

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОТАЛЬКИТОПОДОБНЫХ ГИДРОКСИДОВ Al, Mg, Ni, Co ДЛЯ КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

© 2018 г. А. Г. Дедов<sup>1</sup>, А. С. Локтев<sup>1,\*</sup>, В. П. Данилов<sup>2</sup>,  
О. Н. Краснобаева<sup>2</sup>, Т. А. Носова<sup>2</sup>, И. Е. Мухин<sup>1</sup>, С. И. Тюменова<sup>1</sup>,  
А. Е. Баранчиков<sup>2</sup>, В. К. Иванов<sup>2</sup>, М. А. Быков<sup>3</sup>, И. И. Моисеев<sup>1</sup>

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

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

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

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

Поступила в редакцию 05.10.2017 г.

Впервые исследованы кислородная и углекислотная конверсия метана в синтез-газ на катализаторах, полученных на основе гидроксосолей  $[\text{AlMg}_2\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_{6.08}][(\text{NO}_3)_n\text{H}_2\text{O}]$ , где  $x = 0; 0.02; 0.04; y = 0; 0.02; 0.04$ , имеющих гидроталькитоподобную структуру, с суммарным содержанием Ni и/или Co не более 2 мас.%. Показано, что Ni-содержащие катализаторы позволяют достигать выхода синтез-газа 90% в кислородной и 97% в углекислотной конверсии метана, в их присутствии возникает незначительное количество углеродных нанотрубок, а совместное содержание никеля и кобальта в составе катализатора обеспечивает получение контакта, вовсе не образующего углеродных нанотрубок в углекислотной конверсии метана.

**Ключевые слова:** синтез-газ, кислородная конверсия метана, углекислотная конверсия метана, кобальт, никель, Al–Mg-гидроталькит.

DOI: 10.7868/S0028242118030097

Конверсия метана в синтез-газ (СГ) – ключевая стадия переработки различных видов метаносодержащего сырья в продукты нефтехимии. Входящий в состав СГ водород также рассматривается как экологически чистое топливо [1–4]. К числу перспективных процессов получения СГ относятся кислородная конверсия метана (ККМ) и углекислотная конверсия метана (УКМ). Эти процессы обладают рядом достоинств по сравнению с действующими, основанными на реакции паровой конверсии метана. Так, ККМ экзотермична и позволяет получать СГ состава  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ , используемый в синтезе метанола и углеводородов по Фишеру–Тропшу. Возрастающее внимание к процессу УКМ ( $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ ) определяется возможностью утилизировать основной парниковый газ – диоксид углерода, а также использовать возобновляемое сырье – биогаз [1–4].

Никель и кобальт на оксидных носителях различной химической природы известны в качестве эффективных катализаторов ККМ и УКМ [1–6].

В то же время, катализаторы на основе никеля, значительно более активные, чем кобальтовые при сравнительно невысоких температурах, при использовании в УКМ образуют существенное количество поверхностного углерода, что вызывает блокировку активных центров и даже закупорку реактора. Уменьшить зауглероживание катализатора позволяет подбор носителя с необходимыми характеристиками и введение в контакт дополнительно к никелю другого компонента, способствующего окислению поверхностного углерода, например, кобальта [5].

Ряд работ по ККМ и УКМ показывает, что в качестве носителя катализатора целесообразно использовать оксидные системы на основе Al–Mg-гидроталькита. Катализатор с атомным соотношением  $\text{Ni}/\text{Mg}/\text{Al} = 10/61/29$  (что соответствует содержанию Ni 15 мас.%) при 800 °С и малых временах контакта обеспечивает полное превращение кислорода в разбавленной гелием метан-кислородной смеси и конверсию метана,

а также селективность по CO и H<sub>2</sub> более 90% [6]. Значительное зауглероживание катализатора обусловлено образованием никелевых частиц большого размера, на которых возможно протекание реакций  $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ ;  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ , тогда как ККМ преимущественно протекает на никелевых частицах малого размера (порядка 120 Å, не отображаемых на дифрактограммах). В экспериментах по ККМ с малыми временами контакта зафиксирована более высокая температура в конце слоя катализатора, что противоречит общепринятому механизму ККМ, начальной стадией которого считают сгорание метана с образованием CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, которые, реагируя с избытком метана, и образуют синтез-газ [6].

Результаты ККМ при 600–800 °C зависят от соотношения Mg/Al в гидротальките, содержащем 20 мас.% Ni [7]. Катализаторы предварительно восстанавливали в токе водорода. После ККМ в образцах отсутствовала фаза гидроталькита, присутствовали фазы MgO, NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и металлического Ni. Установлено, что присутствие NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> затрудняет восстановление NiO до металла. Катализатор, полученный на основе образца с Mg/Al = 4.85, имевшего самую высокую степень кристалличности, показал лучшие результаты и более высокую устойчивость к зауглероживанию, что объясняют как малыми размерами образующихся частиц никеля, так и присутствием шпинели NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, препятствующей диссоциации метана. Выше 700 °C достигалась полная конверсия кислорода, а при 800 °C конверсия метана и селективность по H<sub>2</sub> и CO достигли соответственно 96.5, 95 и 94% [7].

Катализатор состава Ni<sub>0.5</sub>/Mg<sub>2.5</sub>Al, приготовленный из гидроталькитоподобного материала и содержащий 16.3% Ni [8], обеспечил в ККМ конверсию метана не хуже, чем 1% Rh/MgO. Сформировавшиеся в восстановленном катализаторе частицы никеля размером 6–7 нм при 800 °C позволили достичь конверсии метана 93%. Данные о селективности авторы не приводят. В восстановленном катализаторе до проведения ККМ присутствуют фазы MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, твердого раствора MgO(NiO) и металлического Ni.

Понижение содержания Ni до 5 мас.% в катализаторе с соотношением Mg/Al = 0.25 и 0.5 [9] позволило получить катализаторы ККМ, показавшие при 900 °C близкие к 100% конверсию метана и селективность по CO. Селективность по водороду составила около 90%. Следует отметить, что в реактор подавалась газовая смесь, сильно разбавленная гелием, а катализатор испытывали без предварительного восстановления при постепенном повышении температуры. Образование синтез-газа начиналось лишь после нагрева до 800 °C. В течение 72 ч испытаний наблюдали уменьшение

конверсии метана до 90% и селективности по водороду до 80%. Добавление в катализаторы 5 мас.% золота стабилизировало высокие значения конверсии метана и селективности по CO, уменьшило зауглероживание, но не повлияло на селективность по водороду. После восстановления свежеприготовленных катализаторов в токе водорода при 900 °C на дифрактограмме образца с Mg/Al = 0.25 фиксировали фазы металлического Ni, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, или NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при отсутствии закристаллизованного MgO. При соотношении Mg/Al = 0.5 наблюдали лишь широкие малоинтенсивные рефлексы MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, или NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Добавление в катализаторы золота резко увеличило интенсивность рефлексов и привело к появлению рефлекса MgO. Золото, по мнению авторов, присутствовало в виде сплава с никелем.

Обширные исследования никелевых катализаторов в алюмомагниево-оксидной матрице проводили с целью создания устойчивых к зауглероживанию катализаторов УКМ. Так, в качестве носителя никелевого катализатора использовали шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, образование которой часто происходит при катализе никель–MgAl–гидроталькитными системами [10]. Катализатор состава 16% Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, предвосстановленный водородом при 550 °C, был более активен в УКМ, чем катализаторы, содержавшие 1–2% платиновых металлов нанесенных на стабилизированный алюминием оксид магния. Данные о конверсии и селективности авторы не приводят, ограничиваясь числом оборотов катализатора.

Результаты УКМ с использованием катализаторов на аналогичных носителях менялись в зависимости от содержания никеля в интервале от 1 до 15 мас.% [11]. После восстановления катализатора водородом при 750 °C в реактор при той же температуре подавали неразбавленную смесь метана и CO<sub>2</sub>. Конверсии метана и CO<sub>2</sub> с увеличением содержания никеля от 1 до 15% возрастали соответственно от 72 до 84% и от 85 до 94%. Одновременно возрастала стабильность катализаторов, оцененная на протяжении 10 ч. Отмечалось и увеличение зауглероживания – с 1.5 до 39 мас.%. На катализаторе 5 мас.% Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> конверсии метана и CO<sub>2</sub> на протяжении 55 ч сохраняли стабильные значения 83% и 87%, селективности по CO по H<sub>2</sub> варьировались в интервале 97–99%, зауглероживание составило 4.6 мас.%. На рентгенограммах катализатора после УКМ наряду с рефлексами MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, фиксировали рефлексы металлического никеля с размером частиц 10–12 нм.

Запатентованы катализаторы паро-углекислотного риформинга на основе никельсодержащего MgAl-гидроталькита [12]. Катализаторы восстанавливали водородом при 850 °C и 20 атм., испытывали в УКМ при 800–900 °C, 7–20 атм.,

четырёхкратном мольном избытке  $\text{CO}_2$  и при подаче различного количества водяного пара. Катализаторы с варьируемым соотношением Ni, Al, Mg при 850 °С и 7 атм. показали близкие значения конверсии метана 92–96% и  $\text{CO}_2$  – 54–69%. Отмечалось отсутствие заметного зауглероживания. Данные по УКМ авторы не приводят.

Изучали использование в качестве прекурсоров катализаторов УКМ алюмомагниевого гидроталькитов, в состав которых никель вводили методом соосаждения или пропитки [13]. После прокаливания формировались катализаторы, содержавшие 25 мас.% никеля. В реактор подавали разбавленную азотом смесь метана и  $\text{CO}_2$  при повышении температуры. Катализаторы, полученные как соосаждением, так и пропиткой, не конвертировали метан при температурах менее 750 °С, а при этой температуре конверсия резко возросла до 80%. При 800 °С конверсия метана достигла 94% и была стабильной в течение 6 ч. Катализатор, полученный методом соосаждения, образовывал больше кокса в расчете на единицу массы катализатора, но меньшее количество в расчете на единицу его поверхности. По данным РФА, отработанный катализатор содержал фазы металлического никеля, оксидов магния и никеля, алюмомагниевого шпинели.

Сопоставлены каталитические свойства в УКМ Ni–Al–Mg-гидроталькитных катализаторов, полученных традиционным методом соосаждения, и катализаторов, в которые ионы никеля вводили в виде этилендиаминтетраацетатных (ЭДТА) комплексов [14]. В последнем случае ионы никеля вместо изоморфного замещения ионов магния в гидроталькитной структуре, располагались между слоями в слоистой структуре гидроталькитной матрицы. Катализаторы восстанавливали в азот-водородной смеси при 600 °С и после охлаждения в токе азота нагревали до 800 °С в потоке смеси метан–азот–углекислый газ. Близкие к 100% значения конверсии и селективности наблюдали с образцом состава  $\text{NiMg}_{11}\text{Al}_{3.3}\text{O}_{17}$ , в который никель вводили ионным обменом  $\text{MgAlNO}_3$  гидроталькита с  $[\text{NiЭДТА}]^{2-}$ , и с образцом состава  $\text{NiMg}_{11}\text{Al}_3\text{O}_{16.5}$ , полученном обработкой прокаленного MgAl гидроталькита водным раствором  $[\text{NiЭДТА}]^{2-}$ . Катализаторы содержали примерно 9 мас.% никеля. Им немного уступал катализатор, полученный методом соосаждения ионов магния, алюминия, а также никеля из  $[\text{NiЭДТА}]^{2-}$ . Состав этого материала после прокаливания –  $\text{NiMg}_7\text{Al}_2\text{O}_{11}$  соответствовал содержанию никеля 13 мас.%. Преимущество данного катализатора – более высокая устойчивость к зауглероживанию (5 мас.% после 6 ч). Два более активных катализатора после 6 ч пробега содержали 13–15 мас.% углерода, что авторы связывают с размерами

частиц никеля в катализаторах. Катализатор, более устойчивый к зауглероживанию содержал частицы никеля размером 16 нм, а остальные – размером 23–24 нм.

Катализаторы УКМ Ni/Mg/Al, полученные на основе гидроталькитоподобного прекурсора, синтезированного методом соосаждения раствором карбоната натрия, имели мезопористую структуру с диаметром пор 4–19 нм [15]. В зависимости от соотношения Mg/Al их удельная поверхность менялась от 145 до 220 м<sup>2</sup>/г. Количество никеля составляло 10% от суммы оксидов магния и алюминия (9 мас.% от массы катализатора). Катализатор восстанавливали в токе водорода при 800 °С и подавали неразбавленную эквимолярную смесь метана и  $\text{CO}_2$ . Увеличение соотношения Mg/Al от 0.25 до 4 привело к уменьшению размера частиц никеля в катализаторах после УКМ с 19 до 11 нм. При размере частиц никеля менее 15 нм прекращалось закоксовывание катализатора. Конверсии метана и  $\text{CO}_2$  практически не менялись при изменении соотношения Mg/Al и составляли соответственно 81–86% и 84–87%.

УКМ в присутствии катализаторов, аналогичных описанным в [15], но содержащих >25% Ni, изучали в [16]. Катализатор восстанавливали в токе азот-водородной смеси при 700 °С. Далее, увеличивая температуру от 500 до 700 °С, подавали разбавленную азотом смесь метана и  $\text{CO}_2$  в соотношении 1 : 2. При повышении температуры до 700 °С конверсия метана достигала 90–93%, а конверсия  $\text{CO}_2$  не превышала 50%. Более активный катализатор содержал частицы никеля размером 5 нм. Установлено, что предпочтительно использование катализаторов с мольным отношением  $5 > \text{Ni/Mg} > 1$ ,  $\text{Mg/Al} > 1/3$ ,  $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = 2$ .

В УКМ использовали промотированные лантаном NiMgAl катализаторы, полученные из гидроталькитоподобных прекурсоров [17–20]. Сопоставление свойств катализаторов, содержащих 2 мас.% Ni и от 0 до 2 мас.% La показало снижение активности и увеличение стабильности при повышении содержания лантана [17]. Эксперименты вели при 750 °С и низких величинах конверсии реагентов (менее 50%). Увеличение мольного отношения Mg/Al уменьшало активность, но повышало стабильность катализаторов [18]. На катализаторе с атомным отношением Mg/Al = 2.3, содержащем 2.8 мас.% никеля и 1.9 мас.% лантана конверсия  $\text{CO}_2$  при 750 °С на протяжении 300 ч сохраняла стабильное значение около 92%, конверсия метана была на 2–3% меньше. Отмечено образование углеродных нанотрубок и нановолокон. Скорость закоксовывания составила 2 мг/г катализатора в час [19, 20].

Сообщается [21] о создании катализаторов УКМ, названных авторами “смешанные оксиды Co–Al–Mg”. Судя по приведенным данным, катализаторы, полученные соосаждением нитратов указанных элементов карбонатом натрия, после прокаливания содержали от 34 до 53% кобальта. Методом РФА в них удавалось фиксировать наличие трудноразличимых фаз  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Присутствие обеих фаз было доказано методом термопрограммированного восстановления водородом. Вопреки многочисленным литературным данным о малой эффективности в УКМ кобальтовых катализаторов [1–3], образцы катализатора после восстановления водородно-азотной смесью показали сравнительно высокие значения конверсии метана – 65% при относительно невысокой температуре 550 °С. Полученные результаты авторы связывают с промотирующим действием магния и присутствием значительного количества  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , легче поддающегося восстановлению до металлического кобальта по сравнению с  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Образование металлического кобальта доказано методом РФА. Катализаторы образовывали большое количество углеродных волокон.

В реакции УКМ в присутствии Ni–Co–Mg–Al смешанных оксидов, полученных на основе прекурсоров слоистой гидроталькитной структуры [22], исследовали образцы, полученные методом соосаждения из нитратных растворов, состав которых (в молях) после прокаливания описывается как  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_z\text{Al}_2$ , где  $x$  и  $y = 0; 1; 2; 3; 4$ ,  $z = 2; 4$ ,  $x + y + z = 6$ . Указанные составы оксидных прекурсоров соответствуют примерному содержанию кобальта и/или никеля 29 или 49 мас.%. Методами термопрограммированного восстановления водородом и РФА установлено, что никель присутствует в матрице прекурсоров в высокодисперсном состоянии, тогда как кобальт способен формировать фазу  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Катализаторы предвосстанавливали 2 ч в водород-аргоновой смеси при 800 °С, охлаждали в аргоне до 400 °С, после чего в реактор подавали разбавленную аргоном эквимольную смесь метана и  $\text{CO}_2$ . Температуру в реакторе постепенно повышали до 800 °С. Во всем температурном интервале не наблюдали существенных отличий в значениях конверсии  $\text{CO}_2$ , достигнутых на катализаторах различного состава и с разным содержанием никеля и кобальта. Ниже 700 °С конверсия метана на обогащенных кобальтом катализаторах состава  $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  и  $\text{Co}_3\text{NiMg}_2\text{Al}_2$  была заметно меньше. Эти же катализаторы были более устойчивы к зауглероживанию. При 800 °С конверсии метана и  $\text{CO}_2$  достигали количественных значений 93–98%. При этом выход водорода достигал 65%, выход  $\text{CO}$  – 75%. Несмотря на близкие значения выходов целевых продуктов, по мнению авторов, наиболее активен в УКМ образец состава

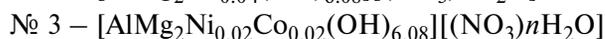
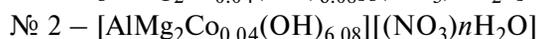
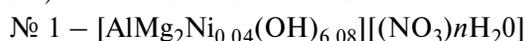
$\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$ , содержащий эквимолярное количество никеля и кобальта, суммарно 49 мас.%. В отработанных катализаторах методом РФА обнаружены фазы углерода, металлических никеля и кобальта, оксида магния и карбидов никеля-кобальта и никеля-алюминия.

Анализ приведенных литературных данных показывает перспективность катализаторов на основе никеля и кобальта, диспергированных в алюмомагниевого гидроталькитной матрице, в ККМ и УКМ. Их активность, селективность и стабильность авторы связывают с формированием наноразмерных частиц никеля, присутствием оксида магния и алюмомагниевого шпинели. Добавление кобальта в ряде случаев уменьшает зауглероживание катализаторов. В то же время, все описанные катализаторы содержат значительное количество никеля и/или кобальта и в целом не свободны от зауглероживания. Известные катализаторы УКМ на основе алюмомагниевого гидроталькитов, содержащие менее 5 мас.% никеля, показывали значения конверсии метана и  $\text{CO}_2$  менее 90% при заметном зауглероживании [11], либо дополнительно содержали добавку лантана, что позволяло достигать конверсии метана и  $\text{CO}_2$  около 90%, но не устраняло формирование углеродных нановолокон и нанотрубок [19, 20].

Цель данной работы – синтез и исследование катализаторов кислородной и углекислотной конверсии метана, содержащих 2 мас.% никеля, кобальта или их смеси, на основе никель (кобальт) алюмомагниевого гидроксосолей гидроталькитоподобной структуры. Использование подобных катализаторов ККМ и УКМ с эквимолярным соотношением никеля и кобальта при их суммарном содержании, не превышающем 2 мас.%, не описано.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез никель (кобальт)-алюмомагниевого гидроксосолей, использовавшихся в качестве прекурсоров катализаторов, осуществляли по следующей методике. К раствору, содержащему нитраты Al, Mg, Co и/или Ni в заданных количествах, при 60 °С и перемешивании по каплям добавляли раствор, содержащий гидроксид и карбонат калия в мольном соотношении 2 : 1, до изменения pH от 1 до 10. Полученный осадок отмывали водой до отсутствия ионов калия (по реакции с тетрафенилборатом). В результате были получены три образца гидроталькитоподобных гидроксосолей, которые, по данным химического и рентгенофазового (РФА) анализов имеют состав:



Для установления фазового и химического состава синтезированных гидроксосолей использовали методы химического и рентгенофазового анализов (дифрактометр ДРОН-2.0,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение), а для контроля условий их образования – рН-метрическое титрование растворов на прецизионном цифровом рН-метре ОР-208 РАДЕЛИКС (Венгрия). Методики определения элементов приведены в [23].

Гидроксосоли подвергали нагреву от 20 до 400 °С со скоростью 100 °С /ч, затем выдерживали при 400 °С в течение 2 ч и при 500 °С – в течение 2 ч.

Фазовый состав катализаторов после ККМ и УКМ определяли на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония), детектор с графитовым монохроматором и медным антикатодом,  $\text{CuK}\alpha$ -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 после использования в ККМ и УКМ изучали при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss NVision 40 при увеличении до 200000х с использованием детекторов вторичных (SE или InLens; ускоряющее напряжение 7 кВ) и обратно рассеянных (ESB; ускоряющее напряжение 1 кВ) электронов.

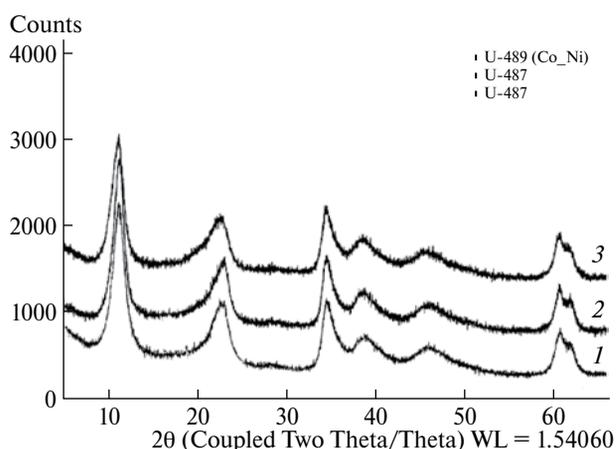
Каталитические свойства образцов в ККМ и УКМ исследовали в обогреваемом кварцевом реакторе проточного типа с карманом для термопары. Конец термопары располагался в центре слоя катализатора. Свободный объем реактора при проведении ККМ заполняли кварцевой крошкой. Порошки прекурсоров катализаторов таблетировали, измельчали и отбирали фракцию с размером гранул 0.5–1 мм. Масса загруженного в реактор катализатора составляла 0.2 г, высота слоя 1 мм. В реактор подавали неразбавленные инертным газом смеси  $\text{CH}_4$  с  $\text{O}_2$  или  $\text{CO}_2$ , производства ОАО “Московский газоперерабатывающий завод” (чистота 99.9%). Соотношение  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ ;  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ ; скорость потока газовых смесей соответственно 11–12 и 15–16 л (г катализатора · ч)<sup>-1</sup>. Катализатор разогревали в течение 1 ч до заданной температуры в потоке смеси  $\text{CH}_4$  с  $\text{O}_2$  или  $\text{CO}_2$ , а после проведения анализа повышали, или понижали температуру до заданных значений. Состав продуктов анализировали методом ГЖХ по методике, описанной в [5].

Далее в тексте катализатор, полученный из прекурсора № 1 обозначен NiГТ, из прекурсора № 2 – CoГТ, из прекурсора № 3 – NiCoГТ.

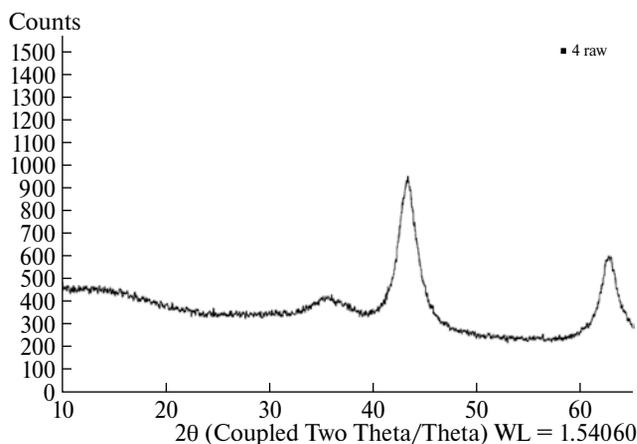
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зафиксированные у исходных гидроксосолей межплоскостные расстояния  $d = 1.49 (113)$ ;  $1.51 (110)$ ;  $1.98 (018)$ ;  $2.33 (015)$   $2.59 (009)$ ;  $3.88 (006)$ ;  $7.76 (003) \text{ \AA}$  характерны для классического гидроталькитоподобного соединения, кристаллизующегося в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $c = 23.28 \text{ \AA}$ ,  $a = 3.02 \text{ \AA}$  (рис 1).

Анализ катионного состава образцов до прокаливания показал следующие результаты (мас. %). Образец № 1 – Al (19.5), Mg (35.2), Ni – (1.95)%. Образец № 2 – Al (20.1), Mg (36.2), Co (2.0)%. Образец № 3 – Al (18.6), Mg (34.3), Ni (0.92), Co (0.92)%.



**Рис 1.** Рентгенограммы порошков синтезированных изоморфных образцов гидроксосолей № 1 –  $[\text{AlMg}_2\text{Ni}_{0.04}(\text{OH})_{6.08}][(\text{NO}_3)_n\text{H}_2\text{O}]$ ; № 2 –  $[\text{AlMg}_2\text{Co}_{0.04}(\text{OH})_{6.08}][(\text{NO}_3)_n\text{H}_2\text{O}]$ ; № 3 –  $[\text{AlMg}_2\text{Ni}_{0.02}\text{Co}_{0.02}(\text{OH})_{6.08}][(\text{NO}_3)_n\text{H}_2\text{O}]$ .



**Рис 2.** Рентгенограмма порошка прокаленного образца № 3, содержавшего до прокаливания 18.6% алюминия, 34.3% магния, 0.92% никеля и 0.92% кобальта.

После прокаливания при 400 °С по данным РФА (рис. 2) все образцы представляют собой смесь плохо окристаллизованного синтетического корунда и аморфных фаз, предположительно, MgO, NiO, CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Последние три оксида затруднительно надежно обнаружить рентгенографически из-за их малого содержания в образцах. Рефлекс, отвечающий межплоскостному расстоянию  $d = 2.08 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 43.5^\circ$ ), можно идентифицировать как самый сильный рефлекс (интенсивность 100%) синтетического корунда (2016, International Centre for diffraction data). Рефлекс при  $2\theta = 62.60$  ( $d = 1.48 \text{ \AA}$ ) и гало при  $2\theta = 35.5$  ( $d = 2.53 \text{ \AA}$ ) не идентифицируется ни для MgO, ни для одного из описанных оксидов алюминия и могут принадлежать шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> или подобным структурам с замещением магния на кобальт или никель [11, 22].

Результаты экспериментов по КKM (табл. 1) показывают, что состав прекурсора катализатора существенно влияет на результаты превращения метан-кислородной смеси. Анализы продуктов КKM проводили после разогрева катализатора в метан-кислородной смеси до 950 °С в течение часа и далее при понижении температуры в реакторе, как указано в табл. 1. Предполагалось, что это позволит быстро восстановить никель и/или кобальт до металлов, катализирующих КKM.

Однако оказалось, что катализатор NiГТ не сразу достиг полного восстановления, о чем говорят результаты опытов 1 и 2 в табл. 1 при 950 °С. Анализ газов сразу после достижения указанной температуры показал низкие значения конверсии реагентов и выхода синтез-газа (опыт 1). Но после 10 мин выдержки при 950 °С (опыт 2) катализатор показал значения конверсии метана и выхода синтез-газа 89–90%, которые не уменьшались, несмотря на последующее уменьшение температуры в слое катализатора (опыты 3, 4).

В то же время, катализаторы CoГТ и NiCoГТ не удалось перевести в активную форму даже при продолжительном контакте с метан-кислородной смесью при 950 °С (опыты 5 и 10 в табл. 1). Конверсия метана и выходы продуктов были невысокими и заметно уменьшались со снижением температуры.

Это указывает на неэффективность в КKM кобальтсодержащих катализаторов на основе алюмомагниевого гидроталькита, содержащих 2 мас.% Co или по 1 мас.% Co и Ni. В то же время, аналогичный катализатор, содержащий 2% Ni, показал высокие значения конверсии метана и выхода синтез-газа, сопоставимые с результатами, полученными на близких по составу известных катализаторах, содержащих от 5 до 20 мас.% никеля [6–9].

**Таблица 1.** Результаты КKM для различных катализаторов

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	Конверсия CH <sub>4</sub> , %	Выход, %			
			CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2+</sub>
NiГТ						
1	950	34	7	14	16	9
2	950	90	90	90	следы	0
3	920	89	89	89	следы	0
4	900	89	89	89	следы	0
CoГТ						
5	950	33	5	13	19	8
6	920	32	3	10	20	7
7	900	30	2	8	21	6
8	850	25	2	6	19	4
9	800	25	2	6	21	2
NiCoГТ						
10	950	36	7	15	16	8
11	920	32	6	14	18	6
12	900	28	5	12	17	5
13	850	23	3	6	17	4
14	800	23	3	6	17	3

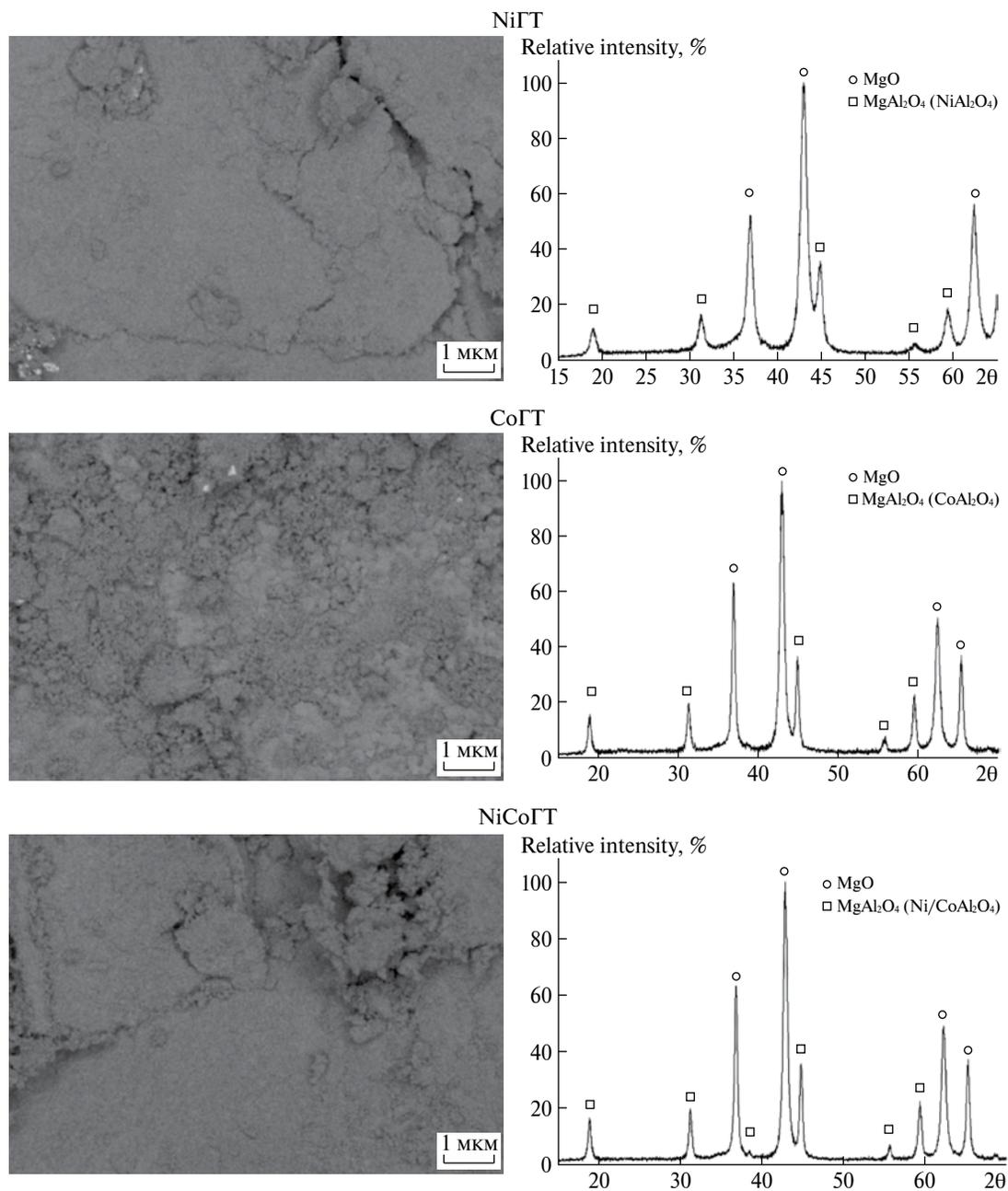


Рис. 3. РЭМ-микрофотографии (слева) и дифрактограммы порошков (справа) после катализа ККМ.

Как показали исследования катализаторов после ККМ методом РЭМ и РФА (рис. 3), их текстура и фазовый состав были примерно одинаковы: слоистая структура с эпизодическими вкраплениями на поверхности частиц, содержащих никель или кобальт, вероятно, в форме оксидов. Фиксировали образование фаз MgO и шпинелей, содержащих наряду с алюминием магний или никель и кобальт.

Таким образом, наблюдавшиеся отличия в каталитических свойствах, видимо, определяются присутствием кобальта, затрудняющего протекание

ККМ, что может быть связано с окислительной активностью оксидов кобальта в присутствии кислорода.

Как и в серии экспериментов по ККМ, не содержащий никеля СоГТ показал низкие значения конверсии метана и выхода синтез-газа в УКМ (табл. 2). Следует отметить значительно более высокие значения конверсии CO<sub>2</sub> по сравнению с конверсией метана. Катализатор СоГТ после разогрева до 950 °С (опыт 7, табл. 2) выдерживали при данной температуре в течение 30 мин,

Таблица 2. Результаты УКМ для различных катализаторов

№ опыта	t, °С	Конверсия, %		Выход, %	
		СН <sub>4</sub>	СО <sub>2</sub>	СО	Н <sub>2</sub>
NiГТ					
1	800	1	9	1	1
2	850	1	11	5	1
3	900	93	93	92	93
4	920	94	94	94	94
5	950	95	99	97	95
6	850	89	89	89	89
СоГТ					
7	950	10	20	10	10
8	950 (через 30 мин)	28	47	29	22
9	920	27	42	28	18
10	900	24	40	23	22
11	850	13	26	13	12
12	800	3	16	6	5
NiСоГТ					
13	800	6	14	3	следы
14	850	6	18	3	2
15	900	14	30	12	6
16	920	28	45	28	18
17	950	81	85	83	81
18	850	79	83	81	79

добиваясь более полного восстановления. В результате (опыт 8, табл. 2) произошло повышение конверсии реагентов и выхода синтез-газа, хотя эти величины остались невысокими: конверсии метана и СО<sub>2</sub> не превышали 28% и 47%, а выходы СО и водорода – соответственно 29% и 22%. Снижение температуры в целом сопровождалось уменьшением конверсии реагентов и выхода синтез-газа (опыты 9–12).

В опытах по УКМ с никельсодержащими катализаторами нагрев в потоке реагентов проводили до 800 °С, затем температуру пошагово повышали до 950 °С, после чего снижали до 850 °С. В случае биметаллического катализатора NiСоГТ (опыты 13–18, табл. 2) это привело к постепенному увеличению конверсии метана до 81%, конверсии СО<sub>2</sub> до 85%, выходов СО и водорода соответственно до 83% и 81% (при достижении 950 °С, опыт 17). Сформировавшийся катализатор сохранял достигнутые высокие показатели и при снижении температуры до 850 °С (опыт 18, табл. 2).

Не содержащий кобальта катализатор NiГТ резко улучшил результаты УКМ уже при разогреве от 850 до 900 °С (опыты 2, 3, табл. 2). При 950 °С значения конверсии метана (95%), конверсии СО<sub>2</sub> (99%), выходов СО и водорода (соответственно 97% и 95%) достигли максимума (опыт 5), но они не очень отличались от результатов, полученных при 900 и 920 °С (опыты 3 и 4, табл. 2). Снижение температуры УКМ до 850 °С (опыт 6, табл. 2) не привело к резкому уменьшению конверсии реагентов и выхода синтез-газа, составивших 89%, что значительно выше результатов, полученных при той же температуре при разогреве катализатора. В целом, совокупность полученных результатов показывает, что присутствие кобальта затрудняет формирование активного катализатора УКМ.

На поверхности не содержащего кобальта NiГТ, по данным РЭМ и РФА, после проведения УКМ образовалось небольшое количество углеродных нанотрубок в местах локализации никельсодержащих частиц (рис. 4). Совместное присутствие никеля и кобальта в NiСоГТ полностью

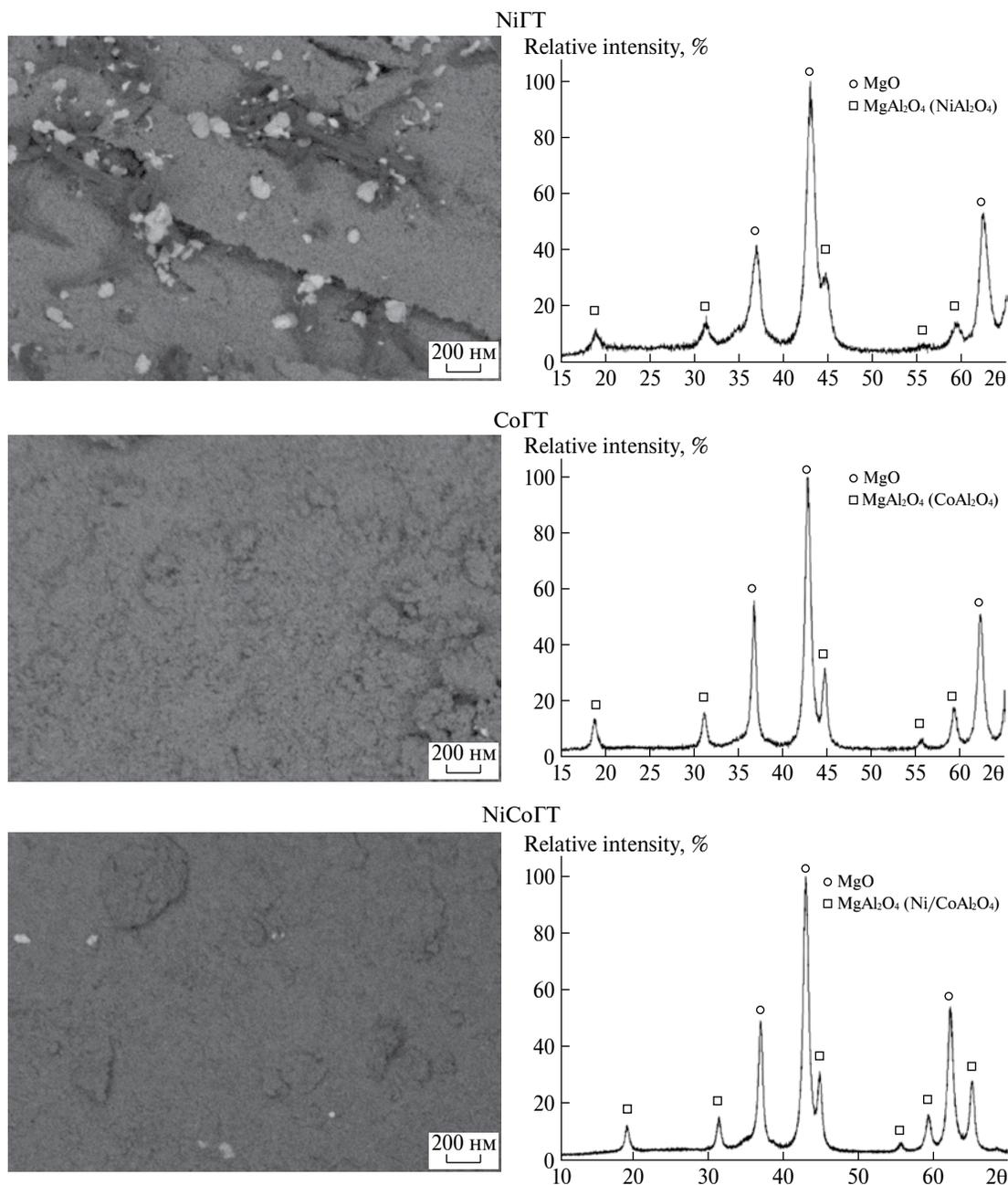


Рис. 4. РЭМ-микрофотографии (слева) и дифрактограммы порошков (справа) после катализа УКМ.

предотвратило образование углеродных нанотрубок. На поверхности неактивного в УКМ СоГТ не наблюдали ни частиц, содержащих кобальт, ни углеродных нанотрубок. Дифрактограммы катализаторов после УКМ не отличались от наблюдавшихся дифрактограмм после ККМ. Полученные результаты показывают, что никельсодержащие катализаторы УКМ на основе алюмомагниевого гидроталькита с содержанием никеля 1–2 мас.% обеспечивают высокие значения конверсии реагентов и выхода синтез-газа, причем никель-кобальтовый катализатор, хотя и уступает никелевому по

величинам конверсии реагентов и выхода СГ, но полностью устраняет главный недостаток процесса УКМ – зауглероживание катализатора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и исследованы в реакциях кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ катализаторы, приготовленные на основе гидроксосолей  $[AlMg_2Ni_xCo_{0.02-x}(OH)_{6.08}][NO_3]_nH_2O$ , где  $x=0$ ,

0.01 или 0.02, имеющих гидроталькитоподобную структуру. Суммарное содержание Ni и/или Co в катализаторах (2 мас.%) меньше, чем у большинства описанных аналогов. Показано, что катализаторы, содержавшие Ni, позволяют достигать высоких значений конверсии реагентов в процессах КKM и УKM, выхода синтез-газа 90% в процессе кислородной и 97% в процессе углекислотной конверсии метана. В процессе УKM никелевый катализатор образует незначительное количество углеродных нанотрубок, а совместное присутствие никеля и кобальта в составе катализатора обеспечивает получение контакта, не образующего углеродных нанотрубок в процессе углекислотной конверсии метана.

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

1. *Holmen A.* // Catal. Today. 2009. V. 142. P. 2.
2. *Enger B.C., Lodeng R., Holmen A.* // Appl. Catal. A. 2008. V. 346. P. 1.
3. *Zeng S., Zhang X., Fu X., Zhang L., Su H., Pan H.* // Appl. Catal. B. 2013. V. 136–137. P. 308.
4. *Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Parkhomenko K.V., Rogov A.-C., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Moiseev I.I.* // Fuel Processing Technology. 2016. V. 148. P. 128.
5. *Дедов А.Г., Локтев А.С., Иванов В.К., Быков М.А., Мухин И.Е., Лиджиев М.М., Рогалева Е.В., Моисеев И.И.* // ДАН. 2015. Т. 461. № 4. С. 426 [Doklady Physical Chemistry. 2015. V. 461. Part 2. P. 73].
6. *Basile F., Basini L., D'Amore M., Fornasari G., Guarinoni A., Matteuzzi D., Del Piero G., Trifiro F., Vaccari A.* // J. Catal. 1998. V. 173. P. 247–256.
7. *Lee K.M., Lee W.Y.* // Catal. Lett. 2002. V. 83. № 1–2. P. 65–70.
8. *Takehira K., Shishido T., Wan P., Kosaka T., Takaki K.* // Journal of Catalysis. 2004. V. 221. P. 43.
9. *Maniecki T.P., Bawolak-Olczak K., Mierczyn'ski P., Maniukiewicz W., Jo'zwiak W.K.* // Chem. Eng. J. 2009. V. 154. P. 142.
10. *Rostrup-Nielsen J.R., Bak Hansen J.H.* // J. of Catalysis. 1993. V. 144. № 1. P. 38.
11. *Guo J., Lou H., Zhao H., Chai D., Zheng X.* // Appl. Catalysis A: General 2004. V. 273. P. 75.
12. *Bhattacharyya A., Chang V.W., Schumacher D.J.* // Applied Clay Science 1998. V. 13. P. 317.
13. *Shishido T., Sukenobu M., Morioka H., Furukawa R., Shirahase H., Takehira K.* // Catal. Letters. 2001. V. 73. № 1. P. 21.
14. *Tsyganok A.I., Tsunoda T., Hamakawa S., Suzuki K., Takehira K., Hayakawa T.* // J. of Catalysis. 2003. V. 213. P. 191.
15. *Hou Z., Yashima T.* // Appl. Catalysis A: General 2004. V. 261. P. 205.
16. *Perez-Lopez O.W., Senger A., Marcilio N.R., Lansarin M.A.* // Appl. Catalysis A: General 2006. V. 303. P. 234.
17. *Serrano-Lotina A., Rodriguez L., Mu'noz G., Daza L.* // J. of Power Sources. 2011. V. 196. P. 4404.
18. *Serrano-Lotina A., Martin A.J., Folgado M.A., Daza L.* // Intern. J. of hydrogen energy. 2012. V. 37. P. 12342.
19. *Serrano-Lotina A., Daza L.* // J. of Power Sources. 2013. V. 238. P. 81.
20. *Serrano-Lotina A., Daza L.* // Appl. Catalysis A: General. 2014. V. 474. P. 107.
21. *De Souza G., Ruoso C., Marcilio N.R., Perez-Lopez O.W.* // Chem. Engineering Commun. 2016. V. 203. P. 783.
22. *Tanios C., Bsaiibes S., Gennequin C., Labaki M., Cazier F., Billet S., Tidahy H.L., Nsouli B., Aboukais A., Abi-Aad E.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. Issue 17. P. 12818.
23. *Краснобаева О.Н., Беломестных И.П., Исагулянци Г.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 2. С. 181 [Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 2. P. 141].