

УДК 542.943;547.211

Влияние модифицирующих добавок (оксидов Co, Ce и La) на активность катализатора NiO/ γ -Al₂O₃ в реакции окисления метана до синтез-газа

К. Досумов¹, Г. Е. Ергазиева², Л. К. Мылтыкбаева², Н. А. Асанов²

¹ Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета им. аль-Фараби ул. Толе би, 96А, Алматы 050012, Республика Казахстан

² Институт проблем горения ул. Богенбай батыра, 172, Алматы 050012, Республика Казахстан. E-mail: ergazieva_g@mail.ru

Изучено влияния модифицирующих добавок (оксиды Co, Ce и La) на активность катализатора NiO/ γ -Al₂O₃ в реакции парциального окисления метана. Показано, что введение оксидов церия и лантана повышает устойчивость катализатора к зауглероживанию. Повышение активности модифицированного лантаном катализатора связано со снижением температуры его восстановления и повышением дисперсности частиц металлического никеля.

Ключевые слова: метан, окисление, синтез-газ, никелевый катализатор, модифицирующие добавки, оксиды Co, Ce, La.

В настоящее время основным направлением переработки метана являются окислительные превращения с получением синтез-газа. Водород, входящий в состав синтез-газа, находит применение в ряде крупнотоннажных химических процессов. Водород также может использоваться в будущем как альтернативное моторное топливо [1—3]. Паровая конверсия метана — единственный промышленно освоенный гетерогенно-каталитический процесс получения синтез-газа, из недостатков которого можно отметить большое энергопотребление и использование дорогих катализаторов с высоким (до 30 % мас.) содержанием никеля [4, 5]. Альтернативу этому процессу может составить парциальное окисление метана в присутствии кислорода. Основной причиной, сдерживающей практическое использование этого процесса, является отсутствие селективных, стабильных и устойчивых к зауглероживанию недорогих катализаторов. Поэтому исследования, направленные на поиск катализаторов, способных селективно окислять метан и стабильных к зауглероживанию, являются актуальными на сегодняшний день [6—9].

Целью настоящей работы является изучение влияния модифицирующих добавок (оксиды Co, Ce и La) на активность и селективность катализатора NiO/ γ -Al₂O₃ в реакции парциального окисления метана в синтез-газ.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили методом совместной капиллярной пропитки носителя по влагоемкости растворами азотнокислых солей никеля (Ni(NO₃)₂·6H₂O) и модифицирующих добавок (La(NO₃)₃·6H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O), последующими сушкой при 300 °С (2 ч) и прокаливанием при 500 °С в течение 3 ч. Предварительно катализаторы были восстановлены в потоке водорода (при 400 °С в течение 1 ч).

Эксперименты по испытанию каталитической активности, которую характеризовали конверсией метана, проводили на автоматизированной проточной установке (ПКУ-1), которая включала блок подготовки исходной газовой смеси, каталитический кварцевый реактор проточного типа и газовый хроматограф. Испытание образцов проводили в интервале температур 600—850 °С, объемной скорости подачи метана 500—4500 ч⁻¹ при атмосферном давлении. Образец катализатора помещали в кварцевый трубчатый реактор длиной 25 см с внутренним диаметром 9 мм. Анализ исходных реагентов (CH₄, O₂) и продуктов реакции (CO, H₂, CO₂) проводили хроматографически на приборе «Хромос-1000» с детектором по теплопроводности, скорость газа-носителя (Ar) 20 мл/мин. H₂, N₂, O₂ определяли с

Влияние природы модифицирующих добавок на активность катализатора NiO/ γ -Al₂O₃ в реакции парциального окисления метана (CH₄ : O₂ = 2 : 1, T = 750 °C и W = 1000 ч⁻¹)

Состав катализатора, % мас.	Конверсия CH ₄ , %	Селективность по H ₂ , %	Селективность по CO, %
3 % NiO/ γ -Al ₂ O ₃	94	47	40
3 % NiO + 2% CoO/ γ -Al ₂ O ₃	90	49	42
3 % NiO + 2% CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	90	51	41
3 % NiO + 2 % La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	95	52	44

использованием фазы СаА (длина колонки 2 м, d = 3 мм, T = 350 °C), CO, CO₂, CH₄ — с использованием фазы угольный сорбент, скорость газа-носителя (H₂) 20 мл/мин, T = 250 °C.

Полученные катализаторы охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «Quanta 200 3D», рентгенофазового анализа (РФА) «Bruker AXS» и температурно-программированного восстановления водородом (ТПВВ) с использованием универсального сорбционного газового анализатора (УСГА-101).

Результаты и обсуждение

В таблице приведены результаты влияния модифицирующих добавок (оксиды Co, Ce и La) на активность катализатора NiO/ γ -Al₂O₃ в реакции парциального окисления метана при оптимальных составах катализаторов в условиях эксперимента CH₄ : O₂ = 2 : 1, T = 750 °C и W = 1000 ч⁻¹.

С введением оксидов кобальта и церия в катализатор NiO/ γ -Al₂O₃ наблюдается небольшое снижение конверсии метана, при этом повышается селективность образования целевых продуктов: водорода от 47 до 51 % и монооксида углерода от 40 до 42 %. При введении оксида лантана в никелевый катализатор конверсия метана составляет 95 %, селективность по водороду 52 % и оксиду углерода 44 %. На всех катализаторах кроме CO и H₂ образуются диоксид углерода и вода.

После испытания в реакции парциального окисления метана в течение 30 ч катализаторы были изучены методом сканирующей электронной микроскопии. Результаты приведены на рис. 1. Видно, что в процессе катализа реакции окисления метана на поверхности NiO/ γ -Al₂O₃ происходит образование углеродных нитей. Модифицированный оксидом кобальта образец также подвергается зауглерожива-

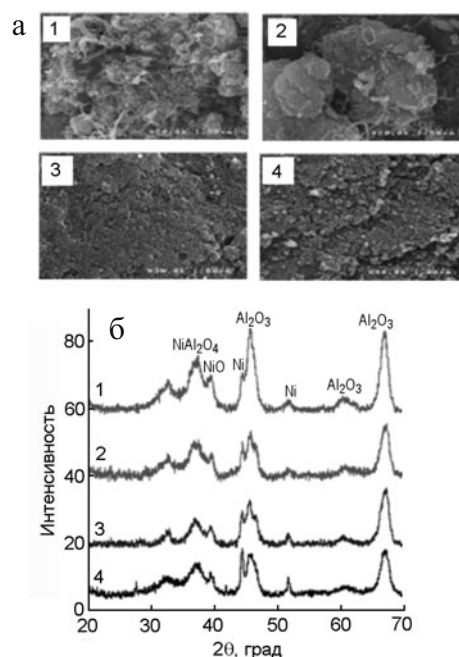


Рис. 1. СЭМ-фотографии (а) и рентгеновские дифрактограммы (б) катализаторов: 1 — 3 % NiO/ γ -Al₂O₃; 2 — 3 % NiO + 2 % CoO/ γ -Al₂O₃; 3 — 3 % NiO + 2 % CeO₂/ γ -Al₂O₃; 4 — 3 % NiO + 2 % La₂O₃/ γ -Al₂O₃.

нию, о чем свидетельствуют данные СЭМ. Модифицирование NiO/ γ -Al₂O₃ оксидами церия или лантана приводит к увеличению дисперсности катализатора. Образование кокса на поверхности никель-лантанового и никель-цериевого катализаторов не наблюдается (рис. 1, а). С введением модифицирующих добавок увеличивается интенсивность рефлекса металлического никеля (рис. 1, б). Наибольшая интенсивность рефлекса Ni⁰ наблюдается для образца, модифицированного оксидом лантана.

Поскольку для активации катализаторов необходимо их восстановление с образованием металлических частиц (Ni⁰), активных в реакциях окисления, полученные образцы были исследованы методом ТПВВ.

На ТПВВ-спектре катализатора NiO/ γ -Al₂O₃ (рис. 2) наблюдается пик с максимумом при 814 °C с плечом при 625 °C. Это плечо можно отнести к высокодисперсному аморфному NiO [10]. Пик при 814 °C относится к алюминату никеля, при этом количество адсорбированного водорода составляет A = 159 мкмоль/г. С введением оксида лантана профиль ТПВВ-спектра изменяется, появляются четыре пика при 251, 357, 446 и 750 °C, количество адсорбированного водорода снижается и составляет A = 82 мкмоль/г. Пик при более низкой температуре (251 °C) может соответствовать восстановлению

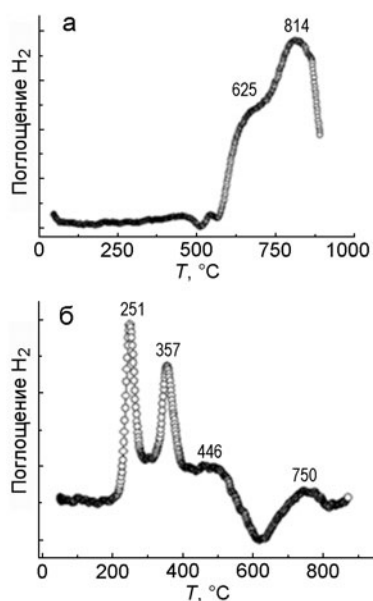


Рис. 2. Профили ТПВВ катализаторов 3 % NiO/ γ -Al₂O₃, $A = 159$ мкмоль/г (а) и 3 % NiO + 2 % La₂O₃/ γ -Al₂O₃, $A = 82$ мкмоль/г (б).

иона $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$. Так, согласно [11] для катализатора Ni/HY наблюдаются два пика с максимумами при 238 и 507 °C. Наличие пиков с различными температурными максимумами авторы связывают с восстановлением катионов $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$, стабилизированных на частицах носителя (HY) различного состава. Присутствие пика при 357 °C может быть обусловлено восстановлением иона никеля в никелате лантана. Согласно [12] для катализатора NiO/MgO-La₂O₃ наблюдался пик при 350 °C, который авторы относят к восстановлению иона $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ в соединении La₂Ni₂O₅. Согласно [13] область поглощения водорода при 400–750 °C с максимумами при 446 и 750 °C соответствует восстановлению ионов Ni^{2+} (в дисперсном оксиде никеля), характеризующихся, соответственно, «слабым» и «сильным» взаимодействием металл — носитель.

Анализ результатов исследований катализаторов методами РФА, ТПВВ и СЭМ свидетельствует о том, что введение La₂O₃ в состав катализатора NiO/Al₂O₃ приводит к образованию соединений La-Ni, повышению дисперсности частиц и увеличению доли ионов Ni^{2+} , восстанавливающихся в низкотемпературной области. Модифицирование никелевого катализатора оксидом лантана предотвращает зауглероживание его поверхности, при этом увеличивается селективность образования целевых продуктов CO и H₂. В условиях эксперимента ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$, $T = 750$ °C и $W = 1000$ ч⁻¹) на катализаторе 3 % NiO + 2 % La₂O₃/ γ -Al₂O₃ конверсия метана составляет 95 %,

селективность по монооксиду углерода и водороду достигает значений 44 и 52 % соответственно.

Таким образом, предложен эффективный катализатор 3 % NiO + 2 % La₂O₃/ γ -Al₂O₃ для процесса частичного окисления метана в синтез-газ. На основании результатов комплексного исследования методами РФА, СЭМ и ТПВВ установлено, что модифицирование NiO/Al₂O₃ оксидом лантана позволяет получить устойчивый к зауглероживанию катализатор. Показано, что при модифицировании La₂O₃ образуются новые фазы, повышается дисперсность катализатора и понижается температура восстановления оксида никеля. Предложенный катализатор в течение 250 ч работы в лабораторных условиях ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$, $T = 750$ °C и $W = 1000$ ч⁻¹) не теряет свою активность.

В дальнейшем разработанный катализатор будет испытан на пилотной установке в реальных условиях получения синтез-газа из метана.

Работа выполнена по гранту Министерства образования и науки Республики Казахстан. Авторы выражают благодарность профессору Х. Курокава и Е. Тулибаеву за помощь в исследовании образцов физико-химическими методами.

Литература

1. Dixit M., Menon A., Baruah R. et al. // React. Kinet. Mech. Cat. — 2015. — **115**. — P. 611—624.
2. Valle B., Aramburu B., Remiro A. et al. // Appl. Catal. B. — 2014. — **147**. — P. 402—410.
3. Benguerba Y., Dehimi L., Virginie M. et al. // React. Kinet. Mech. Cat. — 2015. — **114**. — P. 109—119.
4. Zeng Y., Ma H., Zhang H., Ying W. // Int. J. Chem., Nucl., Mater. and Metallurg. Eng. — 2014. — **8**. — P. 624—628.
5. Wang Y., Peng J., Zhou Ch. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2014. — **39**. — P. 778—787.
6. Dossumov K., Yergazyeva G. E., Myltykbayeva L. K. et al. // Coke and Chemistry. — 2015. — **58**, N 5. — P. 178—183.
7. Maniecki T. P., Bawolak K., Mierczynski P. et al. // Kinet. and Catal. — 2011. — **52**. — P. 711—715.
8. Wang H.-T., Li Z.-H., Tian S.-X. // React. Kinet. and Catal. Lett. — 2004. — **83**. — P. 245—252.
9. Gartman T. N., Sovetin F. S., Borovkova E. A. et al. // Petrol. Chem. — 2015. — **55**. — P. 455—461.
10. Campos C., Osorio-Vargas P., Flores-Gonzales N. et al. // Catal. Lett. — 2016. — **146**. — P. 433—441.
11. Garrido Pedrosa A. M., Souza M. J. B., Melo D. M. A. et al. // J. Thermal Anal. and Calorim. — 2005. — **79**. — P. 439—443.
12. de Lima S. M., Pena M. A., Fierro L. G. et al. // Catal. Lett. — 2008. — **124**. — P. 195—203.
13. Pengpanich S., Meeyoo V., Rirksomboon T. // Catal. Today. — 2004. — **93—95**. — P. 95—105.

Поступила в редакцию 15 февраля 2016 г.

Вплив модифікуючих добавок (оксидів Co, Ce, і La) на активність каталізатора NiO/ γ -Al₂O₃ в реакції окиснення метану до синтез-газу

К. Досумов¹, Г. Е. Єргазієва², Л. К. Милтикбаєва², Н. А. Асанов²

¹ Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета им. аль-Фараби ул. Толе би, 96А, Алматы 050012, Республика Казахстан

² Институт проблем горения ул. Богенбай батыра, 172, Алматы 050012, Республика Казахстан. E-mail: ergazieva_g@mail.ru

Вивчено вплив модифікуючих добавок (оксиди Co, Ce і La) на активність каталізатора NiO/ γ -Al₂O₃ в реакції парціального окиснення метану. Показано, що введення оксидів церію і лантану підвищує стійкість каталізатора до науглецювання. Підвищення активності модифікованого лантаном каталізатора пов'язано зі зниженням температури його відновлення і підвищенням дисперсності частинок металічного нікелю.

Ключові слова: метан, окиснення, синтез-газ, нікелевий каталізатор, добавки, оксиди Co, Ce, La.

Effect of Modifying Additives (Oxides of Co, Ce, and La) on NiO/ γ -Al₂O₃ Catalyst Activity in the Oxidation of Methane to Synthesis Gas

K. Dossumov¹, G. Ye. Yergazieva², L. K. Myltykbaieva², N. A. Asanov²

¹ Center of Physical and Chemical Methods of Investigation and Analysis of the al-Farabi Kazakh National University Str. Tolebi, 96A, Almaty 050012, Republic of Kazakhstan

² Institute of Combustion Problems Str. Bogenbai Batyr, 172, Almaty 050012, Republic of Kazakhstan. E-mail: ergazieva_g@mail.ru

The effect of modifying additives (oxides of Co, Ce, and La) on NiO/ γ -Al₂O₃ catalyst activity in the reaction of partial oxidation of methane was studied. It has been shown that the introduction of cerium and lanthanum oxides increases resistance to catalyst coking. Increasing activity of lanthanum modified catalyst associated with a decrease in its reduction temperature and increased dispersion of particles of metallic nickel.

Key words: methane, oxidation, synthesis gas, a nickel catalyst, modifiers, oxides of Co, Ce, La.