

УДК 544.473-039.63

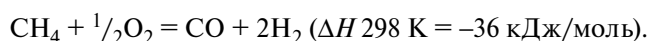
ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ЯЧЕИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ

© 2012 г. **А.Л. Тарасов,**
Л.М. Кустов

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Введение

Синтез-газ является важным исходным сырьем для производства многочисленных химических продуктов. В зависимости от соотношения водорода и оксида углерода в синтез-газе он используется для получения жидких углеводородов или кислородсодержащих соединений, включая метанол, уксусную кислоту, формальдегид или диметиловый эфир. Реакция парциального окисления метана (ПОМ), дающая в продуктах молярное соотношение $H_2/CO = 2,0$, могла бы стать реакцией, альтернативной реакции парового реформинга метана для производства синтез-газа:



Использование различных каталитических систем для ПОМ в синтез-газ или напрямую в метанол описано в [1]. В качестве катализаторов получения синтез-газа рассматриваются лишь системы, представляющие собой нанесенные катализаторы, где в качестве носителя используется оксид алюминия, а в качестве активной компоненты — металлы платиновой группы. К недостаткам таких катализаторов следует отнести высокое газодинамическое сопротивление газовому потоку, накладывающее ограничения на величину объемной скорости, а следовательно, и на производительность по синтез-газу, а также повышенное образование кокса и CO_2 .

О применении ячеистых носителей, таких как металлические сетки из благородных металлов, пенометаллов, монолитов, полученных из металлической фольги, для нанесения металлов платиновой

группы упоминается лишь в нескольких работах. Так, согласно патенту [2], подложка может быть металлической и керамической. В работах [3–5] парциальное окисление метана проводят в реакторе с временами контакта порядка нескольких миллисекунд, в качестве катализатора используется металлическая платина или родий на стальной подложке. В патенте [6] описан способ получения синтез-газа конверсией углеводородного сырья на монолитных сплавах Pt-Pd или нанесенных на подложку из оксида алюминия (кордиерит). Согласно [7], Ni-сетки как катализаторы окисления метана относительно инертны при 1000 °С, в то время как Pt- и Pd-Rh-сетки активны. Между тем в работе [8] говорится об эффективности никелевых ячеистых катализаторов для получения синтез-газа.

В патенте [9] в одном из примеров описано приготовление монолитного катализатора неполного сгорания на металлической фольге, покрытой ZrO_2 . Фольгу Fe/Cr/Al гофрировали «в елочку» и окисляли на воздухе при температуре 900 °С с целью образования поверхностных нитевидных кристаллов оксида алюминия. Затем на фольгу из форсунок распыляли коллоидный золь ZrO_2 , полученный образец сушили и обжигали при температуре 850 °С. Раствор палладия, полученный путем растворения палладиевой соли 2-этилгексановой кислоты в толуоле, распыляли на металлическую фольгу с оксидным покрытием. Такой катализатор работал при скорости подачи воздуха 1000 л/мин и топлива (метана) 40 л/мин, поддерживая температуру выхода газовой смеси 760–770 °С, однако при используемом соотношении кислород/метан, равном 5, в продуктах реакции в большом количестве образовывался диоксид углерода, а селективность по оксиду углерода не превышала 50 %.

Тарасов А.Л. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории № 14. Тел.: (499) 137-29-35. E-mail: atarasov@ioc.ac.ru

Кустов Л.М. — д-р хим. наук, проф., зав. лабораторией № 14. Тел. тот же. E-mail: lmkustov@mail.ru, lmk@ioc.ac.ru

С целью разработки эффективных катализаторов на основе металлических ячеистых носителей для реакции парциального окисления метана в синтез-газ в настоящей работе проведены сравнительные испытания металлических катализаторов (Pd, Ni, Co, Cu на основе металлической сетки и фехральной фольги), полученных двумя способами: термохимическим и электрохимическим осаждением металлов.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов

Термохимический способ (ТХ): 0,3 г металлической сетки из легированной стали марки ЭИ-708А с диаметром проволоки 0,05 мм (удельная поверхность, 300 см²/г определена исходя из диаметра и длины нити определенного веса), скрученной в объеме 1 см³, прокачивали в проточном каталитическом реакторе в токе воздуха при 900 °С в течение 1 ч. Затем при комнатной температуре сетку полностью погружали в 1,5 мл раствора H₂PdCl₄ (рН = 1÷2), содержащего 0,015 г палладия, и нагревали раствор до температуры 80–90 °С в течение 5–10 мин. При этом происходило мгновенное изменение цвета раствора от темно-коричневого до светло-зеленого, свидетельствующее об обменной реакции палладия и атомов металла сетки (например, никеля, железа или хрома) с поверхности металлической подложки. Полученный в виде сетчатого элемента катализатор содержал 5 мас.% Pd. Затем сетку сушили на воздухе при 120 °С и активировали в проточном реакторе (кварцевая трубка диаметром 7 мм) в токе метано-воздушной смеси при 500–700 °С.

Образцы на основе фехральной фольги готовили аналогичным способом.

Электрохимический способ (ЭХ): 0,8 г фехральной фольги помещали в электрохимическую ванну. Для приготовления электролитов рассчитанное количество оксалатов металлов (никеля, кобальта, меди или их композиций) загружали в ванну и заливали для лучшего растворения водой, подогретой до 60–80 °С, с добавлением серной кислоты до рН = 2. Для равномерного осаждения металлов в электролит вводили небольшое количество (2–4 г/л) ионов Me²⁺. Для поддержания постоянной концентрации Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ состав электролита периодически корректировали путем введения в него новых порций солей металлов. Материалом анода для ванны хромирования служил сплав, состоящий из 92–93 %

Pb и 8–7 % Sb. Осаждение металлов начинали с относительно низкой катодной плотности тока, постепенно увеличивая ее до 20–25 А/дм².

Концентрацию активного компонента (металлов I и VIII группы) на поверхности катализаторов на основе металлической сетки и фехральной фольги варьировали в диапазоне от 0,5 до 10 мас.%, количество нанесенных металлов определяли путем взвешивания катализаторов.

Качество покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ и рабочем расстоянии 8–10 мм.

Методика каталитических измерений

Катализаторы на основе металлических носителей тестировали в реакции получения синтез-газа из метана в проточном реакторе (кварцевая трубка с внутренним диаметром 10 мм), обогреваемом электрическим нагревательным элементом. Катализатор был вмонтирован в реактор в виде скрученной в рулон металлической сетки или фехральной фольги. Температуру катализатора измеряли с помощью термопары, помещенной в кварцевом стакане непосредственно в слой блочного катализатора.

Реакционную метано-кислородную (или метано-воздушную) смесь подавали со скоростью 70 см³/мин. Использовали баллонный метан (99,8 %), а также сетевой метан, содержащий одорирующие добавки (меркаптаны). Мольное отношение кислород/метан варьировали в диапазоне 0,45–0,55. Применение понятия объемной скорости подачи газовой смеси при использовании катализатора в виде металлической сетки или фехральной фольги некорректно, поскольку, например, сетка одного и того же веса может быть уложена (скручена) в различные объемы. Поэтому в данной работе сетку или фольгу брали в таком количестве, чтобы масса нанесенного металла составляла 0,03 г с погрешностью 10 %.

Состав реакционного газа на выходе из реактора определяли методом газовой хроматографии с использованием детектора по теплопроводности и двух набивных колонкок с молекулярными ситами 5А (H₂, O₂, N₂, CH₄, CO) и Porapak-Q (O₂ + N₂ + CO, CH₄, CO₂, C₂₊). Воду, выделяющуюся в ходе полного окисления метана, собирали в ловушку и взвешивали для подведения полного материального баланса.

Результаты и их обсуждение

Монометаллические катализаторы, полученные термохимическим способом

Результаты каталитических испытаний образцов, полученных термохимическим способом на сетке и фехральной фольге (табл. 1), показывают, что при соотношении $O_2/CH_4 = 0,5$ нанесение палладия или никеля на металлические носители приводит к существенному увеличению конверсии метана, а также селективности по оксиду углерода, при этом соотношение H_2/CO в образующемся синтез-газе близко к 2, что удовлетворяет условиям последующего синтеза метанола (соотношение H_2/CO в диапазоне 2,0—2,2; концентрация кислорода менее 0,4 об.%; концентрация диоксида углерода 2—5 об.%). При высоком мольном соотношении O_2/CH_4 , равном 5, и близкой к 100 % конверсии метана (например, на образце 0,5 % Pd/сетка — опыт № 4) основными продуктами реакции являются диоксид углерода и вода, т.е.

происходит не парциальное, а полное окисление метана. Селективность по оксиду углерода не превышает 3 %.

При работе на метано-кислородной смеси (см. табл. 1, опыты № 2, 3, 6) наблюдается еще более высокая конверсия метана и селективность по CO, при этом в составе синтез-газа практически отсутствуют балластные газы (азот, метан). Сравнение значений конверсии и селективности для двух образцов Pd/сетка, содержащих 0,5 и 1% нанесенного металла (опыты № 2, 3), показывает, что двукратное увеличение концентрации палладия не приводит к существенным улучшениям, что открывает перспективы использования сеток с низким процентным содержанием палладия. Следует отметить, что во всех приведенных примерах практически не происходит сажеобразования (выход углерода на пропущенный метан не превышает 0,1 %).

Представляло интерес изучить зависимость конверсии и селективности реакции от температуры при использовании в качестве метана сетевого

Таблица 1

Результаты окисления метана на монометаллических катализаторах, полученных термохимическим способом ($O_2/CH_4 = 0,5$)

Номер опыта	Металл/носитель, мас. %	$t, ^\circ C$	Состав синтез-газа, об. %						Конверсия CH_4 , %	Селективность по CO, %
			CH_4	O_2	CO	H_2	CO_2	N_2		
1	Исходная сетка	950	22,0	0,1	2,1	5,4	8,8	61,6	32,5	19,6
2	0,5 % Pd/сетка	950	3,9	0,1	30,6	64,0	1,4	Следы	89,7	95,9
3	1 % Pd/сетка	930	3,0	0,05	31,0	65,0	1,0	Следы	91,5	96,9
4*	0,5 % Pd/сетка	950	0,3	21,5	0,2	0,4	6,8	70,7	97,2	2,9
5	Исходная фехраль	900	23,4	2,7	4,9	9,2	3,2	56,6	38,5	49,5
6	2 % Pd/фехраль	920	0,4	Следы	32,6	62,8	4,2	Следы	99,2	88,6
7	2 % Ni/фехраль	900	1,8	0,4	17,8	34,1	1,5	44,3	91,5	92,3

Примечания. В опытах № 1, 4, 5 и 7 использовалась метано-воздушная смесь.

* Результаты получены при $O_2/CH_4 = 5$.

Таблица 2

Результаты окисления метана при различных температурах на фехральной фольге, содержащей 2 % Pd, нанесенного термохимическим способом (метано-кислородная смесь, $O_2/CH_4 = 0,5$)

$t, ^\circ C$	H_2/CO	H_2O , г/ч	Состав синтез-газа, об. %						Конверсия CH_4 , %	Селективность по CO, %
			CH_4	O_2	CO	H_2	CO_2	N_2^*		
680	2,4	0,9	49,6	0,1	9,3	22,7	17,7	0,6	34,5	34,4
780	2,3	0,55	22,0	0,1	21,2	47,5	8,7	0,5	57,6	70,9
880	2,2	0,16	7,3	Следы	26,3	61,5	4,5	0,4	81,4	85,8
920	2,0	Следы	0,3	Следы	32,3	62,8	4,2	0,3	99,4	88,5

* Азот, наблюдаемый в газовой смеси, является примесным в метане (в опытах использовали сетевой метан).

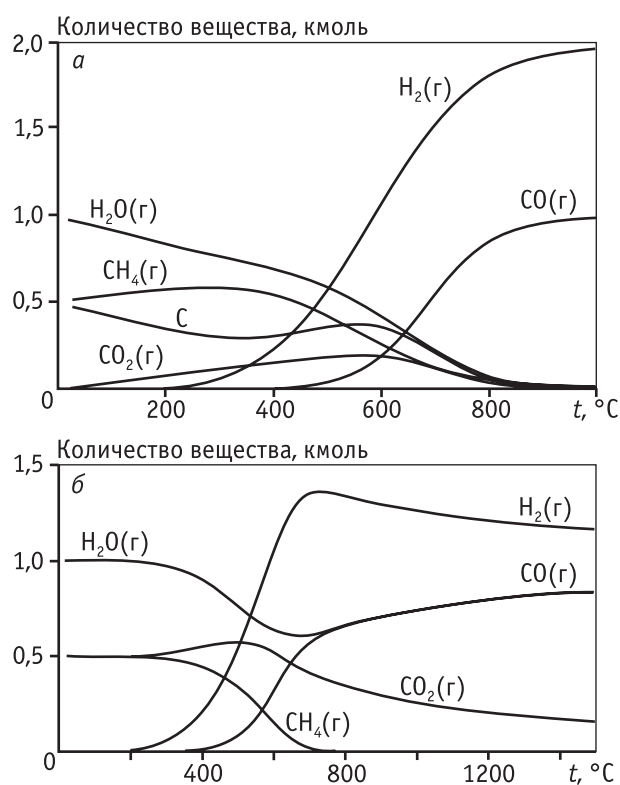


Рис. 1. Расчетные данные для равновесных концентраций реагентов и продуктов в реакции окисления метана при мольном соотношении CH_4/O_2 : а – 2/1; б – 1/1

газа с примесями меркаптанов. В табл. 2 приведены результаты, полученные при окислении метана на фехральной фольге, содержащей 2 % Pd. Из них следует, что при низкой температуре (680 °C) преобладает реакция полного окисления метана с образованием воды и CO_2 . При увеличении температуры от 680 до 920 °C существенно (примерно в три раза) возрастают конверсия метана и селективность по оксиду углерода.

Результаты экспериментов согласуются с результатами наших расчетов, выполненных с помощью компьютерной программы HSC4, позволяющей оценить термодинамически равновесные концентрации исходных реагентов и продуктов реакции (рис. 1). При мольном соотношении $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,5$ до 600 °C преобладает реакция полного окисления (см. рис. 1, а), а начиная с 800 °C возможно селективное образование синтез-газа, причем при температурах ниже 850 °C соотношение H_2/CO в реакционном газе может быть больше 2, что благоприятно для последующей конверсии синтез-газа в метанол. При мольном соотношении $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 1/1$, т.е. при стехиометрическом избытке кислорода, полное

окисление с образованием CO_2 и воды происходит во всем температурном диапазоне, вплоть до 1500 °C (см. рис. 1, б).

Монометаллические катализаторы, полученные электрохимическим осаждением

В табл. 3 приведены результаты, полученные при окислении метана на исходной фехральной фольге и фольге, содержащей нанесенный электрохимическим способом металл (Cu, Ni или Co). Из них следует, что электрохимическое нанесение металлов (Co, Ni, Cu), как и в случае термохимического осаждения, приводит к значительному увеличению конверсии метана и к некоторому росту селективности по оксиду углерода. Наилучшие результаты получены на фехрале с Co и Ni: при 1000 °C конверсия метана превышает 70 % при селективности по CO более 85 %.

Биметаллические катализаторы, полученные электрохимическим осаждением

Результаты окисления метана на фехральной фольге, содержащей композицию из двух металлов (медь с никелем или кобальтом), нанесенных электрохимическим способом, приведены в табл. 4.

Из сравнения данных для моно- и биметаллических катализаторов (см. табл. 3 и 4) следует, что электрохимическое нанесение комбинации двух металлов (Ni, Cu) приводит к еще более значительному увеличению конверсии метана и к существенному увеличению селективности по оксиду углерода. Так, при температуре 1000 °C в случае образца (2 % Cu + 5 % Ni)/фехраль конверсия метана составляет 87,1 %, а селективность по оксиду углерода — 90,7 %. Однако 100 %-ной конверсии метана при использовании фехрала с электрохимически нанесенным никелем не удается достичь даже при температуре 1000 °C. При использовании катализаторов (см. табл. 1, опыты № 6 и 7), полученных термохимическим нанесением никеля (и тем более палладия), конверсии метана, близкие к 100 %, достигаются при существенно более низких температурах реакции, около 900–920 °C.

Общим недостатком изученных систем, полученных электрохимическим нанесением металлов на металлические ячеистые носители, является высокая температура реакции (950–1000 °C) и низкая объемная скорость подачи смеси, что, по нашему мнению, связано с невысокой дисперсностью нанесенных металлов. Это подтверждают результаты

Таблица 3

Результаты окисления метана при различных температурах на фехральной фольге, содержащей Cu, Ni и Co, нанесенные электрохимическим способом (метано-воздушная смесь, $O_2/CH_4 = 0,52$)

$t, ^\circ C$	Состав газа на выходе, об. %						H_2/CO	Конверсия CH_4 , %	Селективность по CO, %
	CH_4	O_2	CO	H_2	CO_2	N_2			
Исходная фехраль									
800	24,0	11,2	0,4	0,8	1,7	61,9	2,0	8,0	19,0
900	19,6	2,7	4,9	9,2	3,2	56,6	1,9	18,8	49,5
950	17,0	0,9	7,5	12,8	3,0	57,4	1,7	36,7	63,0
1000	14,0	0,7	9,1	13,5	2,8	59,9	1,5	45,9	76,5
Фехраль + 1,8 % Co									
900	16,3	0,7	4,3	10,3	6,1	62,3	2,4	39,0	41,3
950	11,0	0,5	10,4	20,9	3,7	53,5	2,0	56,2	73,8
1000	4,7	0,6	14,0	28,8	1,8	50,1	2,0	71,1	88,6
Фехраль + 2 % Ni									
900	12,1	0,9	7,3	15,7	4,2	59,8	2,2	48,8	63,5
950	10,7	0,8	10,0	20,8	3,6	54,1	2,1	55,9	73,5
1000	5,7	0,7	14,3	29,5	2,2	47,6	2,1	74,3	86,7
Фехраль + 2 % Cu									
900	16,2	0,7	5,0	11,2	3,9	63,1	2,0	35,4	56,2
950	13,9	0,7	8,5	14,5	3,4	59,9	1,7	46,1	71,4
1000	12,0	0,6	9,3	18	3,3	56,7	1,9	51,4	73,2

Таблица 4

Результаты окисления метана при различных температурах на фехральной фольге, содержащей биметаллические композиции, нанесенные электрохимическим способом (метано-воздушная смесь, $O_2/CH_4 = 0,52$)

$t, ^\circ\text{C}$	Состав газа на выходе, об. %						H_2/CO	Конверсия CH_4 , %	Селективность по CO , %
	CH_4	O_2	CO	H_2	CO_2	N_2			
Фехраль + 2 % Cu + 2 % Ni									
900	7,5	0,7	11,8	25,0	2,8	52,2	2,12	66,0	80,8
950	6,25	0,6	12,4	25,9	2,85	52,0	2,09	70,9	81,3
1000	3,55	0,6	16,3	33,0	1,75	44,8	2,02	83,6	90,3
Фехраль + 2 % Cu + 5 % Ni									
900	8,1	0,7	10,05	21,0	2,75	57,4	2,09	61,2	78,5
950	7,2	0,6	11,9	24,6	2,6	53,1	2,07	66,8	82,1
1000	2,7	0,7	16,6	34,0	1,7	44,3	2,05	87,1	90,7
Фехраль + 2 % Cu + 2 % Co									
900	14,1	0,6	8,25	16,6	4,6	55,8	2,01	47,7	64,2
950	11,4	0,65	9,6	19,7	3,35	55,3	2,05	60,8	77,9
1000	9,0	0,55	11,8	23,2	2,45	53,0	1,97	61,4	82,8

исследования катализаторов, содержащих 5 % активных металлов (палладий и никель) на поверхностях металлической сетки и фехральной фольги, методом электронной микроскопии (рис. 2, 3).

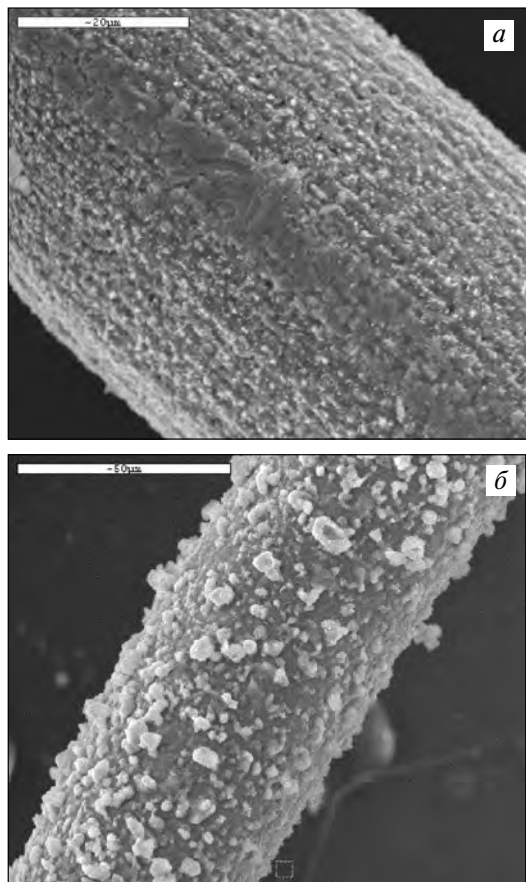


Рис. 2. СЭМ-фотографии образцов 5 % Ni/сетка-ЭХ (а) и 5 % Pd/сетка-ТХ (б)

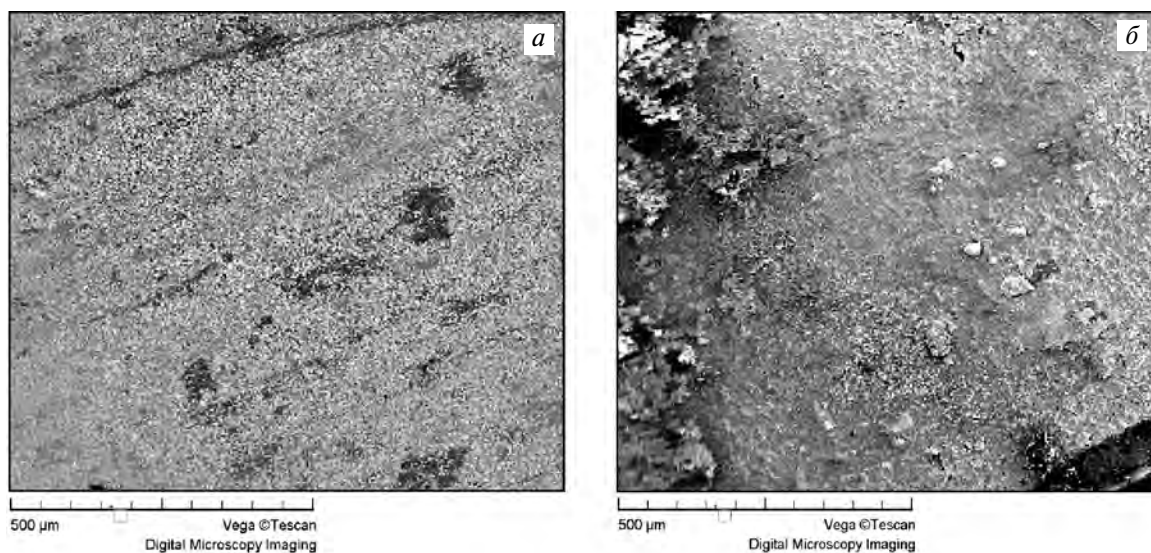


Рис. 3. СЭМ-фотографии образцов 5 % Ni/фехраль-ЭХ (а) и 5 % Pd/фехраль-ТХ (б)

Видно, что в ходе электрохимического нанесения на поверхности фехральной фольги образуются не высокодисперсные металлы, а металлическая пленка с низкой удельной поверхностью, в то время как при термохимическом нанесении на поверхности металлических носителей наблюдаются более рыхлые агломераты активных металлов (их оксидов) с разветвленной поверхностью.

Заключение

Проведено сравнение показателей парциального окисления метана в синтез-газ (активность, селективность по СО) с использованием новых металлических катализаторов (палладий, никель, кобальт и медь, нанесенные на металлическую сетку и фехральевую фольгу), полученных двумя способами: термохимическим и электрохимическим осаждением металлов.

Показано, что металлические носители (сетка, фольга) с нанесенными на них металлами (палладий, никель) перспективны для использования в качестве катализаторов получения синтез-газа по реакции парциального окисления метана в узком диапазоне мольного соотношения кислород/метан ($O_2/CH_4 = 0,45 \div 0,55$).

Установлено, что в ходе более простого и дешевого термохимического осаждения металлов VIII группы формируется более разветвленная поверхность активных металлов, обеспечивающая уже при 900 °С практически 100 %-ную конверсию метана при селективности по СО более 90 %. Такие экс-

платационные показатели недостижимы даже при использовании в качестве конвертора метана различных установок на основе модифицированных двигателей (дизельных и др.). Кроме того, на всех использованных в работе сетчатых и ячеистых катализаторах наблюдается пониженное образование углеродных отложений (выход углерода на пропущенный метан не превышает 0,1 %).

Работа выполнена в рамках работ по госконтрактам Министерства науки и образования № 16.513.11.3024 и 14.740.11.0043.

Литература

1. Zaman Z. Oxidative processes in natural gas conversion, Fuel Processing Technology. 1999. Vol. 58. P. 61—81.
2. Пат. США № 4,088,435. Method for combustion of carbonaceous fuel utilizing high temperature stable catalysts / Hindin, at. al.
3. Hickman D.A., Schmidt L.D. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths // J. Catalysis. 1992. Vol. 138. P. 267—282.
4. Пат. США № 5,654,491. Process for partial oxidation of alkanes / Goetsch, at. al.
5. Пат. США № 5,648,582. Stable, ultra-low residence time partial oxidation / Schmidt, at. al.
6. U.S. Patent Application Publication No. 2006/0029539 A1, published Feb. 9, 2006. Synthesis Gas Processing Comprising Partial Oxidation Using Controlled and Optimized Temperature Profile / Dutta S., Wright H.A.
7. An LIF Study of Methane Oxidation over Noble Metal Gause Catalysts. Abstract of 1999 Meeting in Dallas of Texas Assoc. Indust. Chem. Eng. P. 289b.
8. Yong Lu, Yu Liu, Shikong Shen. Design of stable Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas // J. Catalysis. 1998. Vol. 177. P. 386—388.
9. Пат. РФ № 2153631. Способ неполного сгорания топлива (варианты) и каталитическая система, содержащая палладиевые катализаторы неполного сгорания (варианты) / Цуруми К. и др.

УДК 541.128 : 13 : 542.91 :
547.211; 547.214

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОГО ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2012 г. Л.В. Синева^{1,2},
В.З. Мордкович^{1,2},
В.С. Ермолаев^{1,2},
И.С. Ермолаев¹,
Э.Б. Митберг^{1,2},
И.Г. Соломоник^{1,2}

¹ Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов, г. Троицк

² ООО «ИНФРА Технологии», г. Москва

Введение

Получение синтетической нефти и топлив из газа (процесс GTL или *gas to liquid*) привлекает все большее внимание как альтернатива использованию истощающихся запасов нефти. Кроме того, использование GTL прекрасно сочетается с усилением экологических требований как к качеству моторных топлив, так и к культуре добычи сырья для их производства [1].

Однако современная промышленная технология получения синтетических топлив из альтерна-

тивного сырья находится на грани экономической целесообразности. Значительные капитальные вложения и эксплуатационные расходы заставляют ведущих лицензиаров обременять поставку заводов GTL «под ключ» дополнительными условиями по долгосрочной продаже лицензируемого катализатора, долевого участию в товарной продукции и т.д. Экономическая эффективность современной промышленной технологии в виде, доступном у международных лицензиаров, серьезно ограничена, в