

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

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА. НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНООКСИДНЫХ КОБАЛЬТАТОВ–НИКЕЛАТОВ НЕОДИМА-КАЛЬЦИЯ

© 2018 г. А. Г. Дедов¹, О. А. Шляхтин², А. С. Локтев^{1,*}, Г. Н. Мазо², С. А. Малышев², С. И. Тюменова¹, А. Е. Баранчиков³, И. И. Моисеев¹

¹Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва,

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,

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

Поступила в редакцию 27.04.2017 г.

Синтезированы и исследованы новые катализаторы получения синтез-газа кислородной конверсией метана на основе сложнооксидных кобальтатов–никелатов неодима-кальция. Прекурсоры катализаторов общего состава $NdCaCo_{1-x}Ni_xO_n$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$) получены твердофазным методом. Показано, что синтезированные образцы образуют ряд твердых растворов со структурой типа K_2NiF_4 при $x = 0.8$ или ромбически искаженной структурой K_2NiF_4 при $x = 1$. Продукты превращения полученных прекурсоров в метан–кислородной смеси при высоких температурах демонстрируют высокие значения конверсии метана и выхода синтез-газа. Максимальные значения указанных величин достигаются на катализаторах, полученных при восстановлении прекурсоров состава $NdCaCo_{0.4}Ni_{0.6}O_n$ и $NdCaNiO_n$. Полная замена кобальта на никель приводит к повышению выхода синтез-газа, однако формирующийся катализатор склонен к зауглероживанию. Оптимальное соотношение никеля и кобальта в составе катализатора обеспечивает получение устойчивого к зауглероживанию контакта.

Ключевые слова: синтез-газ, кислородная конверсия метана, кобальтаты–никелаты неодима-кальция.

DOI: 10.7868/S0028242118010069

Получение синтез-газа (смеси CO и H₂) по реакции кислородной конверсии метана (ККМ) – один из перспективных подходов к переработке метаносодержащих газов в продукты нефтехимии. Достоинства процесса ККМ – его экзотермичность и состав получаемого синтез-газа (H₂/CO = 2), благоприятный для использования в синтезе метанола и углеводородов (УВ) по реакции Фишера–Тропша.

Термодинамические расчеты показывают, что равновесие реакции ККМ существенно сдвинуто в сторону образования конечных продуктов уже при 700–800 °С, однако в отсутствие катализатора процесс протекает с заметной скоростью лишь при температурах свыше 1100 °С [1, 2].

Известными эффективными катализаторами ККМ являются металлы платиновой группы, а также металлические кобальт и никель на оксидных носителях различной химической природы [1–6]. При использовании этих катализаторов протекание реакции ККМ с высокой степенью превращения метана и селективностью по CO и H₂ становится возможным уже при 800–900 °С.

В присутствии катализаторов на основе никеля процесс удается реализовать при более низких температурах, чем для кобальтовых катализаторов, однако никелевые катализаторы склонны к образованию на их поверхности отложений углерода, блокирующих активные центры катализатора. Основным методом получения катализаторов на основе Co и Ni на оксидных носителях является пропитка пористого носителя раствором солей кобальта или никеля с последующей сушкой и термическим разложением солей в восстановительной среде, что приводит к образованию наночастиц металла на высокоразвитой поверхности оксидного носителя.

В последнее время внимание исследователей, работающих над созданием катализаторов ККМ, привлекает подход, основанный на синтезе композитов, в которых активные компоненты (никель, кобальт) диспергированы в матрице носителей различной природы, способных, в свою очередь, влиять и на результаты ККМ. Формирование активных частиц никеля или кобальта требует

высокотемпературного восстановления их оксидных прекурсоров.

Одним из соединений, продукты восстановления которого в условиях реакции ККМ показали высокий выход CO и H₂, является NdCaCoO₄ [7, 8]. Подобно остальным катализаторам ККМ на основе кобальта, получаемый катализатор требует сравнительно высоких температур эффективного протекания процесса (930–960 °С). Снижения этих температур можно было бы ожидать при замене части или всего кобальта в NdCaCoO₄ на никель.

Цель настоящей работы – изучение возможности создания катализаторов кислородной конверсии метана путем полной или частичной замены кобальта на никель в матрице NdCaCoO₄, а также исследование превращений и каталитических свойств полученных материалов в метан-кислородной смеси, не разбавленной инертным газом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы состава NdCaCo_{1-x}Ni_xO_n (x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1) получали методом твердофазного синтеза. Смеси Nd₂O₃, CaCO₃, Co₃O₄ и NiO в соотношениях, отвечающих катионному составу конечных продуктов, смачивали ацетоном и подвергали помолу в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 5 в течение 1 ч. Полученные порошки подвергали термической обработке при 1100 °С в течение 24 ч, таблетированию и отжигу при 1200 °С в течение 10 ч, помолу, повторному таблетированию и отжигу при 1200 °С в течение 20 ч. Длительную процедуру синтеза применяли с целью достижения максимальной однородности химического состава прекурсора.

Фазовый состав полученных материалов исследовали на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600,

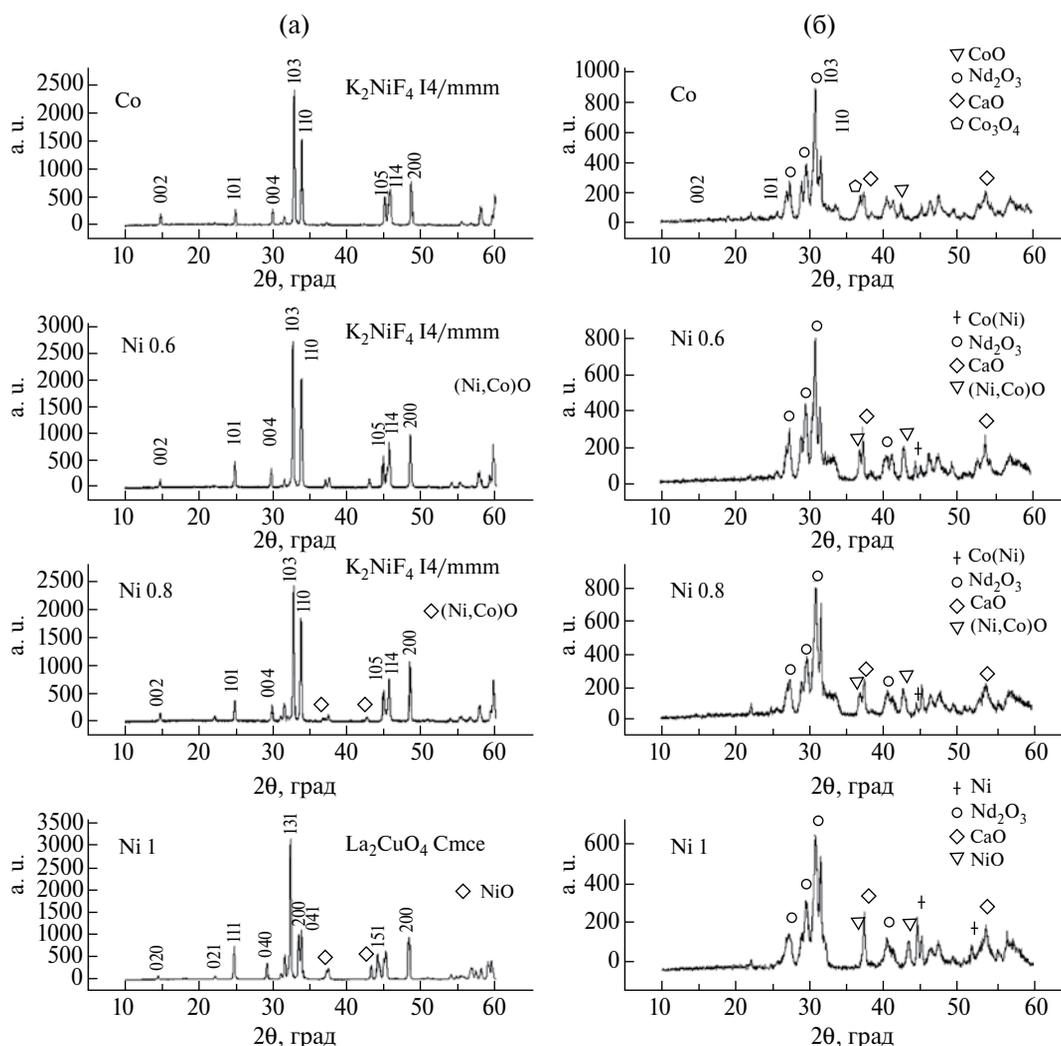


Рис. 1. Дифрактограммы образцов NdCaCo_{1-x}Ni_xO_n различного состава после синтеза (а) и после проведения каталитического эксперимента (б).

обработку данных дифракции осуществляли с использованием пакета программ WinXPow.

Морфологию катализаторов до и после использования в ККМ изучали при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss NVision 40 при увеличении до $200\,000\times$ с использованием детекторов отраженных (InLens; ускоряющее напряжение 7 кВ) и обратно рассеянных (ESB; ускоряющее напряжение 1 кВ) электронов.

Исследование каталитических свойств образцов в реакции ККМ проводили в обогреваемом кварцевом реакторе проточного типа, изготовленном в виде трубки U-образной формы внутренним диаметром 5 мм с карманом для термодпары, расположенным между входящей и выходящей трубками реактора. В нижней части реактора помещали катализатор, а свободный объем реактора до и после катализатора заполняли кварцевой крошкой, что позволяло ограничить вклад некаталитических газофазных процессов превращения метана и более корректно охарактеризовать каталитические свойства образцов. Масса загруженного в реактор катализатора с размером гранул 0.5–1 мм составляла 0.2 г. В реактор подавали неразбавленную инертным газом смесь метана (чистота 99.99%) с кислородом (чистота 99.999%). Соотношение $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$; скорость потока газовой смеси 9 л (г ч)⁻¹. Анализ состава продуктов ККМ проводили методом ГЖХ по методике, описанной в [7, 8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ фазового состава продуктов твердофазного синтеза прекурсоров катализаторов (рис. 1а) показал, что при $x = 0\text{--}0.8$ наблюдается образование соединений со структурой типа K_2NiF_4 (пространственная группа I4/mmm).

Для образца, не содержащего кобальт, наблюдается образование соединения с ромбически искаженной структурой типа K_2NiF_4 . Во всех образцах, содержащих никель, наблюдалось присутствие небольшого количества NiO. При этом катионный состав полученных соединений со структурой K_2NiF_4 изменялся с увеличением количества никеля в реакционной смеси, на что указывает сдвиг рефлексов (101) и (103) с ростом соотношения Ni/Co.

Сопоставление фазового состава катализаторов до и после проведения каталитических превращений метан-кислородной смеси показывает (рис. 1б), что в ходе реакции ККМ наблюдается образование Nd_2O_3 , CaO, а также Co_3O_4 для NdCaCoO_4 и NiO во всех остальных случаях. При $x \geq 0.6$ отмечается также присутствие металлической фазы, рефлексы которой, вследствие структурной схожести соответствующих модификаций,

могут принадлежать никелю, кобальту, их смеси или твердому раствору. При этом следует отметить, что активность никель- и кобальтсодержащих катализаторов ККМ большинство исследователей связывает именно с присутствием частиц металла на поверхности катализаторов [1–8].

Результаты экспериментов по ККМ (см. таблицу) показывают, что все исследуемые материалы катализировали образование синтез-газа. Для всех образцов зафиксировано увеличение конверсии метана и селективности образования синтез-газа при увеличении температуры, хотя для образцов с различным соотношением Ni/Co это происходит несколько по-разному. Для образцов, содержащих кобальт, при 829–860 °C наблюдается практически полное окисление метана до CO_2 , на что указывает минимальный выход CO при существенной степени конверсии метана (23–28%) и выходе CO_2 18–21%. В то же время, при повышении температуры до 895–900 °C характер процессов, протекающих на поверхности катализатора, изменяется, что ведет к значительному увеличению выходов CO и H_2 при соответственном уменьшении выхода CO_2 . Это указывает на переход от полного каталитического окисления метана к его частичному окислению (кислородной конверсии).

В работе [9] было показано, что соединение NdCaCoO_4 со структурой типа K_2NiF_4 способно катализировать полное окисление метана, в то время как продукты восстановительного разложения NdCaCoO_4 катализируют процесс кислородной конверсии метана [7, 8]. С учетом этих особенностей, изменение характера процессов окисления метана при повышении температуры, по-видимому, является результатом интенсивного восстановительного разложения исследованных нами сложных оксидов.

Наблюдаемый сравнительно высокий выход CO при $T < 900$ °C на катализаторах с большим содержанием никеля ($x \geq 0.4$) показывает, что процессы восстановительного распада оксидных прекурсоров этого состава протекают при существенно более низких температурах, чем для NdCaCoO_4 , и катализаторами процессов конверсии метана во всей исследованной температурной области являются продукты их разложения.

Анализ данных таблицы показывает, что варьирование соотношения Ni/Co в прекурсорах, а, следовательно, и в продуктах их термовосстановления, оказывает заметное влияние на весь комплекс их каталитических характеристик. Так, для каждого образца была зафиксирована температура, при которой достигались значимые (более 20%) выходы CO и H_2 . В случае NdCaCoO_4 при нагреве до 925 °C степень превращения метана

Результаты ККМ в присутствии катализаторов на основе прекурсоров состава $\text{NdCaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_n$

T, °C	Конверсия CH_4 , %	Выход, %		
		CO	H ₂	CO ₂
NdCaCoO_4				
829	23	1	0	18
895	26	3	2	19
925	64	51	54	12
972	76	67	74	9
$\text{NdCaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_n$				
860	28	0	0	21
912	43	22	41	18
929	66	54	56	12
943	70	59	62	15
962	75	65	68	12
$\text{NdCaCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_n$				
884	45	28	27	37
934	73	64	66	13
953	78	70	77	11
976	88	83	88	4
$\text{NdCaCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_n$				
874	43	25	25	17
928	64	52	52	12
968	82	76	83	6
$\text{NdCaCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_n$				
829	22	0	0	18
900	27	1	0	20
931	55	39	39	15
970	62	49	53	13
NdCaNiO_n				
787	34	13	59	18
832	78	68	75	9
862	81	73	79	8
884	82	75	80	6
920	87	82	88	7
954	93	89	96	3
935	92	88	94	4
902	89	83	92	5

составила 64%, а выходы CO и H₂—51 и 54%, соответственно; для $\text{NdCaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_n$ при нагреве до 912 °C степень превращения метана составила 43%, а выходы CO и H₂—22 и 41%. Для $\text{NdCaCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_n$ при нагреве до 884 °C и степени превращения метана 45% выходы CO и H₂ составили 28 и 27%; для $\text{NdCaCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_n$ при 874 °C и степени превращения метана 43% — по 25%; для $\text{NdCaCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_n$ при 931 °C и степени превращения метана 55% — по 39%; и для NdCaNiO_n при 832 °C наблюдалась

степень превращения метана 78%, а выходы CO и H₂ составили 68 и 75%, соответственно.

Таким образом, в целом с ростом содержания никеля в катализаторе наблюдается систематическое снижение температуры, при которой наблюдались выходы синтез-газа более 20%. Обращает на себя внимание необычное поведение катализатора с $x = 0.8$, все процессы на котором протекают при более высоких температурах, чем для ближайших аналогов. Этот интересный факт пока не нашел своего объяснения и требует дальнейшего, более детального изучения в ходе последующих исследований. В то же время катализатор на основе прекурсора NdCaNiO_n , в котором весь кобальт замещен на никель, полностью соответствовал наблюдаемой тенденции. В этом случае образование синтез-газа наблюдалось уже при 787 °C, а при 832 °C достигались высокие степень превращения метана и выходы CO и водорода.

Данные таблицы показывают также, что в ряду образцов, содержащих одновременно никель и кобальт, максимальные выходы CO и водорода (83% и 88%, соответственно) имеют место на катализаторе $\text{NdCaCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_n$. Максимальные же выходы CO и водорода (89 и 96%) наблюдаются для катализатора на основе прекурсора NdCaNiO_n . Продукты его взаимодействия с метан-воздушной смесью сохраняли высокую селективность по синтез-газу даже при последующем снижении температуры проведения ККМ после достижения ее наиболее высокого значения. Так, при 954 °C выходы CO и водорода составили 89 и 96%; при снижении температуры до 935 °C выходы CO и водорода составили 88 и 94%, а при 902 °C — 83 и 92%.

Как отмечалось ранее, одной из главных проблем при использовании катализаторов ККМ на основе металлического никеля является образование углеродных отложений, приводящих к существенному снижению их каталитической активности. В ходе испытаний катализатора, полученного на основе прекурсора NdCaNiO_n , он продемонстрировал стабильные результаты на протяжении 18 ч, однако дальнейшее использование приводило к его значительному зауглероживанию. Исследование катализаторов после проведения ККМ методом РЭМ показало (рис. 2), что лучший из смешанных кобальт–никелевых катализаторов содержал лишь фрагментарные углеродистые отложения небольших размеров. В то же время, анализ катализатора, не содержащего кобальт, подтвердил интенсивное образование на поверхности его частиц углеродных волокон диаметром до 200 нм. С учетом этих данных, наибольший практический интерес, по-видимому, представляют смешанные никель–кобальтовые катализаторы на основе продуктов превращения $\text{NdCaCo}_{1-x}\text{NiO}$ в условиях реакции ККМ.

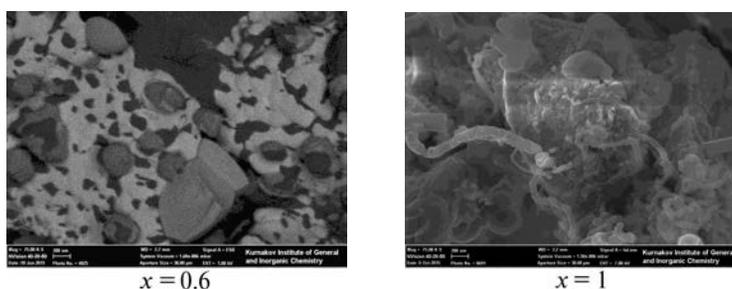


Рис. 2. РЭМ-микрофотографии катализаторов, полученных на основе прекурсоров $\text{NdCaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_n$ ($x = 0.6$ и 1) после каталитического эксперимента.

Таким образом, в результате проделанной работы впервые исследована реакция кислородной конверсии метана в присутствии новых катализаторов на основе оксидных прекурсоров общего состава $\text{NdCaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_n$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$). При $x = 0$ прекурсор представляет собой соединение NdCaCoO_4 со структурой типа K_2NiF_4 . При $x \geq 0.2$ основным компонентом прекурсора является твердый раствор со структурой типа K_2NiF_4 , а в качестве примеси присутствует NiO . Показано, что оксидные и металлоксидные композиты, образующиеся в результате превращения исходных соединений в потоке метан-кислородной смеси при высоких температурах, позволяют достигать высоких значений степени превращения метана и выхода CO и водорода в реакции ККМ. Максимальные значения указанных величин достигаются на катализаторах, полученных при восстановлении прекурсоров состава $\text{NdCaCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_n$ и NdCaNiO_n . Полная замена кобальта на никель приводит к улучшению показателей ККМ, однако сопровождается интенсивным зауглероживанием катализатора. В то же время, оптимальное соотношение никеля и кобальта в составе катализаторов обеспечивает получение устойчивого к зауглероживанию контакта.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-01007)

и Минобрнауки России (базовая часть государственного задания “Организация проведения научных исследований”, анкета № 1422).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Holmen A. // Catal. Today. 2009. V. 142. P. 2.
2. Enger B.C., Lødeng R., Holmen A. // Appl. Cat. A. 2008. V. 346. P. 1.
3. Zeng S., Zhang X., Fu X., Zhang L., Su H., Pan H. // Appl. Cat. B. 2013. V. 136. P. 308.
4. Liu H., He D. // Catal. Surv. Asia. 2012. V. 16. P. 53.
5. 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.
6. Gao X.X., Huang C.J., Zhang N.W., Li J.H., Weng W.Z., Wan H.L. // Catal. Today. 2008. V. 131. P. 211.
7. 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.
8. Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Mazo G.N., Shlyakhtin O.A., Parkhomenko K.V., Kiennemann A.A., Roger A.-C., Ishmurzin A.V., Moiseev I.I. // Appl. Cat. A. 2015. V. 489. P. 140.
9. Боровских Л.В. // Дис. канд. хим. наук. М.: МГУ. 2008.