

УДК 541.128.13:524.941.8'952:547.211:546.34'65

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ И НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

© 2019 г. А. Г. Дедов^{1,2,4}, А. С. Локтев^{1,2,4}, *, И. Е. Мухин¹, А. Е. Баранчиков², В. К. Иванов², М. А. Быков³, Е. В. Солодова¹, И. И. Моисеев^{1,2,4}

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: al57@rambler.ru, genchem@gubkin.ru

Поступила в редакцию 19.11.2018 г.

После доработки 01.12.2018 г.

Принята к публикации 10.12.2018 г.

Показано, что природа носителя (цеолит структуры MFI, алюмомагниевого гидроталькита, стабилизированный оксид церия, оксид неодима) существенно влияет на стабильность Ni- и Ni-Co-катализаторов в реакции кислородной конверсии метана и в меньшей степени – на стабильность катализаторов углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Алюмомагниевого гидроталькита оказался предпочтительным носителем для никелевого катализатора, обеспечивающим стабильно высокий выход синтез-газа в процессах кислородной и углекислотной конверсии метана, тогда как цеолит структуры MFI проявил себя как стабильный и селективный носитель Ni-Co-катализаторов углекислотной конверсии метана.

Ключевые слова: синтез-газ, кислородная конверсия метана, углекислотная конверсия метана, кобальт, никель, стабильность, цеолит MFI, гидроталькит, оксид церия, оксид неодима.

DOI: 10.1134/S0028242119030043

ВВЕДЕНИЕ

Получение синтез-газа (СГ, смесь CO и H₂) – ключевая, но и высокочрезвычайно стадия в производстве продуктов нефтехимии и экологически чистого топлива – водорода из метаносодержащего сырья [1–8]. Перспективные процессы получения СГ – кислородная конверсия метана (ККМ) и углекислотная конверсия метана (УКМ) – обладают рядом достоинств по сравнению с действующими процессами получения СГ, основанными на паровой конверсии метана. ККМ – экзотермический, менее энергозатратный процесс, позволяющий получать СГ состава H₂/CO = 2, удобный для синтеза метанола и углеводов (УВ) по Фишеру–Тропшу. Процесс УКМ (H₂/CO = 1) позволяет утилизировать основной парниковый газ – диоксид углерода, а также может базироваться на переработке возобновляемого сырья – биогаза.

В качестве альтернативы широко известным катализаторам ККМ и УКМ [1–7], нами разработаны высокоэффективные катализаторы, содержащие никель или никель и кобальт на оксидных

носителях различной химической природы. В таблице приведена выборка лучших результатов, полученных на данных катализаторах. Условия проведения экспериментов описаны в [9–12].

Данные таблицы показывают, что при диспергировании активного компонента в матрице оксида неодима, стабилизированного оксида церия или цеолита MFI (известного также как ZSM-5), результаты ККМ и УКМ улучшаются при совместном присутствии никеля и кобальта. Исключение составил носитель на основе алюмомагниевого гидроталькита, при использовании которого дополнительное введение кобальта ухудшило результаты ККМ и УКМ. При использовании в качестве носителя стабилизированного оксида церия, выступающего в роли поставщика активного решеточного кислорода, результаты ККМ и УКМ оказались недостаточно высокими, но их удалось улучшить за счет дополнительного введения марганца.

Для обоснования выбора катализатора ККМ и УКМ, перспективного для практического ис-

Таблица 1. Результаты кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ на исследованных катализаторах

Катализатор	Реакция	T, °C	Выход, %		Ссылка
			H ₂	CO	
NdNiCoO ₄ (18%Ni18%Co)	ККМ	852	99	95	[9]
	ККМ	926	98	98	
	УКМ	867	97	96	
	УКМ	902	98	98	
Nd ₂ Ni ₂ O ₅ (36%Ni)	ККМ	864	91	91	[9]
	ККМ	925	94	98	
	УКМ	851	97	98	
	УКМ	890	98	99	
1%Ni1%Co/MFI _{MB} *	ККМ	800	86	89	[10]
	ККМ	900	97	97	
	УКМ	800	72	88	
	УКМ	900	91	96	
2%Ni/MFI _{MB} *	ККМ	800	92	92	[10]
	ККМ	900	97	97	
	УКМ	800	58	76	
	УКМ	900	83	90	
1%Ni1%Co/алюмомагнийевый гидроталькит	ККМ	800	6	3	[11]
	ККМ	950	15	7	
	УКМ	850	79	81	
	УКМ	950	81	83	
2%Ni/алюмомагнийевый гидроталькит	ККМ	900	89	89	[11]
	ККМ	950	90	90	
	УКМ	850	89	89	
	УКМ	950	95	97	
4%Ni1%Co/CeO ₂ **	ККМ	800	84	88	[12]
	ККМ	920	95	97	
	УКМ	840	60	86	
	УКМ	950	80	96	
5%Ni/CeO ₂ **	ККМ	890	17	18	[12]
	ККМ	956	75	76	
	УКМ	850	55	69	
	УКМ	954	64	79	
3.6%Ni0.9%Co0.5%Mn/CeO ₂ **	ККМ	900	89	89	Статья в печати
	ККМ	950	90	90	
	УКМ	800	80	80	
	УКМ	950	96	96	

* MF_{MB}– цеолит, синтезированный гидротермально-микроволновым методом;** Стабилизированный оксид церия Ce_{0.7}Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}O₂.

пользования, необходимо сопоставить стабильность их каталитического действия.

Цель настоящей работы – исследование стабильности разработанных нами катализаторов при длительной эксплуатации в периодическом режиме. Установление факторов, влияющих на стабильность катализаторов ККМ и УКМ – важная научная и практическая задача, решение которой необходимо для практической реализации этих процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза и исследования физико-химических свойств испытанных нами катализаторов описаны в [9–12].

Фазовый состав катализаторов после использования в ККМ и УКМ определяли на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония), детектор с графитовым монохроматором и медным антикатодом, CuK_α излучение, $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$. При определении фазового состава использовали базу данных международного центра дифракционных данных (International Center for Diffraction Data – ICDD).

Структурные особенности поверхности катализаторов изучали при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss NVision 40 при увеличении до 200000х с использованием детекторов вторичных (SE или InLens; ускоряющее напряжение 7 кВ) и обратно рассеянных (ESB; ускоряющее напряжение 1 кВ) электронов.

Исследование каталитических свойств образцов в реакциях ККМ и УКМ проводили в обогреваемом кварцевом реакторе проточного типа с карманом для термопары; конец термопары располагался в центре слоя катализатора. Свободный объем реактора при проведении ККМ заполняли кварцевой крошкой. Масса загруженного в реактор катализатора с размером гранул 0.5–1 мм составляла 0.2 г. В реактор подавали неразбавленные инертным газом смеси CH_4 с O_2 или CO_2 , производства ОАО “Московский газоперерабатывающий завод” (чистота 99.9%). Соотношение $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$; скорость потока для каждого из катализаторов выбирали индивидуально на основании результатов ранее проведенных экспериментов. Катализатор разогревали в течение 1 ч до заданной температуры в токе смеси CH_4 с O_2 или CO_2 , анализ состава продуктов проводили методом ГЖХ по методике, описанной в [9]. Катализатор испытывали в течение 5–6 ч, после чего охлаждали и на следующий день повторно разогревали до рабочей температуры. Время пробега катализатора не включало время, затраченное на охлаждение и разогрев катализатора, а учитывало только время его работы после достижения заданной температуры.

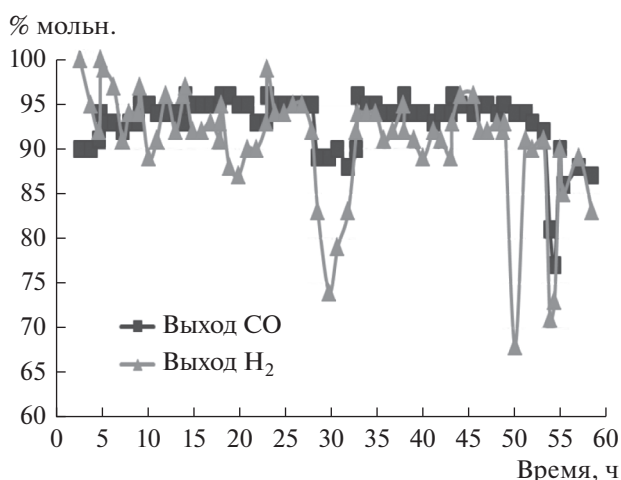


Рис. 1. Результаты испытаний стабильности катализатора NdNiCoO_4 в ККМ (920°C ; $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$; $W = 17 \text{ л/г}$ катализатора в ч).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты испытаний в ККМ катализатора NdNiCoO_4 . По данным рентгеновской дифрактометрии, в условиях ККМ катализатор образует композит, содержащий металлические никель и кобальт, их оксиды и оксид неодима. Видно, что катализатор работает нестабильно и через 50 ч наблюдается заметное уменьшение выхода синтез-газа. Потеря активности может быть связана как с формированием стабильной фазы Co_2NiO_4 , рефлекссы которой фиксируются на дифрактограмме порошка катализатора после выгрузки из реактора (рис. 2а), так и наблюдаемое на дифрактограмме (фаза графита) и РЭМ-микрофотографии (рис. 2б) существенное зауглероживание катализатора.

Результаты испытаний в ККМ катализатора $3.6\%\text{Ni}0.9\%\text{Co}0.5\%\text{Mn}/\text{CeO}_2$ приведены на рис. 3. Предшественник катализатора характеризовался развитой мезопористой структурой. Данный катализатор работает более стабильно, не проявляя выраженной тенденции к уменьшению выхода синтез-газа на протяжении 60 ч. На дифрактограмме порошка катализатора после ККМ фиксируются интенсивные рефлекссы CeO_2 , а также следовые количества MnO_2 , Co_3O_4 и металлических никеля, кобальта и марганца. РЭМ-микрофотография (рис. 4) показывает, что катализатор после 60 ч пробега в ККМ сохраняет развитую мезопористую структуру и подержан незначительному зауглероживанию. Однако данный катализатор показал недостаточно высокий выход водорода, связанный с повышенной окислительной активностью компонентов катализатора – поставщиков активного решеточного кислорода.

В ряду разработанных нами катализаторов образцы на основе алюмомагниевого гидроталькита, в отличие от прочих, проявляли высокую селективность по синтез-газу лишь при отсутствии добавок кобальта. В то же время известно, что никелевые катализаторы конверсии метана в синтез-газ подвержены сильному зауглероживанию, а никелевые частицы способствуют росту углеродных волокон, дезактивирующих катализатор. В связи с этим представляло интерес исследовать стабильность катализатора 2%Ni/алюмомагниевого гидроталькита как в ККМ, так и в УКМ. В [11] методом РФА было показано, что после ККМ и УКМ в катализаторе присутствуют фазы MgO и шпинелей, содержащих наряду с алюминием магний или никель. Ввиду малого содержания нике-

ля зафиксировать образование металлического никеля не удалось.

Результаты ККМ на катализаторе 2%Ni/алюмомагниевого гидроталькита (рис. 5) показывают, что данный катализатор после кратковременного разогрева до 950°C продолжает стабильно работать 50 ч при 900°C, демонстрируя высокий (более 90%) выход синтез-газа. На РЭМ-микрофотографиях отсутствуют признаки зауглероживания катализатора.

На рис. 6 приведены результаты УКМ на этом же катализаторе. Видно, что катализатор стабильно работает на протяжении 60 ч и показывает высокий (более 95%) выход синтез-газа. Методом РЭМ показано (рис. 7), что на поверхности ката-

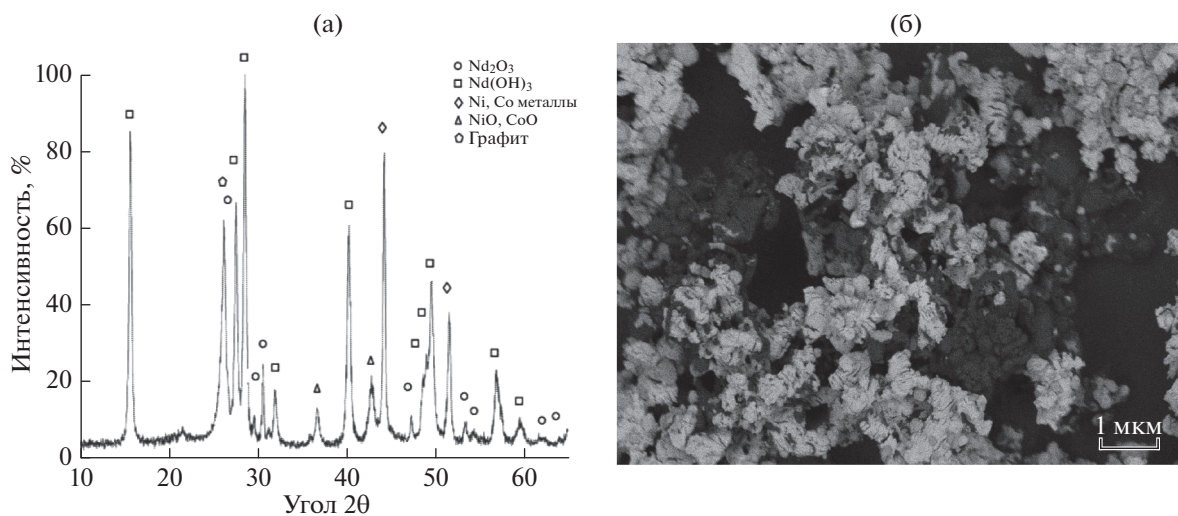


Рис. 2. Дифрактограмма порошка (а) и РЭМ-микрофотография (б) катализатора NdNiCoO_4 после катализа ККМ.

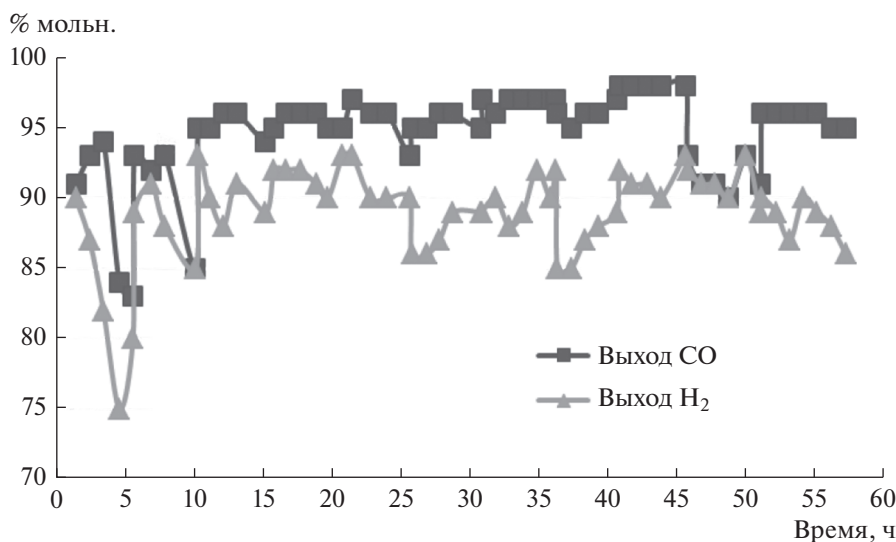


Рис. 3. Результаты испытаний стабильности катализатора 3.6%Ni0.9%Co0.5%Mn/CeO₂ в ККМ (920°C; CH₄/O₂ = 2; W = 9 л/г катализатора в ч).

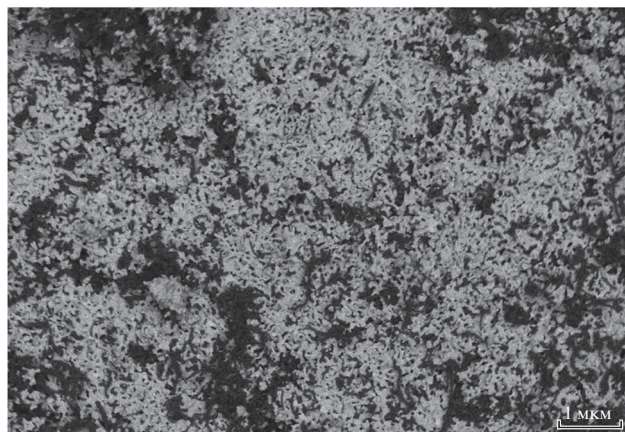


Рис. 4. РЭМ-микротография катализатора 3.6%Ni0.9%Co0.5%Mn/CeO₂ после катализа ККМ.

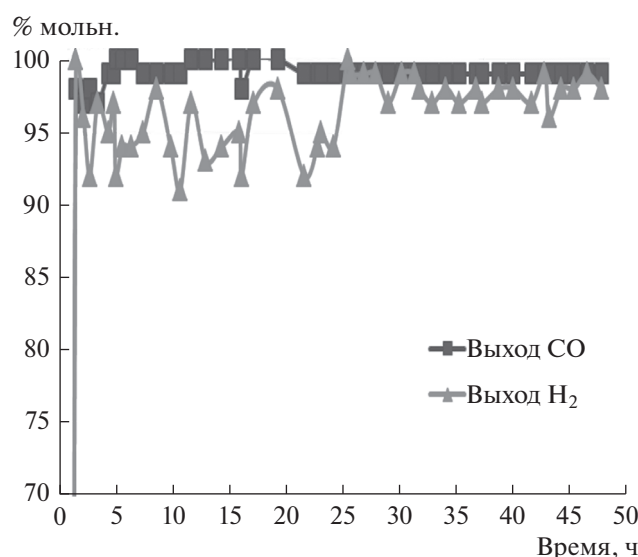


Рис. 5. Результаты испытаний стабильности катализатора 2%Ni/алюомагниевого гидроталькита в ККМ (900°C; CH₄/O₂ = 2; W = 12 л/г катализатора в ч).

лизатора 2%Ni/алюомагниевого гидроталькита после катализа УКМ фиксируются фрагментарные скопления частиц никеля или его оксида, а также связанные с ними незначительные углеродные отложения, видимо, не влияющие на стабильность катализатора в УКМ. Рентгенограммы порошков катализатора после ККМ и УКМ идентичны и позволяют зафиксировать лишь образование фаз MgO и шпинелей, содержащих наряду с алюминием магний или никель и кобальт. Вероятной причиной стабильности в ККМ и УКМ катализатора на основе 2%Ni/алюомагниевого гидроталькита можно считать малые размеры формируемых никелевых частиц, не дающих рефлексов на рентгенограммах. Это согласуется с данными работы [13], в которой изучали УКМ на

содержащих 10% никеля алюомагниевого гидроталькитных катализаторах. Было установлено, что при размерах частиц никеля менее 15 нм закоксовывание катализатора прекращается.

При использовании в качестве носителя цеолита структуры MFI с кремнеземным модулем 40, синтезированного гидротермально-микроволновым методом, более селективным по синтез-газу оказался никель-кобальтовый катализатор 1%Ni1%Co/MFI_{mv} (см. табл. 1).

Испытания катализатора в ККМ неожиданно выявили нестабильность его работы в периодическом режиме (рис. 8). После 5.5 ч пробега, последующего охлаждения и повторного разогрева катализатор оказался полностью неактивным в

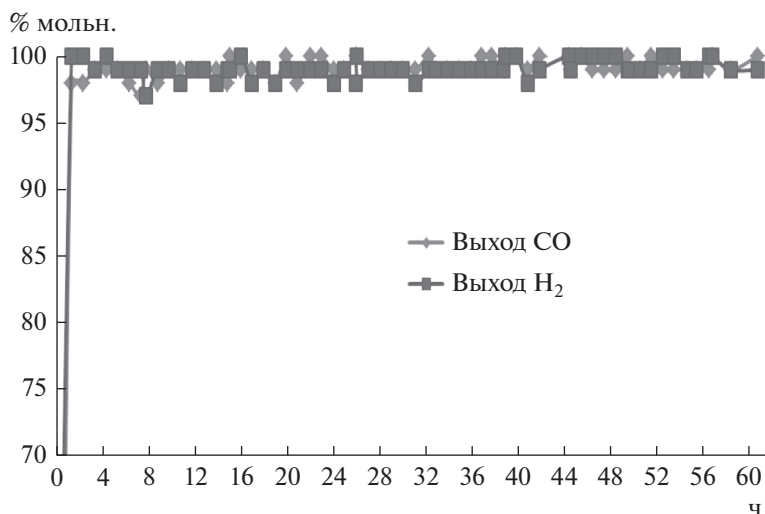


Рис. 6. Результаты испытаний стабильности катализатора 2%Ni/алюмомагнийевый гидроталькит в УКМ (900°C; CH₄/CO₂ = 1; W = 16 л/г катализатора в ч).

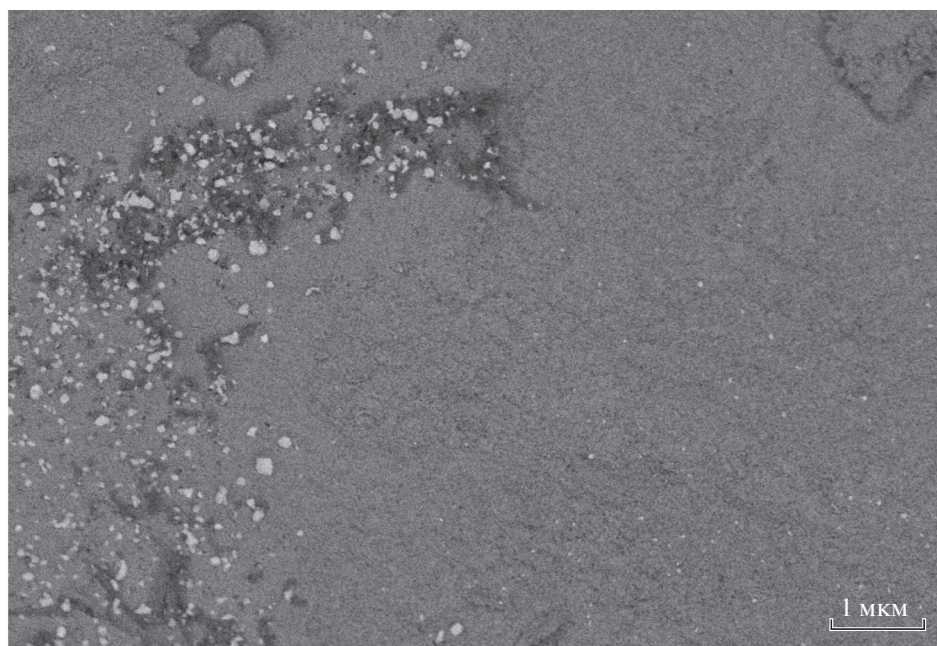


Рис. 7. РЭМ-микрофотография катализатора 2%Ni/алюмомагнийевый гидроталькит после катализа УКМ.

ККМ. Дифрактограмма порошка катализатора после ККМ (фрагмент приведен на рис. 9) содержит интенсивные рефлексы цеолита MFI (обозначены как ZSM-5) и слабые рефлексы смешанного оксида кобальта и никеля.

Была предпринята попытка повысить стабильность катализатора за счет увеличения содержания никеля и кобальта до 8 мас. %. Результаты испытаний в ККМ катализатора 8%Ni8%Co/MFImv показаны на рис. 10.

Катализатор демонстрировал высокий выход синтез-газа на протяжении 8 ч. Однако после охлаждения и повторного разогрева до 900–950°C его активность также не восстановилась. На дифрактограмме порошка катализатора после ККМ (рис. 11) наблюдаются интенсивные рефлексы цеолита MFI (обозначены как ZSM-5), слабые рефлексы смешанного оксида кобальта и никеля и крайне незначительные фрагменты, соотношен-

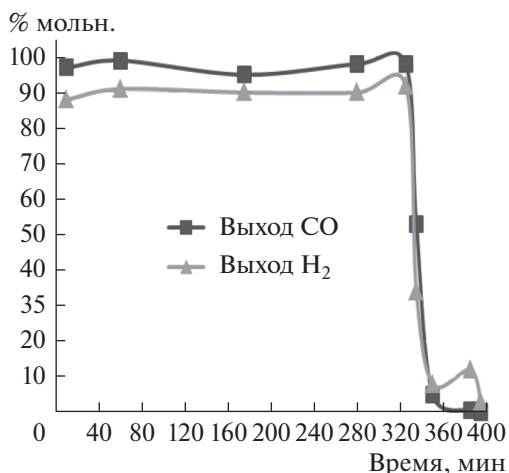


Рис. 8. Результаты испытаний стабильности катализатора 1%Ni1%Co/MFI в ККМ (900°C; CH₄/O₂ = 2; W = 12 л/г катализатора в ч).

ные с металлическими частицами никеля и кобальта.

Возможной причиной потери активности никель-кобальтовых катализаторов, диспергированных в матрице цеолита MFI, может являться образование при охлаждении в кислородсодержащей смеси оксидов никеля и кобальта, преимущественно локализованных в цеолитной матрице и за счет этого устойчивых к восстановлению при повторной высокотемпературной обработке метан-кислородной смесью. Кроме того, присутствие в структуре цеолита значительного количества диоксида кремния может способствовать

формированию на поверхности оксидов никеля и кобальта их силикатов, которые, согласно [14], препятствуют их восстановлению даже при использовании водорода.

В то же время, можно было ожидать, что при использовании катализаторов NiCoMFI в процессе УКМ, т.е. при отсутствии кислорода в газовом потоке, можно предотвратить формирование устойчивых к восстановлению форм оксидов никеля и кобальта.

Результаты испытаний в УКМ катализаторов 1%Ni1%Co/MFI и 8%Ni8%Co/MFI, показанные на рис. 12, 13, подтвердили это предположение. Видно, что в отличие от опытов по ККМ, катализаторы сохраняют стабильность и показывают высокий выход синтез-газа. Дифрактограммы порошков катализаторов после УКМ (рис. 14, 15) указывают на присутствие металлических частиц — активных центров УКМ, при отсутствии заметных количеств оксидов никеля и кобальта.

Таким образом, цеолит MFI, синтезированный гидротермально-микроволновым методом, предпочтителен в качестве носителя для никель-кобальтового катализатора в процессе УКМ, но неэффективен при проведении длительных экспериментов по ККМ в периодическом режиме. В то же время, можно ожидать, что непрерывные длительные испытания катализаторов NiCoMFI в процессе ККМ также не приведут к его дезактивации, однако это предположение требует экспериментального подтверждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены сравнительные испытания стабильности каталитического действия в реакциях

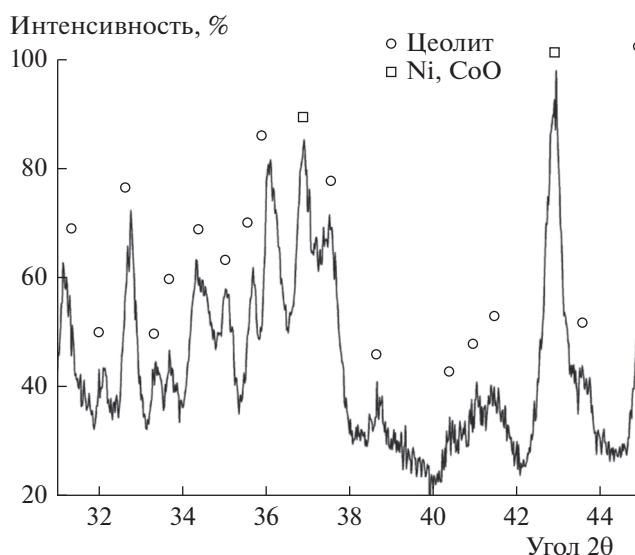


Рис. 9. Фрагмент дифрактограммы порошка катализатора 1%Ni1%Co/MFI после испытаний в ККМ.

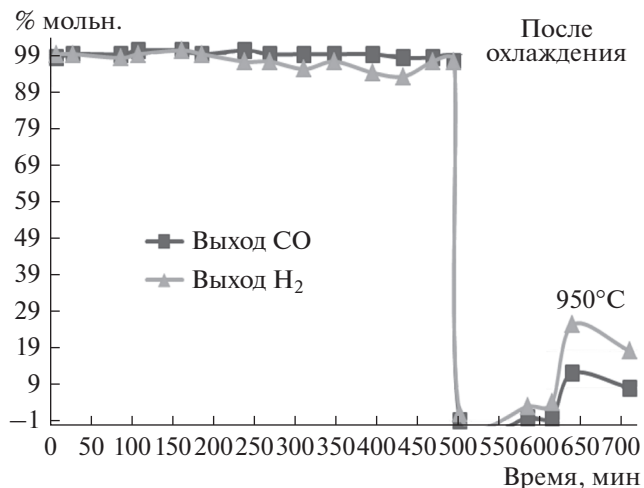


Рис. 10. Результаты испытаний стабильности катализатора 8%Ni8%CoMF1мв в ККМ (900°C; CH₄/O₂ = 2; W = 12 л/г катализатора в ч).

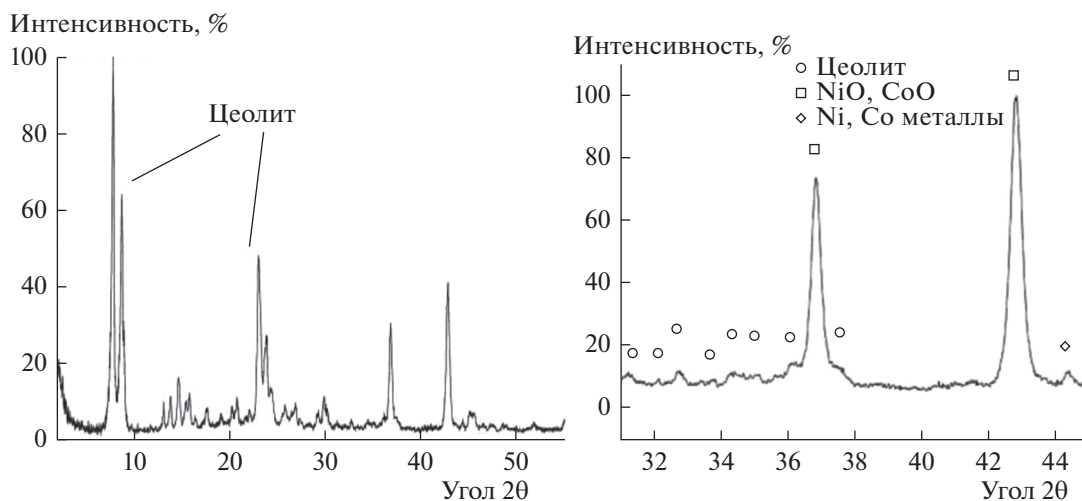


Рис. 11. Дифрактограмма порошка катализатора 8%Ni8%Co/MF1мв после испытаний в ККМ.

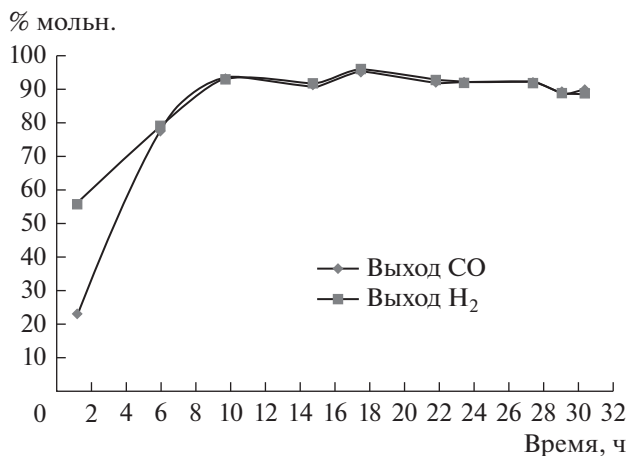


Рис. 12. Результаты испытаний стабильности катализатора 1%Ni1%CoMF1мв в УКМ (900°C; CH₄/CO₂ = 1; W = 15 л/г катализатора в ч).

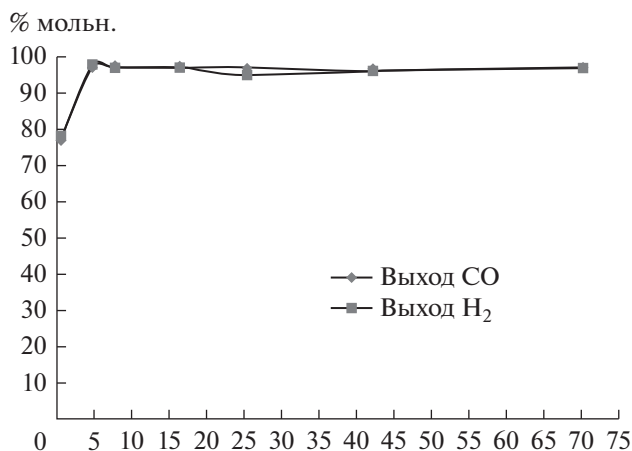


Рис. 13. Результаты испытаний стабильности катализатора 8%Ni8%Co/MFIмв в УКМ (900°C; CH₄/CO₂ = 1; W = 15 л/г катализатора в ч).

ККМ и УКМ, не содержащих металлов платиновой группы Ni- и Ni–Co-катализаторов на носителях различной природы. Показано, что природа носителя (цеолит структуры MFI, алюмомагний гидроталькит, стабилизированный оксид церия, оксид неодима) существенно влияет на стабильность в реакции кислородной конверсии метана.

Ni–Co-катализатор, диспергированный в матрице оксида неодима, подвержен дезактивации в

результате формирования неактивных оксидов никеля-кобальта и графитоподобных углеродных отложений.

Ni–Co–Mn-катализатор, диспергированный в матрице стабилизированного оксида церия, более стабилен, но не позволяет достичь высокого выхода водорода ввиду наличия компонентов – поставщиков активного решеточного кислорода.

Цеолит структуры MFI проявил себя как стабильный и селективный носитель Ni–Co-катализаторов в углекислотной конверсии метана. Однако при использовании в периодическом процессе кислородной конверсии метана происходит его дезактивация путем формирования оксидов никеля и кобальта, устойчивых к восстановлению в процессе ККМ.

Алюмомагний гидроталькит оказался предпочтительным носителем для никелевого катализатора, обеспечивающим стабильно высокий выход синтез-газа в процессах и кислородной, и углекислотной конверсии метана. Этот катализатор может быть рекомендован для практической реализации указанных процессов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-01007П, синтез катализаторов, каталитические эксперименты), Президиума РАН, программа № 33 “Углеродная энергетика: химические аспекты” (исследование свойств катализаторов) и Минобрнауки России (государственное задание “Ведущие исследовате-

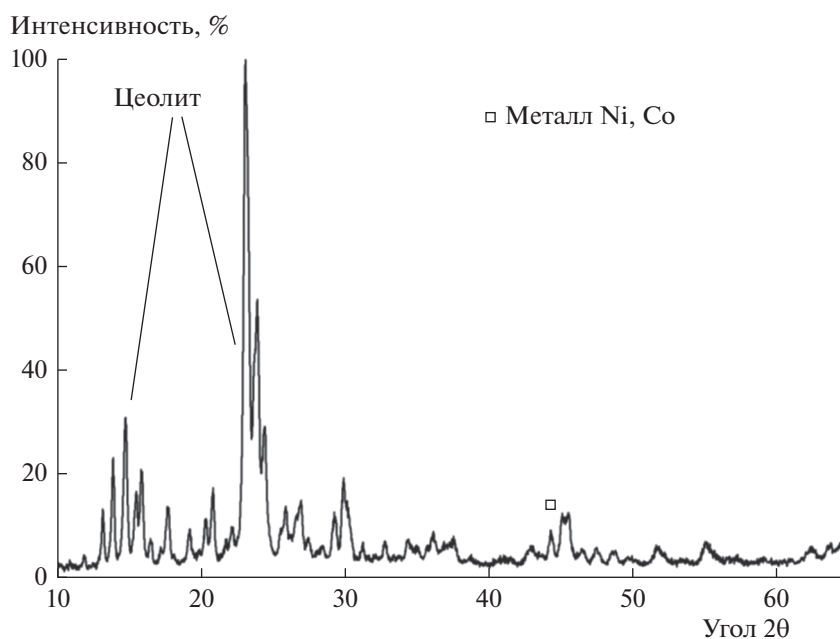


Рис. 14. Дифрактограмма порошка катализатора 1%Ni1%CoMFIмв после испытаний в УКМ.

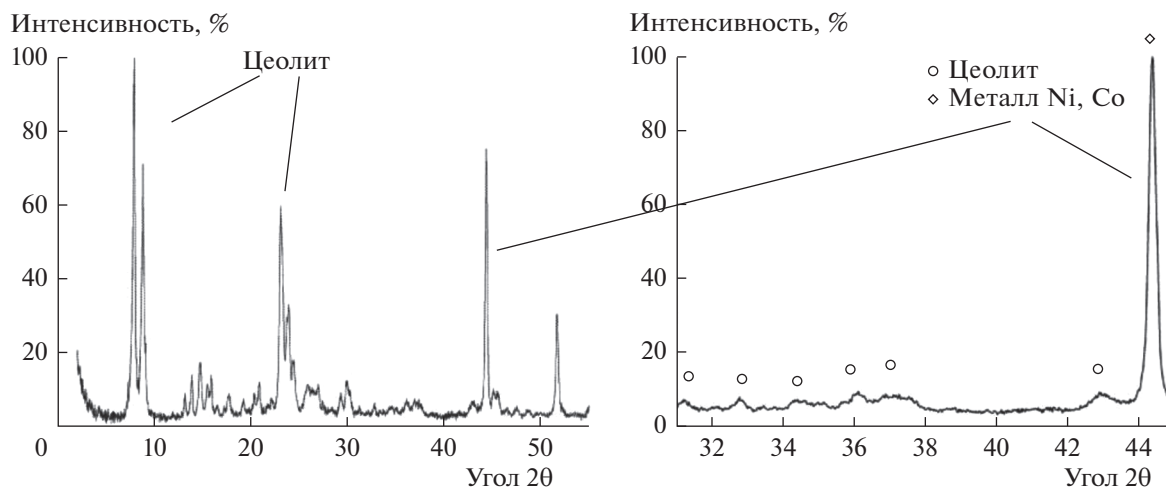


Рис. 15. Дифрактограмма порошка катализатора 8%Ni–8%CoMFImv после испытаний в УКМ.

ли на постоянной основе”, проект 4.6718.2017/6.7, анкета № 1422).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Holmen A. // Catal. Today. 2009. V. 142. P. 2.
- Enger B.C., Lodeng R., Holmen A. // Appl. Catal. A. 2008. V. 346. P. 1.
- Zeng S., Zhang X., Fu X., Zhang L., Su H., Pan H. // Appl. Catal. B. 2013. V. 136–137. P. 308.
- Bertau M., Offermanns H., Plass L., Schmidt F., Wernicke H.-J. (Eds). Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future. Asinger's Vision Today. Heidelberg: Springer, 2014. 677 p.
- Rodrigues L.M.T.S., Silva R.B., Rocha M.G.C., Bargiela P., Noronha F.B., Brandão S.T. // Catal. Today. 2012. V. 197. P. 137.
- Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. 640 с.
- Chalupka K.A., Jozwiak W.K., Rynkowski J., Maniukiewicz W., Casale S., Dzwigaj S. // Appl. Catal. B. 2014. V. 146. P. 227.
- Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Parkhomenko K.V., Roger A.-C., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Moiseev I.I. // Fuel Processing Technology. 2016. V. 148. P. 128.
- Дедов А.Г., Локтев А.С., Иванов В.К., Быков М.А., Мухин И.Е., Лиджиев М.М., Рогалева Е.В., Моисеев И.И. // ДАН. 2015. Т. 461. № 4. С. 426 [Doklady Physic. Chemistry. 2015. V. 461. № 2. P. 73].
- Дедов А.Г., Локтев А.С., Данилов В.П., Краснобаева О.Н., Носова Т.А., Мухин И.Е., Тюменова С.И., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Быков М.А., Моисеев И.И. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 3. С. 314 [Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 5. P. 418].
- Дедов А.Г., Локтев А.С., Мухин И.Е., Караваяев А.А., Тюменова С.И., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Маслаков К.И., Быков М.А., Моисеев И.И. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 154 [Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 3. P. 203].
- Zagaynov I.V., Loktev A.S., Mukhin I.E., Dedov A.G., Moiseev I.I. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 509.
- Hou Z., Yashima T. // Applied Catalysis A: General 2004. V. 261. P. 205.
- Андерсон Дж. Р. Структура металлических катализаторов. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 482 с.