

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

## КИСЛОРОДНАЯ И УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Ni-Co/MFI

© 2018 г. А. Г. Дедов<sup>1</sup>, А. С. Локтев<sup>1,\*</sup>, И. Е. Мухин<sup>1</sup>,  
А. А. Караваев<sup>1</sup>, С. И. Тюменова<sup>1</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>2</sup>, В. К. Иванов<sup>2</sup>,  
К. И. Маслаков<sup>3</sup>, М. А. Быков<sup>3</sup>, И. И. Моисеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский гос. университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 11.09.2017 г.

На основе Ni-, Co-, и NiCo-, нанесенных на цеолиты структуры MFI, синтезированы и исследованы катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Суммарное содержание металлов в катализаторах 2 мас.%. В качестве носителей использованы промышленно производимый цеолит со связующим (оксидом алюминия) и цеолит без связующего, синтезированный ускоренным гидротермально-микроволновым методом. Выход синтез-газа достигает 97% в присутствии Ni- и NiCo- катализаторов, нанесенных на цеолит структуры MFI, синтезированный гидротермально-микроволновым методом. Совместное присутствие Ni и Co в составе катализатора обеспечивает получение контакта, устойчивого к зауглероживанию в процессе углекислотной конверсии метана, тогда как в присутствии Ni-катализатора образуется значительное количество углеродных волокон.

**Ключевые слова:** синтез-газ, кислородная конверсия метана, углекислотная конверсия метана, кобальт, никель, цеолит MFI, гидротермально-микроволновой синтез.

DOI: 10.7868/S0028242118020077

Синтез-газ (СГ, смесь CO и H<sub>2</sub>) – ключевой интермедиат в производстве продуктов нефтехимии из метансодержащего сырья, а также водорода – перспективного экологически чистого топлива [1–8]. Кислородная конверсия метана (ККМ) и углекислотная конверсия метана (УКМ) обладают рядом достоинств по сравнению с действующими процессами получения СГ, основанными на паровой конверсии метана. Достоинства ККМ – его экзотермичность, а также благоприятный для синтеза метанола и углеводородов (УВ) по Фишеру–Тропшу состав получаемого синтез-газа (H<sub>2</sub>/CO=2). Процесс УКМ (H<sub>2</sub>/CO=1) важен с экологической точки зрения, т.к. позволяет утилизировать основной парниковый газ – диоксид углерода. Кроме того, процесс УКМ может базироваться на переработке возобновляемого сырья – биогаза.

Широко известными катализаторами ККМ и УКМ являются металлы платиновой группы, никель и кобальт на оксидных носителях различной химической природы [1–8]. На этих контактах вблизи 1000 °С молекулы метана начинают терять атомы водорода, генерируя интермедиаты, из которых при взаимодействии с окислителем

(CO<sub>2</sub> в случае УКМ и O<sub>2</sub> в реакции ККМ) образуется CO, а при отсутствии окислителя формируются углеродные отложения. Оба продукта реакции (CO и H<sub>2</sub>) вступают в окисление легче, чем исходный метан. Быстрое удаление этих продуктов из зоны реакции позволяет избежать непроизводительного расхода углерода [6]. Катализаторы на основе никеля не уступают по активности платиновым металлам и значительно активнее кобальтовых при сравнительно более низких температурах, однако, особенно при использовании в УКМ, никелевые катализаторы склонны к образованию на их поверхности отложений углерода, не только блокирующих активные центры катализатора, но и приводящих к закупорке реактора.

Одним из подходов к решению указанных проблем служит использование катализаторов с малыми размерами активных металлических частиц и высокой величиной удельной поверхности носителя [7]. С этой целью используют носители, среди которых выделяются цеолиты различной структуры и цеолитоподобные мезопористые материалы, положительно влияющие на свойства никелевых катализаторов. Также уменьшить зауглероживание никелевых катализаторов позволяет добавление к никелю

другого компонента, способствующего окислению поверхностного углерода. Одним из таких компонентов является кобальт [9].

Нанесение 5–10 мас.% Ni на цеолит ВЕА позволяет получить катализатор ККМ, который при 700–900 °С показывает количественный выход CO [7]. Деалюминирование цеолита увеличивает стабильность катализатора, а уменьшение количества никеля до 1 мас.% существенно снижает его активность.

Катализатор состава 10% Ni/25%CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/ZSM-5 активен в ККМ уже при 400 °С, обеспечивая конверсию метана 50%. При 700 °С конверсия метана достигает 90% [10].

В УКМ изучены различные по природе цеолитные носители и ряд сокатализаторов, способствующих уменьшению зауглероживания. Исследовали катализаторы ККМ, полученные прокаливанием смеси нитрата никеля или нитратов никеля, калия и кальция с цеолитом ZSM-5 (Si/Al > 200), содержащим 20% связующего – оксида алюминия [11]. В реактор подавали разбавленную азотом смесь метана и CO<sub>2</sub>. На катализаторе 5.3 мас.% Ni/ZSM-5 выход CO при 700 °С составил 77%; при этом наблюдали заметное зауглероживание. Добавление K и Ca незначительно увеличило выход CO, но позволило устранить зауглероживание. Снижение содержания Ni в Ni/ZSM-5 до 2.4 мас.% вело к уменьшению выхода CO до 70%, но также устраняло зауглероживание. Повышение содержания Ni до 9.7 мас.% увеличило выход CO до 83%, но привело к усилению зауглероживания. Катализатор KNiCa/ZSM-5 при 900 °С обеспечил количественный выход синтез-газа.

Также в УКМ исследовали Ni-, Co- и смешанные NiCo-катализаторы, нанесенные методом пропитки на цеолит ZSM-5 (Si/Al=11.5) [12]. Содержание металлов в катализаторах составляло 7 мас.%. В интервале 600–800 °С на катализаторах, за исключением кобальтового, наблюдали близкие значения выхода водорода – 58–65%. На кобальтовом катализаторе такой выход водорода достигался лишь выше 700 °С. В то же время этот катализатор был наиболее селективен по CO при 600 °С (68%). При 800 °С селективность всех катализаторов по CO была примерно одинакова – 60–62%. Никелевый катализатор оказался склонным к зауглероживанию и уступал смешанным никель-кобальтовым контактам в конверсии метана и CO<sub>2</sub>. В целом более активным и стабильным оказался катализатор с соотношением Ni/Co=0.5. Конверсия CO<sub>2</sub> при 800 °С составляла 85%, метана – 75%, селективность по синтез-газу – 63%. Степень зауглероживания составила менее 1%.

Катализаторы, содержащие 5–7 мас.% Ni на цеолите Y, более активны в УКМ, чем контакты, полученные нанесением Ni на цеолиты марки A,

X, ZSM-5 [13]. При 800 °С на протяжении 5 ч конверсии метана и CO<sub>2</sub> сохраняли стабильное значение 92% при селективности по водороду 65%. Катализатор, содержащий 3% Ni, показывал аналогичные результаты в начале эксперимента, но со временем показатели уменьшались. Следует отметить, что менее активные катализаторы в меньшей степени подвергались зауглероживанию.

Результаты УКМ зависят от соотношения Si/Al в Ni катализаторах, содержащих цеолит NaZSM-5 и частично закристаллизованный силикагель [14]. При 800 °С лучшие показатели получены на катализаторе, содержащем 5 мас.% Ni с Si/Al = 30: конверсия CO<sub>2</sub> – 98%, CH<sub>4</sub> – 95%, H<sub>2</sub>/CO = 0.91.

Каталитическая активность в УКМ никелевых (1 мас.%), платиновых (0.5 мас.%) и смешанных никель-платиновых катализаторов, нанесенных на деалюминированные цеолиты FAU, Y и ВЕА при 600–640 °С оценивали как число молей метана, превращенных на грамме металла в час [15]. Смешанные никель-платиновые катализаторы были менее активны, чем платиновые, тогда как никелевые катализаторы были неактивны и подвергались сильному зауглероживанию. Лучшим носителем оказался деалюминированный цеолит ВЕА, активность NiPtВЕА составила 1.9 моль/г в ч, а PtВЕА – 3.2 моль/г в ч.

Биметаллический Ni(2.5%)Rh(2.5%)/ВЕА катализатор [16] при 700 °С показал конверсию метана в 73%, CO<sub>2</sub> – в 78%, что совпадало с результатами на 5% Rh/ВЕА. Однако родиевый катализатор не подвергался зауглероживанию, а биметаллический контакт содержал 3% кокса после 2 ч пробега. Катализатор 5% Ni/ВЕА показывал близкие начальные значения конверсии реагентов, но быстро дезактивировался из-за сильного закоксовывания (7% кокса через 2 ч).

Добавление 0.1 мас.% Rh к катализатору УКМ 7.5% Ni/NaY позволило при 560–585 °С достигать 100% конверсии CO<sub>2</sub> и метана [17].

Ультразвуковая обработка контакта, содержащего кобальт, нанесенного на цеолит H-Y, позволяла получать более активные катализаторы за счет повышения дисперсности кобальтовых частиц [18]. Катализатор, содержащий 10 мас.% кобальта, при 850 °С обеспечивал выходы водорода и CO соответственно, 61 и 80%, а при 750 °С – 55 и 77%. Однако значения конверсии метана и CO<sub>2</sub> заметно уменьшались после 10-часового пробега катализатора.

В УКМ исследовали никель-платиновые катализаторы, нанесенные на силикалит структуры MFI (известной также как ZSM-5), и инкапсулированные в силикатную оболочку [19]. Катализатор, содержащий 1.5 мас.% Ni с добавлением 0.5 мас.% Pt при 800 °С показывал конверсию метана и CO<sub>2</sub>

около 80%, однако после 20-часового пробега эти величины уменьшались до 60%. Катализатор, не содержащий платины, дезактивировался значительно быстрее. Катализаторы, не инкапсулированные в  $\text{SiO}_2$ , полностью теряли активность через 1–6 ч.

Для синтеза Ni катализаторов УКМ также использовали силикат со структурой цеолита типа феррьерит (FER), силикалит со структурой MFI и силикат с упорядоченной мезопористой структурой MCM-41 [20]. Содержание Ni составляло 5 мас.%. Катализаторы при 700 °C показывали сопоставимые значения конверсии метана (63–77%) и  $\text{CO}_2$  (83–90%), однако лучшие результаты получены на Ni/FER, стабильном на протяжении 30 ч.

Использование для нанесения никеля мезопористого силиката SBA-16 привело к получению нестабильного катализатора УКМ [21]. В то же время, катализатор на основе SBA-16, содержащий 5 мас.% Ni и 14.7 мас.% Se, при 700 °C демонстрировал стабильные значения конверсии метана 68–72%, конверсии  $\text{CO}_2$  – 74–77% и селективности по  $\text{H}_2$  85% на протяжении 100 ч.

Катализаторы УКМ синтезировали на основе мезопористого оксида алюминия, в состав которых никель и церий вводили на стадии гидротермального синтеза [22]. Содержание никеля составляло 7 мас.%, а содержание церия в церий–алюминиевой оксидной матрице варьировалось от 1 до 4 мольн.%. Наиболее эффективным оказался катализатор, содержащий 1 мольн.% церия. При 800 °C конверсия метана и  $\text{CO}_2$  достигали 85%, а селективности по CO и  $\text{H}_2$  – 5%.

Приведенные литературные данные не являются исчерпывающими, в ссылках к цитированным работам содержатся данные о ряде других исследований ККМ и УКМ, катализируемых никельсодержащими цеолитными системами, однако иллюстрируют целесообразность применения этих катализаторов. В частности, эффективными носителями выступают материалы со структурой MFI, часто упоминаемые в литературе под фирменным названием ZSM-5 [10–14], отличающиеся высокой термической стабильностью. Все исследованные катализаторы на основе цеолитов MFI, за исключением включающих в себя металлы платиновой группы, содержали значительное количество никеля (5 и более мас.%), а сами цеолиты синтезировали традиционным гидротермальным методом. Использование микроволновой обработки в процессе гидротермального синтеза цеолитов MFI позволяет существенно ускорить процесс кристаллизации и получать материалы с улучшенными морфологическими характеристиками [23, 24].

Цель настоящей работы – синтез и исследование катализаторов кислородной и углекислотной конверсии метана, содержащих 2 мас.% никеля,

кобальта или их смеси, нанесенных на цеолит MFI, синтезированный гидротермально-микроволновым методом. Для сравнения исследовали аналогичные катализаторы, нанесенные на промышленно производимый гидротермальным методом цеолит MFI, содержащий в качестве связующего оксид алюминия. Использование катализаторов ККМ и УКМ на основе цеолита MFI, содержащего менее 5 мас.% никеля при отсутствии добавок платиновых металлов, а также приготовленных на основе цеолита MFI, синтезированного гидротермально-микроволновым методом, в литературе не описано.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цеолит MFI с мольным отношением  $\text{Si}/\text{Al}=20$  синтезировали гидротермально-микроволновым методом [23], переводили в H-форму ионным обменом с нитратом аммония и прокаливанием аммонийной формы (далее обозначен MFI<sub>mv</sub>). Для сравнения использовали цеолит MFI в H-форме,  $\text{Si}/\text{Al}=38$ , связующее – 20 мас.% оксида алюминия, изготовлен ОАО “Новосибирский завод химконцентратов” традиционным гидротермальным методом. Удельная поверхность 325 м<sup>2</sup>/г. Далее обозначен MFI<sub>гт</sub>.

Фракцию цеолитов (0.5–1 мм) высушивали при 300 °C, взвешивали и погружали в водный раствор, содержащий расчетные количества гексагидратов нитратов кобальта, никеля или их смеси, обеспечивающих содержание 2 мас.% металла в высушенном и прокаленном при 500 °C катализаторе. Смешанные никель-кобальтовые катализаторы содержали по 1 мас.% каждого металла, что в случае никеля и кобальта примерно соответствует эквимолярным количествам металлов. Приготовили 6 образцов катализаторов, далее обозначенных NiMFI<sub>mv</sub>, CoMFI<sub>mv</sub>, NiCoMFI<sub>mv</sub>, NiMFI<sub>гт</sub>, CoMFI<sub>гт</sub>, NiCoMFI<sub>гт</sub>.

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

Морфологию катализаторов до и после использования в ККМ и УКМ изучали при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss NVision 40 при увеличении до 200000x с использованием детекторов вторичных (SE или InLens; ускоряющее напряжение 7 кВ) и обратно рассеянных (ESB; ускоряющее напряжение 1 кВ) электронов, а также растрового электронного

микроскопа JEOL JSM-6390LA (Япония)<sup>1</sup> при ускоряющем напряжении 5–25 кВ с использованием детектора вторичных электронов.

Текстурные характеристики катализаторов определяли методом низкотемпературной сорбции азота на приборе Quantachrome AUTOSORB-1C/MS/TPR. Обработку результатов проводили с использованием пакета программ Quantachrome AS1Win методами BET, t-Plot, V<sub>N</sub> и NLDFT.

Исследование каталитических свойств образцов в реакциях ККМ и УКМ проводили в обогреваемом кварцевом реакторе проточного типа с карманом для термопары. Конец термопары располагался в центре слоя катализатора. Свободный объем реактора при проведении ККМ заполняли кварцевой крошкой. Масса загруженного в реактор катализатора с размером гранул 0,5–1 мм составляла 0,2 г. В реактор подавали неразбавленные инертным газом смеси CH<sub>4</sub> с O<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub>, производства ОАО “Московский газоперерабатывающий завод” (чистота 99,9%). Соотношение CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1; скорость потока газовых смесей соответственно 11–12 и 15–16 л (г катализатора в ч)<sup>-1</sup>. Катализатор разогревали в течение 1 ч до заданной температуры в токе смеси CH<sub>4</sub> с O<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub>, а после проведения анализа повышали или понижали температуру до заданных значений. Анализ состава продуктов проводили методом ГЖХ по методике, описанной в [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех образцов на основе цеолита MF1mv наблюдали изотермы адсорбции–десорбции азота, характерные для микропористых материалов структуры MF1. Видно, что большая часть объема пор и еще большая часть площади поверхности обусловлена наличием ультрамикропор с размером меньше 1 нм (табл. 1). Присутствие этих микропор в изотерме адсорбции проявляется в резком поглощении азота уже при очень низком давлении. Это не позволяет получить информацию об их размерах и поверхности при использовании азота в качестве адсорбата. Достоверно можно оценить только объем этих пор. Кроме того, вид изотерм адсорбции–десорбции свидетельствует о наличии в образцах MF1mv пор размером 2–5 нм. Объемы микро- и мезопор различного размера определены методом NLDFT (Nonlocal Density Functional Theory). Вид изотерм адсорбции–десорбции указывает на присутствие в образцах MF1mv незначительного количества мезопор.

Гистерезис, наблюдаемый у некоторых образцов, вероятно, обусловлен присутствием плохо доступных микропор. На это указывает рост поглощения азота при уменьшении давления, которое наблюдается на изотермах десорбции для некоторых образцов MF1mv. Фактически в этом случае не удается получить равновесную изотерму адсорбции, поэтому при десорбции фиксируется дополнительное “поглощение” азота. В соответствии с рекомендациями IUPAC и сложившейся практикой для микропористых материалов, был проведен расчет по БЭТ в области малых относительных давлений ( $< 0.02 P/P_0$ )<sup>2</sup>. В целом следует отметить, что во всех образцах на основе цеолита MF1mv после участия в катализе ККМ и УКМ суммарная величина удельной поверхности и удельной поверхности микропор, а также объема ультрамикропор уменьшились. Однако и в составе использованных образцов сохранялось преобладание ультрамикропористой структуры, что в целом указывает на стабильность текстуры катализаторов.

Катализаторы на основе цеолита MF1gt также характеризуются значительной величиной удельной поверхности микропор, но отличаются более высокой величиной суммарного объема пор, что, видимо, связано с присутствием в их составе связующего – оксида алюминия. Объемы микро- и мезопор, определенные методом NLDFT, указывают на существенное возрастание объема пор с размером более 2 нм. В то же время, суммарный объем микро- и мезопор оказался на два порядка меньше величины суммарного объема пор, что указывает на наличие макропор большого объема и развитой внешней поверхности. На это также указывает существенная разница в величинах суммарной удельной поверхности и удельной поверхности микропор. Участие в катализе ККМ и УКМ привело к уменьшению суммарной удельной поверхности и удельной поверхности микропор, но мало влияет на суммарный объем пор и объемы микро- и мезопор.

Природа носителя и нанесенных металлов существенно влияли на результаты превращения метан-кислородной смеси в ККМ. Конверсия метана и выход синтез-газа на катализаторах NiMF1mv и NiCoMF1mv уже при 800 °С достигали высоких значений, причем результаты существенно не менялись с повышением температуры (табл. 2). Полученные результаты практически не отличаются от описанных в литературе [7, 10], но наблюдались для катализаторов, содержащих значительно меньше никеля. Показатели ККМ катализатора NiBEA при уменьшении содержания никеля с 5 до 1 мас.% существенно снижались [7], тогда как

<sup>1</sup> Авторы выражают благодарность к.х.н. Черняк С. А. (МГУ им. М. В. Ломоносова) за помощь в проведении РЭМ-исследований.

<sup>2</sup> В случае микропористых образцов расчет удельной поверхности по БЭТ всегда является не совсем корректным с точки зрения теории БЭТ.

**Таблица 1.** Текстуальные характеристики катализаторов по данным низкотемпературной сорбции азота

Катализатор	$S_{уд}^a$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{микропор}^b$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор\ обший}^*$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{пор\ разного\ диаметра}^b$ , см <sup>3</sup> /г		
				<1 нм	1–5 нм	5–50 нм
<b>NiMFImv</b>						
исходн.	371	367	0.195	0.131	0.027	0.014
ККМ	353	346	0.190	0.128	0.017	0.020
УКМ	323	309	0.295	0.118	0.010	0.055
<b>CoMFImv</b>						
исходн.	376	375	0.196	0.134	0.025	0.012
ККМ	255	254	0.145	0.119	0.009	0.055
УКМ	329	324	0.192	0.110	0.034	0.016
<b>NiCoMFImv</b>						
исходн.	380	379	0.194	0.135	0.025	0.012
ККМ	329	323	0.180	0.115	0.023	0.017
УКМ	361	355	0.188	0.137	0.015	0.017
<b>NiMFItt</b>						
исходн.	345	269	0.326	0.106	0.032	0.130
ККМ	314	246	0.323	0.090	0.035	0.142
УКМ	308	242	0.351	0.093	0.027	0.146
<b>CoMFItt</b>						
исходн.	347	274	0.322	0.106	0.033	0.130
ККМ	308	227	0.319	0.077	0.044	0.137
УКМ	277	226	0.218	0.090	0.027	0.062
<b>NiCoMFItt</b>						
исходн.	339	274	0.326	0.102	0.034	0.124
ККМ	340	264	0.328	0.098	0.041	0.127
УКМ	295	235	0.289	0.089	0.028	0.118

Расчет по методу: <sup>a</sup> – БЭТ; <sup>b</sup> – *t*-Plot; <sup>b</sup> – NLDFT; \* – определен при  $P/P_0 = 0.99$ .

исследованный нами катализатор NiCoMFImv, содержащий 1 мас.% никеля, показывал высокие значения конверсии метана и выхода синтез-газа в ККМ, что указывает на преимущества использования цеолита MFImv в качестве носителя.

Не содержащий никеля образец CoMFImv оказался неселективным в ККМ. Конверсия метана не достигала 40%, выход водорода был незначительным, образовывалось большое количество продуктов глубокого окисления (CO<sub>2</sub> и вода), а также продуктов конденсации метана, кокса и смол. В то же время следует отметить, что добавление

кобальта к никелю не ухудшало, а в некоторой степени улучшало результаты ККМ.

Замена MFImv на MFItt существенно ухудшила результаты ККМ на никелевом катализаторе NiMFItt, который вел себя подобно CoMFImv. При испытании катализатора CoMFItt также ожидалось невысокие результаты, в связи с чем катализатор сразу разогрели до 950 °С. Это не привело к достижению высокого выхода синтез-газа. При последующем охлаждении до 920 и 900 °С выход водорода оставался низким, но неожиданно увеличились конверсия метана и выход CO.

Таблица 2. Результаты кислородной конверсии метана

T, °C	Конверсия CH <sub>4</sub> , %	Выход, мас. %			
		CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2+</sub>
NiMFIMB					
800	95	92	92	2	0
850	97	95	95	1	0
900	97	97	97	следы	0
920	97	95	95	следы	0
950	97	95	95	следы	0
CoMFIMB					
800	28	8	4	18	следы
850	36	10	3	18	1
900	37	10	2	14	4
920	33	9	2	7	7
950	35	11	3	11	6
NiCoMFIMB					
800	93	89	86	4	0
850	97	93	91	2	0
900	98	97	97	1	0
920	98	97	97	1	0
NiMFIT					
800	25	6	3	18	0
850	29	9	2	15	1
900	31	12	2	12	1
920	33	13	3	12	2
950	33	17	4	9	3
CoMFIT					
950	34	16	4	10	5
920	80	67	4	1	0
900	80	66	4	3	2
NiCoMFIT					
800	20	7	3	11	1
850	22	12	4	63	3
900	43	35	29	7	1
920	70	65	60	5	следы
950	70	64	58	4	следы
920	35	26	14	7	2
900	28	19	6	6	3

В серии катализаторов на основе цеолита MF1Гт более селективным оказался смешанный NiCoMF1Гт. При разогреве до 900–950 °С достигались выходы синтез-газа – 60–65%. Однако катализатор был нестабильным, при последующем снижении температуры ККМ до 920 и 900 °С результаты стали хуже, чем наблюдавшиеся при той же температуре в ходе нагревания.

Таким образом, цеолит MF1, синтезированный гидротермально-микроволновым методом, предпочтителен в качестве носителя для никелевого и никель–кобальтового катализаторов ККМ. Отличие приготовленных на его основе катализаторов от аналогов на основе промышленного образца заключается в преобладании микропористой структуры (табл. 1), и, как показали исследования методом РЭМ, разной морфологии (рис. 1).

Видно, что катализаторы на основе MF1мв содержат более крупные и хорошо закристаллизованные частицы цеолита. На их поверхности наблюдаются наноразмерные частицы, содержащие никель и кобальт (светлые участки при детектировании обратно рассеянных электронов), при этом отсутствуют заметные углеродистые отложения. Катализаторы на основе MF1Гт содержат частицы цеолита меньшего размера и произвольной формы.

Анализ дифрактограмм исходных катализаторов и использованных в ККМ (рис. 2) показал, что все они содержат интенсивные рефлексы

при  $2\theta$  7–10° и 22–25°, характерные для цеолитов MF1. Надежная идентификация фаз, принадлежащих никелю, кобальту и их оксидам затруднительна, поскольку при соответствующих значениях  $2\theta$  присутствуют широкие малоинтенсивные рефлексы, обусловленные малым размером частиц. Тем не менее, можно отметить, что дифрактограммы исходных монометаллических катализаторов не содержат характерных рефлексов оксидов кобальта и никеля, что может быть связано как с невысоким содержанием металлов, так и с малыми размерами оксидных частиц.

Последнее более вероятно, т.к. после ККМ удается наблюдать рефлексы, соотносимые с оксидами двухвалентных Ni и Co. В исходном биметаллическом катализаторе NiCoMF1Гт вероятно присутствие фазы NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (возможно, NiO). Металлические частицы на дифрактограммах катализаторов после ККМ не фиксировались, возможно, ввиду малых размеров, либо в связи с охлаждением катализаторов в метан-кислородной смеси, способствующей их окислению. Отработанные катализаторы не проявляли ферромагнитных свойств.

Не содержащий никеля CoMF1мв оказался малоактивным и неселективным в УКМ (табл. 3), как и в серии экспериментов по ККМ. Конверсии метана и CO<sub>2</sub> не превышали 40 и 60%, выход водорода был существенно меньше выхода CO. Более высокие значения конверсии CO<sub>2</sub> по сравнению

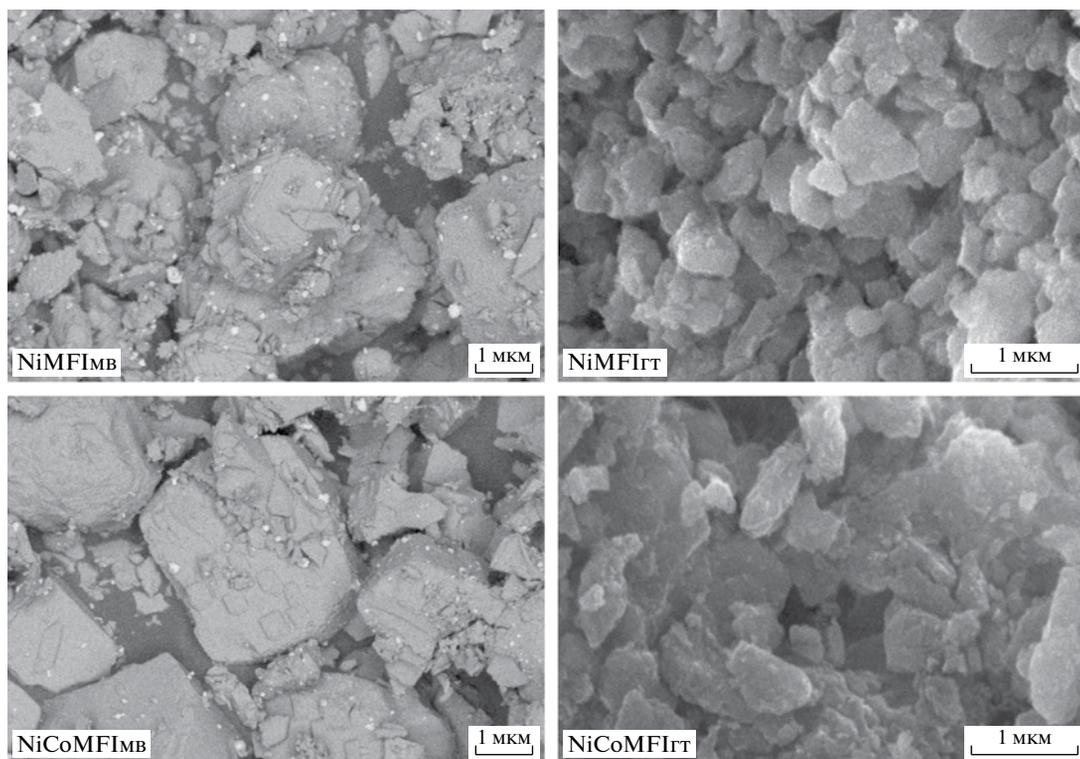


Рис. 1. РЭМ-микрофотографии после катализа ККМ.

Таблица 3. Результаты углекислотной конверсии метана

T, °C	Конверсия, %		Выход, мас. %	
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
NiMFIMB				
800	73	80	76	58
850	81	84	80	70
900	89	91	90	83
920	91	93	92	87
950	93	95	94	86
CoMFIMB				
800	3	15	0	2
850	6	23	3	4
900	17	40	28	8
920	28	50	37	10
950	40	59	49	13
NiCoMFIMB				
800	88	90	88	72
850	92	94	92	80
900	95	97	96	91
920	97	98	97	97
950	97	99	98	94
NiMFIГГ				
800	81	81	80	81
850	89	89	85	86
900	92	92	91	92
920	93	93	92	93
950	94	94	92	94
800	77	87	87	88
750	79	85	75	78
700	61	72	63	57
650	44	56	44	38
600	24	37	25	19
CoMFIГГ				
800	3	12	1	1
850	7	15	2	3
900	7	8	2	6
920	10	12	2	6
950	84	83	81	84
800	3	12	1	3
NiCoMFIГГ				
800	90	92	89	76
850	96	96	95	80
900	98	98	97	91
920	98	98	97	87
950	99	99	98	88

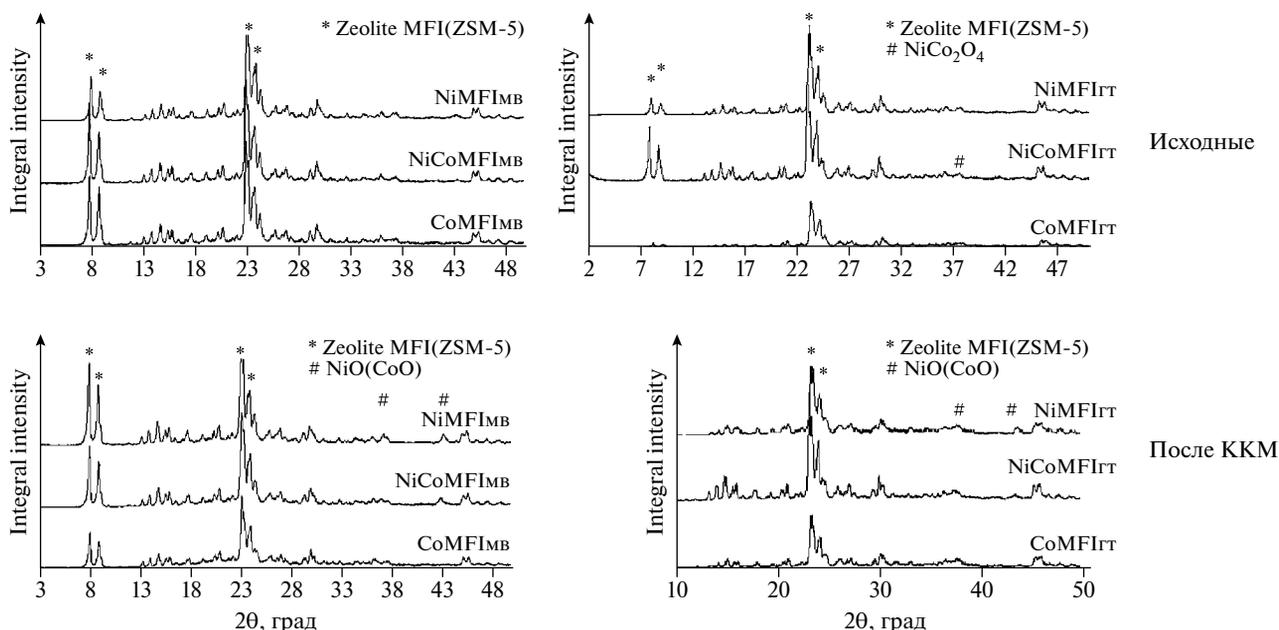


Рис. 2. Дифрактограммы порошков исходных образцов катализаторов и катализаторов после ККМ.

с конверсией метана и выхода СО в сравнении с выходом водорода могут быть связаны с протеканием побочной реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  (реакция обратного равновесия водяного газа) [12]:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . В то же время, высокие значения конверсии реагентов и выхода синтез-газа на катализаторах NiMFIмв и NiCoMFIмв достигались уже при  $800^\circ\text{C}$ , причем смешанный катализатор NiCoMFIмв показал лучшие результаты, несмотря на меньшее содержание никеля, частично замещенного на менее эффективный кобальт.

С ростом температуры достигался близкий к количественному выход синтез-газа. Наблюдавшиеся значения выхода синтез-газа практически не отличались от полученных на описанных в литературе нанесенных на различные цеолиты никелевых катализаторах, содержавших существенно больше никеля [11–22].

Замена MFIмв на MFIгт, существенно ухудшившая результаты ККМ на никелевом катализаторе NiMFIгт, в случае УКМ, напротив, привела к некоторому улучшению результатов. Конверсия реагентов и выход синтез-газа на NiMFIгт возрастали до значений превышающих 90% с ростом температуры от  $800$  до  $950^\circ\text{C}$ , и уменьшались при последующем охлаждении до  $600^\circ\text{C}$ . Однако даже при  $700^\circ\text{C}$  выход синтез-газа был близок к 60%. Следует отметить подавление протекания нежелательной реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  до СО в экспериментах при повышении температуры и ее заметное протекание при последующем понижении температуры.

При испытании в УКМ катализатора CoMFIгт ожидаемо наблюдались невысокие результаты, однако, в отличие от процесса ККМ, разогрев до  $950^\circ\text{C}$  позволил скачкообразно увеличить выход синтез-газа. При последующем охлаждении до  $800^\circ\text{C}$  конверсия реагентов и выход синтез-газа резко снизились.

Смешанный NiCoMFIгт катализатор в реакции УКМ не уступает никелевому аналогу, однако вклад нежелательной реакции гидрирования СО более существенен.

Исследование методом РЭМ катализаторов после проведения УКМ показало (рис. 3), что не содержавшие кобальта NiMFIмв и NiMFIгт подверглись существенному зауглероживанию.

На микрофотографиях фиксируются углеродные волокна или нанотрубки толщиной 30–50 нм. Неэффективные в ККМ кобальтовые катализаторы не подвергались зауглероживанию. Совместное присутствие никеля и кобальта в NiCoMFIгт существенно уменьшило зауглероживание, а в случае NiCoMFIмв полностью его предотвратило.

Полученные результаты показывают, что никельсодержащие катализаторы УКМ на основе промышленного цеолита MFIгт демонстрируют высокие результаты в УКМ, но никель-кобальтовые катализаторы на основе полученного гидротермально-микроволновым методом цеолита MFIмв позволяют устранить главный недостаток процесса УКМ – зауглероживание катализатора.

Дифрактограммы катализаторов после УКМ (рис. 4) сохраняли характерные рефлексы цеолитов MFI. Достоверно зафиксировать наличие

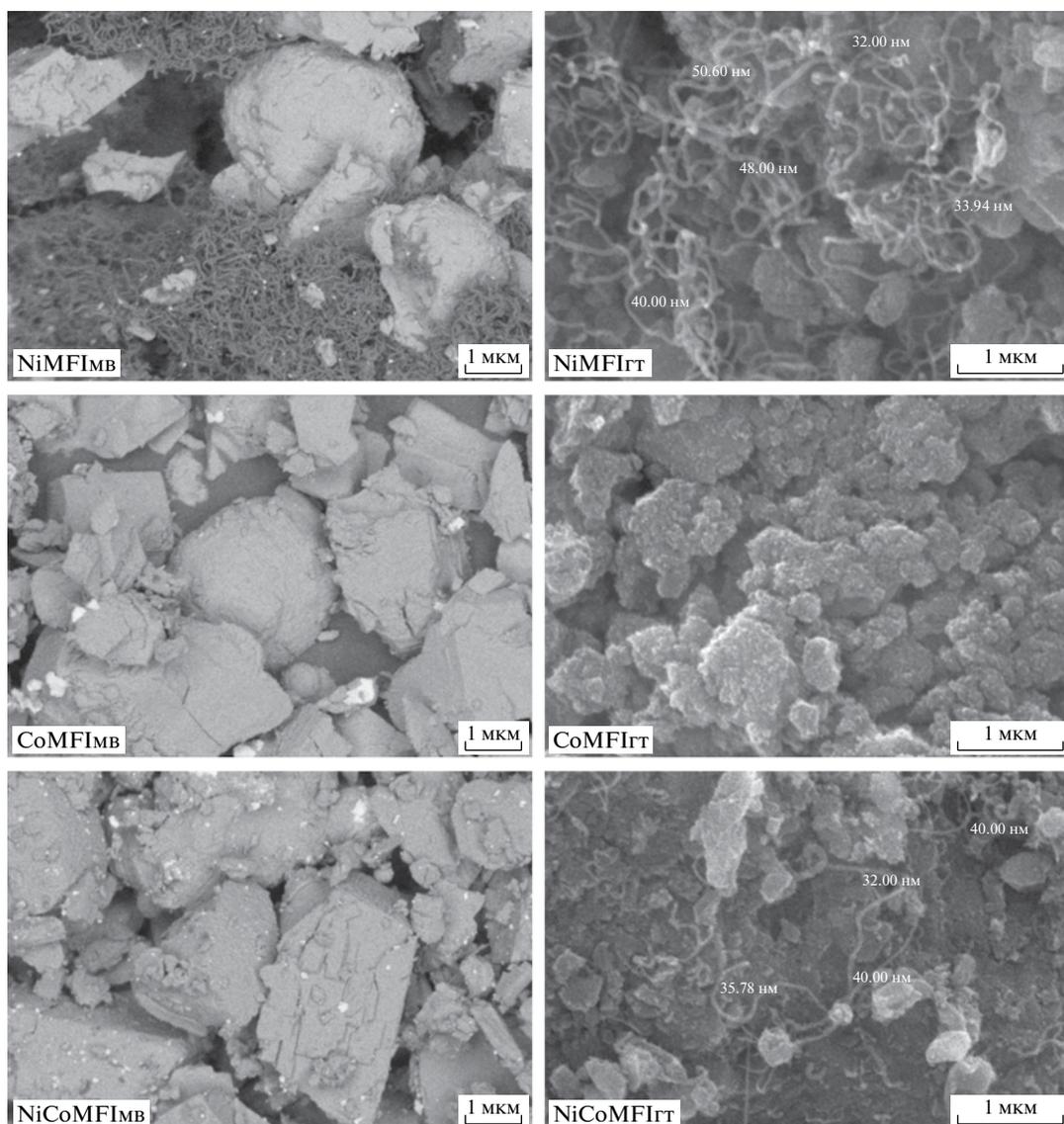


Рис. 3. РЭМ – микрофотографии катализаторов после УКМ.

рефлексов металлических частиц не удалось, возможно, ввиду их малых размеров. Косвенным указанием на их присутствие в никельсодержащих катализаторах после УКМ можно считать ферромагнитные свойства этих катализаторов (катализаторы хорошо притягивались магнитом).

На дифрактограмме малоэффективного катализатора УКМ, CoMFIмв, наблюдаются рефлексы, соотносимые с образованием фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . В случае CoMFIгт эта фаза не фиксировалась. На дифрактограмме катализатора NiMFIмв после УКМ, как и в случае ККМ, присутствуют рефлексы, соотносимые с NiO. Их отсутствие на дифрактограмме NiMFIгт после УКМ может быть связано с малыми размерами этих частиц. На дифрактограмме биметаллического катализатора NiCoMFIмв после УКМ присутствовали рефлексы, которые можно отнести

к образованию фазы смешанного оксида Ni(II) и Co(III), а в случае его аналога NiCoMFIгт фиксировалось сохранение малоинтенсивного рефлекса, вероятно, принадлежащего этой же фазе, присутствовавшей в исходном образце (см. рис. 2).

Таким образом, в результате проделанной работы синтезированы и исследованы катализаторы получения синтез-газа кислородной и углекислотной конверсией метана на основе Ni-, Co- и NiCo-нанесенных на цеолит MFI, полученный гидротермально-микроволновым методом, и промышленно производимый цеолит MFI. Суммарное содержание металлов в катализаторах (2 мас.%) существенно ниже, чем у описанных в литературе аналогичных катализаторов ККМ и УКМ, не содержащих металлов платиновой группы. Показано, что Ni- и NiCo-катализаторы,

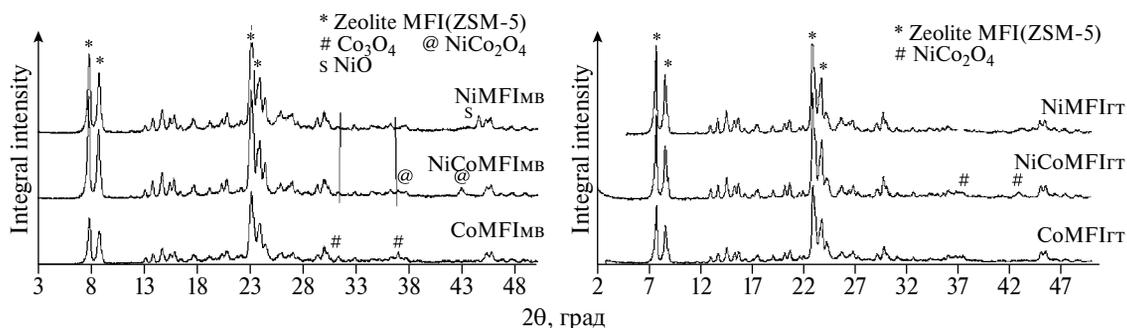


Рис. 4. Дифрактограммы порошков катализаторов после УКМ.

нанесенные на цеолит MFI, синтезированный гидротермально-микроволновым методом, показывают близкий к количественному выход синтез-газа в процессе кислородной конверсии метана, а те же металлы, нанесенные на каждый из использованных цеолитов, эффективны в углекислотной конверсии метана. Совместное присутствие никеля и кобальта в составе катализатора на основе цеолита, синтезированного гидротермально-микроволновым методом, обеспечивает получение контакта, устойчивого к зауглероживанию в процессе углекислотной конверсии метана, тогда как никелевый катализатор образует значительное количество углеродных волокон.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-01007П, синтез катализаторов, каталитические эксперименты, исследование пористой структуры), Минобрнауки России (базовая часть государственного задания “Организация проведения научных исследований”, анкета № 1422) и президиума РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Holmen A. // *Catal. Today*. 2009. V. 142. P. 2.
- Enger B.C., Lodeng R., Holmen A. // *Appl. Catal. A*. 2008. V. 346. P. 1.
- Zeng S., Zhang X., Fu X., Zhang L., Su H., Pan H. // *Appl. Catal. B*. 2013. V. 136–137. P. 308.
- Bertau M., Offermanns H., Plass L., Schmidt F., Wernicke H.-J. (Eds). *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*. Asinger's Vision Today. Heidelberg: Springer. 2014. 677 p.
- Rodrigues L.M.T.S., Silva R.B., Rocha M.G.C., Bargiela P., Noronha F.B., Brandão S.T. // *Catal. Today*. 2012. V. 197. P. 137.
- Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. 640 с.
- Chalupka K.A., Jozwiak W.K., Rynkowski J., Maniukiewicz W., Casale S., Dzwigaj S. // *Appl. Catal. B*. 2014. V. 146. P. 227.
- Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Parkhomenko K.V., Roger A.-C., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Moiseev I.I. // *Fuel Processing Technology*. 2016. V. 148. P. 128.
- Дедов А.Г., Локтев А.С., Иванов В.К., Быков М.А., Мухин И.Е., Лиджиев М.М., Розалева Е.В., Моисеев И.И. // *ДАН*. 2015. Т. 461. № 4. С. 426. [*Doklady Physic. Chemistry*. 2015. V. 461. Part 2. P. 73.]
- Osman A.I., Meudal J., Laffir F., Thompson J., Rooney D. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 212. P. 68.
- Chang J.-S., Park S.-E., Chon H. // *Applied Catalysis A: General*. 1996. V. 145. № 1–2. P. 111.
- Estephane J., Aouad S., Hany S., El Khoury B., Gennequin C., El Zakhem H., El Nakat J., Aboukais A., Abi Aad E. // *International J. of Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. № 30. P. 9201.
- Luengnaruemitchai A., Kaengsilalai A. // *Chemical Engineering J*. 2008. V. 144. P. 96.
- Moradi G., Khezeli F., Hemmati H. // *J. of Natural Gas Science and Engineering*. 2016. V. 33. P. 657.
- Pinheiro A.N., Valentini A., Sasaki J.M., Oliveira A.C. // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 355. P. 156.
- Frontera P., Aloise A., Macario A., Antonucci P.L., Crea F., Giordano G., Nagy J.B. // *Top. Catal*. 2010. V. 53. P. 265.
- Estephane J., Ayoub M., Safieh Kh., Kaydouh M.-N., Casale S., El Zakhem H. // *Comptes Rendus Chimie*. 2015. V. 18. № 3. P. 277.
- Abdollahifar M., Haghghi M., Sharifi M. // *Energy Conversion and Management*. 2015. V. 103. P. 1101.
- Dai C., Zhang S., Zhang A., Song C., Shi C., Guo X. // *J. of Materials Chemistry A*. 2015. V. 3. № 32. P. 16461.
- Frontera P., Macario A., Aloise A., Antonucci P.L., Giordano G., Nagy J.B. // *Catalysis Today*. 2013. V. 218–219. P. 18.
- Zhang S., Muratsugu S., Ishiguro N., Tada M. // *ACS Catal*. 2013. V. 3. P. 1855.
- Wang N., Shen K., Huang L., Yu X., Qian W., Chu W. // *ACS Catal*. 2013. V. 3. P. 1638.
- Dedov A.G., Loktev A.S., Levchenko D.A., Karavaev A.A., Spesivtsev N.A., Parkhomenko K.V., Golikov S.D., Ivanov V.K., Ishmurzin A.V., Fomkin A.A., Moiseev I.I. // *Theoretical Foundations of Chem. Engineering*. 2015. V. 49. № 4. P. 502.
- Dedov A.G., Loktev A.S., Isaeva E.A., Karavaev A.A., Kitashov Yu.N., Markin S.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Moiseev I.I. // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. № 8. P. 678.