приготовлено около 30 образцов катализаторов, содержащих Cu, Ni, Rh, Pt и Co, нанесенные на минеральные оксидные носители Al₂O₃, MgO, La₂O₃, ZnO, CeO₂, ZrO₂. В качестве армирующих носителей (МСН), были использованы КС-сетка саржевого плетения, пористые металлические ленты и сетка на основе фехраля.

Испытания [8] показали, что катализаторы, в которых медь — основной активный компонент, приводят к образованию значительного количества ацетальдегида и других побочных продуктов. Активность этих катализаторов и селективность по водороду снижаются во времени. Так, через 4—5 ч работы при 600 °С концентрация водорода в «сухом газе» падает до 15—30 об.%. Кроме того, наблюдается сильное коксообразование. Ni-содержащие катализаторы более активны по сравнению с Cu-содержащими, и концентрация водорода в синтез-газе достигает 58—63 об.%, но они также склонны к заметному коксованию, что приводит к их дезактивации через 80—100 ч работы. Катализаторы на основе Rh и Co в полной мере отвечают поставленным задачам, обеспечивая полную конверсию этанола, высокое содержание водорода в синтез-газе, отсутствие побочных продуктов, и не склонны к зауглероживанию. В ходе экспериментов на катализаторе, содержащем 0,18 мас.% Rh (Rh-1) при вариации состава оксидной подложки на МСН: Al₂O₃, Al₂O₃—La₂O₃, Al₂O₃—MgO, La₂O₃—CeO₂, ZnO, F₂O₃, CeO₂, ZrO₂ в диапазоне 350—700 °С состав, об.%, полученного синтез-газа находился в пределах: 65—68 H₂, 6—10 CO, 14,5—18,4 CO₂, 4,1—7,2 CH₄ (в расчете на «сухой газ»). В табл. 5 приведены результаты паровой конверсии биоэтанола на кобальтовом катализаторе

Таблица 5
Результаты конверсии биоэтанола на катализаторе Co-1

t, °С	Состав газовой смеси, об. %				
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	CH ₃ CHO
400	45,3	3,9	26,8	18,6	6,2
450	56,6	8,8	20,1	11,5	2,8
500	62,8	12,5	17,2	7,2	отс
550	63,7	11,6	17,0	6,8	отс
600	66,4	12,5	16,1	4,8	отс

состава, об.%.: 5,5Co₃O₄/6MnO₂/3SiO₂/2,3MgO/МСН (Co-1).

Следующий этап исследований был связан с ресурсными испытаниями выбранных Rh- и Co-катализаторов. Условия экспериментов: t = 600 °С; GHSV = 2000 ч⁻¹; H₂O : C₂H₅OH = 4. Исследования показали, что в течение 800—1000 ч концентрация продуктов реакции на выходе из реактора конверсии практически не менялась. Причем водорода в пересчете на «сухой газ» содержалось 65—70 об.%. После ресурсных испытаний образцы катализаторов исследовались методами ПЭМ и рентгеновского микроанализа (EDX); было показано, что на катализаторе Rh-1 следов коксообразования не обнаружено. На катализаторе Co-1 обнаружены незначительные следы коксования в виде углеродных нанотрубок с внешним диаметром не более 20 нм.

Катализаторы паровой конверсии метанола. Метанол, как топливо для транспорта используется достаточно ограничено. Из-за высокого октанового числа метанол используют в гоночных автомобилях и мотоциклах. Помимо применения метанола в качестве альтернативы бензину, его топливная составляющая прослеживается в БДТ — продукте перэтерификации растительных масел с применением метанола. Дегидратация метанола в присутствии гетерогенных катализаторов приводит к диметилловому эфиру — экологически чистому ДТ. Другой продукт на основе метанола — метил-трет-бутиловый эфир широко применяется в качестве добавки к моторным топливам, повышающей октановое число бензинов. В последнее время особый интерес к метанолу связан с возможностью получения на его основе высокооктановых бензинов (процесс «Mobil») и водородсодержащего газа на борту автомобиля [9]. Достаточно сказать, что по объемной плотности хранения H₂ метанол в 1,5 раза превосходит жидкий водород.

Катализаторы паровой конверсии метанола — вариации Cu—Zn—Al-оксидных систем с модифицирующими добавками MgO, Cr₂O₃, ZrO₂, CeO₂ и др. Практически все они высоко активны и селективны при 200—350 °С, но при более высоких температурах их активность резко снижается. Катализаторы, основу которых составляют оксиды Fe, Cr, Ni, и Co или смеси этих оксидов, в указанном температурном интервале неактивны, в связи с чем возникла необходимость поиска термостабильных катализаторов, способных работать при температурах до 700 °С, т.е. в области, оптимальной для использования Pd-мембран для выделения водорода. При изготовлении катализаторов в качестве армирующего

носителя были использованы гофрированные сетки из КС-стали саржевого плетения или из фехраля. Активный компонент на основе оксидов Cu, Co, Fe и их смесей наносился пропиткой из соответствующих растворов нитритов до привеса в 20—25 мас.%. Эксперименты по определению активности и кинетических зависимостей процесса паровой конверсии метанола вели в проточном реакторе при 0,1—4,0 МПа, 550—750 °С, времени контакта $10500 \pm 500 \text{ ч}^{-1}$ и $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} = 1,5$. В табл. 6 представлены результаты испытаний разработанных катализаторов.

Можно видеть, что металлотетчатые катализаторы, приготовленные на основе оксидов, Co, Fe, Mn содержащие небольшие количества меди активны при $t > 600 \text{ °С}$, обеспечивая конверсию метанола порядка 60—75 %.. Металлотетчатые катализаторы показывают высокую термостабильность, поскольку при прогреве их до 700—750 °С с последующим возвратом на более низкие температуры состав отходящих газов и степень конверсии воспроизводятся для соответствующих температур. Наиболее активны катализаторы CuO—Co₂O₃—MnO₂—MgO/сетка с увеличенной за счет MgO удельной поверхностью катализатора. На катализаторах, содержащих в качестве активных компонентов платиноиды, при температурах процесса риформинга ниже 300 °С наблюдается низкая конверсия метанола. При попытке повысить степень превращения за счет повышения температуры резко растет содержание метана в синтез-газе на фоне снижения концентрации водорода, что указывает на реакцию метанирования.

Таблица 6
Каталитическая активность катализаторов паровой конверсии метанола

Катализатор	t, °С	Основные продукты реакции, об.%			
		H ₂	CH ₄	CO	CH ₃ OH
Co ₂ O ₃ /сетка	600	39,7	0,7	10,3	35,1
	700	49,7	1,5	9,7	54,3
CuO—Co ₂ O ₃ /сетка	350	29,6	0	2,5	9,3
	550	40,3	0,8	12,5	28,8
	700	48,7	0,4	11,0	49,3
CuO—Fe ₂ O ₃ /сетка	500	14,0	2,9	2,0	6,9
	600	38,5	5,3	6,1	29,3
	650	47,7	3,1	13,0	66,4
CuO—Co ₂ O ₃ —Fe ₂ O ₃ /сетка	550	32,0	3,4	0	5,9
	600	46,1	4,6	5,1	29,2
	650	52,5	5,8	10,0	55,3
	700	49,5	5,7	11,2	59,5
CuO—Co ₂ O ₃ —MnO ₂ —MgO/сетка	400	48,0	0,9	13,8	36,5
	500	54,8	1,1	16,0	70,0
	600	51,6	3,8	14,0	75,0
	700	54,2	2,5	13,0	75,9
	500	54,6	1,7	18,0	75,6
Cu—Zn—Cr—Al ₂ O ₃ /сетка	300	40,0	0	0	12,6
	350	54,0	0	0	38,0
	400	56,0	0	0,4	61,0
	500	57,0	0,4	6,3	68,4
	700	54,3	2,6	12,0	67,5
	300	37,0	0,5	4,0	12,7

Заключение

Разработана серия катализаторов для конверсии в синтез-газ углеводородных топлив (природный газ, ДТ и БДТ, биотоплива) и спиртов (биоэтанол, метанол). Используются новые подходы к конструированию катализаторов не только как каталитически активных материалов, но и как элементов конструкции химического реактора. В качестве первичных носителей для катализаторов используются металлические сетки или пористые ленты, в качестве вторичных — оксиды алюминия и магния, нанесенные или спеченные с первичным носителем. Катализаторы высоко термостабильны, характеризуются соответствием коэффициентов теплового расширения материала носителя и каталитически активного слоя, высокой механической прочностью, их можно использовать в качестве структур-

ных элементов реактора, изготовлять на их основе монолитные блоки и плоские элементы радиальных и планарных реакторов.

Авторы работы выражают признательность Федеральному Агентству по науке и инновациям Российской Федерации за финансовую поддержку данной работы по Государственным контрактам № 02.516.11.6202, 02.526.11.6006 и 02.527.11.0003, а также МНТЦ за поддержку данной работы по проекту № 2904.

Литература

1. Millet Cl.-N., Chedotal R., Da Costa P. Synthesis gas bench study of a 4-way catalytic converter: Catalytic oxidation, NO_x storage/reduction and impact soot loading and regeneration. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 90 P. 339.
2. Раменский А.Ю., Шелеш П.Б., Нефедкин С.И. // *Водородная энергетика и транспорт*. 2006. С. 64.
3. Бризицкий О.Ф., Терентьев В.Я., Христолюбов А.П. и др. // *Водородная энергетика и транспорт*. 2004. С. 17.
4. Сабирова З.А., Данилова М.М., Зайковский В.И. и др. Никелевые катализаторы на основе пористого никеля для реакции паровой конверсии метана в синтез-газ // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 3. С. 449.
5. Пат. 2320408 (РФ). Катализатор, способ его приготовления и способ получения синтез-газа / В.В. Киреенков, Н.А. Кузин, В.А. Кириллов, В.А. Кузьмин, В.А. Собянин. 2008.
6. Пат. 2356628 (РФ). Катализатор, способ его приготовления и способ получения синтез-газа из биодизельного топлива / В.В. Киреенков, Н.А. Кузин, В.А. Кириллов, В.А. Кузьмин, Ю.П. Ермаков, В.А. Собянин. 2008.
7. Карпов С.А., Капустин В.М., Старков А.К. Автомобильные топлива с биоэтанолом. М.: Колос, 2007.
8. Кириллов В.А., Мешеряков В.Д., Собянин В.А. и др. Биоэтанол как перспективное топливо для энергоустановок на основе топливных элементов // *ТОХТ*. 2008. Т. 42, № 1. С. 1.
9. Каменев В.Ф., Фомин В.М., Хрипач Н.А. // *Водородная энергетика и транспорт*. 2005. С. 32.

УДК 661.217.002.237

АНАЛИЗ ДЕЗАКТИВАЦИИ АЛЮМООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА КЛАУСА В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

© 2010 г. П.Н. Калинин^{1,2},
О.Н. Коваленко¹,
О.И. Платонов³

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

³ ООО «Институт «Гипроникель»», Санкт-Петербург

Введение

Эффективность производства элементной серы по способу Клауса весьма зависит от активности

используемых катализаторов [1], подвергающихся в процессе эксплуатации дезактивации. Условия эксплуатации по-разному влияют на дезактивацию катализатора относительно конверсии сернистых компонентов (например, сероводорода и карбонилсульфида) [2].

В работе проанализировано изменение активности алюмооксидного катализатора АО-НКЗ-2, ранее называвшегося АО-МК-2 [3], производства ООО «Новомичуринский катализаторный завод» в течение

Калинин П.Н. – мл. науч. сотрудник Института катализа СО РАН, ст. преподаватель Новосибирского государственного университета (630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5).
Тел.: (383) 330-67-46, факс: (383) 330-80-56. E-mail: kalinka@ngs.ru.

Коваленко О.Н. – ст. науч. сотрудник Института катализа СО РАН.
Тел.: (383) 330-98-78, факс: (383) 330-80-56. E-mail: oven@catalysis.ru.

Платонов О.И. – ст. науч. сотрудник ООО «Институт Гипроникель».
Тел.: (812) 535-04-80. E-mail: hipnotoad@yandex.ru.