

Получение и исследование железо- и никельсодержащих композитных материалов на основе цеолита H-ZSM-5 в качестве мембран для очистки водорода*

Р.В. Бровка, М.А. Монжаренко, С.П. Михайлов, К.Е. Сальникова, В.Ю. Долуда

Разделение сложных водородсодержащих газовых смесей с целью получения технического и высокочистого водорода является важной научно-технической задачей, определяющей возможность дальнейшего планомерного развития «зеленой» экономики. В статье приводятся результаты исследования Fe- и Ni-содержащих мембран на основе цеолита H-ZSM-5 и оксида алюминия, применяемых для очистки водорода от угарного газа, углекислого газа и азота. Моно- и биметаллические Fe- и Ni-содержащие мембраны были получены методом горячего прессования оксида алюминия и цеолита H-ZSM-5 с последующим вторичным ростом цеолита на поверхности мембраны, адсорбцией и восстановлением активных металлов.

Синтезированные моно- и биметаллические образцы Al_2O_3 -ZSM-5-Fe, Al_2O_3 -ZSM-5-Ni и Al_2O_3 -ZSM-5-Fe-Ni с различным содержанием активных металлов были исследованы различными физико-химическими методами, включая низкотемпературную адсорбцию азота, химическую адсорбцию аммиака, водорода, рентгенофлуоресцентный анализ. Биметаллический образец Al_2O_3 -ZSM-5-c-Fe-3%-Ni-3% характеризовался большей селективностью при отделении водорода из сложных смесей по сравнению с результатами, приведенными в литературе. Высокая селективность вышеуказанной мембраны может быть обусловлена более высокой скоростью адсорбции водорода и его миграции по поверхности биметаллических частиц.

Ключевые слова: разделение водорода, мембраны, цеолиты, H-ZSM-5, Fe, Ni.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-38-51001).

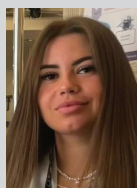
Введение

Получение чистого водорода из его смесей с углекислым газом, угарным газом, азотом является важным химико-технологическим процессом, применяемым в химической промышленности для производства аммиака [1], гидропереработки нефти [2], получения синтетического этанола и метанола [3], получения хлористого водорода [4], а также для работы топливных элементов. В настоящее время широко применяются полимерные [5], металлические [6], керамиче-

ские, в том числе цеолитсодержащие, мембраны [7]. Цеолит H-ZSM-5 [8] характеризуется общей формулой $[\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot [\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}]$ ($x < 27$) с размерами прямых каналов 5.3–5.6 Å и синусоидальных каналов 5.1–5.5 Å, что позволяет молекулам с кинетическим радиусом меньше 3.4 Å свободно диффундировать в порах цеолита. Кинетические диаметры водорода, диоксида углерода, монооксида углерода и азота имеют близкие значения и составляют 2.89 Å, 3.3 Å, 3.76 Å, 3.64 Å [9], что существенно затрудняет выделение чистого водорода из их смесей. Одним из возможных направлений решения этого вопроса является включение металлических наночастиц в поверхность мембраны для увеличения скорости переноса водорода по ее поверхности [10]. Традиционно в качестве металлов-модифика-



БРОВКО
Роман Викторович
Тверской государственный
технический университет



МОНЖАРЕНКО
Маргарита
Александровна
Тверской государственный
технический университет



МИХАЙЛОВ
Степан Петрович
Тверской государственный
технический университет



САЛЬНИКОВА
Ксения Евгеньевна
Тверской государственный
технический университет



ДОЛУДА
Валентин Юрьевич
Тверской государственный
технический университет

торов используются Pd, Pt, Rh, Ni, Cu, Fe, Au, и Ag [11], что может способствовать увеличению содержания водорода на поверхности мембраны [12]. Кроме этого, металломодифицированные цеолиты широко применяются в различных каталитических процессах, при этом ускорение переноса водорода по поверхности таких систем положительно влияет на увеличение общей скорости взаимодействия реагирующих веществ [13]. При этом никель и железо могут рассматриваться как одни из самых привлекательных модификаторов водородпроницаемых мембран в связи с низкой стоимостью и достаточно высокой эффективностью [14]. Обычно Ni и Fe вносятся в цеолитную матрицу посредством ионного обмена [14], пропитки [15] или вторичного роста цеолитов вокруг уже образованных наночастиц металлов [16]. В случае ионного обмена водород брэнстедовских кислотных центров заменяется на атомы металлов непосредственно в порах цеолита, в связи с чем возможно увеличение скорости переноса водорода по поверхности пор цеолита [17], в отличие от образцов, полученных методом пропитки или вторичного роста [18]. В статье приводятся результаты исследования Ni- и Fe-содержащих мембран на основе оксида алюминия и цеолита H-ZSM-5, полученных методом термоформирования и вторичного роста цеолита в процессе разделения водорода из сложных смесей.

Материалы и методы

Для получения исследуемых композитов использовался химически чистый оксид алюминия, цеолит H-ZSM-5, гидроксид натрия, карбонат натрия, оксид кремния. Химически чистые газы – диоксид углерода, монооксид углерода, гелий, аммиак, водород, азот – использовались для проведения физсорбции и хемосорбции газов, хроматографического анализа и экспериментов по определению селективности мембран.

Получение композитов

Для получения водородопроницаемой мембраны 1.4 г γ -оксида алюминия и 0.1 г карбоната кальция помещались в плоскодонную колбу и заливались 100 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия, после чего суспензия помещалась на лабораторный встряхиватель и производилось перемешивание в течение 6 ч, затем осадок отделялся центрифугированием и переносился в форму для прессования с диаметром 25 мм, слой осадка выравнивался и осадок прессовался с усилием 10 т с нагревом формы до 250 °С для формирования подложки мембраны толщиной 2 мм. Навеска 0.5 г цеолита H-ZSM-5 перемешивалась в 50 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия, эта суспензия пропускалась через форму с полученным на предыдущем этапе оксидом алюминия, затем проводилось прессование с усилием 10 т с постепенным

нагревом формы до 250 °С для формирования затравочного слоя цеолита высотой 0.3 мм. После этого образец помещался в автоклав и нагревался до 140 °С и выдерживался при этой температуре в течение 48 ч для перекристаллизации слоя цеолита. Затем мембрана промывалась 0.1 М раствором соляной кислоты и дистиллированной водой и последовательно высушивалась на воздухе и в сушильном шкафу при 105 °С, 120 °С, 180 °С и 250 °С.

Вторичный рост цеолита

Для вторичного роста цеолита форма с алюминиевой подложкой и затравочным слоем цеолита, подготовленном на предыдущем этапе синтеза, помещалась в автоклав с водным раствором гидроксида натрия, алюмината натрия и оксидом кремния в соотношении $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O}=1:0.05:0.1:40$. Автоклав нагревался до 180 °С и выдерживался при этой температуре в течение 48 ч. После чего образец вынимался и последовательно высушивался на воздухе и в сушильном шкафу при 105 °С, 120 °С, 180 °С и 250 °С.

Модификация мембраны железом и никелем

Для модификации полученных мембран металлами использовались 0.1 М растворы $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, в которые помещались синтезированные мембраны на 6 ч, после чего проводилась отмывка образцов водой с последующей сушкой на воздухе и в сушильном шкафу при 105 °С, 120 °С, 180 °С и 250 °С. Далее проводилось восстановление поверхности мембраны при 550 °С в токе водорода при скорости его подачи 5 мл/мин в течение 1 ч. Перечень полученных образцов приведен в табл. 2 и 3.

Проведения исследования хемосорбции активных газов

Исследование хемосорбции водорода и аммиака на полученных образцах материалов проводилось для определения количества хемосорбированного водорода и количества брэнсте-

довских активных центров, которые способствуют увеличению миграции ионов водорода по поверхности мембраны, для чего был использован анализатор хемосорбции газов AutoChem HP, Micromeritics, США. Для проведения анализа 0.2 г образца помещались в кювету и продувались гелием или аргоном (в случае проведения экспериментов по температуропрограммируемой десорбции водорода) с расходом 20 мл/мин в течение 30 мин при плавном нагреве до 600 °С с последующим охлаждением до 150 °С и сменной газа на 10 об.% смесь водорода в аргоне или аммиака в гелии. После обработки образцов в течение 30 мин в токе активного газа производилась смена газа на гелий или аргон для удаления физсорбированного водорода или аммиака. В дальнейшем проводился нагрев образцов до 600 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин с регистрацией количества десорбированных с поверхности образца газов. Для определения количества десорбированного водорода и аммиака использовались предварительно подготовленные калибровочные зависимости.

Исследование низкотемпературной адсорбции азота

Для исследования особенностей физической адсорбции азота и опреде-

ления объема и площади поверхности микро- и мезопор использовался анализатор поверхности Beckman coulter SA 3100 (Coulter Corporation, Miami, Florida, USA). Для анализа образцы помещались в кварцевую кювету и устанавливались в порт подготовки пробы, где нагревались до 120 °С при непрерывной подаче аргона. После сушки образец устанавливался в аналитический порт, где производилась съемка изотермы адсорбции азота. Изотерма адсорбции азота обрабатывалась с использованием модели Ленгмюра, Брунауэра – Эммета – Тейлора, t -графика для определения площади поверхности микро- и мезопор, а также определения объема пор. Модель Баррета – Джойнера – Халенды использовалась для построения распределения мезопор по размерам.

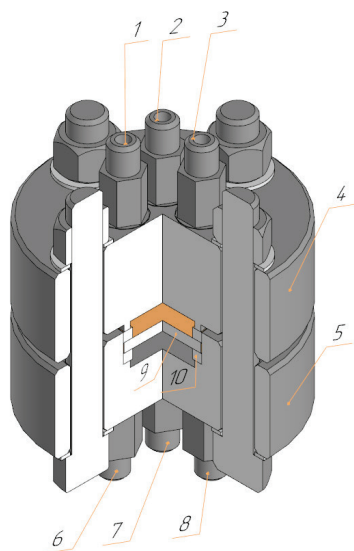
Определение содержания металлов методом рентгенофлуоресцентного анализа

Для определения содержания в полученных образцах Ni и Fe был использован флуоресцентный анализатор «Спектроскан Макс», снабженный LiF(200) кристаллом, при напряжении на трубке анода 40 кВ и мощности 160 Вт. Для точного определения содержания Ni и Fe были использованы предварительно построенные калибровочные зависимости.

Эксперименты по определению проницаемости мембран

Подготовленные образцы мембраны были протестированы с использованием модуля, представленного на рис. 1, состоящего из двух фланцев, изготовленных из нержавеющей стали, снабженных входными и выходными отверстиями для подачи и отвода газовой смеси и продувочного газа, а также для установки

a



b



Рис. 1. а – Схематическая диаграмма мембранного модуля: 1 – подача газовой смеси; 2 – вход для установки термпары исходной газовой смеси; 3 – выход газа; 4, 5 – фланцы мембранного модуля; 6 – вход продувочного газа; 7 – вход для установки термпары продувочного газа; 8 – выход продувочного газа; 9 – мембрана; 10 – прокладка; б – фотография мембранного модуля.

термопары, мембраны, прокладок для герметизации системы.

Для определения проницаемости и селективности полученных мембран по водороду был использован мембранный модуль, изготовленный из нержавеющей стали 316 L. Мембранный модуль (рис. 1) состоит из двух пластин с обжатой посередине прокладкой мембраной. Для достижения требуемой температуры мембранный модуль устанавливался в печь (рис. 2), для определения селективности и проницаемости мембраны по водороду проводился хроматографический анализ исходной газовой смеси, смеси после прохождения через мембрану и продувочного газа. Каждый эксперимент повторялся не менее трех раз. Для контроля подачи газовой смеси использовался контроллер массового потока газов Brooks 5850. До проведения экспериментов мембрана проверялась на наличие возможных утечек продуванием гелия при разнице давлений на сторонах мембраны 100 кПа при комнатной температуре. Перед проведением эксперимента установленная мембрана медленно нагревалась до рабочей температуры в токе гелия и выдерживалась в течение 6 ч. Также система характеризовалась наличием регулятора дифференциального давления для поддержания постоянной разницы давления по сторонам мембраны.

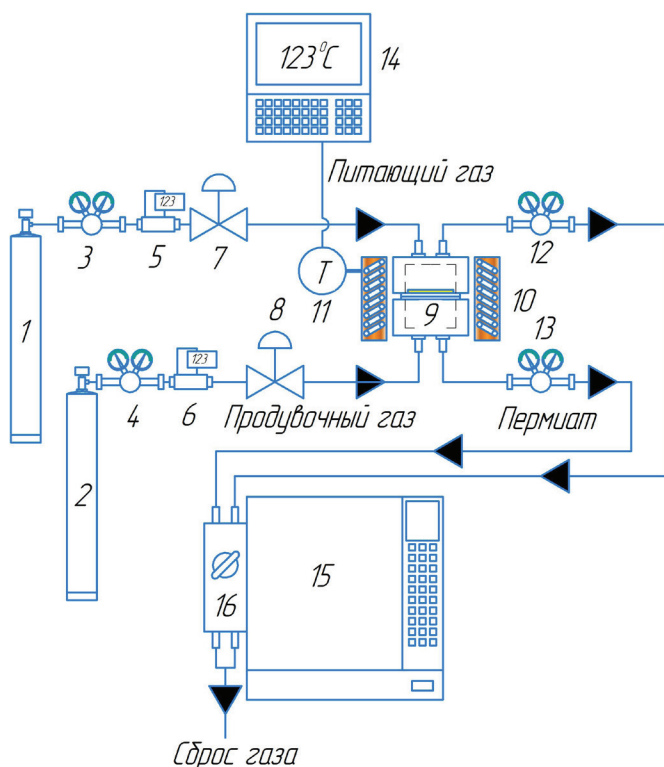


Рис. 2. Схематическая диаграмма установки для тестирования проницаемости и селективности полученных мембран: 1 – баллон с газовой смесью; 2 – газовый баллон с аргоном; 3, 4, 12, 13 – регулятор давления; 5, 6 – контроллер массового расхода газов; 7, 8 – газовый клапан; 9 – мембранный модуль; 10 – нагреватель; 11 – термопара; 14 – контроллер температуры; 15 – газовый хроматограф; 16 – кран-переключатель.

Результаты и обсуждение

Исходный γ -оксид алюминия, использованный для получения подложки мембраны, характеризовался присутствием мезопор (рис. 3а), с максимумом в области 3 нм и широким пиком в области 12–40 нм. Образец цеолита H-ZSM-5 (рис. 3а), используемый для создания первичного слоя цеолита, характеризовался наличием малого количества мезопор в области менее 3 нм, что также характерно для образцов мембраны H-ZSM-5-1 с напрессованным слоем цеолита H-ZSM-5 и с вторично выращенным слоем цеолита H-ZSM-5-2.

Кривая температуропрограммируемой десорбции аммиака (рис. 3б) для исходного образца оксида алюминия показала наличие широкого десорбционного пика в диапазоне 200–600 °C, который может быть отнесен к смеси слабых и сильных брэнстедовских кислотных центров, способных ускорять транспорт водорода по поверхности мембраны. Исходный образец цеолита H-ZSM-5 (рис. 3б) характеризуется наличием широкого сдвоенного пика с максимумами в 300 °C и 420 °C, что соответствует брэнстедовским центрам средней силы и сильным кислотным центрам. Десорбция аммиака с поверхности образца с совместно спрессованными слоями оксида алюминия и цеолита – H-ZSM-5-1 – показывает наличие одного широкого пика низкой интенсивности в области 200–500 °C. Для образца, полученного повторным ростом цеолита H-ZSM-5-2, наблюдается увеличение интенсивности этого пика, что свидетельствует о росте количества кислотных центров на поверхности цеолита.

Поверхность микропор (табл. 1) была рассчитана по изотермам адсорбции азота с использованием модели t -графика. Образец исходного оксида алюминия характеризуется практически полным отсутствием микропор, в то время как для исходного образца цеолита площадь поверхности микропор составляет 220 м²/г. Образец

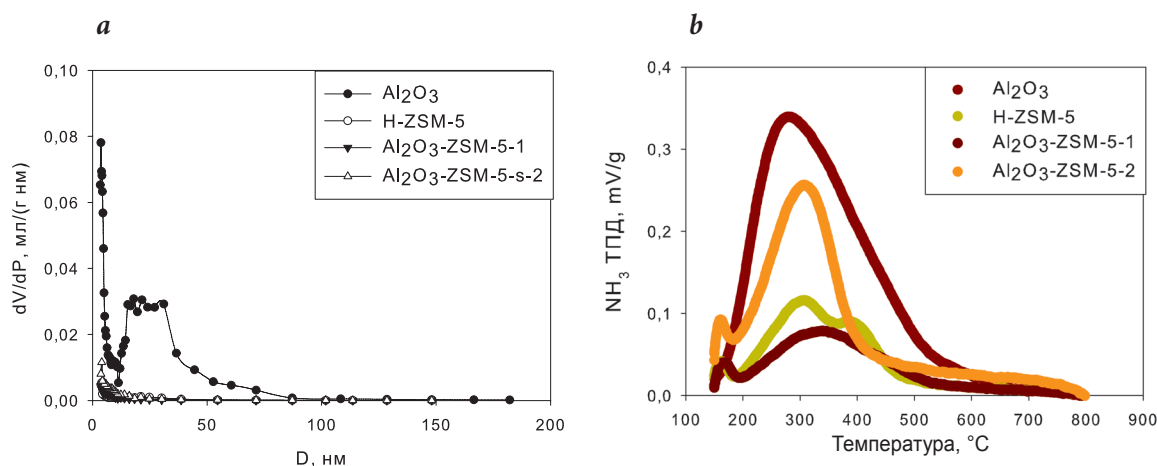


Рис. 3. а – Распределение пор по размерам для исходных веществ и образцов в ходе подготовки мембраны; б – кривые десорбции аммиака с поверхности исходных веществ и образцов в ходе подготовки мембраны.

спрессованных слоев оксида алюминия и цеолита Al_2O_3 -ZSM-5-1 характеризовался площадью поверхности микропор 17 м²/г, рост вторичного слоя цеолита на поверхности образца Al_2O_3 -ZSM-5-2 привел к увеличению площади поверхности микропор до 42 м²/г.

Количество кислотных центров (табл. 1) для исходного образца оксида алюминия составило 0.92 ммоль(NH_3)/г, при этом для исходного образца H-ZSM-5 общая кислотность поверхности составляет 0.24 ммоль(NH_3)/г. Для образцов совместно спрессованного слоя оксида алюминия и цеолита Al_2O_3 -ZSM-5-1 кислотность возросла до 0.37 ммоль (NH_3)/г, в то время как для образца с вторичным ростом оксида цеолита Al_2O_3 -ZSM-5-2 общая кислотность поднялась до 0.75 ммоль(NH_3)/г.

Внесение 1 мас.% Fe на поверхность мембраны (рис. 4а) приводит к уменьшению объема мезопор в области 3–20 нм, дальнейшее увеличе-

ние содержания Fe до 2 мас.% приводит к уменьшению объема пор, особенно в области 4–7 нм, а дальнейшее увеличение содержания железа до 3 мас.% приводит к практически полной закупорке пор. Увеличение содержания модифицирующего металла – Fe – от 1 до 3 мас.% (рис. 4б) также способствует уменьшению десорбционного пика аммиака, что, в свою очередь, указывает на уменьшение кислотности поверхности Fe-модифицированных образцов.

Введение на поверхность мембраны 1 мас.% Fe привело к уменьшению площади поверхности мембраны с 42 м²/г до 34 м²/г (табл. 2), дальнейшее увеличение содержания железа до 2 и 3 мас.% привело к уменьшению площади поверхности мембраны до 21 м²/г и 15 м²/г соответственно. Кислотность поверхности Fe-модифицированных мембран также уменьшается с 0.54 ммоль(NH_3)/г до 0.36 ммоль(NH_3)/г при увеличении концентрации Fe с 1 мас.% до 3 мас.%.

Модификация поверхности мембраны никелем (рис. 5а) привела к существенному уменьшению объема мезопор в диапазоне 4–10 нм. Также происходит существенное снижение поверхностной кислотности (рис. 5б), что выражается в существенном уменьшении интенсивности десорбционных пиков. Уменьшение объема пор и кислотности поверхности связано с адсорбцией ионов никеля на поверхности цеолитов.

Таблица 1. Характеристики поверхности исходных веществ и образцов в ходе подготовки мембраны

Образец	Площадь микропор, м ² /г	t-График: площадь поверхности, м ² /г	Концентрация кислотных центров, ммоль(NH_3)/г
Al_2O_3	0	116	0.92
H-ZSM-5	220	79	0.24
Al_2O_3 -ZSM-5-1	17	25	0.37
Al_2O_3 -ZSM-5-2	42	32	0.75

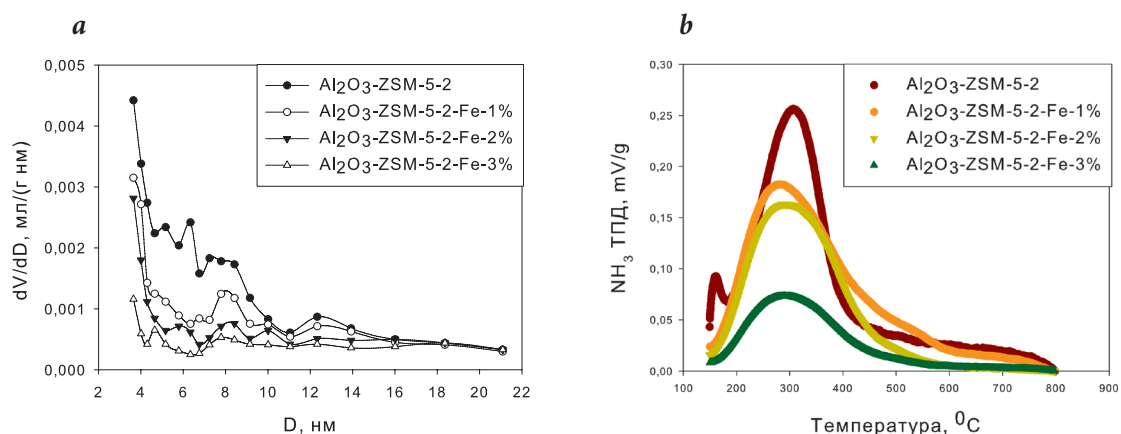


Рис. 4. а – Распределение пор по размерам и б – кривые температуропрограммируемой десорбции аммиака для Fe-модифицированных мембран.

Таблица 2. Свойства поверхности Fe-модифицированных образцов

Образец	Площадь поверхности микропор, м ² /г	t-График: площадь поверхности, м ² /г	Концентрация кислотных центров, ммоль(NH_3)/г	Концентрация металла, мас.%
Al_2O_3 -ZSM-5-2-Fe-1%	34	27	0.54	0.93
Al_2O_3 -ZSM-5-2-Fe-2%	21	20	0.41	1.95
Al_2O_3 -ZSM-5-2-Fe-3%	15	14	0.36	2.94

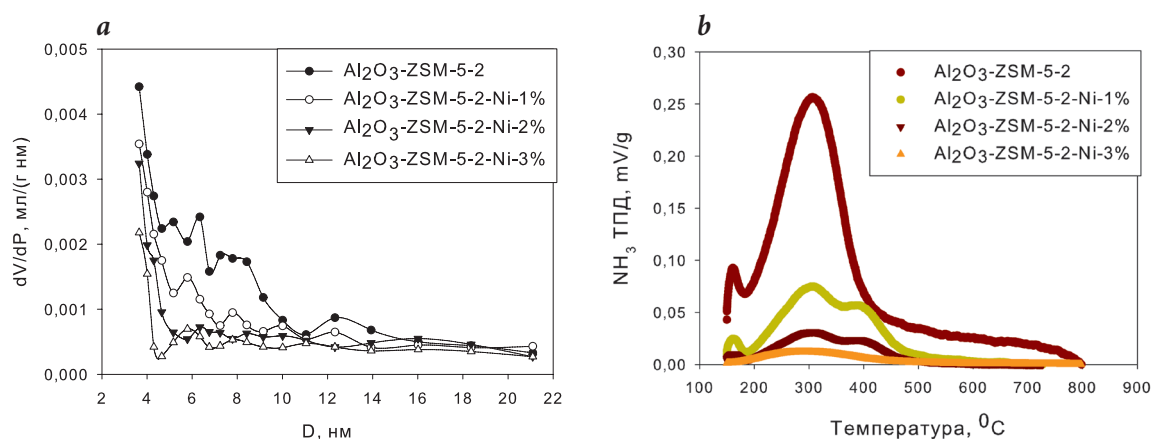


Рис. 5. а – Распределение пор по размерам и б – кривые температуропрограммируемой десорбции аммиака для Ni-модифицированных мембран.

Введение 1 мас.% Ni на поверхность немодифицированной мембраны способствовало уменьшению площади поверхности мембраны с 42 м²/г до 38 м²/г (табл. 3), а дальнейшее увеличение содержания никеля до 2 и 3 мас.% привело к уменьшению площади поверхности мембраны до 34 м²/г и 26 м²/г соответственно. Полученные значения площади микропор для Ni-модифицированной мембраны меньше по сравнению со значениями площадей микропор для Fe-модифицированной мембраны, что является следствием лучшей координации Fe в порах цеоли-

та. Кислотность поверхности Ni-модифицированных образцов также уменьшается с 0.24 ммоль(NH_3)/г до 0.07 ммоль(NH_3)/г при увеличении концентрации Fe с 1 мас.% до 3 мас.%, что говорит о практически полном заполнении кислотных центров ионами Ni при внесении не менее 3 мас.%.

Последовательное нанесение Fe и Ni на поверхность мембраны при

Таблица 3. Свойства поверхности Ni-модифицированных образцов

Образец	Площадь поверхности микропор, м ² /г	t-График: площадь поверхности, м ² /г	Концентрация кислотных центров, ммоль(NH ₃)/г	Концентрация металла, мас.%
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Ni-1%	38	28	0.24	1.15
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Ni-2%	34	25	0.11	2.03
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Ni-3%	26	18	0.07	3.07

получении биметаллических образцов (табл. 4) приводит к существенному уменьшению площади поверхности микропор, сравнимому с результатами, полученными для монометаллических образцов при сходном содержании металлов.

Количество бренстедовских кислотных центров (табл. 4) также коррелирует с количеством нанесенных на мембрану металлов, уменьшаясь с увеличением общего содержания металлов. Количество адсорбированного водорода также увеличивается при увеличении содержания никеля.

Сравнение проницаемости полученных мембран по водороду и их селективность разделения была исследована при температуре 400 °С, расходе продувочного газа (Ar) 30 мл/мин при стандартных условиях и используемой газовой смеси состава: 10 об.% H₂, 9 об.% CO₂, 1 об.% CO и 80 об.% N₂ (рис. 6).

Монометаллические образцы мембран характеризуются более высокой проницаемостью по водороду, которая достигает 0.24 мл/(см²·мин) для образца, содержащего 1 мас.%, при этом селективность по водороду для монометаллических образцов не превышает 50%. Образцы биметаллических мембран характеризуются значительно меньшей проницаемостью по водороду, которая составляет 0.07–0.1 мл/(см²·мин), при этом селективность по водороду достигает 98% для наиболее эффективного образца Al₂O₃-ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-2%.

Таблица 4. Свойства поверхности биметаллических образцов

Образец	Площадь поверхности микропор, м ² /г	t-График: площадь поверхности, м ² /г	Концентрация кислотных центров, ммоль(NH ₃)/г	Концентрация H ₂ ^{ads} , ммоль(H ₂)/г	Концентрация металла, мас.%
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-1%-Ni-1%	20	14	0.38	0.017	Fe – 0.94; Ni – 0.97
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-1%-Ni-2%	17	12	0.24	0.032	Fe – 0.92; Ni – 2.03
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-1%-Ni-3%	14	10	0.16	0.048	Fe – 0.98; Ni – 3.08
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-2%-Ni-1%	18	14	0.21	0.018	Fe – 1.87; Ni – 1.12
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-2%-Ni-2%	10	12	0.15	0.036	Fe – 1.92; Ni – 1.94
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-2%-Ni-3%	8	11	0.11	0.061	Fe – 1.93; Ni – 2.75
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-1%	10	11	0.14	0.015	Fe – 1.03; Ni – 0.94
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-2%	6	8	0.10	0.092	Fe – 2.89; Ni – 1.91
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-3%	6	6	0.08	0.084	Fe – 3.01; Ni – 3.12

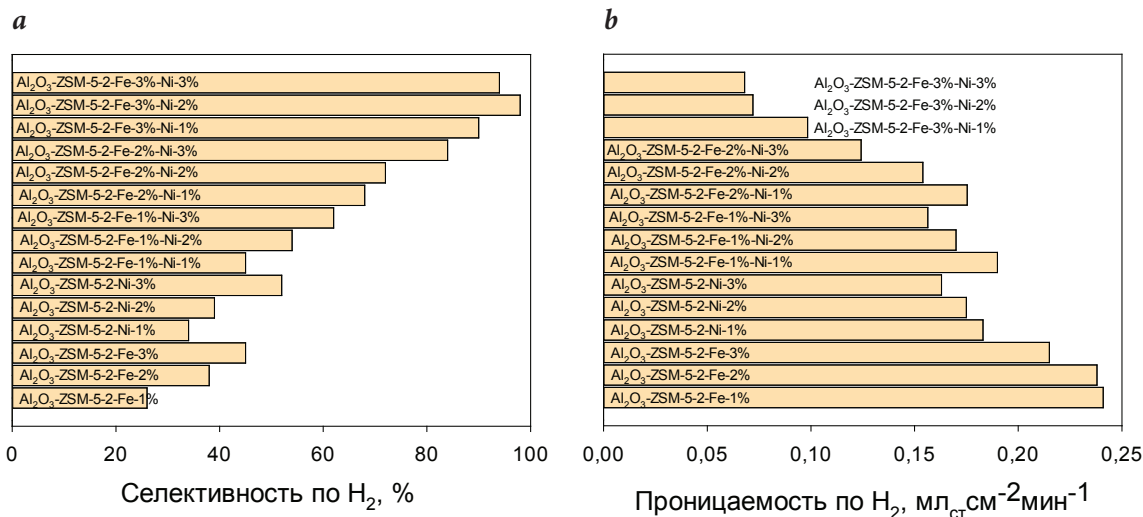


Рис. 6. а – Проницаемость исследованных мембран по водороду и б – селективность процесса разделения газовой смеси по водороду 10 об. % H₂, 9 об. % CO₂, 1 об. % CO и 80 об. % N₂, температура проведения процесса 400 °С, расход продувочного газа 30 мл/мин при стандартных условиях).

Таблица 5. Сравнение проницаемости наиболее селективной мембраны с данными, представленными в научно-технической литературе

Образец	<i>t</i> , °С	Состав газа	Продувочный газ	Проницаемость по H ₂ , мл·мин ⁻¹ ·см ⁻²	Ссылка
Ni-LW040	1000	50% H ₂ /He	Ar	0.018	[20]
Ni-BaCe _{0.95} Tb _{0.05} O _{3-δ}	850	50% H ₂ /N ₂	He	0.09	[19]
Y ₂ O ₃ -CuO-CeO ₂ /Ni	300	H ₂	—	0.017	[21]
Ni-Alloy 690	325	H ₂	—	0.00011	[22]
Ni-La _{0.5} Ce _{0.5} O _{2-δ}	900	H ₂	—	0.0015	[23]
Ti _{50.864} Ni _{44.961} Pd _{4.175}	400	50% H ₂ /N ₂	Ar	0.006	[24]
Nb ₅₁ W ₅ Ti ₂₃ Ni ₂₁	400	H ₂	—	0.054	[25]
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-s-Fe-3wt. %-Ni-2wt. %	400	10% H ₂ , 9% CO ₂ , 1% CO, 80% N ₂	Ar	0.095	*

*Экспериментальные данные, полученные авторами статьи в ходе работы над проектом.

Повышение селективности биметаллических мембран по водороду по сравнению с монометаллическими может быть связано с более плотным заполнением поверхности мембраны металлами, а также повышением скорости переноса водорода.

Сравнение полученных результатов для наиболее селективного образца мембраны Al₂O₃-ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-2% с данными, приведенными в литературе, представлено в табл. 5. Полученная проницаемость по водороду превышает показатели проницаемости на 10–15% по сравнению со сходными материалами Ni-BaCe_{0.95}Tb_{0.05}O_{3-δ} [19], кроме того, следует отметить более низкую рабочую температуру.

Заключение

Синтезированные моно- и биметаллические образцы Al₂O₃-ZSM-5-Fe, Al₂O₃-ZSM-5-Ni и Al₂O₃-ZSM-5-Fe-Ni с содержанием активных металлов 1–3 мас. % были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, химической адсорбции аммиака и водорода, а также был проведен рентгенофлуоресцентный анализ для определения содержания металлов. Адсорбция азота на по-

верхности Fe- и Ni-содержащих мембран показала наличие микропор с площадью поверхности 15–34 м²/г и мезопор с площадью поверхности 14–27 м²/г. Увеличение содержания металлической фазы способствует уменьшению площади поверхности микро- и мезопор в образцах. Монометаллические образцы мембран показали более высокую проницаемость по водороду, которая достигает 0.24 мл/(см²·мин), при этом селек-

тивность по водороду не превышала 50%. Образцы биметаллических мембран характеризовались значительно меньшей проницаемостью по водороду, которая составляет 0.07–0.1 мл/(см²·мин), при этом селективность по водороду для наиболее эффективного образца Al₂O₃-ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-2% составила 98%. Полученная проницаемость по водороду превышает на 10–15% показатели проницаемости сходных материалов, представленные в литературе, кроме того, следует отметить более низкую рабочую температуру, что существенно упрощает использование мембраны.

Литература

1. M. Ravi, J.W. Makepeace
Chem. Commun., 2022, **58**, 6076. DOI: 10.1039/D2CC01345B.
2. W.A. Aboutaleb, A. El Naggar, M.A. Sayed, A.I. Zahran, S. Ahmed, M. Mekewi, A. El-Zahhar
Mater. Chem. Phys., 2022, **276**, 125165.
DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.125165.
3. B. Lee, H. Lee, D. Lim, B. Brigljević, W. Cho, H. Cho, C. Kim, H. Lim
Appl Energy, 2020, **279**, 115827.
DOI: 10.1016/J.APENERGY.2020.115827.
4. J.E. Nachod, J.H. Shapleigh
Pat. USA, US5969944A, 1998.
5. K.C. Wong, P.S. Goh, A.F. Ismail
Int. J. Hydrogen Energy, 2021, **46**, 19737.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2020.09.079.
6. Q. Zhou, S. Luo, M. Zhang, N. Liao
Int. J. Hydrogen Energy, 2022, **47**, 13054.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2022.02.044.
7. C. Xu, W. Wei, Y. He
Mater. Lett., 2022, **132680**. DOI: 10.1016/J.MATLET.2022.132680.
8. G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier
Nature, 1978, **272**, 437. DOI: 10.1038/272437a0.
9. N. Mehio, S. Dai, D. Jiang
J. Phys. Chem. A., 2014, **118**, 1150. DOI: 10.1021/JP412588F.
10. J. Guo, X. Li, X. Cheng, H. Liu, S. Li, G. Chen
Int. J. Hydrogen Energy, 2018, **43**, 19121.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.08.143.
11. Y. Yao, D. Goodman
J. Mol. Catal. A Chem., 2014, **383**, 239.
DOI: 10.1016/J.MOLCATA.2013.12.013.
12. H. Kim, C. Song
J. Catal., 2021, **403**, 203. DOI: 10.1016/J.JCAT.2021.03.001.
13. J. Figueroa-Campos, J. Toledo-Antonio, L. Vázquez-Fuentes, C. Angeles-Chávez, E. López-Salinas, M. Mosqueira-Mondragon, M. Cortés-Jacome
Microporous Mesoporous Mater., 2022, **336**, 111868.
DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2022.111868.
14. L. Öhman, B. Ganemi, E. Björnbo, K. Rahkamaa, R. Keiski, J. Paul
Mater. Chem. Phys., 2002, **73**, 263.
DOI: 10.1016/S0254-0584(01)00391-1.
15. A. Kostyniuk, D. Key, M. Mdeleleni
J. Energy Inst., 2020, **93**, 552. DOI: 10.1016/J.JOEI.2019.06.009.
16. L. Alfifil, J. Ran, C. Chen, X. Dong, J. Wang, Y. Han
Microporous Mesoporous Mater., 2022, **330**, 111566.
DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2021.111566.
17. L. Luo, S. Wang, C. Fan, L. Yang, Z. Wu, Z. Qin, H. Zhu, W. Fan, J. Wang
Appl. Catal. A Gen., 2020, **602**, 117678.
DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117678.
18. A. Masalska
Appl. Catal. A Gen., 2005, **294**, 260.
DOI: 10.1016/J.APCATA.2005.07.039.
19. X. Meng, J. Song, N. Yang, B. Meng, X. Tan, Z. Ma, K. Li
J. Memb. Sci., 2012, **401–402**, 300.
DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2012.02.017.
20. H. Xie, L. Zhuang, Y. Wei, J. Xue, H. Wang
Ceramics International, 2017, **43**, 14608.
DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2017.07.098.
21. B. Shon, T. Hong, M. Jung
Solid State Ionics, 2012, **225**, 695. DOI: 10.1016/J.SSI.2012.03.039.
22. L. Marchetti, F. Martin, F. Datcharry, J. Chêne
Corros. Sci., 2018, **144**, 1–12.
DOI: 10.1016/J.CORSCI.2018.05.027.
23. Z. Zhu, W. Sun, Z. Wang, J. Cao, Y. Dong, W. Liu
J. Power Sources, 2015, **281**, 417.
DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2015.02.005.
24. A. Basile, F. Gallucci, A. Iulianelli, G. Tereschenko, M. Ermilova, N. Orekhova
J. Memb. Sci., 2008, **310**, 44. DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2007.10.028.
25. K. Zhu, X. Li, Y. Zhang, X. Zhao, Z. Liu, J. Guo
J. Hydrogen Energy, 2022, **47**, 6734.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.12.021.

[illegible]

Preparation and Study of Fe and Ni Containing Composite Materials Based on Zeolite H-ZSM-5 as Membranes for Hydrogen Purification *

Roman V. Brovko

Tver State Technical University
22 A. Nikitin Emb.,
Tver, 170026, Russia
Roman.Victorovich69@mail.ru

Margarita A. Monzcharenko

Tver State Technical University
22 A. Nikitin Emb.,
Tver, 170026, Russia
monzharenko.rita@yandex.ru

Stepan P. Mikhailov

Tver State Technical University
22 A. Nikitin Emb.,
Tver, 170026, Russia
stefan.oblivion@mail.ru

Kseniya E. Salnikova

Tver State Technical University
22 A. Nikitin Emb.,
Tver, 170026, Russia
ksenia666.93@gmail.com

Valentin Yu. Doluda

Tver State Technical University
22 A. Nikitin Emb.,
Tver, 170026, Russia
doludav@yandex.ru

Abstract

The separation of complex hydrogen-containing gas mixtures in order to obtain technical and high-purity hydrogen is an important scientific and technical task that determines the possibility of further systematic development of the "green" economy. The article presents the results of a study of Fe and Ni containing membranes based on zeolite H-ZSM-5 and aluminum oxide, used to purify hydrogen from carbon monoxide, carbon dioxide and nitrogen. Mono and bimetallic Fe and Ni containing membranes were obtained by hot pressing aluminum oxide and H-ZSM-5 zeolite with subsequent secondary growth of the zeolite on the membrane surface, adsorption and reduction of active metals.

Synthesized mono and bimetallic samples Al_2O_3 -ZSM-5-Fe, Al_2O_3 -ZSM-5-Ni and Al_2O_3 -ZSM-5-Fe-Ni with different content of active metals were investigated by various physicochemical methods including low-temperature nitrogen adsorption, chemical adsorption of ammonia, hydrogen, X-ray fluorescence analysis. The bimetallic sample Al_2O_3 -ZSM-5-c-Fe-3%-Ni-2% has higher selectivity in the separation of hydrogen from complex mixtures compared to the results given in the literature. The high selectivity of the above membrane may be due to the possibility of a higher rate of hydrogen adsorption and its migration over the surface of bimetallic particles.

Keywords: hydrogen separation, membranes, zeolites, H-ZSM-5, Fe, Ni.

**The work was financially supported by RFBR (project 20-38-51001).*

Images & Tables

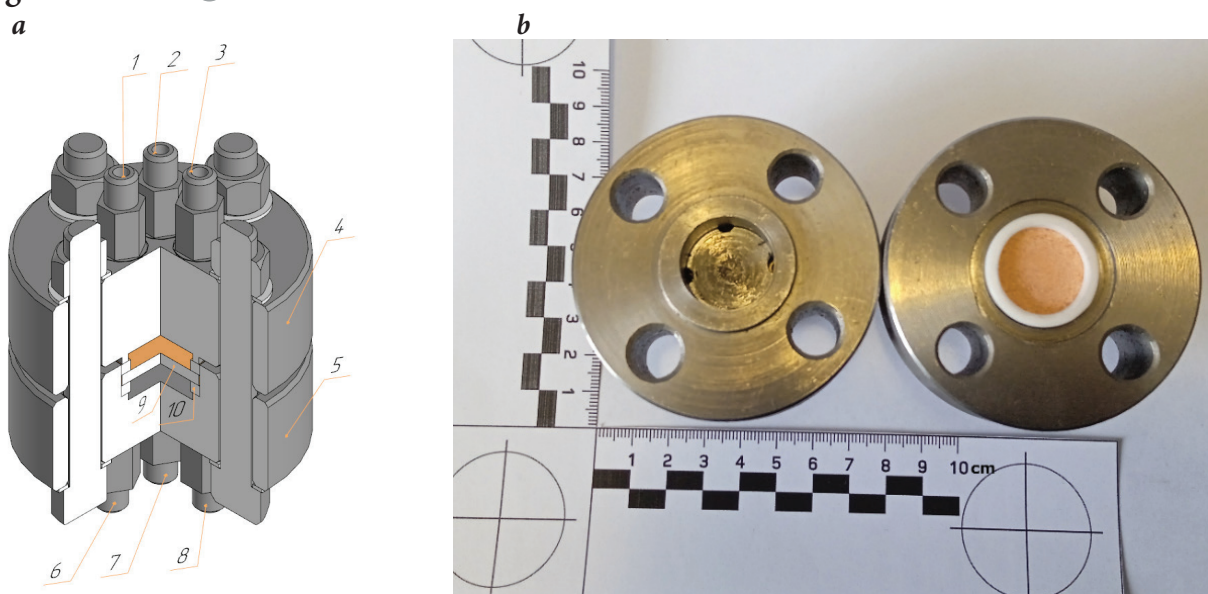


Fig. 1. a – Schematic diagram of the membrane module: 1 – gas mixture supply; 2 – input for installation of a thermocouple of the initial gas mixture; 3 – gas outlet; 4, 5 – membrane module flanges; 6 – purge gas inlet; 7 – inlet for purge gas thermocouple installation; 8 – purge gas outlet; 9 – membrane; 10 – gasket; b – photograph of the membrane module.

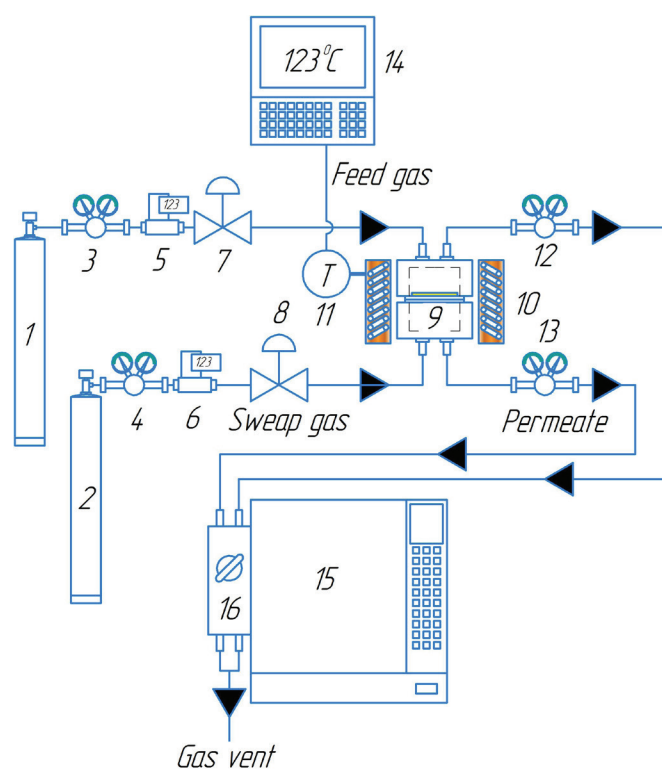


Fig. 2. Schematic diagram of the setup for testing the permeability and selectivity of the obtained membranes: 1 – a cylinder with a gas mixture; 2 – gas cylinder with argon; 3, 4, 12, 13 – pressure regulator; 5, 6 – gas mass flow controller; 7, 8 – gas valve; 9 – membrane module; 10 – heater; 11 – thermocouple; 14 – temperature controller; 15 – gas chromatograph; 16 – tap switch.

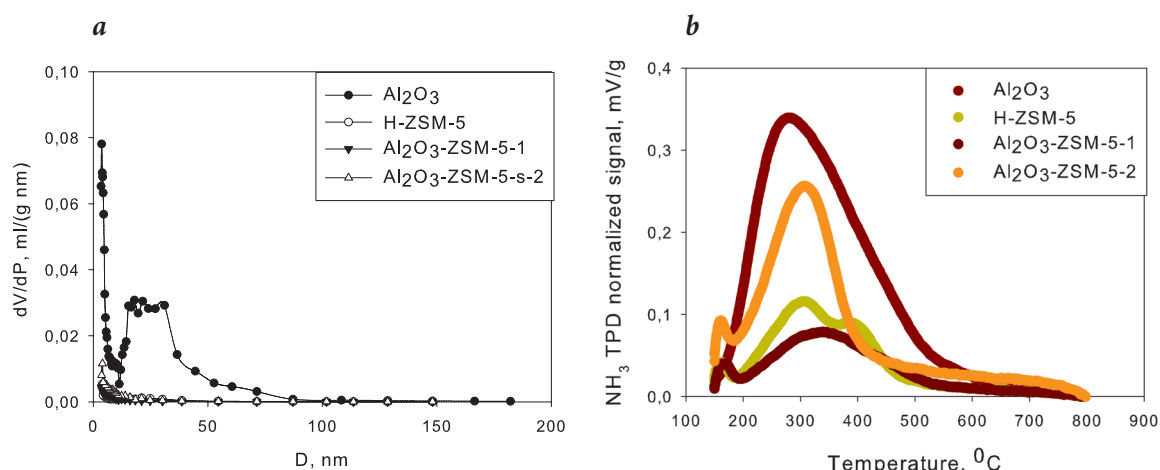


Fig. 3. *a* – Pore size distribution for starting materials and samples during membrane preparation; *b* – ammonia desorption curves from the surface of starting materials and samples during membrane preparation.

Table 1. Initial materials and samples surface characteristics during membrane preparation

Sample	Micropore area, m^2/g	<i>t</i> -Plot area, m^2/g	<i>C</i> (acid cites), $\text{mmol}(\text{NH}_3)/\text{g}$
Al_2O_3	0	116	0.92
H-ZSM-5	220	79	0.24
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5-1}$	17	25	0.37
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5-2}$	42	32	0.75

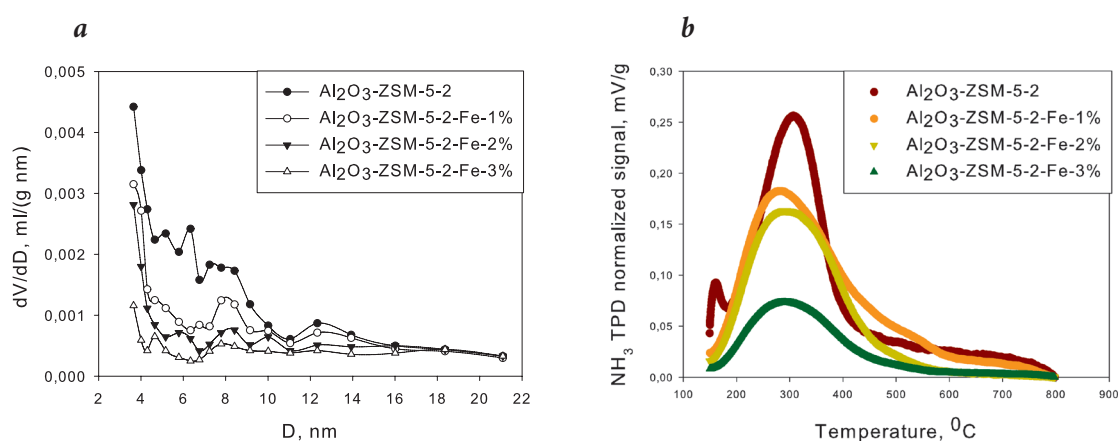


Fig. 4. *a* – Pore size distribution, and *b* – temperature-programmed ammonia desorption curves for Fe-modified membranes.

Table 2. Surface properties of Fe-modified samples

Sample	Micropore area, m^2/g	<i>t</i> -Plot area, m^2/g	<i>C</i> (acid cites), $\text{mmol}(\text{NH}_3)/\text{g}$	<i>C</i> (Me), w. %
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5-2-Fe-1\%}$	34	27	0.54	0.93
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5-2-Fe-2\%}$	21	20	0.41	1.95
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5-2-Fe-3\%}$	15	14	0.36	2.94

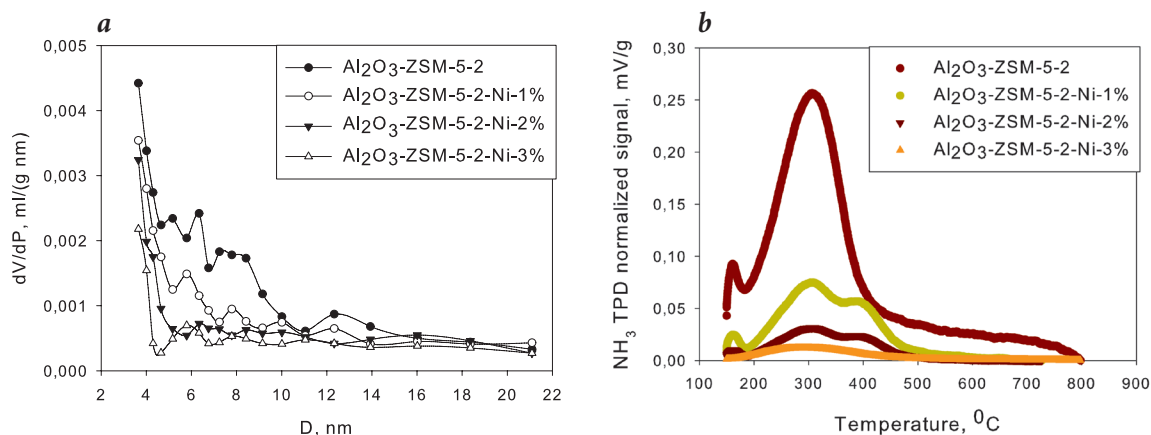


Fig. 5. a – Pore size distribution, and b – temperature-programmed ammonia desorption curves for Ni-modified membranes.

Table 3. Surface properties of Ni-modified samples

Sample	Micropore area, m ² /g	t-Plot area, m ² /g	C(acid cites), mmol (NH ₃)/g	C(Me), w. %
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Ni-1%	38	28	0.24	1.15
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Ni-2%	34	25	0.11	2.03
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Ni-3%	26	18	0.07	3.07

Table 4. Surface properties of bimetallic samples

Sample	Micropore area, m ² /g	t-Plot area, m ² /g	C(acid cites), mmol (NH ₃)/g	C(H ₂ ^{ads}), mmol(H ₂)/g	C(Me), w. %
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-1%-Ni-1%	20	14	0.38	0.017	Fe – 0.94; Ni – 0.97
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-1%-Ni-2%	17	12	0.24	0.032	Fe – 0.92; Ni – 2.03
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-1%-Ni-3%	14	10	0.16	0.048	Fe – 0.98; Ni – 3.08
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-2%-Ni-1%	18	14	0.21	0.018	Fe – 1.87; Ni – 1.12
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-2%-Ni-2%	10	12	0.15	0.036	Fe – 1.92; Ni – 1.94
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-2%-Ni-3%	8	11	0.11	0.061	Fe – 1.93; Ni – 2.75
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-1%	10	11	0.14	0.015	Fe – 1.03; Ni – 0.94
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-2%	6	8	0.10	0.092	Fe – 2.89; Ni – 1.91
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-3%	6	6	0.08	0.084	Fe – 3.01; Ni – 3.12

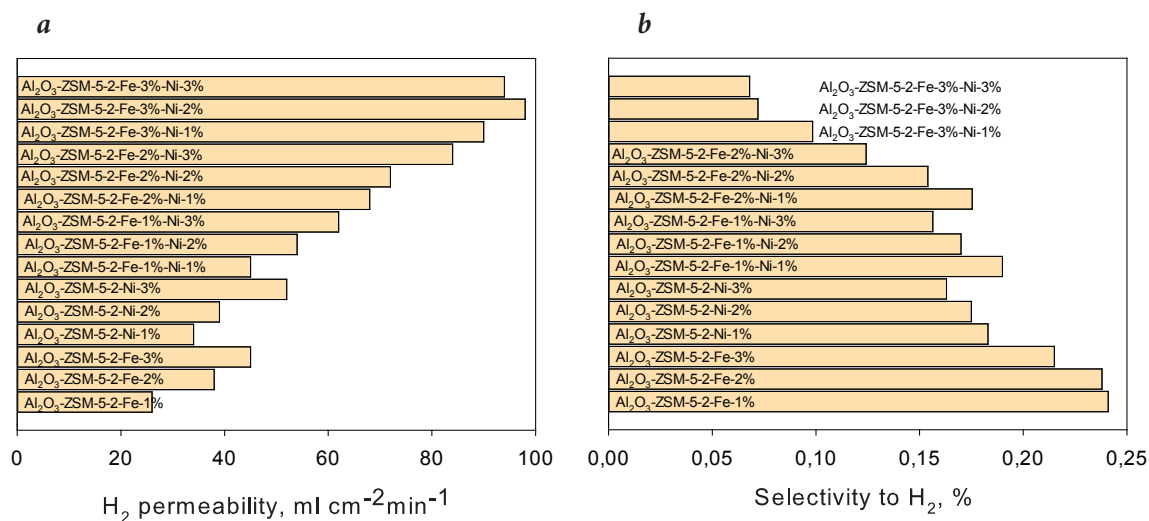


Fig. 6. a – Permeability of the studied membranes for hydrogen, and b – selectivity of the process of separating the gas semi-hydrogen 10 vol.% H₂, 9 vol.% CO₂, 1 vol.% CO and 80 vol.% N₂, process temperature 400 °C, purge gas flow rate 30 ml/min under standard conditions).

Table 5. Comparison of the hydrogen permeability of the most selective membrane with the data presented in the scientific and technical literature

Sample	<i>t</i> , °C	Gas	Sweep gas	Permiation H ₂ , ml·min ⁻¹ ·cm ⁻²	Ref.
Ni-LW040	1000	50% H ₂ /He	Ar	0.018	[20]
Ni-BaCe _{0.95} Tb _{0.05} O _{3-δ}	850	50% H ₂ /N ₂	He	0.09	[19]
Y ₂ O ₃ -CuO-CeO ₂ /Ni	300	H ₂	—	0.017	[21]
Ni-Alloy 690	325	H ₂	—	0.00011	[22]
Ni-La _{0.5} Ce _{0.5} O _{2-δ}	900	H ₂	—	0.0015	[23]
Ti _{50.864} Ni _{44.961} Pd _{4.175}	400	50% H ₂ /N ₂	Ar	0.006	[24]
Nb ₅₁ W ₅ Ti ₂₃ Ni ₂₁	400	H ₂	—	0.054	[25]
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-s-Fe-3wt. %-Ni-2wt. %	400	10% H ₂ , 9% CO ₂ , 1% CO, 80% N ₂	Ar	0.095	*

*Experimental data obtained by the authors during the work on the project.

References

1. M. Ravi, J.W. Makepeace
Chem. Commun., 2022, **58**, 6076. DOI: 10.1039/D2CC01345B.
2. W.A. Aboutaleb, A. El Naggar, M.A. Sayed, A.I. Zahran, S. Ahmed, M. Mekewi, A. El-Zahhar
Mater. Chem. Phys., 2022, **276**, 125165.
DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.125165.
3. B. Lee, H. Lee, D. Lim, B. Brigljević, W. Cho, H. Cho, C. Kim, H. Lim
Appl Energy, 2020, **279**, 115827.
DOI: 10.1016/J.APENERGY.2020.115827.
4. J.E. Nachod, J.H. Shapleigh
Pat. USA, US5969944A, 1948.
5. K.C. Wong, P.S. Goh, A.F. Ismail
Int. J. Hydrogen Energy, 2021, **46**, 19737.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2020.09.079.
6. Q. Zhou, S. Luo, M. Zhang, N. Liao
Int. J. Hydrogen Energy, 2022, **47**, 13054.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2022.02.044.
7. C. Xu, W. Wei, Y. He
Mater. Lett., 2022, **132680**. DOI: 10.1016/J.MATLET.2022.132680.
8. G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier
Nature, 1978, **272**, 437. DOI: 10.1038/272437a0.
9. N. Mehio, S. Dai, D. Jiang
J. Phys. Chem. A., 2014, **118**, 1150. DOI: 10.1021/JP412588F.
10. J. Guo, X. Li, X. Cheng, H. Liu, S. Li, G. Chen
Int. J. Hydrogen Energy, 2018, **43**, 19121.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.08.143.
11. Y. Yao, D. Goodman
J. Mol. Catal. A Chem., 2014, **383**, 239.
DOI: 10.1016/J.MOLCAT.2013.12.013.
12. H. Kim, C. Song
J. Catal., 2021, **403**, 203. DOI: 10.1016/J.JCAT.2021.03.001.
13. J. Figueroa-Campos, J. Toledo-Antonio, L. Vázquez-Fuentes, C. Angeles-Chávez, E. López-Salinas, M. Mosqueira-Mondragon, M. Cortés-Jacome
Microporous Mesoporous Mater., 2022, **336**, 111868.
DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2022.111868.
14. L. Öhman, B. Ganemi, E. Björnborn, K. Rahkamaa, R. Keiski, J. Paul
Mater. Chem. Phys., 2002, **73**, 263.
DOI: 10.1016/S0254-0584(01)00391-1.
15. A. Kostyniuk, D. Key, M. Mdleleni
J. Energy Inst., 2020, **93**, 552. DOI: 10.1016/J.JOEI.2019.06.009.
16. L. Alfífil, J. Ran, C. Chen, X. Dong, J. Wang, Y. Han
Microporous Mesoporous Mater., 2022, **330**, 111566.
DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2021.111566.
17. L. Luo, S. Wang, C. Fan, L. Yang, Z. Wu, Z. Qin, H. Zhu, W. Fan, J. Wang
Appl. Catal. A. Gen., 2020, **602**, 117678.
DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117678.
18. A. Masalska
Appl. Catal. A Gen., 2005, **294**, 260.
DOI: 10.1016/J.APCATA.2005.07.039.
19. X. Meng, J. Song, N. Yang, B. Meng, X. Tan, Z. Ma, K. Li
J. Memb. Sci., 2012, **401–402**, 300.
DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2012.02.017.
20. H. Xie, L. Zhuang, Y. Wei, J. Xue, H. Wang
Ceramics International, 2017, **43**, 14608.
DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2017.07.098.
21. B. Shon, T. Hong, M. Jung
Solid State Ionics, 2012, **225**, 695. DOI: 10.1016/J.SSI.2012.03.039.
22. L. Marchetti, F. Martin, F. Datcharry, J. Chêne
Corros. Sci., 2018, **144**, 1–12.
DOI: 10.1016/J.CORSCI.2018.05.027.
23. Z. Zhu, W. Sun, Z. Wang, J. Cao, Y. Dong, W. Liu
J. Power Sources, 2015, **281**, 417.
DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2015.02.005.
24. A. Basile, F. Gallucci, A. Iulianelli, G. Tereschenko, M. Ermilova, N. Orekhova
J. Memb. Sci., 2008, **310**, 44. DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2007.10.028.
25. K. Zhu, X. Li, Y. Zhang, X. Zhao, Z. Liu, J. Guo
J. Hydrogen Energy, 2022, **47**, 6734.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.12.021.