

КИСЛОРОДПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ И РЕАКТОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА. ПРОЕКТ № 42

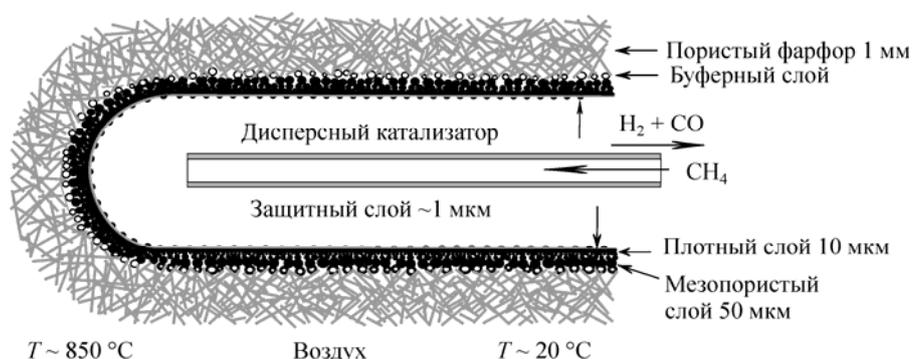
Координатор: член-корр. РАН Ляхов Н. З.

Исполнители: ИХТТМ, ИК СО РАН

Получены наноструктурированные перовскиты состава $Sr_{1-x}A_xCo_{0,8-y}M_yFe_{0,2}O_{3-z}$, $A = La$; $M = Al, Ti, Nb, Ta, Mo$, обладающие химической устойчивостью в восстановительной атмосфере при рабочих температурах. Показано, что нанодоменные границы являются каналами облегченной диффузии кислорода ($E_a \sim 40\text{—}60$ кДж/моль), способными поддерживать высокие кислородные потоки в материале мембраны при рабочих температурах (600—800 °С). Разработаны процедуры синтеза нанокompозитных смешанных электронных—ионных проводников на основе фаз со структурой флюорита (допированный гадолинием или празеодимом диоксид церия — ионный проводник) и перовскита (манганиты, ферриты лантана — электронный проводник). Данные нанокompозиты обладают высокой подвижностью кислорода в восстановительных условиях при их достаточной фазовой стабильности, что позволяет использовать их в мембранах со

сторонами топливной смеси при условии потока кислорода через мембрану.

Изучена каталитическая активность наноструктурированных перовскитов в реакции парциального окисления метана. Показано, что составы, содержащие $Sr\text{—}La\text{—}Co\text{—}Al\text{—}Fe\text{—}O$, устойчивы в отношении коксообразования, максимальная конверсия CH_4 при 950 °С составляет 52—65 %, селективность по H_2 — 61 %, по CO — 64 %. Нанесение Pt или Ru на наноструктуры — флюоритоподобные твердые оксидные системы на основе диоксида церия, допированного катионами Sm, Gd, Pr, Zr + La, позволяет получить высокоэффективные катализаторы для процессов селективного окисления метана в синтез-газ в области температур 700—900 °С. Достоинствами разработанных катализаторов являются устойчивость к зауглероживанию и совместимость с другими компонентами кислородпроводящих мембран.



Принципиально новый дизайн каталитического мембранного реактора для парциального окисления природного газа.

Principally new design of catalytic membrane reactor for partial oxidation of natural gas.

Отработаны методики получения пористых носителей (ZrO_2 и $LaFeAl_{11}O_{19}$), а также способы нанесения на них тонких пленок наноструктурированных перовскитов. Определены пути оптимизации методик с целью исключения взаимодействия перовскитного слоя с носителем и подавления образования макродефектов в мембранном слое.

Разработана принципиально новая архитектура каталитического мембранного реактора, позволяющая решить проблемы технологичности и масштабирования, герметизации, а также снижения стоимости реактора (см. рисунок). Пористый фарфоровый субстрат служит подложкой для сборки многослойной

мембраны и предохраняет ее от механических повреждений. Буферный слой из корунда предотвращает прямое химическое взаимодействие оксидной керамики с кварцевым стеклом из подложки. Мезопористый слой обеспечивает внедрение молекулярного кислорода из воздуха в решетку в виде O^{2-} -ионов и его доставку к плотной мембране. Плотный слой обеспечивает селективную проницаемость кислорода. Защитный слой предохраняет мембрану от быстрой деградации в условиях восстановительной среды. Нанесенный дисперсный катализатор обеспечивает селективность реакции парциального окисления метана.

Основные публикации

1. *Ismagilov I. Z., Kuznetsov V. V., Nemudryi A. P., Podyacheva O. Yu.* A comparative study of the activity of oxide catalysts in the oxidation of methane and 1,1-dimethylhydrazine// *Kinetics and Catalysis*. 2004. V. 45, N 5. P. 722.
2. *Kriventsov V. V., Kochubey D. I., Ismagilov Z. R. et al.* EXAFS study of Nb-doped $Sr(Co/Fe)O_{3-x}$ perovskites// *Physica Scripta*. 2005. V. T115. P. 740.
3. *Zyryanov V. V., Sadykov V. A., Ivanovskaya M. I., Criado J. M., Neophytides S.* Synthesis and sintering of ceramic nanocomposites with high mixed conductivity// *Science of Sintering*. 2005. V. 37. P. 45—54.
4. *Zyryanov V. V., Uvarov N. F., Sadykov V. A. et al.* Mechano-synthesis of complex oxides and preparation of mixed conducting nanocomposites for catalytic membrane reactors// *Catalysis Today*. 2005. V. 104. P. 114—119.