

Корисна модель належить до каталітичної хімії, зокрема до способів приготування хромовмісного монолітного каталізатора стільникової структури для риформінгу біогазу, і може бути використана у хімічній, енергетичній галузях промисловості, а також в екологічних технологіях, для перетворення метану та вуглекислого газу в синтез-газ.

Біогаз є продуктом метанового бродіння біомаси і переважно складається з метану та вуглекислого газу, в результаті перетворення яких шляхом вуглекислотного риформінгу метану утворюється синтез-газ, що є джерелом виробництва теплової, електричної енергії та отримання цінних хімічних продуктів. Вуглекислотний риформінг метану також є відомим процесом не лише отримання, а й очистки синтез-газу, але поки не має промислового застосування через високу ендотермічність реакцій та утворення відкладень вуглецю на поверхні каталізатора, що призводить до його дезактивації.

Об'єктом корисної моделі є спосіб отримання ефективного каталізатора з тривалим терміном стабільної роботи в процесі риформінгу біогазу.

Відомий каталізатор для отримання синтез-газу шляхом вуглекислотного риформінгу метану за [патентом US 7794690 B2 (опубл. 14.09.2010)], який отримують нанесенням на гранули низькопористого цирконій-алюмооксидного носія солі активного компонента - нікелю - шляхом просочення розчином $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ з подальшими сушінням та прожарюванням. При використанні такого $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ каталізатора за температури 730°C максимальна конверсія газів-реагентів становила 75 % для метану і 43 % для вуглекислого газу при мольному співвідношенні компонентів вихідної газової суміші $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:1,25$.

Недоліком каталізатора є нетривалий час стабільної роботи, зокрема концентрації метану та вуглекислого газу починають збільшуватись, а концентрації водню та монооксиду вуглецю зменшуватись після 4,5 год проведення експерименту через дезактивацію каталізатора вуглецем, що утворюється на поверхні каталізатора в результаті відновлення монооксиду вуглецю воднем.

Відомий нікельвмісний каталізатор для отримання синтез-газу за [патентом US 11639290 B2 (опубл. 02.05.2023)] шляхом вуглекислотного риформінгу метану в мікрореакторі за умов високого тиску 2-3 МПа і температури $800\text{-}900^\circ\text{C}$. При використанні нікельвмісного каталізатора (нікель, сплави нікелю, нанесений нікель на SiO_2 або Al_2O_3) за температури 850°C , тиску 3 МПа та співвідношенні $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:3$ спостерігалась конверсія метану 75 % і вуглекислого газу 60 % протягом тривалого часу понад 20 год.

Недоліком каталізатора є необхідність забезпечення триразового надлишку вуглекислого газу в газовій суміші для пригнічення утворення твердого вуглецю на поверхні каталізатора через перебіг реакції Будуара за високих тиску та температури, що потребує збагачення вихідного біогазу вуглекислим газом та додаткових енергетичних витрат.

Відомий каталізатор 10 % $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ вуглекислотного риформінгу метану [Luisetto I., Sarno C, De Felicis D., Basoli F., Battocchio C., Tuti S., Licoccia S., Di Bartolomeo E. Ni supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ promoted by Ru for the dry reforming of methane in packed and monolithic reactors // Fuel Process. Technol. - 2017. - Vol. 158. - P. 130-140. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.015>], що отримують шляхом вологого просочення водними розчинами 0,5 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ і 5,0 М $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ порошкоподібного носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, попередньо приготованого прожарюванням $\text{Al}(\text{OH})_3$ при 800°C протягом 5 год, з подальшим прожарюванням на повітрі за температури 450°C протягом 2 год. При використанні такого 10 % $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатора за умов співвідношення $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:1$ у вихідній газовій суміші та за температури 800°C протягом 10 год конверсія реагентів поступово зменшується від 23 до 10 % для метану і від 35 до 20 % для вуглекислого газу.

Недоліком каталізатора є низка активність із конверсією реагентів менше 20 % та нестабільність під час експлуатації через дезактивацію та відкладення вуглецю на його поверхні.

Найближчим аналогом корисної моделі є каталізатор 10 % $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ /кордієрит вуглекислотного риформінгу метану і спосіб його приготування [Luisetto I., Sarno C, De Felicis D., Basoli F., Battocchio C., Tuti S., Licoccia S., Di Bartolomeo E. Ni supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ promoted by Ru for the dry reforming of methane in packed and monolithic reactors // Fuel Process. Technol. - 2017. - Vol. 158. - P. 130-140. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.015>] шляхом послідовного нанесення покриття $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ із суміші суспензії та колоїдного розчину оксиду алюмінію на моноліт кордієриту із стільниковою структурою з наступними вологим просоченням водними розчинами 0,5 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ і 5,0 М $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, видаленням надлишку розчинів продувкою повітрям, сушінням при 120°C протягом 2 год та прожарюванням на повітрі за температури 450°C протягом 2 год. При проведенні експерименту на стабільність роботи за умов співвідношення $\text{CH}_4:1:1$ (CH_4 - 45 %, CO_2 - 45 %, Ar - решта) у вихідній газовій суміші та за температури 800°C каталізатор виявляє низьку початкову активність із конверсією CH_4 25 %, що зростає до 60 % протягом перших 40 год і залишається незмінною протягом наступних 20 год, після чого стрімко зменшується до 25 %. Аналогічно змінюється конверсія CO_2 : збільшується від 45 до 70 % перші 40 год і стрімко зменшується після наступних 20 год стабільної роботи каталізатора.

Недоліком каталізатора є складний багатостадійний процес приготування з використанням

додаткових підготовчих стадій та стабілізуючих реагентів, нестабільна робота протягом перших 40 год за температури 800 °C і стрімке зменшення активності після наступних 20 год.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення більш простого способу одержання каталізатора для тривалої стабільної роботи в процесі вуглекислотного риформінгу метану зі зниженим вмістом високовартісних компонентів шляхом нанесення оксидів хрому та нікелю, як активної фази, та оксиду алюмінію, як вторинного носія, на керамічний носій стільникової структури на основі синтетичного кордієриту складу $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$, що є хімічно та термічно стабільним і має розвинену поверхню, а його стільникова структура сприяє зниженню газодинамічного опору шару каталізатора потоку реакційної суміші. Нанесення шару оксиду алюмінію, як вторинного носія, сприяє підвищенню адгезії та стабілізації активної фази на поверхні кордієриту.

Відповідно, об'єктом корисної моделі є спосіб одержання каталізатора процесу вуглекислотного риформінгу метану, що моделює процес риформінгу біогазу, на основі оксиду хрому (Cr_2O_3), оксиду нікелю (NiO) та оксиду алюмінію (Al_2O_3), що включає нанесення активної фази на носій одночасно із нанесенням шару вторинного носія, модифікування, висушування та прожарювання отриманого каталізатора, в якому як носій використовують кордієрит із густиною 1,9 г/см³, питомою поверхнею 0,42-0,45 м²/г та граничною робочою температурою 1200 °C, що послідовно просочують водним розчином, що містить азотнокислі солі нікелю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та алюмінію ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), а потім водним розчином хромовмісної сполуки ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ або CrO_3), і отриманий каталізатор після кожного просочення висушують за температури від 100 до 200 °C протягом 2 год та прожарюють за температури 600 °C протягом 4 год.

Вплив такого способу приготування на каталітичні властивості та стабільність роботи зразків визначають в процесі вуглекислотного риформінгу метану. Каталітичні властивості зразків досліджують за температури 680 °C та атмосферному тиску в кварцовому проточному реакторі з об'ємною швидкістю подачі газової суміші 16000 год⁻¹. Активність каталізаторів характеризують значеннями конверсії метану та вуглекислого газу (X_p , %):

$$X_p = \frac{c_p^{\text{вх}} - c_p^{\text{вих}}}{c_p^{\text{вх}}} \cdot 100,$$

де $c_p^{\text{вх}}$ та $c_p^{\text{вих}}$ - концентрація реагента (CH_4 , CO_2) на вході та виході з реактора, відповідно (%).

Склад вихідної реакційної газової суміші становить, об. %: CH_4 - 45, CO_2 - 45 та Ar - решта. Аналіз реакційної суміші та продуктів реакції проводять на виході з реактора в автоматичному режимі за допомогою хроматографа NeoCHROM® (Україна), оснащеного метанатором, капілярною колонкою CP-PoraPLOT Q #CP7551 (27,5 м; 0,32 мм; 10 мкм) та детектором іонізації полум'я.

Критерієм відбору найбільш ефективного каталізатора процесу вуглекислотного риформінгу метану є час стабільної роботи із забезпеченням високого значення конверсії метану та вуглекислого газу.

Кількість активної маси, що наносять на блочний носій, розраховують по вологоємності стільникової керамічної матриці кордієриту, яку визначають за формулою:

$$B = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%,$$

де B - вологоємність стільникової керамічної матриці, %;

m_1 - вага стільникової керамічної матриці, що промита дистильованою водою, осушена фільтрувальним папером, продута струменем повітря за тиску 0,2-0,3 МПа та висушена за температури від 100 до 200 °C протягом 2 год, г;

m_2 - вага стільникової керамічної матриці, що просочена дистильованою водою протягом 2 хв, осушена промокальним папером та продута струменем повітря з тиском 0,2-0,3 МПа, г.

За результатами випробувань середня вологоємність стільникової керамічної матриці кордієриту становить 27 %.

Суть корисної моделі пояснюється прикладами реалізації способу одержання каталізатора риформінгу біогазу на основі нанесених на стільникову керамічну матрицю кордієриту оксиду нікелю (NiO), оксиду алюмінію (Al_2O_3) та оксиду хрому (Cr_2O_3), що отриманий з різних вихідних сполук: нітрату хрому(III) ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) та оксиду хрому(VI) (CrO_3).

Перед нанесенням активної фази зразки носія - блоки кордієриту циліндричної форми діаметром 7 мм та довжиною 10 мм - промивають дистильованою водою, осушують промокальним папером, продувають струменем повітря з тиском 0,2-0,3 МПа для видалення надлишку води з зовнішньої поверхні та стінок каналів носія та висушують за температури від 100 до 200 °C протягом 2 год.

Приклад 1

Каталізатор складу 4 % NiO -4 % Al_2O_3 /кордієрит одержують просоченням підготовленого кордієритового носія розчином, що містить 54,5 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та 28,7 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл води, протягом 2 хв за кімнатної температури, після чого просочений блок осушують промокальним

папером, продувають струменем повітря з тиском 0,2-0,3 МПа для видалення надлишку розчину солей з зовнішньої поверхні та стінок каналів носія, висушують за температури від 100 до 200 °С протягом 2 год та прожарюють за температури 600 °С протягом 2 год. Потім зразок зважують для визначення вмісту оксиду алюмінію та оксиду нікелю згідно з вмістом відповідних солей у просочувальному розчині. Для досягнення заданої кількості оксидів нікелю та алюмінію на носії процедуру просочення можуть повторювати. Склад каталізатора, умови та результати його експериментального випробування в процесі вуглекислотного риформінгу метану наведено в таблиці.

Приклад 2

Каталізатор складу 0,5 % Cr_2O_3 -4 % NiO -4 % Al_2O_3 /кордієрит одержують просоченням приготованого за прикладом 1 зразка розчином, що містить 4,63 г $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ в 50 мл води, протягом 2 хв за кімнатної температури, після чого просочений зразок осушують промокальним папером, продувають струменем повітря з тиском 0,2-0,3 МПа для видалення надлишку розчину солі з зовнішньої поверхні та стінок каналів носія, висушують за температури від 100 до 200 °С протягом 2 год та прожарюють за температури 600 °С протягом 2 год. Потім зразок зважують для визначення вмісту оксиду хрому за різницею у масі зразка 4 % NiO -4 % Al_2O_3 /кордієрит до та після просочення. Для досягнення заданої кількості оксиду хрому на носії процедуру просочення можуть повторювати. Склад каталізатора, умови та результати його експериментального випробування в процесі вуглекислотного риформінгу метану наведено в таблиці.

Приклад 3

Каталізатор складу 0,5 % Cr_2O_3 -4 % NiO -4 % Al_2O_3 /кордієрит одержують за прикладом 2. Відмінність полягає в тому, що розчин для просочення зразка 4 % NiO -4 % Al_2O_3 /кордієрит містить 1,94 г CrO_3 в 50 мл води. Далі процес обробки зразка проводять за прикладом 2. Склад каталізатора, умови та результати його експериментального випробування в процесі вуглекислотного риформінгу метану наведено в таблиці.

Результати випробувань зразків каталізаторів, що наведені в таблиці, ілюструють залежність ресурсу стабільної роботи каталізатора процесу вуглекислотного риформінгу метану від способу його приготування.

№ прикладу	Вміст		Об'ємна	Температура реакції, °С	Ресурс стабільної роботи каталізатора			
	активних компонентів, мас. %		швидкість газової суміші,		Час виходу на стабільний режим, год.	Час стабільної роботи, год.	Конверсія, %	
	Cr ₂ O ₃	NiO	год. ⁻¹				CH ₄	CO ₂
Найближчий аналог	-	13	11400	800	40	20	60	70
1	-	4	16000	680	2	20	86	88
2	0,5	4	16000	680	2	20	98	98
3	0,5	4	16000	680	2	20	94	95

З наведених прикладів випливає, що найбільший ресурс стабільної роботи із забезпеченням високих значень конверсії метану та вуглекислого газу за нижчої температури виявляють каталізатори, приготовані за прикладами 2 і 3. Обидва каталізатори демонструють високу активність, швидко виходять на режим стабільної роботи із конверсією метану та вуглекислого газу понад 94 %. Застосування способу приготування каталізатора шляхом нанесення на кордієрит стільникової структури активної фази оксиду нікелю одночасно із стабілізуючим шаром оксиду алюмінію як вторинного носія та модифікування оксидом хрому значно спрощує процедуру приготування каталізатора та сприяє підвищенню ресурсу його стабільної роботи із забезпеченням високої активності в процесі риформінгу біогазу. Крім цього, застосування корисної моделі зменшує використання високовартісних компонентів та зменшує енерговитрати на забезпечення високої температури процесу.