

ОТРИМАННЯ ВОДНЮ З АЛКАНІВ ШЛЯХОМ ЇХ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСНЕННЯ

Ю. В. Білокопитов, О. О. Кругляк, В. С. Вдовін, О. М. Драч

Національний авіаційний університет

bilokoputov@ukr.net

Проведено дослідження з каталітичного окиснення алканів з метою отримання водню, який потім може перетворюватися у паливних елементах з одержанням електричного струму. Показано, що перспективним каталізатором цього процесу є хромово-нікелевий каталізатор.

Research on catalytic oxidation of alkanes for the purpose of reception of hydrogen which then can transform in fuel elements with electric current reception is carried out. It is shown, that the perspective catalyst of this process is the chromic-nickel catalyst.

Вступ

Рівень забруднення атмосфери сьогодні досяг критичного значення. Значна частина викидів припадає саме на транспортні засоби. Шкідливі компоненти виділяються внаслідок процесів горіння палива в двигунах внутрішнього згорання (ДВЗ). Транспорт є джерелом емісії таких основних парникових газів, як оксид вуглецю (IV), метану та нітрогену.

В Україні за рік транспортними засобами викидається в повітря приблизно 1,800 млн т забруднюючих речовин, до складу яких входять оксиди свинцю, оксиди карбону, вуглеводні та оксиди нітрогену [1].

Нинішні автомобілі сприяють появі смогу, забрудненню атмосфери, кислотним дощам, парниковому ефекту. Тому зменшення викидів є досить актуальною проблемою, вирішити яку можна використовуючи екологічно-чисте паливо.

Найкращим способом зменшення викидів є використання екологічно чистого пального. Тому необхідно перевести нинішні автомобілі, які оснащені ДВЗ, на альтернативні палива та використовувати електродвигуни. Переведення автомобільного транспорту на альтернативні палива, зокрема, водень, дає принципово новий підхід до економії сировинних ресурсів, а також сприяти усуненню токсичних викидів.

Аналіз досліджень і публікацій

Початок широкомасштабної активності Європейського союзу (ЄС) в галузі водневих технологій припадає на період 1999—2001 рр. Тоді було створено Європейську тематичну сітку з водневої енергетики.

Основним напрямком її діяльності є вироблення єдиної стратегії розвитку водневої енергетики в країнах Європи і внесення відповідних пропозицій в офіційні структури ЄС.

ботам у галузі відновлюваних джерел енергії [2].

У Сполучених Штатах Америки створюють водневу економіку. Провідні автовиробники розробили і впроваджують у виробництво водневі двигуни.

Євросоюз готується ввести в 2012 р. норми щодо викиду CO і заздалегідь визначає, які з моделей мають право на існування. Експерти порівняли показники 2007 р. і першого кварталу 2008 р. у різних моделей, популярних на європейських шляхах.

Найбільший прогрес спостерігався у німецького BMW Mini, який за рік знизив викиди на 10,8 %, до 138,8 г/км — це майже бажаний результат.

Компанія Fiat поліпшила екологічність моделей на 1,17 % (до 139,64 г/км.). Успіхів досягли також такі автовиробники, як Peugeot (4,28 %), Citroen (1,47 %) і Toyota (1,99 %) [3].

Використання техніки з електродвигуном має ряд переваг, оскільки вони не утворюють викидів та мають коефіцієнт корисної дії приблизно 85 % (тоді як у ДВЗ 35 %). Вони більш ефективні, мають у своєму складі меншу кількість складових частин, що рухаються і які неминуче зношуються та ламаються, безшумні під час роботи, складаються з модулів.

Електрику для таких двигунів одержують від сонячних батарей або водневих паливних елементів.

Паливні елементи, в яких використовується водень, є альтернативними джерелами живлення для майбутнього покоління автомобілів. Їх можна використовувати і взимку.

Існують кілька типів паливних елементів.

Особливістю паливного елемента є те, що він швидко запускається і працює в умовах помірних температур та є компактним.

Під час використання паливних елементів в атмосферу викидається лише водяна пара. У найпростішому паливному елементі перебігають електрохімічні реакції — на аноді відбуваються розкладання водню і його іонізація.

Із молекули водню утворюється два іона водню і два електрона. На катоді водень сполучається з киснем і утворюється вода. У разі використання паливних елементів в автомобільному транспорті як пальне найбільш часто використовують водень.

Робота воднево-кисневого паливного елемента заснована на перетворенні енергії хімічних реакцій водню з киснем в електрику.

Автомобілі з паливними елементами, що використовують водень як пальне, екологічно чисті.

Сьогодні про водень усе частіше говорять, як про паливо майбутнього, яке не здійснює негативного впливу на довкілля, оскільки при його окисненні утворюється вода. У всіх країнах світу дослідження з водневої енергетики належать до пріоритетних напрямів розвитку альтернативних джерел енергії. Це забезпечить більш високі та стійкі темпи економічного розвитку, зменшить загрозу глобальної екологічної катастрофи та необоротних змін клімату.

Інтерес до водню як двигунного пального обумовлений такими чинниками:

- при згорянні водню у двигуні утворюється лише водяна пара;
- високі енергетичні властивості водню, нижча теплота згоряння (123,4 МДж/кг) якого майже у три рази більше порівняно з бензином (приблизно 42 МДж/кг), тобто 1 кг водню еквівалентний майже 3 кг бензину;
- практично необмежена сировинна база при отриманні водню з води.

Використання водню як двигунного пального для автомобілів може здійснюватись за такими варіантами:

- використання власного водню;
- застосування водню разом з традиційними нафтовими паливами;
- використання водню як палива у паливних елементах.

Сьогодні потужність виробництва водню у світі оцінюється у 100 млн т/год. При цьому приблизно 90 % водню отримують у процесах риформінгу та інших нафтопереробних і нафтохімічних процесах, а також при конверсії природного вугілля у синтез-газ.

Існуючі способи виробництва водню ґрунтуються на використанні як вихідної сировини води (електроліз, фотоліз, радіоліз), вугілля та природного газу (парова і парокиснева конверсія), сірководню (хімічні та плазмохімічні розкладання). Основні напрями вдосконалення всіх процесів виробництва водню полягають у підвищенні їх ефективності, зменшенні капітальних затрат і експлуатаційних витрат, збільшенні надійності та технологічної гнучкості.

Основною технологією з виробництва водню є парова конверсія метану. За цією технологією

отримують близько 85 % водню, який виробляється у світі. Процес є ефективним, має налагоджену інфраструктуру транспортування вихідної сировини. Основним недоліком отримання водню з природного газу є залежність від поставок сировини. Серйозну проблему становлять і викиди в атмосферу великих кількостей CO_2 , утилізація яких потребує значних капітальних затрат і експлуатаційних витрат, що істотно підвищують ціну кінцевого продукту. Слід зауважити, що з погляду екології стратегія виробництва водню з природного газу мало чим відрізняється від їх безпосереднього спалювання. Якщо в останньому випадку шкідливі викиди в атмосферу з'являються на стадії використання палива, то в першому мають місце ті ж викиди, але на стадії отримання водню. Тому основними компонентами нових технологій виробництва водню з вуглеводнів є процеси вловлювання супутніх газів, в першу чергу, CO_2 .

Електроліз води є найбільш перспективною технологією отримання водню в майбутньому, хоча на сьогодні через високу вартість електроенергії частка цього методу у світовому виробництві водню не перевищує 5 %.

Також отримують водень розщепленням води на основі термохімічних циклів з використанням теплової енергії ($T \approx 800^\circ\text{C}$) від ядерних реакторів або геліоустановок.

У процесі розвитку хімічних технологій світова наука інтенсивно працює в напрямку створення зовсім нових способів одержання водню. Серед них особлива увага приділяється термохімічній технології, у тому числі із залученням сонячної енергії, із застосуванням плазми, фотолізу, заснованого на здатності поглиненого кванта світла розривати зв'язки водню в молекулі води або в інших воденьвмісних сполуках, фотокаталітичного розкладання води, біофотолізу тощо.

Каталітичне парційне окиснення і автотермічний риформінг вуглеводнів є перспективним напрямом у виробництві паливних комірок, які працюють на водні. Це можуть бути як стаціонарні установки, так і пересувні.

Мета цієї роботи — отримання водневого пального, яке має замінити звичайне вуглеводневе пальне. Ідея дослідження полягає в тому, що реакції каталітичного перетворення вуглеводнів $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 5 \div 10$), які входять до складу пального ДВЗ, будуть проводитися одночасно в одному реакторі.

Використовуючи термодинамічний аналіз, можна оцінити можливість перебігу реакції, розрахувати максимальний вихід продуктів реакції і визначити умови, за яких можна досягнути цього виходу.

Використання гетерогенних каталізаторів дасть змогу зменшити енерговитрати на перетворення

вихідних продуктів у водень, прискорити реакцію, а також ліквідувати шкідливі викиди, які утворюються при згорянні вуглеводневого палива.

Методика експерименту

Досліди з гетерогенно-каталітичного окиснення гексану проводили в проточному металевому реакторі з нерухомим шаром каталізатора на експериментальній установці, схема якої зображена на рис. 1.

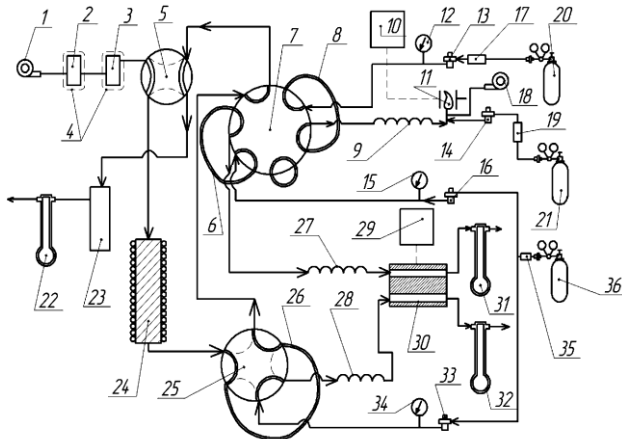


Рис. 1. Схема дослідної установки:

- 1 — компресор; 2 — випарник; 3 — конденсатор;
- 4 — термостат; 5 — чотириходовий кран;
- 6, 8, 26 — калібровані об'єми;
- 7, 25 — крани дозатори; 9, 27, 28 — хроматографічні колонки; 10, 19 — потенціометри;
- 11 — полум'яно-іонізаційний детектор;
- 12, 15, 34 — манометри; 13, 14, 16, 33 — дозатори;
- 17, 19, 35 — осушувачі; 20, 21, 36 — балони з газами;
- 22, 31, 32 — реометри; 23 — пастка для продуктів;
- 24 — реактор; 30 — катарометр

Вихідну реакційну суміш готували, використовуючи систему «випарник-конденсатор».

Реакцію досліджували у реакторі, виготовленому з нержавіючої сталі. Вихідні речовини та продукти реакції аналізували за допомогою газорідинної хроматографії.

На хроматографічній колонці 9, яка заповнена 15 % ап'езону *L* на хромосорбі *W*, аналізували гексан при температурі 120°C (довжина колонки — 2 м, внутрішній діаметр 4 мм).

На колонці 27, заповненій молекулярними ситами NaX 5A, аналізували водень, кисень та оксид вуглецю (II) при температурі 0°C (довжина колонки — 1 м).

На колонці 29, заповненій активованим вугіллям аналізували оксид вуглецю (IV) за температури 100°C (довжина колонки — 1 м).

Результати досліджень

За модельну молекулу яка входить до складу бензинів було взято гексан. Каталізатори готували просочуванням носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (виробництво Дніпродзержинського ВО «Азот»), азотнокислими солями нікелю та хрому в різних співвідно-

шеннях з подальшим просушуванням та поступовим підвищенням температури до 900°C.

Досліджували зразки каталізаторів з мольним співвідношенням оксиду хрому до оксиду нікелю 1 : 1 (I), 1 : 2 (II), 2 : 1 (III), відповідно. Масова частка активної маси на поверхні носія становить 5 % мас.

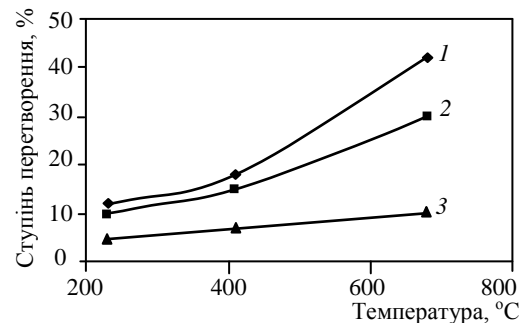


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення гексану від температури на каталізаторах:

- 1 — співвідношення оксиду хрому до оксиду нікелю 1 : 1 (I);
- 2 — співвідношення оксиду хрому до оксиду нікелю 1 : 2 (II);
- 3 — співвідношення оксиду хрому до оксиду нікелю 2 : 1 (III)

З графіка видно, що за температури 700°C ступінь перетворення становить 42 %.

Висновки

1. Результати глибокого окиснення гексану на каталізаторах показують, що за температури 700°C утворилось 42 % синтез-газу.

2. Досліди з окиснення проводили, використовуючи три зразки каталізатора. Найкращі результати отримано під час використання каталізатора, отриманого мольне співвідношення оксиду хрому до оксиду нікелю складає 2 : 1.

3. Розроблено спосіб отримання водню шляхом каталітичного окиснення гексану. Знайдено стійкий у роботі оксидний хромово — нікелевий каталізатор, що не містить у своєму складі благородних металів. Розроблений каталізатор відрізняється невеликим вмістом активних компонентів, простий за способом одержання, має достатню активність.

4. Використання вуглеводневого пального у паливних елементах дасть змогу уникнути екологічних проблем, унаслідок утворення як відпрацьованих газів водяної пари і незначної кількості оксиду вуглецю (IV). Також є економічним, оскільки можна буде використовувати низькооктанові палива, а автомобілі будуть мати простішу конструкцію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Національна доповідь про стан навколишнього середовища в Україні у 2006 р. / Міністерство екології та природних ресурсів України — К. : Видавництво Раєвського, 2007. — 250 с.

2. *Тиранський В. О.* Епоха екологічного міського транспорту в Європі // Народний Оглядач. — 2003. — 3 с.

3. *Конюшок Д. М.* Час заправлятися... воднем // Експрес. — 2005. — № 14.

4. *Маєтко Н. П.* Ударим водородом по кукурузе. В пошуках ідеального палива для автомобілей // Обзор. — 2008. — № 6.

5. *Tinghua Wu, Qiangu Yan, Huilin Wan* Partial oxidation of methane to hydrogen and carbon monoxide over a Ni/TiO₂ catalyst // Journal of Catalysis. — 2005. — V. 193, № 2. — P. 264—272.

6. *Begley J. and Hager R.* Carbon — based Fuel Alternatives // Adv. Mater. — 1999 — Vol. 20. — P. 108.

Стаття надійшла до редакції 10.09.09.