

**Исполнитель:**

**Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
"Новосибирский государственный  
университет"**



**г. Новосибирск**

# **Государственного контракт**

**№ П185 от 16 июля 2009 г.**

**Проведение поисковых научно-исследовательских работ по направлению «Водородная энергетика» в рамках мероприятия 1.2.1 Программы**

## **Этап третий**

«Разработка новых высокоэффективных каталитических систем очистки водородсодержащего газа от оксида углерода для питания высоко и низкотемпературных протон - обменных мембранных топливных элементов».

## **Виды и содержание 3 этапа выполненных поисковых научно-исследовательских работ по Государственному контракту:**

Проведение 3 этапа исследований по проблеме: «Разработка новых высокоэффективных каталитических систем очистки водородсодержащего газа от оксида углерода для питания высоко и низкотемпературных протон - обменных мембранных топливных элементов».

**Объектами исследования являются – каталитические системы очистки водородсодержащего газа от оксида углерода для питания высоко и низкотемпературных протон-обменных мембранных топливных элементов.**

## **Цель проекта:**

Разработка высокоэффективных каталитических систем очистки водородсодержащего газа от оксида углерода для питания высоко и низкотемпературных протон-обменных мембранных топливных элементов..

## **Основными задачами работы являются:**

- Разработка каталитических систем и оптимизация параметров проведения реакции паровой конверсии CO;
- Разработка каталитических систем и оптимизация параметров проведения реакции селективного окисления CO;
- Разработка каталитических систем и оптимизация параметров проведения реакции селективного метанирования CO;

## **Основные задачи 3 этапа:**

Проведение теоретических и экспериментальных исследований по исследуемой проблеме

## **Основные результаты 3 этапа:**

Экспериментальные образцы каталитических систем очистки водородсодержащих смесей от CO для реакции селективного окисления CO.

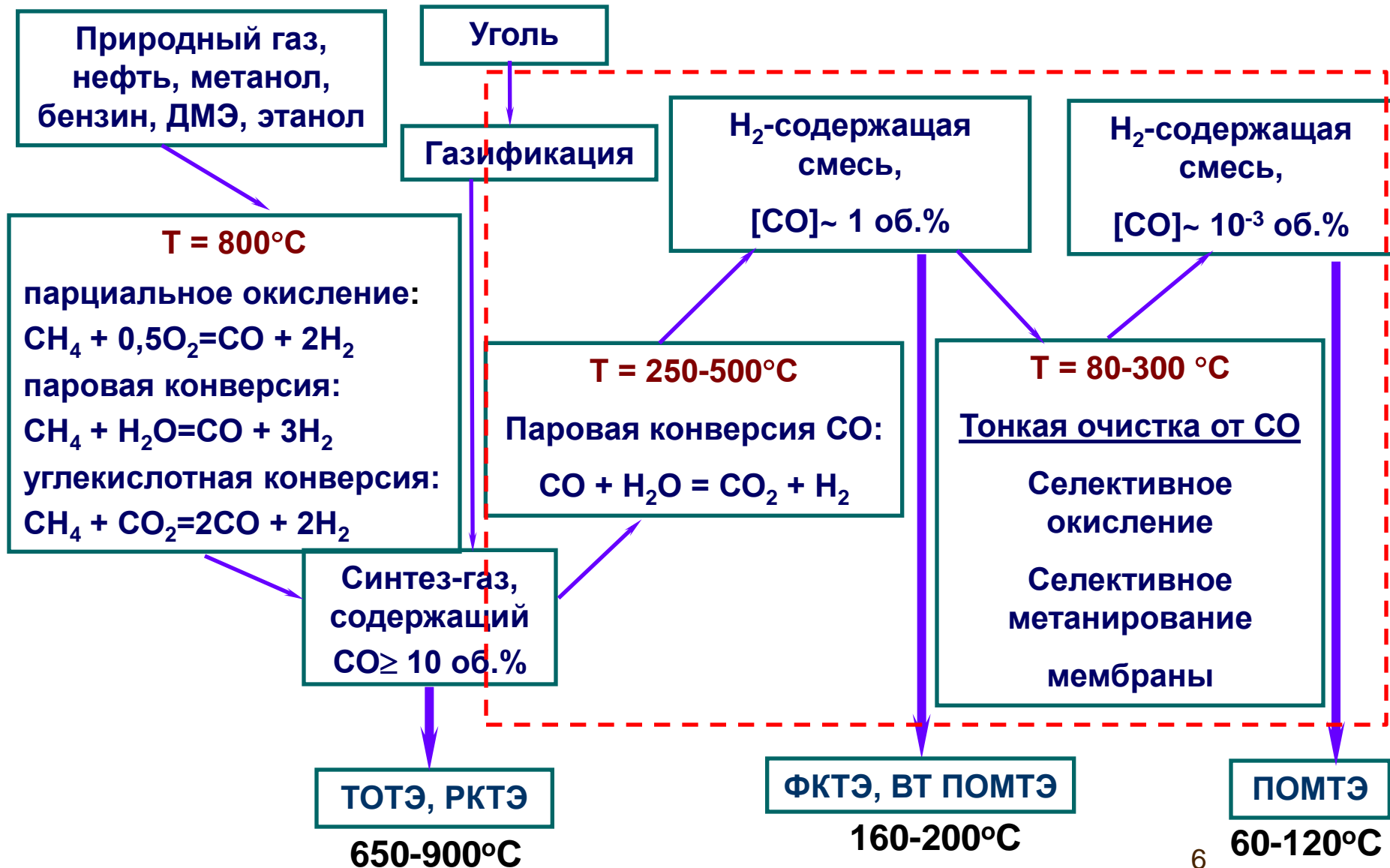
Экспериментальные образцы реакторов для очистки водородсодержащих смесей от CO для реакции селективного окисления CO.

Способы и методики приготовления каталитических систем очистки водородсодержащих смесей от CO.

Способ проведения очистки водородсодержащих смесей от CO.

Прототип реактора, позволяющий проводить глубокую очистку водородсодержащей смеси для питания низкотемпературного протонообменного топливного элемента мощностью до 100 Вт.

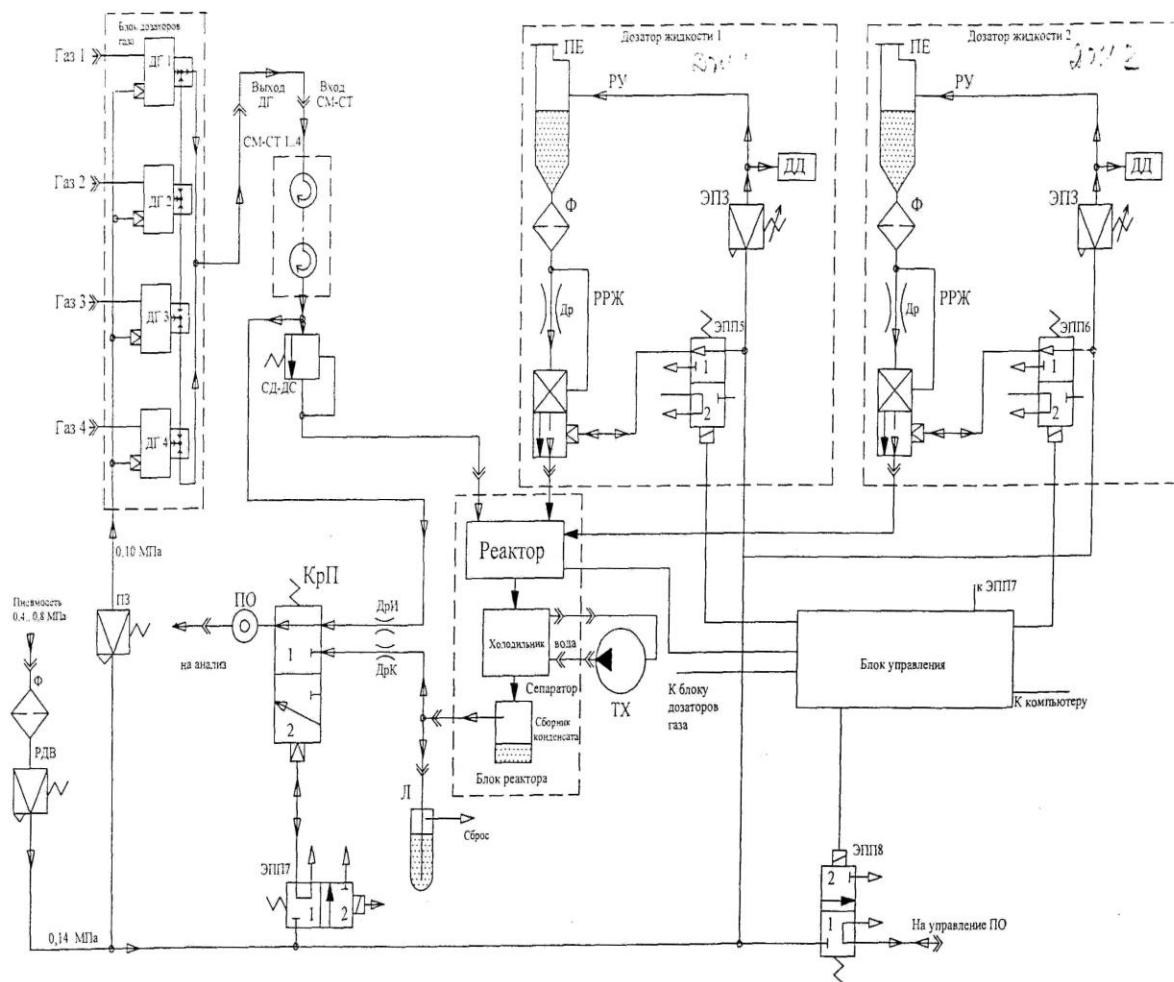
# Получение водородсодержащего газа в топливном процессоре для питания топливных элементов



**Результаты выполнения работ 1 этапа Государственного контракта включают в себя материалы теоретических и экспериментальных исследований, раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач, в том числе:**

- экспериментальные и теоретические исследования в области разработки каталитических систем очистки водородсодержащего газа от оксида углерода для питания высоко и низкотемпературных протон-обменных мембранных топливных элементов;
- патентные исследования (**проведен анализ более 200 патентов**);
- аналитический обзор по каталитическим системам очистки водородсодержащего газа от оксида углерода (реакций паровой конверсии CO, реакции селективного метанирования CO и реакции селективного окисления CO) для питания высоко и низкотемпературных протон-обменных мембранных топливных элементов (**проанализировано 155 литературных источников**);
- обоснованный вариант направления исследований;
- план проведения экспериментальных и (или) теоретических исследований.

# Экспериментальные и теоретические исследования



Проведена адаптация экспериментальных установок и хроматографических методик анализа для выполнения экспериментальных исследований на последующих этапах выполнения проекта



# Выбор направления исследований

Среди рассмотренных по литературным источникам катализаторов наибольшей активностью и селективностью в реакции окисления CO в водородсодержащих смесях обладают медно-цериевые катализаторы и биметаллические системы на основе Pt. Целесообразным является проведение более глубоких исследований этих систем с целью оптимизации методов синтеза и установления механизмов их каталитического действия и определения структуры активных центров данных катализаторов.

Для реакции селективного метанирования CO целесообразно исследовать системы на основе Ni и Ru, нанесенные на различные носители. Одними из перспективных систем, которые могут проявить улучшенные характеристики могут быть катализаторы на основе оксидов церия и циркония. Также интерес представляет использование реактора с ниспадающим по его длине профилем температуры с применением нескольких каталитических зон.

В области реакции паровой конверсии CO следует обратить внимание на каталитические системы на основе медно-церий-циркониевых композиций, возможно с добавками благородных металлов (например, платины), а также на карбидные катализаторы.

## **Результаты выполнения работ 2 этапа Государственного контракта отражены в аналитическом отчете, включающем данные по :**

Разработке методик приготовления каталитических систем очистки водородсодержащего газа от оксида углерода для питания высоко и низкотемпературных протон - обменных мембранных топливных элементов

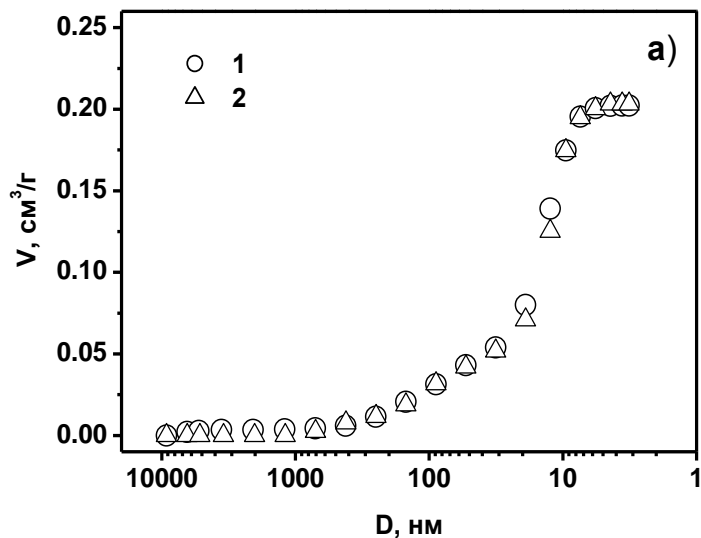
Проведению синтеза экспериментальных образцов каталитических систем очистки водородсодержащего газа от оксида углерода для питания высоко и низкотемпературных протон - обменных мембранных топливных элементов

Проведению адаптации методик измерений и проведение измерений основных физико-химических характеристик (удельная поверхность, фазовый состав, химический состав, состав поверхности) экспериментальных образцов каталитических систем очистки водородсодержащего газа от оксида углерода для питания высоко и низкотемпературных протон - обменных мембранных топливных элементов

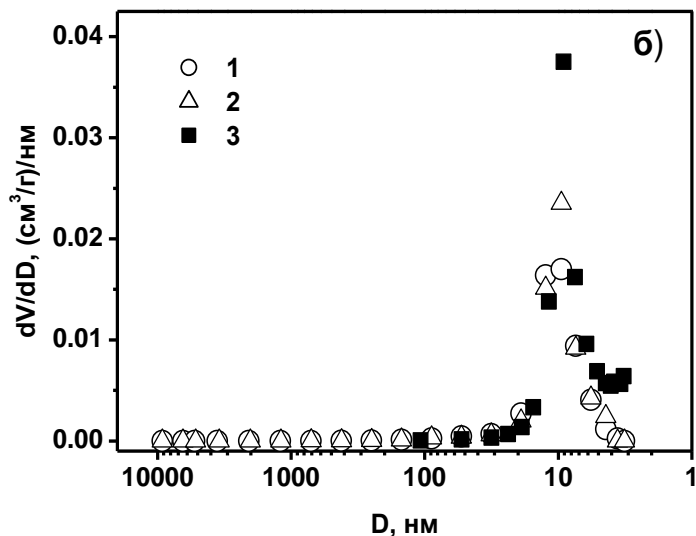
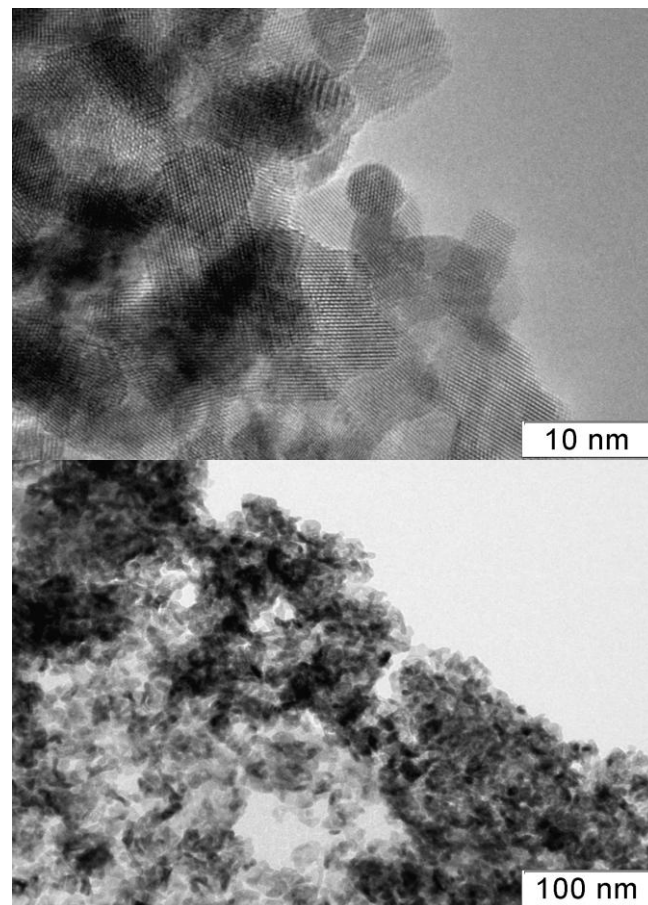
Разработке методик испытаний и проведение испытаний каталитической активности, а также кинетических исследований экспериментальных образцов каталитических систем очистки водородсодержащего газа от оксида углерода для питания высоко и низкотемпературных протон - обменных мембранных топливных элементов. Отбор наиболее активных для проведения кинетических экспериментов

Разработке математических моделей протекающих химических реакций на экспериментальных образцах каталитических систем очистки водородсодержащего газа от оксида углерода для питания высоко и низкотемпературных протон - обменных мембранных топливных элементов

# Проведено исследование пористой структуры медно-цериевого катализатора



Микрофотографии катализатора

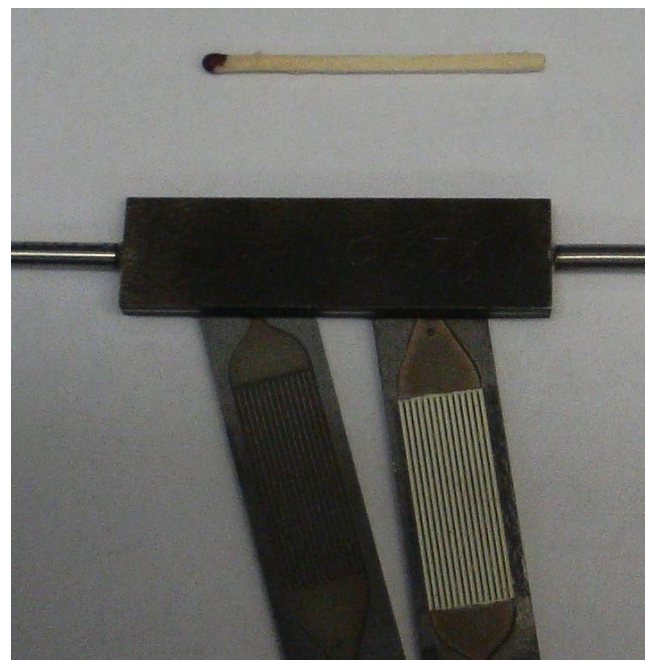
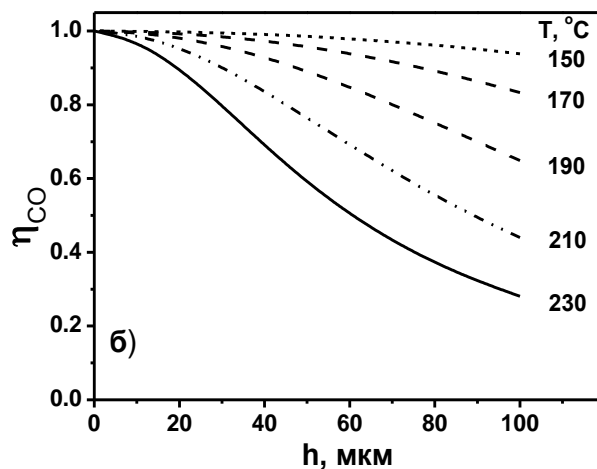
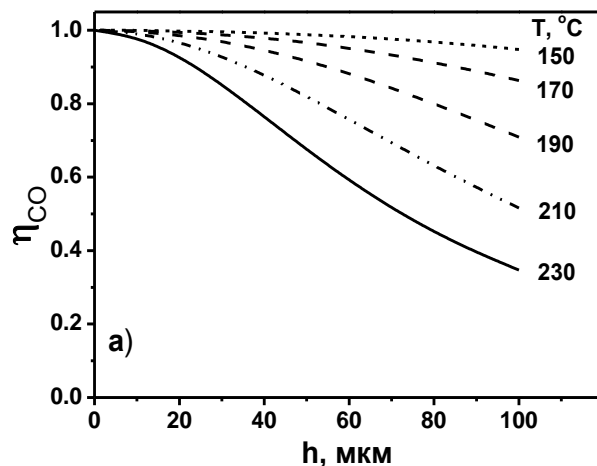


а) Зависимость объема вдуваемой ртути от размера пор катализаторов: 1 – CuCe(I), 2 – CuCe(P).

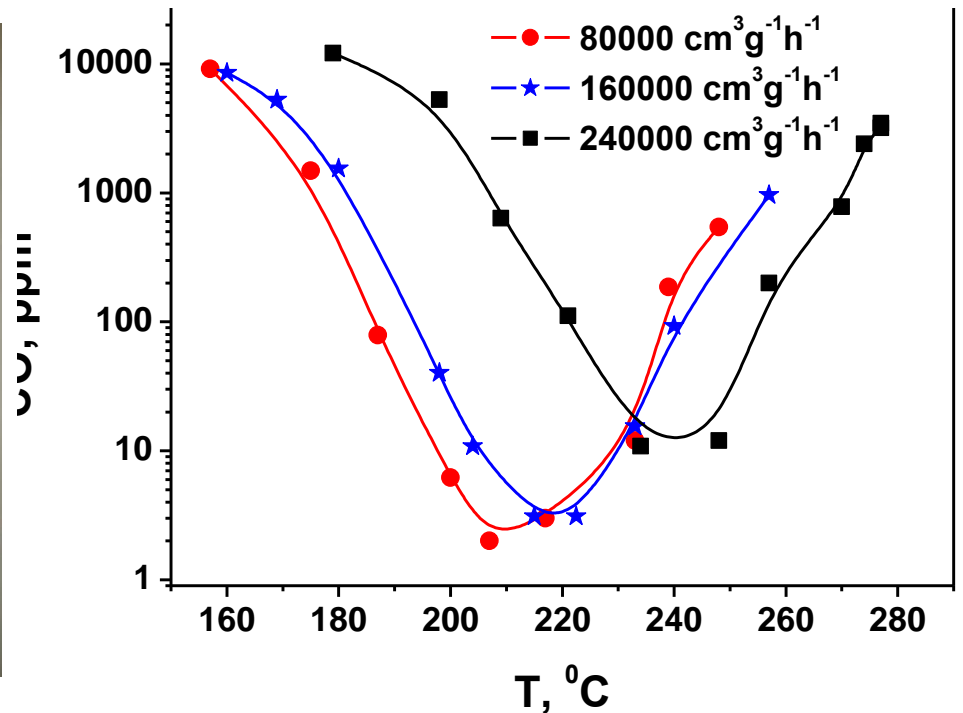
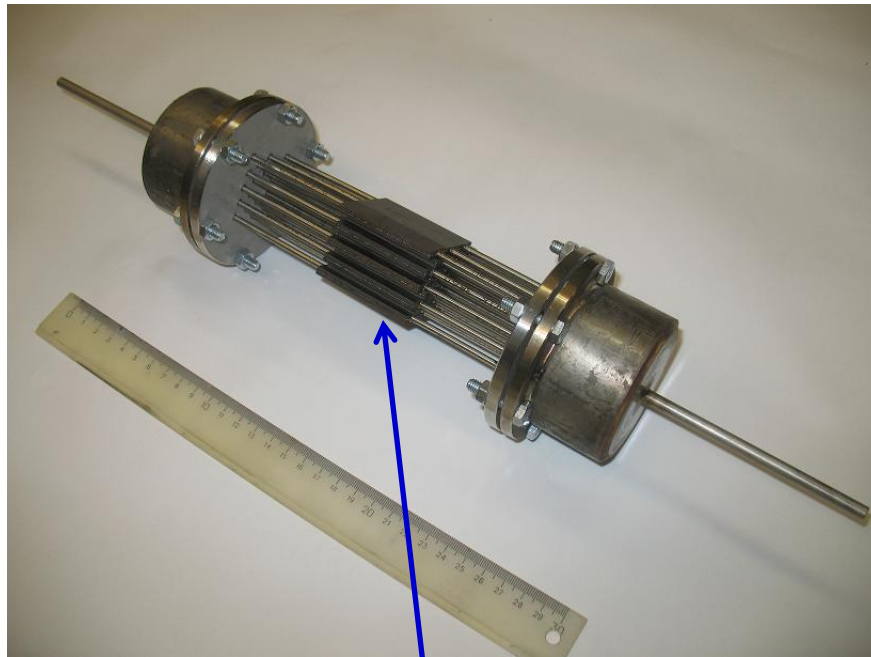
б) Распределение пор по размерам в катализаторах CuCe(I) (1) и CuCe(P) (2), измеренное методом ртутной порометрии, и в образце CuCe(P), найденное путем анализа десорбционной ветви полной изотермы низкотемпературной адсорбции азота (3).

# Экспериментальные и теоретические исследования

Зависимости фактора эффективности  $\eta_{CO}$  на входе в микроканальный реактор от толщины покрытия  $h$  и температуры при протекании диффузии по молекулярному механизму (а) и по механизму Кнудсена (б).



# Исследование работы блока из 26 микроканальных реакторов

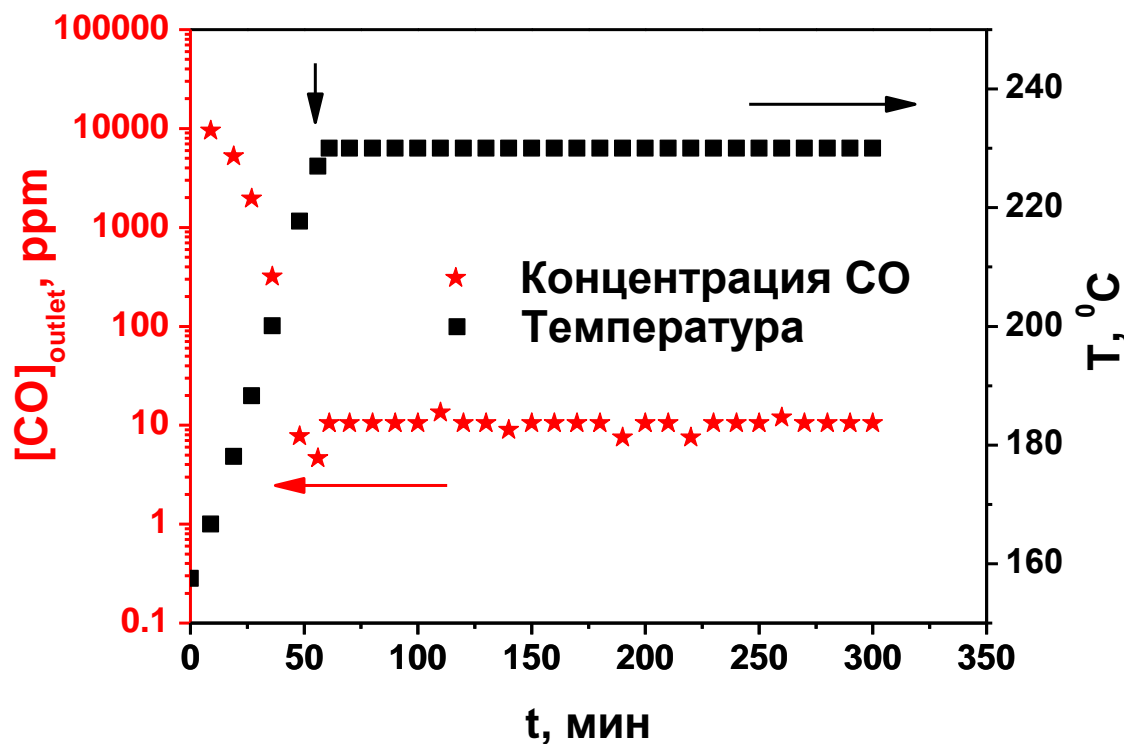


Блок из 26 микрореакторов с суммарной массой катализатора 730 мг

Газовая смесь на входе в реактор об. %:  
1.5 CO, 2.3 O<sub>2</sub>, 65 H<sub>2</sub>, 10 H<sub>2</sub>O, 20 CO<sub>2</sub>,  
He – баланс.

U max	GHSV max	t контакта	Мощность
3 л/мин	100000 ч <sup>-1</sup>	36 мс	100 Вт

# Демонстрация возможности протекания реакции без дополнительного нагревания блока реакторов при температуре подаваемой газовой смеси 220 °С, за счет тепла, выделяющегося при окислении CO и H<sub>2</sub>



Газовая смесь на входе в реактор об. %: 1.5 CO, 2.3 O<sub>2</sub>, 65 H<sub>2</sub>, 10 H<sub>2</sub>O, 20 CO<sub>2</sub>,  
He – баланс.

Скорость потока: 240000 см<sup>3</sup>г<sup>-1</sup>ч<sup>-1</sup>.

Навеска катализатора: 730 мг.

## **Результаты выполнения работ 3 этапа Государственного контракта отражены в аналитическом отчете, включающем данные по :**

Разработке методик приготовления каталитических систем очистки водородсодержащего газа от оксида углерода для питания высоко и низкотемпературных протон - обменных мембранных топливных элементов

Проведению синтеза экспериментальных образцов каталитических систем очистки водородсодержащего газа от оксида углерода для питания высоко и низкотемпературных протон - обменных мембранных топливных элементов

Исследованию свойств полученных катализаторов комплексом физико-химических методов (РФА, ИСП АЭС, ПЭМ ВР и др.)

Испытанию различных типов реакторов

Исследованию особенностей протекания очистки в микроканальных реакторах

Исследованию кинетики процессов

Разработке математических моделей протекающих химических реакций на экспериментальных образцах каталитических систем очистки водородсодержащего газа от оксида углерода для питания высоко и низкотемпературных протон - обменных мембранных топливных элементов

Испытанию прототипа реактора, позволяющего проводить глубокую очистку водородсодержащей смеси для питания низкотемпературного протонообменного топливного элемента мощностью до 100 Вт

## **Область применения результатов:**

Для нужд российских компаний нефтегазового комплекса, энергетических компаний; предприятий коммунального хозяйства. Для нужд автономного (как основного, так и вспомогательного) электропитания различных объектов, в том числе и автономного электроснабжения удаленных (труднодоступных) сельских населенных пунктов.

Результаты, полученные в процессе научных исследований, могут быть использованы в учебном процессе – лекционных курсах, семинарских занятиях, преподаваемых для студентов технических и естественнонаучных специальностей.