

УДК 547.211 : 542.943

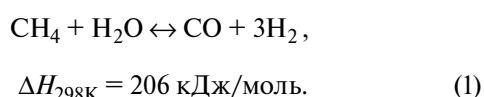
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Ni–Al₂O₃/КОРДИЕРИТ

© 2011 г. С.А. Соловьев

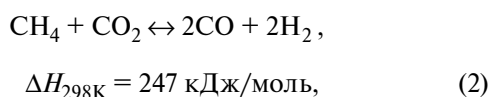
Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
НАН Украины, Киев

Введение

Процессы окислительной конверсии метана в СО и Н₂ лежат в основе технологий синтетического аммиака, спиртов и других продуктов [1–3]. В настоящее время в промышленности широко используются лишь паровая конверсия метана:



В последние годы все большее внимание исследователей обращается к реакции углекислотной конверсии метана (УКМ):



которую также можно рассматривать как способ переработки парниковых и дымовых газов, получения синтеза-газа с необходимым отношением СО : Н₂ для производства диметилового эфира, синтезов Фишера–Тропша [3, 4]. Кроме того, проблема активации двух достаточно инертных молекул СН₄ и СО₂ представляет значительный научный интерес. Промышленному использованию данного процесса препятствуют неустойчивая работа известных катализаторов вследствие зауглероживания, а также высокая эндотермичность УКМ [3].

Ряд удельной активности некоторых металлов в реакции УКМ [3, 5]:

$$a_{\text{Rh}} > a_{\text{Pt}} > a_{\text{Ni}} > a_{\text{Ir}} > a_{\text{Ru}} > a_{\text{Co}}. \quad (3)$$

В промышленности для осуществления окисли-

тельной (в частности, паровой, паро-кислородной) конверсии метана наиболее распространены Ni-содержащие катализаторы ГИАП-18, R-67R-7H фирмы «Haldor Topsoe» и их аналоги, приготовленные на носителях разной химической природы, чаще всего Al₂O₃ разных модификаций, с зёрнами размером 15×15 мкм.

Процессы окислительной (паровой, углекислотной) конверсии метана осуществляются при высоких температурах, что необходимо для достижения высокой конверсии, и, как правило, в диффузионном режиме. Глубина реакции в грануле катализатора в условиях конверсии метана не превышает 0,25 мм. Сердцевина гранулы в каталитической реакции участия почти не принимает, являясь балластом. Поэтому представляется перспективным использовать в качестве каркаса катализаторов для этих процессов керамические блочные матрицы сотовой структуры со стенками небольшой толщины [6, 7]. Следует ожидать, что применение катализаторов такого типа позволит не только повысить производительность процесса, но и уменьшить зауглероживание внутренней поверхности катализатора в результате устранения диффузионных затруднений, связанных с подводом окислителя в зону реакции.

На ряде международных форумов по катализу (Europa Cat-VI, 14 ICC 2008) отмечалось, что несмотря на очевидные преимущества структурированных катализаторов в процессах высокотемпературного риформинга углеводородов, работ, посвященных этой тематике, известно немного.

В статье приведены результаты исследований, направленных на изучение возможности применения блочных носителей сотовой структуры для приготовления катализаторов углекислотной конверсии метана.

Соловьев С.А. – докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник Института физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины (03028, Украина, Киев, пр. Науки 31). Тел.: (044) 525-66-70.
E-mail: soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua.

Методы приготовления и исследования катализаторов

В качестве каркаса катализаторов использовали керамические блочные носители сотовой структуры из синтетического кордиерита ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$) с размером ячеек $1,0 \times 1,0$ мм и толщиной стенки 0,2 мм. Термическая устойчивость носителя — 1250°C . Удельная поверхность керамических блочных носителей $0,45 \text{ м}^2/\text{г}$. Роль вторичного носителя в составе структурированных катализаторов выполнял Al_2O_3 ($S_{\text{уд}} = 88 \text{ м}^2/\text{г}$).

Катализаторы готовили пропиткой блочных матриц растворами нитратов никеля и алюминия с последующей сушкой и 3-ч прокаливанием в муфельной печи при 750°C на воздухе. Используемое соотношение солей в растворе обеспечивало необходимый состав компонентов в катализаторе. Модифицировали $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы оксидами: а) K_2O , Na_2O , Li_2O , импрегнируя их из водных растворов соответствующих карбонатов; б) La_2O_3 , CeO_2 при разложении нитратов с последующими сушкой и прокалкой.

Каталитическую активность характеризовали конверсией метана $X_{\text{CH}_4} = 100(C_{\text{CH}_4\text{исх}} - C_{\text{CH}_4\text{кон}})/C_{\text{CH}_4\text{исх}}$. При каждой из исследованных температур достигалась стационарная активность катализатора, фиксируемая постоянством конверсии метана. Для определения активности из образца блочного катализатора вырезали цилиндрический фрагмент диаметром 7 мм высотой 12 мм массой 0,25 г, который помещали в реактор проточного типа так, чтобы избежать проскока газовой реакционной смеси мимо катализатора. При сравнительном тестировании катализатора ГИАП-18 использовали навеску 1,0 г фракции с зернами размером 1–2 мм. Перед началом исследований катализатор в реакторе восстанавливали 2 ч газовой смесью, содержащей 2 % H_2 в аргоне при 700°C , после чего охлаждали в потоке восстановительной смеси до температуры опыта. Объемная скорость реакционной смеси: 6000 ч^{-1} для блочных катализаторов и 3000 ч^{-1} для гранулированных образцов ГИАП-18. Использовались газовые смеси, об. %: 2–6 CH_4 , 2–9 O_2 , ост. Ar при изучении окисления метана; 2–6 CH_4 , 6–12 CO_2 , 0–4 O_2 , ост. Ar при углекислотной и оксиуглекислотной конверсии метана. Компоненты реакционной смеси анализировали хроматографически, используя детектор по теплопроводности «Цвет-800».

Процессы крекинга метана с образованием на

поверхности катализатора элементарного углерода ($\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$) и его окисления углекислым газом ($\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$) исследовали посредством температурно-программированной поверхностной реакции (ТППР) на установке с весами Мак-Бена при повышении температуры со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Прочность связи $\text{Ni}-\text{O}$ в катализаторах оценивали методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВВ) в установке проточного типа с хроматографическим контролем количества водорода, расходуемого на восстановление катализатора при $20\text{--}850^\circ\text{C}$, скорости повышения температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Продукты реакции (пары воды) собирали в низкотемпературной ловушке с молекулярными $0,5\text{-нм}$ ситами при -50°C . Для восстановления катализаторов использовали смесь 10 % $\text{H}_2 + \text{Ar}$, подаваемую со скоростью $50 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Для определения фазового состава изучаемых образцов и размеров области когерентного рассеяния (D) использованы дифракционные картины, полученные на медном излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 154,18 \text{ пм}$), монохроматизированном графитовым монохроматором, установленном на дифракционном пучке. Измерения проведены на аппарате HZG-4C сканированием дифракционной картины при $10\text{--}70^\circ\text{C}$, $2\theta = 0,1$ град. и времени накопления в точке 10 с.

Каталитические свойства структурированных катализаторов $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции УКМ

В табл. 1 представлены данные, позволяющие сопоставить активность и производительность гранулированного и блочного катализаторов сотовой структуры при УКМ. Видно, что по активности гранулированный и блочный катализаторы с приблизительно одинаковым содержанием активного компонента ($\approx 8\%$ NiO) практически не отличаются. Однако производительность блочного катализатора, отнесенная к единице массы контакта, в три раза выше, чем гранулированного ГИАП-18. Еще более значительно отличаются производительности гранулированного и блочного катализаторов, отнесенные к единице массы оксида никеля. Расчеты показывают, что катализатор промышленного зёрнения (гранулы в виде бочонков $15 \times 15 \text{ мм}$) по производительности уступает блочному на два порядка и более [8]. Следовательно, увеличение поверхности катализатора, доступной для реакции конверсии ме-

Таблица 1

Активность и производительность катализаторов в УКМ (концентрации, об. %: 5,0 CH₄, 7,0 CO₂)

Катализатор	t, °C, 80 %-ной конверсии	Производительность	
		мкмоль/(с·г _{кат})	мкмоль/(с·г _{NiO})
ГИАП-18 (d = 1÷2 мм)	485	12,96	1,62
8,2 % NiO + 11,2 % Al ₂ O ₃ /кордиерит	480	38,3	4,8
3,8 % NiO/11,2 % Al ₂ O ₃ /кордиерит	492	30,0	7,8
1 % NiO/2 % Al ₂ O ₃ /кордиерит	533	27,6	27,6
ГИАП-18 (d = 15×15 мм)	–	0,144*	0,23*

* Расчетная [8].

тана, возможно посредством использования структурированных носителей, толщина стенки которых сопоставима с толщиной работающего слоя [9].

Важным компонентом структурированных катализаторов является вторичный носитель, формирующий нужную морфологию поверхности, обеспечивающий стабильную и прочную связь каталитически активных компонентов с материалом основы, способствующий увеличению дисперсности активного компонента и повышению его производительности, что позволяет минимизировать содержание активной фазы в катализаторах.

На рис. 1 приведены результаты исследования ак-

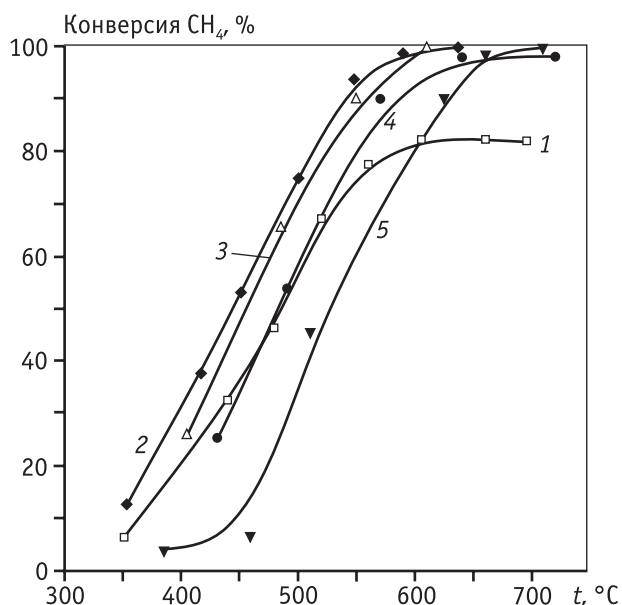


Рис. 1. Зависимости конверсии метана от температуры в присутствии катализаторов состава: 1 – 11,1%NiO; 2 – 11,0%NiO + 11,9%Al₂O₃; 3 – 3,8%NiO + 3,9%Al₂O₃; 4 – 1,8%NiO + 1,5% Al₂O₃; 5 – 1,0%NiO + 1,5%Al₂O₃. Концентрации реагентов, об. % : CH₄ – 5,5; CO₂ – 7,0

тивности структурированных Ni–Al₂O₃-катализаторов с разным содержанием нанесенной фазы. В присутствии катализатора без вторичного носителя полная конверсия метана не достигается. Вторичный носитель – Al₂O₃ существенно повышает активность катализатора с одинаковым содержанием никеля. Уменьшение концентрации активного компонента от 11 до 1,8 мас. % более чем в 5 раз приводит лишь к незначительному уменьшению активности [9].

На примере исследования низкоконтентированных катализаторов показано, что существует определенный диапазон концентраций вторичного носителя, в котором его влияние на каталитическую активность положительно. Из зависимостей на рис. 2 видно, что активность низкопроцентного (1,0% NiO) катализатора (кривая 1) невысока. Вторичный носитель увеличивает каталитическую активность, максимальное значение которой достигается при соотношении концентраций NiO и Al₂O₃, которое соответствует образованию шпинели или алюмината никеля (кривая 2). При дальнейшем возрастании концентрации вторичного носителя активность катализатора уменьшается (кривая 3). Это может быть связано как с возникновением диффузионных осложнений, так и с увеличением кислотности поверхности катализатора.

На дифрактограммах картин исходных (не восстановленных) катализаторов (рис. 3) нет дифракционных пиков 1.1.1 (2θ = 37,2 град.) и 2.0.0 (2θ = 43,3 град.) от окристаллизованной фазы никеля. Параметр элементарной ячейки (a = 798,6÷799,6 нм) носителя существенно превышает величину, характерную для фазы γ-Al₂O₃ (a = 791÷792 нм), что свидетельствует о вхождении ионов никеля в шпинельную структуру оксида алюминия с образованием твердого раствора в процессе приготовления катализатора.

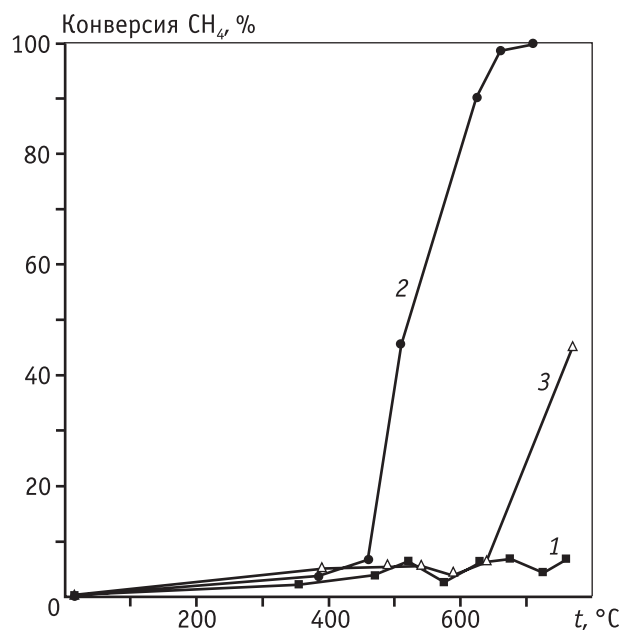


Рис. 2. Зависимости конверсии метана от температуры на катализаторах с разным содержанием вторичного носителя: 1 – 1,0%NiO + 0%Al₂O₃; 2 – 1,0%NiO + 1,5%Al₂O₃; 3 – 1,0%NiO + 13,1%Al₂O₃
Концентрации реагентов – см. подпись к рис. 1

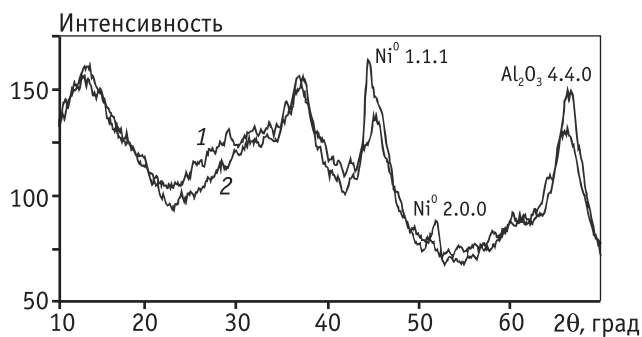


Рис. 3. Дифрактограммы катализатора NiO/Al₂O₃ до (1) и после (2) восстановления

Следовательно роль вторичного носителя в том, что в процессе синтеза катализатора на стадии термической обработки образуется шпинель NiAl₂O₄, при восстановлении которой появляются частицы мелкодисперсного металлического никеля, стабилизированного в матрице Al₂O₃ [10]. Согласно [11], именно нанокompозитные Ni-содержащие катализаторы характеризуются высокой активностью в процессе УКМ, поскольку обеспечивают необходимое соотношение между скоростями диссоциации CH₄ и активации молекул CO₂.

Таким образом, вторичный носитель (Al₂O₃) — необходимый компонент структурированных Ni-

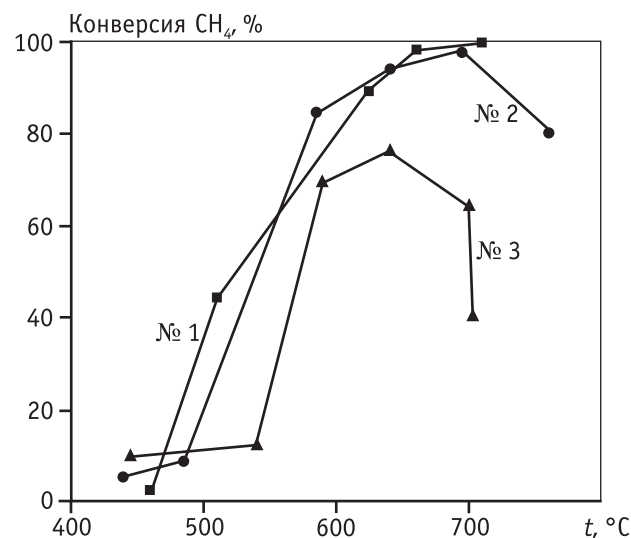
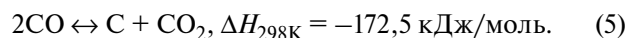
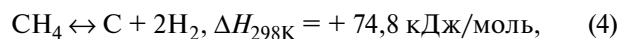


Рис. 4. Изменение активности катализатора (1,0 % Ni + 2,0 % Al₂O₃)/кордиерит при УКМ в условиях повторения опытов № 1–№ 3
Концентрации реагентов – см. подпись к рис. 1

содержащих катализаторов УКМ, повышающий их активность и термическую устойчивость [10, 12, 13].

Стабильность работы катализаторов в процессе УКМ оценивают посредством последовательного определения зависимостей $x = f(t)$ на одном и том же образце катализатора. Из рис. 4 видно, что уже во втором опыте полная конверсия метана на Ni–Al₂O₃-катализаторе не достигается. При росте температуры выше 700 °C конверсия снижается. В третьем опыте снижение конверсии (интервал между за мерами активности — 15 мин) наблюдается в изотермических условиях.

Возможными путями образования кокса на катализаторе могут быть реакции [2]:

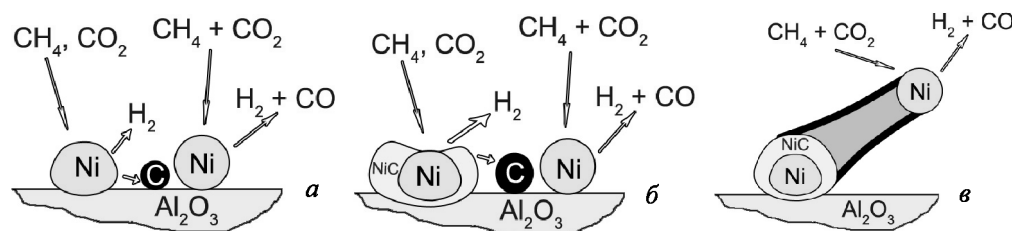


Согласно термодинамике, первой реакции способствует повышение, а второй — снижение температуры. В наших экспериментах (см. рис. 4) установлено, что наиболее заметное уменьшение активности катализатора происходит при повышенных температурах. Следовательно, наиболее вероятный маршрут зауглероживания катализатора — реакция (4).

Существует несколько решений проблемы зауглероживания катализаторов УКМ: частичное отравление поверхности катализатора, введение добавок металлов платиновой группы; регулирование

размерных характеристик [1, 3]. С уменьшением частиц металлического никеля повышается стойкость работы катализаторов в процессе УКМ, наиболее стабильны катализаторы с 10–20-нм Ni-частицами [11, 14, 15]. Примененная нами технология синтеза катализатора обеспечивает образование шпинели NiAl_2O_4 , при восстановлении которой стабилизируется мелкодисперсный металлический никель (с ~10-нм частицами) в матрице Al_2O_3 .

В условиях УКМ углерод образуется в виде волокон, которые плотно покрывают поверхность катализатора [10]. Схема отложения и накопления углерода (от а к в):



На поверхности катализатора можно выделить два типа Ni-частиц с разной морфологией [16]. Частицы с более дефектной структурой [грани типа (1 0 0)] менее прочно связаны с поверхностью носителя, и на них поддерживается баланс между скоростью диссоциации метана с образованием поверхностного углерода и его окислением, т.е. происходит конверсия метана (а). Частицы с более упорядоченной морфологией [преобладают грани никеля типа

(1 1 1)] более прочно связаны с поверхностью. На их поверхности скорость образования углерода больше, чем его окисления, при этом углерод полимеризуется, растворяется в никеле с образованием карбида (б) [17, 18]. Углерод, аккумулированный в результате поверхностной диффузии, образуя волокнистоподобные структуры, достигает соседних слабосвязанных Ni-частиц и отрывает их от поверхности носителя (в). Процесс конверсии метана с образованием H_2 и CO продолжается на поверхности Ni-частиц, которые находятся на конце волокон, т.е. определенная активность катализатора сохраняется, несмотря на большое количество накопленного волокнистоподобного углерода [19].

Контролирующие стадии УКМ — диссоциация метана и окисление образовавшегося углерода [1, 3, 12]. На рис. 5 приведены зависимости, которые позволяют со-

поставить температурные режимы реакций диссоциации метана, окисления углерода по обратной реакции Будуара и УКМ. Видно, что температурные интервалы процессов УКМ (кривая 1) и крекинга метана (кривая 2) практически совпадают. Окисление поверхностного углерода происходит при температуре, более высокой (кривая 3), чем температура каталитической реакции УКМ. Полученные данные позволяют считать, что поверхностный углерод на данных катализаторах окисляется не по обратной реакции Будуара [20], а взаимодействием с поверхностным адсорбированным кислородом — продуктом диссоциации CO_2 .

Установлено, что температурные режимы выгорания углерода не зависят от степени покрытия поверхности катализатора, свидетельствуя, что осаждение углерода на поверхности происходит по механизму, аналогичному рассмотренному, с образованием волокнистоподобных структур.

Модифицирование $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов добавками щелочных и редкоземельных металлов

Стабильность работы катализаторов УКМ повышается вследствие увеличения основности поверхности, хотя оно может сопровождаться некоторым уменьшением каталитической активности.

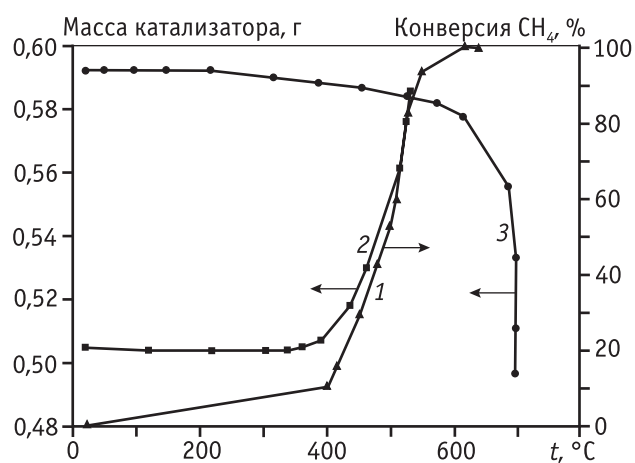


Рис. 5. Температурные зависимости конверсии метана (1) и изменения массы катализатора при образовании поверхностного углерода: $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ (2) и его окислении $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$ (3)

Концентрации реагентов – см. подпись к рис. 1

Если катализатор Ni—Al₂O₃ наиболее активен в начальный период работы, то Ni-катализаторы на основных носителях (MgO, CaO, MnO) превосходят Ni—Al₂O₃-катализаторы по эксплуатационным свойствам, проявляя определенную стойкость к зауглероживанию [21, 22]. На рис. 6 приведены температурные зависимости конверсии метана в присутствии катализаторов, которые содержат модифицирующие добавки щелочных металлов. Наиболее активен катализатор, модифицированный K₂O (кривая 1), наименее — Li₂O (кривая 3). Возможно, оксид лития при высоких температурах переводит металлический никель [23] в оксид, который неактивен в данном процессе [3, 12]. Увеличение содержания оксида калия до 1,3 % приводит к некоторому снижению активности катализатора, но при этом увеличивается стабильность катализатора. Таким образом, добавки оксидов щелочных металлов (K₂O, Na₂O) повышают стабильность работы Ni—Al-катализаторов в процессе УКМ, что обусловлено замедлением процессов зауглероживания [8].

В процессе паровой конверсии метана проблема зауглероживания катализатора решается введени-

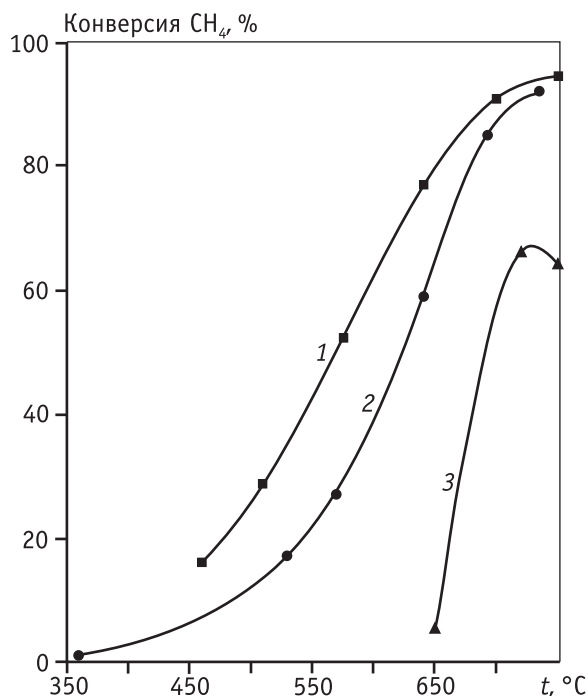


Рис. 6. Температурные зависимости конверсии метана в присутствии катализаторов (1,0 % NiO + 2,0 % Al₂O₃) с щелочными добавками: 1 — 0,6 % K₂O; 2 — 0,9 % Na₂O; 3 — 0,7 % Li₂O

Концентрации реагентов — см. подпись к рис. 1

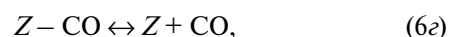
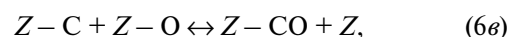
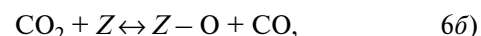
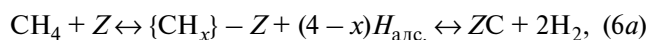
Таблица 2

Влияние концентрации CO₂ на процесс УКМ при (700 °C, C_{H₄} = 5,5 об.%)

Катализаторы состава 1,0 % NiO + 2,0 % Al ₂ O ₃	Конверсия метана, %, при CO ₂ /CH ₄			
	1,3	1,6	1,8	2,2
+ 0,6 % K ₂ O	98	90	85	78
+ 1,3 % K ₂ O	95	88	77	63

ем в реакционную смесь избыточного количества окислителя — H₂O [24]. Поэтому нами было изучено влияние концентрации CO₂ на УКМ. Из табл. 2 видно, что повышение концентрации CO₂ конверсия метана снижается. При увеличении содержания K₂O в составе катализатора от 0,6 до 1,3 % отрицательное влияние повышенных концентраций окислителя усиливается. Возможно, это связано с процессом взаимодействия CO₂ с K₂O, в результате которого образуются малоактивные поверхностные карбонаты [25]. Приведенные данные — еще одно подтверждение, что стадия взаимодействия CO₂ с углеродом по обратной реакции Будуара не может рассматриваться как основной маршрут реакции УКМ [12, 25].

Анализ полученных результатов и данных [1, 26] позволяют предложить схему механизма УКМ на Ni—Al₂O₃-катализаторах:



где Z — активный центр катализатора.

Активация метана и его последующая диссоциация, в результате которой образуются водород и углерода, идут на металлическом никеле. Лимитирующей является стадия «в», в которой углерод окисляется кислородом поверхности, образующимся при диссоциации CO₂ (стадия «б»). Высокая кислотность поверхности увеличивает скорость активации метана (стадия «а»), одновременно стимулируя накопление сажи, в результате чего активность катализатора снижается. Подавить накопление сажи на катализаторе можно, регулируя кислотно-основные свойства поверхности с вероятным уменьшением каталитической активности [21].

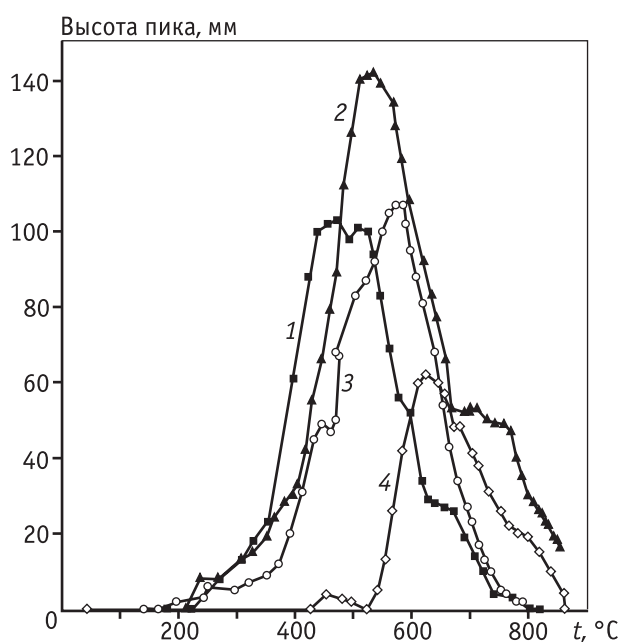
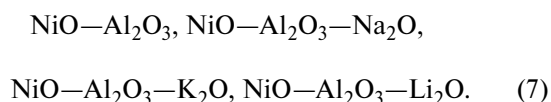


Рис. 7. Кривые ТПВВ образцов состава 1,0 % NiO + 2,0 % Al₂O₃ без (1) и с добавками: 0,6 % K₂O (2), 0,9 % Na₂O (3), 0,7 % Li₂O (4)

Каталитическую активность оксидных катализаторов в окислительно-восстановительных реакциях обычно объясняют энергией связи кислород-катализатор, качественными характеристиками которой являются температуры начала процесса восстановления водородом, а также максимума на кривых ТПВВ (рис. 7) образцов Ni—Al₂O₃-катализаторов, не содержащих (кривая 1) и содержащих добавки щелочных металлов (кривые 2—4). Видно, что модифицирование Ni—Al₂O₃-катализатора оксидами щелочных металлов повышает температуру начала восстановления и сдвигает максимумы на кривых ТПВВ в область более высоких температур. Следовательно, скорость восстановления катализаторов водородом уменьшается последовательно в ряду:

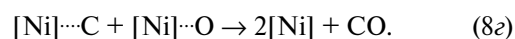
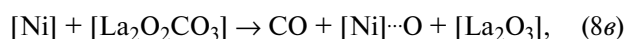
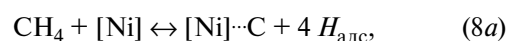


Аналогично изменяется активность катализаторов при УКМ.

Результаты этих экспериментов согласуются с приведенной схемой механизма УКМ, согласно которой поверхностный углерод — продукт диссоциативной адсорбции метана окисляется кислородом с поверхности катализатора, образующимся в результате диссоциации CO₂.

Роль щелочного металла в составе модифицированного катализатора, по-видимому, заключается в содействии образованию на поверхности высокодисперсных, не обнаруживаемых рентгенографически Ni-частиц, подавляющих осаждение углерода [9, 27]. Кроме того, щелочные металлы в результате снижения кислотности поверхности катализатора способны замедлять диссоциацию метана, ведущую к образованию кокса. Поэтому присутствие калия в катализаторе не только уменьшает степень зауглероживания, но и снижает конверсию метана.

В отличие от оксидов щелочных металлов, модифицирующие добавки оксидов РЗМ (L₂O₃, CeO₂) позволяют в определенных пределах варьировать CO₂/CH₄ без снижения конверсии метана (рис. 8). Это может быть связано с возможностью в присутствии катализаторов, модифицированных слабоосновными оксидами (например, La₂O₃) реализации дополнительного маршрута активации CO₂ образованием карбонатов металлов и их взаимодействием с углеродом поверхности по схеме [28]:



На катализаторе Ni/Al₂O₃ активация CO₂ осуществляется с меньшей скоростью, чем диссоциация

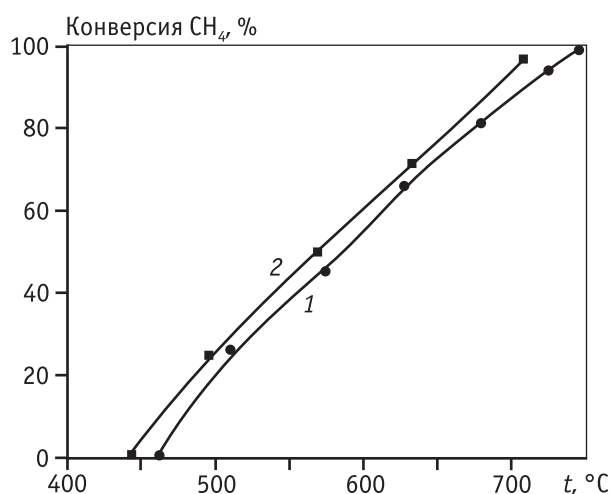


Рис. 8. Температурные зависимости конверсии метана на катализаторе (2,5% NiO+1,0% La₂O₃+2,0% Al₂O₃)/кордиерит при CO₂/CH₄ = 1,25 (1), 2,5 (2) Концентрация CH₄ – 4,1 об.%

CH_4 , что является причиной его зауглероживания. На поверхности металлического никеля реакции адсорбции CH_4 и CO_2 конкурируют [29]. В присутствии композиции $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$ частично разделяются стадии УКМ: на Ni диссоциирует CH_4 , а на La_2O_3 — активируется CO_2 [30]. После модифицирования Ni -содержащего катализатора La_2O_3 -оксидом CO_2 адсорбируется с образованием поверхностных карбонатов лантана, при разложении которых образуются CO и дополнительные кислородные вакансии [31]. Кислород для окисления поверхностного углерода обеспечивается его переносом от La_2O_3 на Ni .

Влияние кислорода на процесс углекислотной конверсии метана

Реакционная способность CO_2 , окислителя в процессе УКМ невысока, это обусловлено его электронным строением. Ускорить УКМ можно, используя окислитель с более высокой реакционной способностью, например O_2 . Кроме того, коэффициент молекулярной диффузии O_2 (17,3 мкм/с при 500 °С) значительно выше, чем у CO_2 (14,2 мкм/с при той же температуре).

Поэтому следует ожидать, что введение кислорода позволит не только частично решить проблему подвода тепла в зону реакции, но и уменьшить влияние диффузных осложнений, связанных с подводом окислителя в зону реакции, являющейся одной из причин зауглероживания внутренних слоев зерна катализатора [32]. Несмотря на очевидную привле-

кательность процесса оксиуглекислотной конверсии метана, работ в этом направлении немного [1] ввиду того, что металлический никель, ответственный за диссоциативную адсорбцию метана, способен легко окисляться до неактивного в этом процессе NiO , прекращая УКМ [33].

В табл. 3 приведены данные, характеризующие активность $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов в реакции окисления CH_4 при разных соотношениях O_2 и CH_4 . В условиях, соответствующих стехиометрии реакции глубокого окисления метана ($\text{O}_2:\text{CH}_4 > 2$) на катализаторе состава, об. %: 7,5 NiO + 1,5 Al_2O_3 максимальная конверсия CH_4 , которая достигается при 575 °С, не превышает 40 %. При $t \geq 600$ °С катализатор работает нестабильно, в изотермических условиях конверсия CH_4 быстро снижается. До 600 °С единственным углеродсодержащим продуктом процесса является CO_2 , при более высоких температурах (600–650 °С) образуются некоторые количества CO и H_2 , катализатор разрушается, полностью теряя первоначальную конструктивную форму сотовой структуры, так как в условиях реакции окисления метана образуется углерод в виде мелкодисперсной сажи, которая осаждается в глубине пор и постепенно заполняет поры катализатора изнутри, не препятствуя диффузии метана [1, 3].

При высоких температурах, которые соответствуют условиям УКМ, катализатор не разрушается, поскольку углерод осаждается преимущественно на внешней поверхности катализатора в виде

Таблица 3

Активность никельсодержащих катализаторов в окислении метана

Состав катализатора	$C^{\text{исх}}, \text{ об. \%}$		$t_p^{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$\frac{K_{\text{CH}_4}^{\text{max}}}{t_k}, \text{ } ^\circ\text{C}$	$C_{\text{п.п.о}}, \text{ об. \%}$		$\text{Сел}_{\text{п.п.о}}, \%$	
	CH_4	O_2			CO	H_2	CO	H_2
7,5 % NiO + 1,5 % Al_2O_3	3,33	9,27	375	40/575	0,02	0	1,5	0
	4,4	3,7	420	35/675	0	0	0	0
	5,5	2,88	420	45/575	1,8	2,0	72	40
5,8 % NiO + 1,4 % La_2O_3 + + 5,4 % Al_2O_3	3,4	9,29	400	65/750	0,3	0,1	14	4
	4,68	4,5	405	32/775	0	0,2	0	7
	5,15	2,19	410	90/740	5,0	9,2	97	100
	5,32	2,77	405	85/670	4,5	8,6	99	95
5,8 % NiO + 1,6 % CeO_2 + + 5,4 % Al_2O_3	2,42	6,93	450	48/740	0,28	0	24	0
	3,3	3,6	450	14/744	0,17	0	36	0
Примечание. K – конверсия, $\text{Сел}_{\text{п.п.о}}$ – селективность по продуктам парциального окисления.								

пространственных структур — нитей, нанотрубок и т.д. [34].

На модифицированном оксидом лантана катализаторе состава, об. %: 5,8 NiO + 1,4 La₂O₃ + 5,4 Al₂O₃ глубокое окисление метана начинается при более высокой температуре — 400 °С. Данный катализатор стабильнее, чем немодифицированный образец, но и в этом случае наблюдается некоторое уменьшение его активности со временем. Единственный углеродсодержащий продукт в этих условиях — CO₂. Образование водорода (до 0,2 об. %) при полном отсутствии CO свидетельствует о крекинге метана ($\text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$), что является причиной нестабильной работы катализатора.

При концентрациях реагентов, близких эквимолекулярным, основные продукты реакции — CO₂ и H₂O, а CO и H₂ обнаружены лишь в следовых количествах. Но при понижении концентрации кислорода до соответствующей стехиометрии реакции парциального окисления метана ($\text{O}_2 : \text{CH}_4 \approx 0,5$) возрастают концентрации CO и H₂, селективность по этим продуктам достигает 99–100 %.

Активность катализатора, модифицированного оксидом церия (5,8 % NiO + 1,6 % CeO₂ + 5,4 % Al₂O₃), значительно ниже. Процесс начинается при 450 °С, максимальная конверсия метана достигается при 740 °С и составляет 48 %. Основным углеродсодержащим продуктом также является CO₂, при $t > 650$ °С образуются небольшие количества CO (до 0,28 об. %) при отсутствии водорода. В ряде опытов наблюдалась конверсия кислорода, превышающая стехиометрическую, что может быть проявлением эффекта накопления кислорода катализатором, содержащим CeO₂.

Сопоставление приведенных в табл. 3 данных показывает, что наиболее высокую активность в реакции парциального окисления метана проявил никель-алюминиевый катализатор, модифицированный оксидом лантана.

Кинетика реакции окисления метана на никель-алюминиевых катализаторах при $\text{O}_2 : \text{CH}_4 \geq 2$ описывается уравнением первого порядка по метану и нулевого по кислороду [35]. Следовательно, степень покрытия поверхности катализатора кислородом близка к равновесной, а приповерхностный слой находится в окисленном состоянии. При уменьшении $\text{O}_2 : \text{CH}_4$ наблюдаются снижение порядка реакции по метану до нулевого или близкого к нулевому и повышение порядка реакции по кислороду до первого и выше. В этих условиях поверхность катализа-

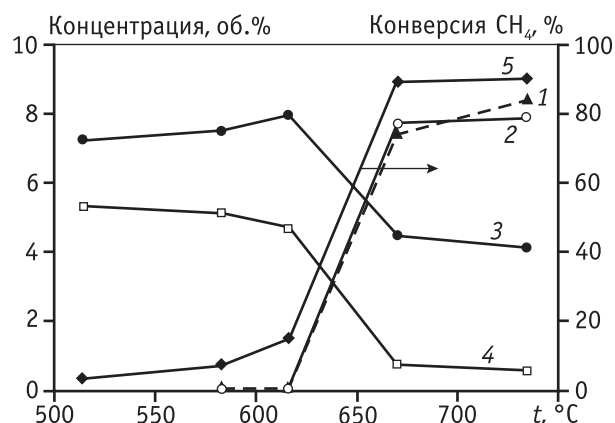
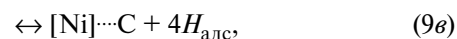
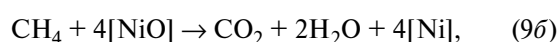


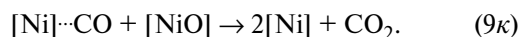
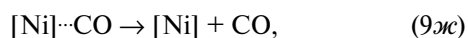
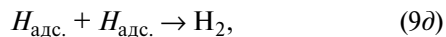
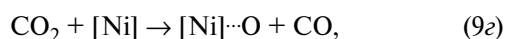
Рис. 9. Зависимости концентраций продуктов: CO (1), H₂ (2), реагентов: CO₂ (3), CH₄ (4) и конверсии CH₄ (5) в процессе окси-углекислотной конверсии CH₄ на катализаторе (3,8%NiO + 1,1%La₂O₃ + 3,7%Al₂O₃)/кордиерит. Концентрации реагентов, об. %: CH₄ – 5,2; CO₂ – 6,9; O₂ – 2,52

тора полностью восстановлена и покрыта соединениями, образовавшимися при диссоциации метана, а единственный углеродсодержащий продукт — монооксид углерода [36].

Приведенные на рис. 9 зависимости позволяют оценить влияние кислорода на процесс УКМ в присутствии никель-алюминиевого катализатора, модифицированного оксидом лантана (3,8 % NiO + 1,1 % La₂O₃ + 3,7 % Al₂O₃). До 620 °С идет только реакция глубокого окисления метана, о чем свидетельствуют возрастание концентрации CO₂ и отсутствие в продуктах реакции водорода. При повышении температуры до 665 °С наблюдаются рост конверсии метана и появление в продуктах реакции CO и H₂ при снижении концентрации CO₂. Расчеты показывают, что селективность по H₂ достигает 89 %, а по CO — 98 %.

Анализ наших результатов и данных [35–37] позволяет сделать вывод, что на окисленных центрах Ni–Al₂O₃-катализатора CH₄ окисляется до CO₂ и H₂O (стадия «б»), что возможно при соотношениях $\text{CH}_4/\text{O}_2 < 2$, а на восстановленных (при $\text{CH}_4/\text{O}_2 > 2$) — диссоциация метана (стадия «в»). В совмещенной схеме:





присутствуют оба типа центров.

При модифицировании катализаторов Ni—Al₂O₃/кордиерит оксидами РЗМ (La₂O₃, CeO₂) достигается увеличение их активности и стабильности работы в процессах как глубокого, так и парциального окисления метана.

На рис. 10 приведены зависимости, которые позволяют оценить влияние концентрации кислорода на УКМ в присутствии катализатора (6,3 % Ni + 1,4 % La₂O₃ + 3,8 % Al₂O₃)/кордиерит при 560 °С. Увеличения концентрации кислорода от 0 до 0,88 об.% приводит к росту конверсии метана и некоторому повышению селективности по водороду (от 90 до 92 %); селективность по СО при этом остается практически неизменной. Дальнейшее повышение концентрации O₂ до 2,5 об.% сопровождается монотонным ростом конверсии CH₄ до 88 %. Селективность по СО при этом уменьшается от 97 до 71 %, а по H₂ снижается лишь незначительно.

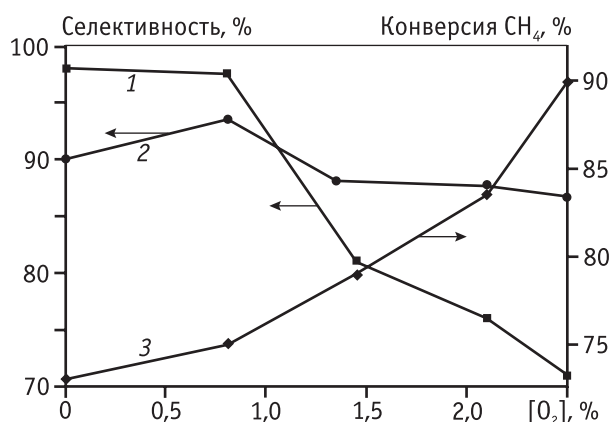


Рис. 10. Влияние концентрации кислорода на селективность по СО (1) и H₂ (2) катализатора (6,3 % Ni + 1,4 % La₂O₃ + 3,8 % Al₂O₃)/кордиерит в процессе УКМ при 560 °С (1, 2) конверсию метана (3) Концентрации реагентов, об.%: CH₄ – 5,2; CO₂ – 6,9

Заключение

Приведенные результаты показывают, что на основе керамических блочных матриц сотовой структуры из синтетического кордиерита могут быть получены эффективные Ni—Al₂O₃-катализаторы углекислотной конверсии метана, которые по производительности существенно превосходят традиционные гранулированные контакты. Повышение стабильности работы катализаторов в процессе УКМ достигается регулированием кислотно-основных свойств поверхности введением модифицирующих добавок оксидов щелочных или редкоземельных металлов.

Модифицирование Ni—Al₂O₃-катализаторов оксидами РЗМ с невысоким редокс-потенциалом (La₂O₃, CeO₂) приводит к повышению их активности и стабильности работы в процессах глубокого и парциального окисления метана, УКМ. В реакции парциального окисления метана никельалюминиевый катализатор, модифицированный оксидом лантана, обеспечивает практически 100 %-ную селективность по водороду.

Процесс УКМ на катализаторе (NiO + La₂O₃ + Al₂O₃)/кордиерит можно интенсифицировать введением в реакционную смесь кислорода. Это позволяет снизить температуру достижения высоких конверсий CH₄ при практически неизменной селективности процесса УКМ по H₂. Селективность по СО при этом снижается, что может быть связано с окислением СО в СО₂. Даже избыток окислителя не приводит к дезактивации этого катализатора, что позволяет варьировать O₂ : CH₄ в реакционной газовой смеси.

Полученные результаты могут быть использованы для создания катализаторов процесса оксиглекислотной конверсии метана в синтез-газ с регулируемым H₂ : СО.

Литература

1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана // Успехи химии. 2005. № 12. С. 1216.
2. Chunshan Song, Wei Pan. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios//Catal. Today. 2004. Vol. 98, Issues 4. P. 463.
3. Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Рос.хим.журнал. 2000. Т. 44. № 1. С. 19.
4. Lee S.-H., Cho W., Ju W.-S. et al. Tri-reforming of CH₄

- using CO₂ for production of synthesis gas to dimethyl ether// Catal. Today. 2003. Vol. 87, Issues 1-4. P. 133.
5. *Содесава Т.* Восстановление диоксида углерода углеводородами в присутствии гетерогенных катализаторов// Кинетика и катализ. 1998. Т.40. №3. С. 452.
 6. *Giroux T., Hwang S., Ye Liu, Ruettinger W., Shore L.* Monolithic structures as alternatives to particulate catalysts for the reforming of hydrocarbons for hydrogen generation// Appl. Catal.:B. 2005. Vol. 56, Issues 4. P. 95.
 7. *Heck R.M., Gulatiand S., Farrauto R.J.* The application of monoliths for gas phase catalytic reactions Original Research Article// Chem. Eng. J. 2001. Vol. 82, Issues 1-3. P. 149.
 8. *Соловьев С.А., Зателепа Р.Н., Губарени Е.В.* и др. Влияние добавок щелочных металлов (K₂O, Na₂O, Li₂O) на активность и стабильность работы Ni/Al₂O₃ катализаторов в процессе углекислотной конверсии метана // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. №11. С. 1858.
 9. *Соловьев С.А., Капран А.Ю., Орлик С.Н.* Окислительная конверсия метана на структурированных катализаторах M/Al₂O₃/кордиерит (M=Ni, Cu, Zn)// Теорет. эксперим.химия. 2007. Т. 43. № 5. С. 299.
 10. *Hou Z., Yokota O., Tanaka T., Yashima T.* Investigation of CH₄ Reforming with CO₂ on Meso-Porous Al₂O₃-Supported Ni Catalyst // Catal. Lett. 2003. Vol. 89. № 1-2. P. 121.
 11. *Xu B.-Q., Wei J.-M., Yu Y.-T.* et al. Size Limit of Support Particles in an Oxide-Supported Metal Catalyst: Nanocomposite Ni/ZrO₂ for Utilization of Natural Gas // J. Phys. Chem., B. 2003. Vol. 107. P. 5203.
 12. *Бычков В.Ю., Крылов О.В., Корчак В.Н.* Исследование механизма углекислотной конверсии метана на Ni/ α -Al₂O₃ // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 1. С. 94.
 13. *Zheng Xu, Yumin Li, Jiyan Zhang* et al. Ultrafine NiO—La₂O₃—Al₂O₃ aerogel: a promising catalyst for CH₄/CO₂ reforming // Appl.Catal.:A. 2001. Vol. 213, Issue 1. P. 65.
 14. *Jun-Mei Wei, Bo-Qing Xu, Jin-Lu Li* et al. Highly active and stable Ni/ZrO₂ catalyst for syngas production by CO₂ reforming of methane // Appl.Catal.:A. 2000. Vol. 196, Issues 2. P. L167.
 15. *Bo-Qing Xu, Jun-Mei Wei, Hai-Yan Wang* et al. Nano-MgO: novel preparation and application as support of Ni catalyst for CO₂ reforming of methane Original Research Article // Catal.Today. 2001. Vol. 68, Issues 1-2. P. 217.
 16. *Xinli Zhu, Peipei Huo, Yue-ping Zhang* et al. Structure and reactivity of plasma treated Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of methane //Appl.Catal.:B. 2008. Vol. 81, Issues 1-2. P. 132.
 17. *Laosiripojana N., Assabumrungrat S.* Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria // Appl.Catal.: B. 2005. Vol. 60, Issues 1-2. P. 107.
 18. *Rostrup-Nielsen J.R., Nørskov J.K.* Step sites in syngas catalysis // Top.Catal. 2006. Vol. 40. № 1-4. P. 45.
 19. *De Chen, Christensen K.O., Ochoa-Fernández E.* et al. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition Original Research Article // J. Catal. 2005. Vol. 229. № 1. P. 82.
 20. *Фирсова А.А., Тюленин Ю.П., Хоменко Т.И.* и др. Углекислотная конверсия метана на Со-содержащих катализаторах // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 6. С. 893.
 21. *Toshihiko O., Toshiaki M.* Role of Potassium in Carbon-Free CO₂ Reforming of Methane on K-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts // J. Catal. 2001. Vol. 204. № 1. P. 89.
 22. *Kim J.-H., Suh D.J., Park T.-J.* et al. Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier. 1998. P. 771.
 23. *Капран А.Ю., Орлик С.Н.* Влияние добавок щелочных металлов на активность и селективность структурированных серебряных катализаторов в реакции эпексидирования этилена оксидом азота (I) // Теорет. и эксперим. химия. 2005. Т. 41. № 6. С. 360.
 24. *Кетов А.А., Саулин Д.В., Пузанов И.С.* и др. Паровая конверсия метана на блочных катализаторах // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 3. С. 446.
 25. *Бычков В.Ю., Тюленин Ю.П., Крылов О.В., Корчак В.Н.* Углекислотная конверсия метана на катализаторе Со/ α -Al₂O₃: Образование, состояние и превращения поверхностного углерода // Кинетика и катализ 2002. Т. 41. № 5. С. 775.
 26. *Bradford M.C.J., Vannice M.A.* Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity // Appl. Catal. A. 1996. Vol. 142. № 1. P. 73.
 27. *Osaki T., Mori T.* Role of Potassium in Carbon-Free CO₂ Reforming of Methane on K-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts // J. Catal. 2001. Vol. 204. № 1. P. 89.
 28. *Slagtern A., Schuurman Y., Leclercq C.* et al. Specific Features Concerning the Mechanism of Methane Reforming by Carbon Dioxide over Ni/La₂O₃ Catalyst // J. Catal. 1997. Vol. 172. № 1. P. 118.
 29. *Toshihiko Osaki, Haruhiko Fukaya, Tatsuro Horiuchi* et al. Isotope Effect and Rate-Determining Step of the CO₂-Reforming of Methane over Supported Ni Catalyst// J. Catal. 1998. Vol. 180. № 1. P. 106.
 30. *Tsipouriari V.A., Verykios X.E.* Carbon and Oxygen Reaction Pathways of CO₂ Reforming of Methane over Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ Catalysts Studied by Isotopic Tracing Techniques // J. Catal. 1999. Vol. 187. № 1. P. 85.
 31. *Xiulan Cai, Xinfu Dong, Weiming Lin.* Effect of CeO₂

- on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ for autothermal reforming of methane // *J. Natur. Gas Chem.* 2008. Vol. 17. № 1. P. 98.
32. Соловьев С.А., Губарени Е.В., Курилец Я.П. Роль добавок оксидов редкоземельных элементов в составе Ni/Al₂O₃-катализаторов окислительной конверсии метана // *Теорет. эксперим. химия.* 2008. Т. 44. № 6. С. 359.
33. Hou Z., Yokota O., Tanaka T.A. Novel KCaNi/α-Al₂O₃ Catalyst for CH₄ Reforming with CO₂ // *Catal.Lett.* 2003. Vol. 87. № 1-2. P. 37.
34. York A. P. E., Xiao T., Green L.H. Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas // *Topics Catal.* 2003. Vol. 22. № 3/4. P. 345.
35. Liu S., Xiong G., Sheng S. Partial oxidation of methane and ethane to synthesis gas over a LiLaNiO/γ-Al₂O₃ catalyst // *Appl. Catal.: A.* 2000. Vol. 198. № 1. P. 261.
36. Shen S., Li C., Yu C. Mechanistic study of partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al₂O₃ catalyst // *Stud.Surf. Sci.Catal.* 1998. Vol. 119. P. 765.
37. Tsiouriari V.A., Zhang Z., Verykios X.E. Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ni-Based Catalysts: I. Catalyst Performance Characteristics // *J. Catal.* 1998. Vol. 179. № 1. P. 283.

УДК 544.723.21 : 541.183 :
: 661.183.45 : 661.183.6

ГРАНУЛИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТЫ БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ – СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

© 2011 г. М.Л. Павлов,
О.С. Травкина, Б.И. Кутепов

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимии
и катализа РАН, Уфа

Введение

Гранулированные синтетические цеолиты типа LTA (A) и FAU (X) в разных катионообменных формах широко используют в крупнотоннажных процессах для осушки и очистки от сернистых соединений и диоксида углерода газовых и жидких сред разного состава, например, природного газа и низкомолекулярных олефинов [1–4]. Указанные цеолиты используют и для адсорбционного разделения смесей углеводородов [4–6].

Синтетические цеолиты производят в промышленном масштабе в виде 1–5-мкм кристаллов, для применения в адсорбции и катализе их формируют в более крупные гранулы.

Синтез гранулированных цеолитов А и Х ведут в двух направлениях.

Первое — приготовление гранул, содержащих 80–82 мас.% порошкообразного цеолита и 20–18 мас.% связующих [1, 3, 4, 7]. Связующий материал, используемый на стадии формования цеолитсодержащего адсорбента, обеспечивает заданную форму и механическую прочность, создает вторичную пористую структуру, необходимую для диффузии молекул адсорбируемых веществ к индивидуальным кристаллам цеолитов и обратно в процессах адсорбции-десорбции. В качестве связующих при формировании цеолитов применяют исключительно природные глины. Синтез проводят в две стадии: 1 — приготовление высокодисперсного цеолитного порошка, 2 — его грануляция с применением связующего материала. Варианты такого способа синтеза гранулированных цеолитов достаточно хорошо разработаны и освоены в промышленности. Однако

Павлов М.Л. — докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник.
Тел.: (347) 284-22-27. E-mail: kutepoff@inbox.ru.

Кутепов Б.И. — докт. хим. наук, профессор, вед. науч. сотрудник. Телефон и e-mail те же.

Травкина О.С. — мл. науч. сотрудник. Телефон и e-mail те же.