

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

## СЕЛЕКТИВНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ИЗ МЕТАНА: КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕНОНИКЕЛЯ

© 2017 г. А. Г. Дедов<sup>1</sup>, А. С. Локтев<sup>1,\*</sup>, А. В. Шмигель<sup>2</sup>, П. А. Тихонов<sup>2</sup>, А. Е. Лапшин<sup>2</sup>,  
М. Ю. Арсентьев<sup>2</sup>, И. Е. Мухин<sup>1</sup>, В. К. Иванов<sup>3</sup>, И. И. Моисеев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 15.08.2016 г.

Созданы обладающие высокой теплопроводностью активные и селективные катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана на основе промышленно производимого пеноникеля. Разработанные катализаторы получены путем электрохимической обработки пеноникеля, что позволило формировать на его поверхности частицы оксида или гидроксида никеля, молибдена, вольфрама или кобальта. Катализаторы позволяют получать синтез-газ с селективностью, близкой к 100% при конверсии метана до 98–100%.

**Ключевые слова:** синтез-газ, кислородная и углекислотная конверсия метана, электрохимически модифицированный пеноникель.

DOI: 10.7868/S002824211702006X

Основные источники метана – природный газ, попутный нефтяной газ и биогаз – следует рассматривать не только как топливо, но и как сравнительно дешевое и экологичное углеродное сырье. В то же время относительно небольшая доля природного газа поступает на химическую переработку. Основным ее продуктом является смесь водорода и оксида углерода, так называемый “синтез-газ”, производство которого составляет основу и одновременно является наиболее затратной стадией промышленного получения таких важных продуктов, как аммиак, метанол, уксусная кислота, углеводороды по реакции Фишера–Тропша и др. [1, 2].

Промышленно реализованные производства синтез-газа преимущественно основаны на высокотемпературном и энергозатратном процессе паровой конверсии метана. Получаемый синтез-газ с соотношением  $H_2/CO = 3$  требует дополнительного кондиционирования и дополнительных затрат для получения из него продуктов нефтехимии. Более приемлемый для нефтехимии состав синтез-газа достигается в углекислотной (УКМ,  $H_2/CO = 1$ ) и кислородной (ККМ,  $H_2/CO = 2$ ) конверсии метана. Последняя менее энергозатратна вследствие экзотермичности, но реализована в ограниченном масштабе как некаталитический высокотемпературный процесс (более

1100°C). Углекислотная же конверсия метана позволяет вовлечь в переработку не только природный и попутный нефтяной газ, но и возобновляемое сырье – биогаз. Однако для внедрения в промышленность процессов УКМ и ККМ необходимо создание более стабильных и селективных катализаторов.

Описанные в литературе катализаторы паровой, кислородной и углекислотной конверсии метана, а также процессов комбинированного риформинга метана (паровая конверсия с добавлением кислорода или  $CO_2$ ), содержат металлы VIII группы, преимущественно никель, на оксидных носителях [1, 2]. Однако никелевые активные центры характеризуются склонностью к образованию углеродистых отложений и сильному взаимодействию с носителем, что может приводить к снижению или потере каталитической активности, а также полному зауглероживанию реактора.

Кроме того, использование катализаторов на оксидных носителях осложняется проблемами, связанными с поддержанием однородной температуры в слое катализатора. Оксидные носители обладают низкой теплопроводностью и при протекании реакций, характеризующихся значительным тепловым эффектом, возникает существенный градиент температур в слое катализатора, так

называемая “горячая точка” (hot spot) [2]. Это, в свою очередь, негативно влияет как на результаты процесса, так и на стабильность катализатора. В процессе кислородной конверсии метана, когда на первой стадии происходит высокоэнтальпийное окисление до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а на последующих стадиях — высокоэнтальпийные процессы паровой и углекислотной конверсии, проблема теплопередачи особенно актуальна.

Эффективным подходом к решению проблемы теплообмена в слое катализатора служит использование в качестве катализаторов материалов с высокой теплопроводностью. Так, в работе [3] активные компоненты катализаторов получения синтез-газа конверсией компонентов биотоплив наносили на никель-алюминиевый сплав или на карбид кремния, обладающий высокой теплопроводностью.

Институтом катализа СО РАН запатентован катализатор получения синтез-газа, в котором в качестве носителя используют пористый металлический никель, изготовленный из порошка никеля по технологии пористого проката. На его поверхность пропиткой нитратными растворами с последующими высушиванием и прокаливанием наносят оксиды никеля и магния [4, 5]. При превращении на этом катализаторе смеси природного газа и воздуха конверсия метана достигала 97%, селективность по СО 88%, по  $\text{H}_2$  97% при стабильной работе катализатора на протяжении 50 ч.

Фирмой Copoco, Inc. разработан блочный катализатор кислородной конверсии метана на основе массивных Ni—Cr-сплавов [6], получаемый вакуумным напылением на перфорированную никелевую фольгу металлических частиц Ni и Cr с последующей высокотемпературной обработкой (1200–1300°C) в неокислительной атмосфере. При 1055°C и скорости потока 7.5 л/мин смеси 60%  $\text{CH}_4$ , 30%  $\text{O}_2$ , 10%  $\text{N}_2$  достигают конверсию метана 77%, селективность по СО — 99% и  $\text{H}_2$  — 92%.

В ИОХ РАН разработан катализатор КKM на основе обработанной соляной и фтороводородной кислотами фехральной ленты состава 64–68% Fe, 26–28% Cr, 5–5.8% Al и 1% легирующих элементов — Si, Mn, Ni, T [7, 8]. При 900°C катализатор превращал разбавленную азотом метан-кислородную смесь в синтез-газ, показывая конверсию метана 98%, селективность по СО 95%. Высокую активность и селективность авторы связывают с обогащением поверхности фехрала хромом и образованием более развитой поверхности. Интересно отметить, что после электрохимического нанесения 5% Ni конверсия метана и селективность по СО снизились до 92%.

Те же авторы использовали в КKM катализатор, полученный нанесением 5% Pd из солянокислого раствора  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  на поверхность прокаленной сетки из легированной стали [8]. При 930°C и использовании метан-кислородной сме-

си конверсия метана составила 92%, селективность по СО 97%. Замена кислорода на воздух привела к заметному уменьшению конверсии и селективности.

В ИХФ РАН для получения синтез-газа из биогаза предлагается использовать горение углеводородов в объемной проницаемой матрице [9]. При подаче в матричный конвектор, изготовленный из пеноникрома пористостью 60 PPI газовой смеси состава 40%  $\text{CO}_2$ –60%  $\text{CH}_4$ , концентрации  $\text{H}_2$  и СО в отходящем газе составили 13 и 15%.

Ряд публикаций описывает применение в качестве катализатора УKM алюминид никеля  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . В [10] показано, что на немодифицированном катализаторе при 900–950°C степени превращения метана и  $\text{CO}_2$  достигают соответственно 76 и 82%, тогда как после модифицирования 0.1% Pt они возрастают до 97 и 99%, причем модифицированный катализатор в меньшей степени подвержен зауглероживанию. Модифицирование катализатора 2% W было менее эффективным и позволяло достигать конверсии  $\text{CH}_4$  81%,  $\text{CO}_2$  — 92%. Хромовый модификатор был еще менее эффективным [11]. В то же время, катализатор  $\text{Ni}_3\text{Al} + 5\% \text{Mo}$  при 900°C показал степень превращения метана 99% и образовывал вдвое меньше углеродистых отложений, чем немодифицированный образец [12]. Известно, что модифицирование различных никельсодержащих катализаторов молибденом, вольфрамом и кобальтом в ряде случаев существенно улучшает их активность и стабильность [11–13]. Проведенные нами ранее [14] испытания в КKM немодифицированного пеноникеля, изготовленного в Пермском национальном исследовательском политехническом университете, показали, что при 930°C он позволяет получать синтез-газ, обеспечивая селективность по СО 96%, однако конверсия метана не превышала 89%.

Цель настоящей работы — создание активных и селективных катализаторов КKM и УKM на основе электрохимически модифицированного промышленно производимого пеноникеля, обладающих высокой теплопроводностью. Электрохимическая обработка пеноникеля позволяет формировать на его поверхности наноразмерные частицы оксида или гидроксида Ni, Mo, W или Co. Варьируя параметры электрохимического синтеза можно контролировать размер формируемых наночастиц и толщину их слоя. Наноразмерные частицы оксида или гидроксида Ni на поверхности пеноникеля в процессе КKM или УKM способны трансформироваться в дисперсные никелевые частицы, высокоактивные в этих процессах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе для синтеза катализаторов использовали пеноникель открытоячеистый, из-

готовленный ЗАО “ЭКАТ”, г. Пермь методом электрохимического осаждения никеля на ретикулированный (открытоячеистый) пенополиуретан с последующей термодеструкцией полимера и спеканием в среде водорода; плотность 334.821 г/дм<sup>3</sup>, PPI = 110 (количество пор на линейный дюйм).

Электрохимическое модифицирование гидроксидом или оксидом Ni проводили в двухэлектродной ячейке, в которой анод и катод изготовлены из пеноникеля, или же анод выполнен из Mo или W (модифицирование указанными металлами) [15]. Кроме того, был использован катализатор, полученный нанесением Co на катод из пеноникеля путем электролиза водного раствора сульфата Co.

Морфологию катализаторов и распределение элементов на поверхности изучали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss NVision 40; ускоряющее напряжение 1 кВ (увеличение до 200000×), детекторы отраженных (SE2) и обратно рассеянных (ESB) электронов. При проведении анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии использовали ускоряющее напряжение 20 кВ.

Каталитические свойства исследовали в кварцевом реакторе проточного типа, подавая неразбавленные инертным газом смеси CH<sub>4</sub> с O<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub>, производства ОАО “Московский газоперерабатывающий завод” (чистота 99.9%). Масса загруженных катализаторов 0.2 г, размер частиц 0.5–1 мм.

Конверсию, селективность и выход продуктов реакций ККМ и УКМ рассчитывали на основании данных газохроматографического анализа, описанного в [13].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов по ККМ (табл. 1) показывают, что на всех исследованных нами катализаторах при увеличении температуры в слое катализатора возрастают конверсия метана и селективность в образовании синтез-газа. Немодифицированный пеноникель (табл. 1, оп. 1-5) проявил активность в ККМ при 761°C, однако при этом конверсия метана была невысокой – 34%, а селективность по CO и H<sub>2</sub> соответственно составила 42 и 32%. Повышение температуры до 888°C увеличило конверсию метана до 90% и селективность по CO и H<sub>2</sub> до 94 и 97% (табл. 1, оп. 3). Дальнейшее повышение температуры от 761 до 945°C увеличило конверсию метана до с 34 до 98%, а селективность по CO и H<sub>2</sub>, соответственно с 42 и 32 до 95 и 97%.

Таким образом, промышленно производимый пеноникель оказался более активным в ККМ по

**Таблица 1.** Результаты кислородной конверсии метана в синтез-газ\*

№ опыта	T, °C	Конверсия CH <sub>4</sub> , %	Селективность, %			
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2+</sub>
Немодифицированный пеноникель						
1	761	34	32	42	53	5
2	819	49	69	62	33	5
3	888	90	97	94	6	0
4	922	96	96	96	4	0
5	945	98	97	95	5	0
Пеноникель + NiO						
6	850	60	77	72	24	4
7	890	68	84	86	14	0
8	924	88	83	95	5	0
9	957	95	88	98	2	0
Пеноникель + Ni(OH) <sub>2</sub>						
10	899	44	77	62	38	0
11	926	71	79	86	14	0
12	933	93	83	97	3	0
13	953	97	87	98	2	0
14	966	99	89	99	1	0
Пеноникель + Mo						
15	886	76	99	87	13	0
16	921	93	99	93	7	0
17	952	98	100	100	0	0
Пеноникель + W						
18	854	61	87	78	22	0
19	889	88	100	93	7	0
20	924	97	100	95	5	0
21	953	98	99	100	0	0
Пеноникель + Co						
22	875	49	86	67	32	1
23	899	65	91	80	20	0
24	934	86	100	93	8	0
25	960	82	94	92	8	0

\* CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2; W = 9 л/г катализатора в час; C<sub>2+</sub> – продукты конденсации метана (этан, этилен, пропилен).

сравнению с ранее испытанным нами лабораторным аналогом [14].

Электрохимическое модифицирование пеноникеля оксидом никеля (нанесение гидроксида никеля с последующей термобработкой) не привело к улучшению его каталитических свойств в ККМ (табл. 1, оп. 6–9) по сравнению с немодифицированным пеноникелем. Видно, что при повышении температуры до 957°C конверсия метана достигла 95%, а селективность по CO и H<sub>2</sub> со-

**Таблица 2.** Результаты углекислотной конверсии метана в синтез-газ\*

№ опыта	T, °C	Конверсия, %		Выход, %	
		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
Немодифицированный пеноникель					
1	825	16	21	18	7
2	895	71	72	71	65
3	925	85	82	83	81
4	961	96	84	90	89
Пеноникель + NiO					
5	833	52	57	54	33
6	870	73	74	73	51
7	899	85	85	84	64
8	932	91	90	91	91
9	963	98	96	97	93
Пеноникель + Ni(OH) <sub>2</sub>					
10	835	57	59	58	33
11	862	79	80	80	57
12	904	95	93	94	75
13	939	99	98	99	85
14	964	99	100	99	90
Пеноникель + Mo					
15	891	88	76	82	85
16	922	95	72	83	95
17	956	97	99	98	95
Пеноникель + W					
18	868	83	77	80	72
19	902	96	98	97	96
20	932	98	100	99	98
21	957	99	100	99	99
Пеноникель + Co					
22	831	32.0	38.0	35	17.0
23	901	43.0	49.0	46	30.0
24	939	44.0	54.0	49	31.0
25	956	47.0	52.0	49	33.0

\* CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1. W = 12 л/г катализатора в ч. Указаны выход CO в расчете на суммарный углерод, содержащийся в подаваемых в реактор метане и диоксиде углерода, и выход водорода в расчете на поданный в реактор метан.

ответственно 98 и 88% (табл. 1, оп. 9), что сопоставимо с результатами на немодифицированном пеноникеле.

Аналогичные результаты получены и при использовании в ККМ пеноникеля, модифицированного гидроксидом никеля (нанесение гидроксидов Ni и высушивание без термообработки, табл. 1, оп. 10–14). При высоких температурах – 953 и 966°C конверсия метана достигала 97 и 99%, а селективность по CO и H<sub>2</sub> составила 98–99 и 87–89%.

Электрохимическое модифицирование пеноникеля Mo и W оказалось более эффективным. Пеноникель, модифицированный Mo (табл. 1, оп. 15–17), при 921 и 952°C показал конверсию метана 93 и 98% при селективности по CO и H<sub>2</sub> соответственно 93–100 и 99–100%, что превосходит результаты на немодифицированном образце. Пеноникель, электрохимически модифицированный W (табл. 1, оп. 18–21), показал близкие результаты. При 924 и 953°C конверсия метана составила 97 и 98%, а селективность по CO и H<sub>2</sub> соответственно 95–100 и 99–100%.

Поверхностное нанесение Co на пеноникель (табл. 1, оп. 22–25) привело к уменьшению конверсии метана, значения которой даже при 934 и 960°C не превышали 86 и 82%, несмотря на сравнительно высокие значения селективности по CO и H<sub>2</sub>, соответственно 93–92 и 100–94%.

Таким образом, модифицирование пеноникеля электрохимическим нанесением Mo и W, которые сами по себе не являются эффективными катализаторами ККМ, позволило повысить селективность образования синтез-газа в данной реакции. Эти модификаторы неожиданно оказались более эффективными, чем кобальт, известный катализатор ККМ.

Катализаторы ККМ, указанные в табл. 1, без проведения регенерации и разгрузки реактора, были испытаны и в катализе процесса УКМ. Результаты приведены в табл. 2. Видно, что в целом результаты УКМ коррелируют с поведением катализаторов в условиях ККМ. Как и в случае катализа ККМ, увеличение температуры вело к возрастанию конверсии исходного сырья и увеличению выхода целевых продуктов. На немодифицированном пеноникеле (оп. 1–4 табл. 2) увеличение температуры в слое катализатора с 825 до 961°C вело к увеличению конверсии метана и CO<sub>2</sub> – соответственно с 16 и 21 до 96 и 84%, а выходов CO и H<sub>2</sub> соответственно с 18 и 7 до 90 и 89%.

Пеноникель, электрохимически модифицированный оксидом никеля (нанесение гидроксида никеля с последующей термообработкой), оказался более активным в УКМ (оп. 5–9 табл. 2) по сравнению с немодифицированным пеноникелем: при 963°C конверсия метана достигла 98, CO<sub>2</sub> – 96%, выходы CO и H<sub>2</sub> соответственно 97 и 93%.

Пеноникель, модифицированный гидроксидом никеля (нанесение гидроксида никеля и высушивание без термообработки) также показал высокие результаты в УКМ (табл. 2, оп. 10–14), сравнимые с результатами на пеноникеле, модифицированном оксидом никеля.

Электрохимическое модифицирование пеноникеля Mo и W также положительно повлияло на результаты УКМ. Модифицированный Mo пеноникель (табл. 2, оп. 15–17). При 956°C конверсия метана достигла 97, CO<sub>2</sub> – 99%, выходы CO и H<sub>2</sub>

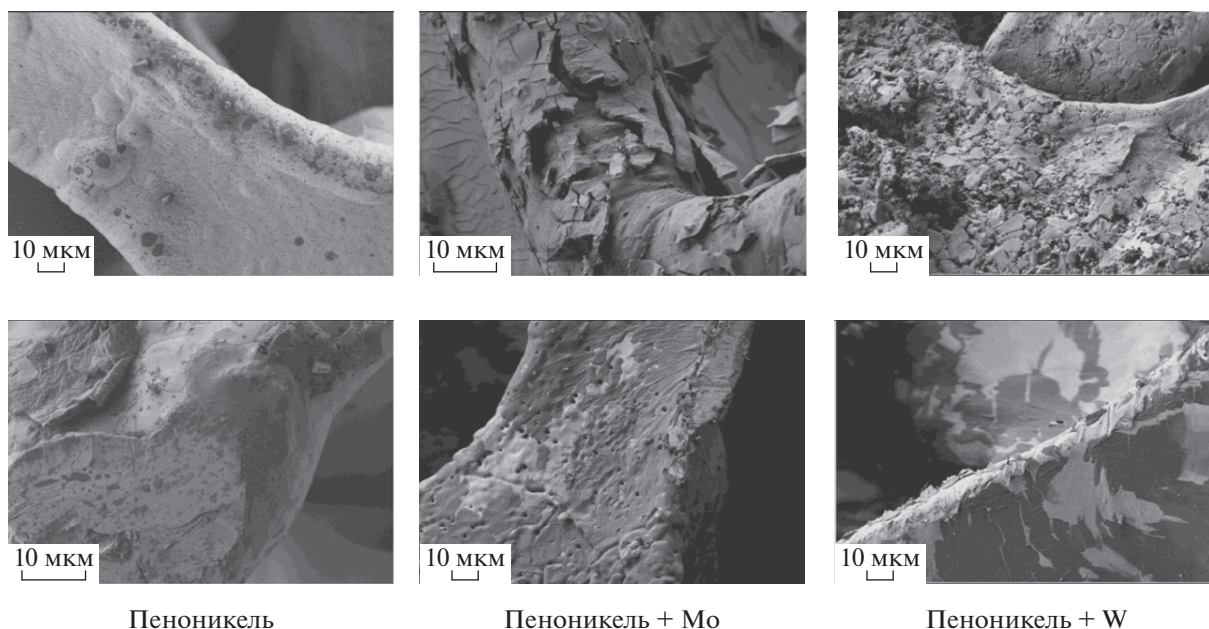


Рис. 1. РЭМ-микрофотографии катализаторов. Верхние – исходные образцы, нижние – после УКМ.

соответственно 98 и 95%, что превосходит результаты на немодифицированном пеноникеле.

Пеноникель, электрохимически модифицированный вольфрамом (табл. 2, оп. 18–21), показал наиболее высокие результаты в УКМ: уже при 902°C конверсия метана достигла 96, CO<sub>2</sub> – 98%, выходы CO и H<sub>2</sub> соответственно 97 и 96%, а повышение температуры до 957°C позволило достичь количественного выхода синтез-газа.

Поверхностное нанесение Со на пеноникель, как и в случае ККМ, оказалось не столь эффективным (табл. 2, оп. 22–25). Даже при 960°C величины конверсии метана и CO<sub>2</sub> не превышали 47 и 52%, а выходы CO и H<sub>2</sub> соответственно 49 и 33%.

Таким образом, катализаторы на основе электрохимически модифицированного пеноникеля оказались высокоэффективными в процессе УКМ, превосходя (за исключением кобальтсодержащего образца) немодифицированный пеноникель, причем лучшие результаты получены при модифицировании вольфрамом.

На рис. 1 приведены микрофотографии немодифицированного пеноникеля и пеноникеля, модифицированного Мо и W, наиболее эффективных как в ККМ, так и в УКМ. Видно, что структура пеноникелевой основы не претерпела существенных изменений. В то же время, наблюдаемые на поверхности пеноникеля слои и частицы молибдена и вольфрама после использования в катализе существенно уменьшились в размерах, что может быть связано с воздействием высоких температур и реагентов.

Результаты анализа катализаторов, модифицированных Мо и W, методом энергодисперсионной

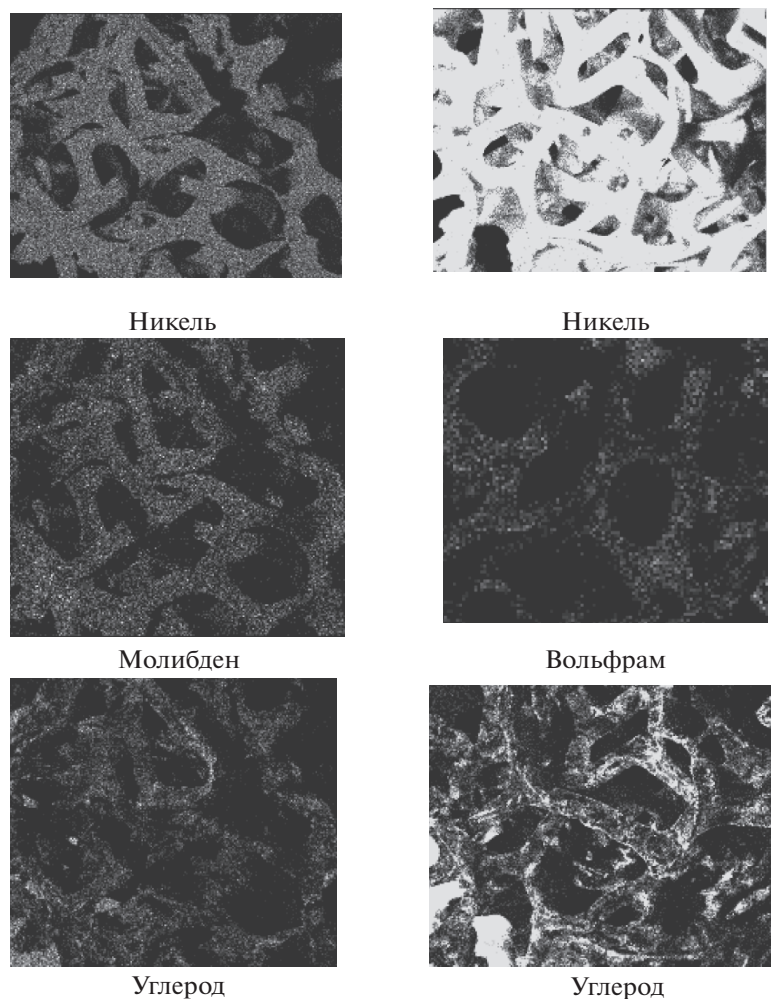
рентгеновской спектроскопии приведены на рис. 2, светлые участки показывают поверхностное распределение соответствующих элементов.

Обработка результатов показала, что поверхностное содержание Мо (0.8 ат. %) после катализа существенно не изменилось, тогда как поверхностное содержание W уменьшилось с 0.2 до 0.1 ат. %. Также данные рис. 2 указывают на незначительное зауглероживание поверхности катализаторов после 80 ч работы в периодическом режиме, без учета времени разогрева и охлаждения катализатора в потоке реагентов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые испытанные нами в процессах получения синтез-газа кислородной и углекислотной конверсией метана катализаторы на основе электрохимически модифицированного промышленно производимого пеноникеля проявили высокую активность, селективность, а также устойчивость к зауглероживанию. Катализаторы позволяют получать синтез-газ с селективностью, близкой к 100% при конверсии метана до 98–100%. Обладая высокой теплопроводностью, исследованные катализаторы являются более перспективными для реализации новых процессов окислительной конверсии метана в синтез-газ по сравнению с известными катализаторами на оксидных носителях.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-01007: отработка методик синтеза катализаторов, эксперименты по ККМ, РЭМ-анализы катализаторов до и после ККМ), РФФИ (грант 13-03-12406) и Минобрнау-



**Рис. 2.** Распределение элементов (светлые участки) на поверхности катализаторов после УКМ по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Слева пеноникель + Мо, справа пеноникель + W.

ки России (базовая часть государственного задания “Организация проведения научных исследований”, анкета № 1422; проектная часть государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/К).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Holmen A. // Catal. Today. 2009. V. 142. P. 2.
- Enger B.C., Lødeng R., Holmen A. // Appl. Cat. A Gen. 2008. V. 346. P. 1.
- Sadykov V., Mezentseva N., Simonov M., Smal E., Arapova M., Pavlova S., Fedorova Y., Chub O., Bobrova L., Kuzmin V., Ishchenko A., Krieger T., Roger A.-C., Parkhomenko K., Mirodatos C., Smorygo O., Ross J. // International J. of hydrogen energy. 2015. V. 40. P. 7511.
- Сабирова З.А., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Данилова М.М. // Пат. 2321457 РФ. Б.И. 2008. № 10.
- Кириллов В.А., Данилова М.М., Федорова З.А., Кузин Н.А., Кузьмин В.А., Амосов Ю.И. // Пат. 2429072 РФ. Б.И. 2011. № 26.
- Figuera J.C., Gaffney A.M., Anderson J.E., Pierce D.B., Oswald R., Song R. // Пат. 0151411. WO. 2001. URL: <http://www.google.com/patents/WO2001051411A1?cl=ru>.
- Тарасов А.Л., Кустов Л.М. // Пат. 2493912 РФ. Б.И. 2013. № 27.
- Тарасов А.Л., Кустов Л.М. // Катализ в промышленности. 2012. № 6. С. 7.
- Шаповалова О.В., Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Чун Йонг Нам, Лим Мун Суп // Горение и взрыв. 2012. Т. 5. № 5. С. 111.
- Аркатова Л.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. № 1. С. 7.
- Аркатова Л.А., Курина Л.Н. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 1. С. 24.
- Arkatova L.A. // Catalysis Today. 2010. V. 157. № 1–4. P. 170.
- Дедов А.Г., Локтев А.С., Иванов В.К., Быков М.А., Мухин И.Е., Лиджиев М.М., Рогалева Е.В., Моисеев И.И. // Доклады академии наук. 2015. Т. 461. № 4. С. 426.
- Анциферов В.Н., Порозова С.Е., Солнышков И.В., Локтев А.С., Голиков С.Д., Дедов А.Г. // Перспективные материалы. 2013. № 11. С. 65.
- Шмигель А.В., Тихонов П.А., Лапшин А.Е., Арсентьев М.Ю. // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 6. С. 887.