

УДК 547.211:542.943

Окислительный риформинг метана на структурированных никель-алюмооксидных катализаторах (обзор)

С. А. Соловьев, Е. В. Губарени, С. Н. Орлик

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: soloviev@ukr.net

Обобщены результаты исследований по созданию модифицированных никель-алюмооксидных катализаторов на структурированных носителях для процессов окислительной конверсии метана (паровой и углекислотной конверсии, комбинированного окси(углекислотно)-парового и три-риформинга) с получением синтез-газа с регулируемым соотношением H_2/CO (1,4—4,0). На основании анализа возможных механизмов изученных процессов рассмотрены способы уменьшения зауглероживания никель-алюмооксидных катализаторов, в частности путем введения модифицирующих добавок в виде соединений s- и f-элементов. Показано, что оксиды редкоземельных элементов (La_2O_3 , CeO_2) являются многофункциональными добавками, позволяющими регулировать как структурные характеристики, так и каталитические свойства никель-алюмооксидных систем. Обозначены пути усовершенствования катализаторов окислительного риформинга метана.

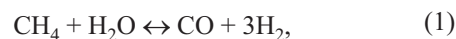
Ключевые слова: метан; паровой и углекислотный риформинг; три-риформинг; синтез-газ; катализатор Ni-Al₂O₃/кордиерит; модифицирующие добавки La₂O₃, CeO₂; зауглероживание.

Введение

В связи с ограниченными запасами нефти все большее значение приобретает создание новых рациональных и экологически чистых технологий, основанных на использовании природного газа. Процессы каталитического риформинга метана и C_{2–4}-гомологов лежат в основе решения стратегической проблемы XXI ст. — создание промышленных технологий водородной энергетики. В последние годы ведущие химические концерны, которые специализируются в области переработки природного газа, активно патентуют разработки, относящиеся к различным аспектам технологий «газ в жидкость» (gas-to-liquid (GTL)). Об актуальности этой проблематики свидетельствует также целый ряд докладов, представленных на последних международных конгрессах по катализу (16th ICC, Beijing, 2016; EuropaCat-XII, Kazan, 2016). Процессы окислительной конверсии метана в синтез-газ (CO и H₂) лежат в основе технологий производства синтетического аммиака, спиртов и других ценных продуктов [1].

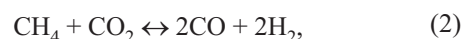
Среди существующих способов конверсии метана с получением водорода и синтез-газа основными являются следующие:

паровая конверсия



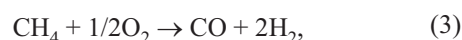
$$\Delta H_{298\text{ K}} = 206 \text{ кДж/моль},$$

углекислотная конверсия



$$\Delta H_{298\text{ K}} = 247 \text{ кДж/моль},$$

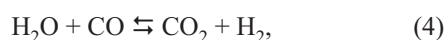
парциальное окисление



$$\Delta H_{298\text{ K}} = -36 \text{ кДж/моль}.$$

В настоящее время в промышленности широко используется лишь паровая конверсия метана (ПКМ). Процессы, основанные на реакциях углекислотной конверсии метана (УКМ) и парциального окисления метана (ПОМ), находятся на стадии лабораторных исследований и опытных испытаний.

При избыточном по отношению к стехиометрии реакции (1) содержании паров воды протекает также реакция водяного сдвига (РВС):



$$\Delta H^0 = -41,1 \text{ кДж/моль},$$

которая приводит к увеличению соотношения $\text{H}_2/\text{CO} > 3$ в продуцированном синтез-газе.

Образующийся синтез-газ с различным соотношением H_2/CO (1,0—4,0) используется для производства синтетического аммиака, метанола, в синтезах Фишера — Тропша и ряде других технологических процессов. Для каждого из указанных технологических процессов необходимо определенное соотношение H_2/CO . Получение синтез-газа регулируемого состава в указанных выше пределах может быть достигнуто путем совмещения двух или более реакций (1) — (4) в одном реакторе. Для регулирования вклада каждой из них в суммарный процесс окислительной конверсии необходимо подобрать оптимальные условия его осуществления, а также разработать катализатор, обеспечивающий необходимые показатели селективности в отношении реакций (1) — (4).

Для осуществления процессов окислительной конверсии метана в промышленных условиях наиболее распространенными являются никельсодержащие (~8 % мас. NiO) катализаторы ГИАП-18, R-67R-7H («Haldor Topsoe») и др., нанесенные на гранулированные носители различной химической природы, чаще всего на основе высокотемпературных модификаций Al_2O_3 , с размером зерен 10—15 мм. Катализаторы изготавливают в виде различных конструктивных форм, обеспечивающих невысокое гидродинамическое сопротивление газовому потоку и достаточную механическую прочность даже при значительном перепаде давлений [2].

Процессы окислительной конверсии метана (паровой, уголекислотной) осуществляются при высоких температурах (порядка 1000 °С), что необходимо с точки зрения термодинамики для достижения высоких конверсий, и протекают, как правило, в диффузионном режиме. Глубина протекания реакции в грануле катализатора в этих условиях не превышает 0,25 мм, т. е. практически вся внутренняя часть гранулы участия в катализе не принимает и является балластом. Поэтому представляется перспективным использовать в таких процессах структурированные катализаторы, приготовленные на основе керамических блочных матриц сотовой структуры со стенкой небольшой толщины [3, 4]. Термином «структурированные катализаторы» обозначаются регуля-

рные структуры, упорядоченные в каталитическом реакторе, в которых сформирован каталитический слой с заданными характеристиками. В настоящее время среди структурированных катализаторов наиболее интенсивно разрабатываются катализаторы, носители которых выполнены в виде сотовой структур из керамики. Оптимизация макроструктуры и регулирование химических свойств поверхности таких катализаторов усложняется инертностью и малой поверхностью материала носителя, а также рядом других факторов. Поэтому разработка методов химического и текстурного модифицирования непористых и сорбционно инертных структурированных носителей, формирование на их поверхности каталитического покрытия с заданными структурными характеристиками и функциональными свойствами является важным направлением работ в области гетерогенного катализа. Успешное решение научных проблем в этой области обеспечит создание эффективных катализаторов для целого ряда промышленно важных процессов.

Следует ожидать, что применение катализаторов такого типа позволит не только повысить производительность процесса, но и уменьшить зауглероживание внутренней поверхности катализатора в результате устранения диффузионных затруднений, связанных с подводом окислителя в зону реакции. В этих условиях каталитическая активность уже не является критическим фактором, основные усилия исследователей направлены на повышение термической устойчивости активной фазы и пористой структуры катализатора, улучшение условий массо- и теплообмена в зоне реакции.

В Институте физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины с 2000-х гг. проводятся систематические исследования по разработке структурированных катализаторов для процессов окислительного риформинга метана и легких (C_2 — C_4) алканов в синтез-газ. Разработан ряд катализаторов на основе носителей из кремнеземной и кварцевой тканей, керамических блочных матриц сотовой структуры из кордиерита [5]. По активности, в частности в реакции паровой и уголекислотной конверсии метана, гранулированный и структурированный Ni- Al_2O_3 /кордиерит катализаторы (с примерно одинаковым содержанием активного компонента) практически не отличаются [6]. Однако производительность блочного катализатора, отнесенная к единице массы, почти в 4 раза выше, чем гранулированного ГИАП-18. Выполненные расчеты показали, что катализатор промышленного зёрнения (размер гранул 15×15 мм) по производительности уступает структурированному почти на два порядка. Это обусловлено тем, что толщина перегородки между ячейками блочного

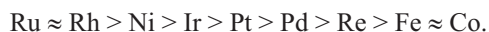
катализатора сопоставима с глубиной работающего слоя и за счет этого достигается более высокая степень использования активного компонента. Указанные показатели производительности структурированных катализаторов достигаются благодаря применению разработанных методов нанесения на поверхность керамической блочной матрицы как слоя вторичного носителя с развитой поверхностью, в первую очередь низкотемпературных модификаций оксидов алюминия, так и активных компонентов, которые обеспечивают их стабилизацию в необходимом размерном диапазоне и, как следствие, высокие эксплуатационные характеристики катализатора — активность, производительность, химическую и термическую стойкость, устойчивость к зауглероживанию. Существенное влияние на свойства низкопроцентных структурированных катализаторов оказывает также характер взаимодействия активного компонента с вторичным носителем.

Важную роль в составе структурированных катализаторов играют модифицирующие добавки оксидов *s*- и *f*-элементов, которые, не обладая собственными каталитическими свойствами, в процессах конверсии метана позволяют в значительной степени регулировать как кислотно-основные, так и окислительно-восстановительные свойства катализаторов, что оказывает существенное влияние на их активность, селективность, ресурсные показатели. Указанные модифицирующие добавки также способны увеличивать термическую устойчивость как вторичного носителя, так и активного компонента катализатора.

В настоящей работе обобщены результаты исследований, направленных на разработку структурированных никель-алюмооксидных катализаторов окислительной конверсии метана с получением водорода (синтез-газа) с высокой производительностью и устойчивостью к зауглероживанию.

Катализаторы окислительной конверсии метана

Наиболее активными в процессах окислительной конверсии метана являются переходные металлы VIII группы [7—10]. Ряды их активности для процессов паровой и углекислотной конверсии практически совпадают и отвечают последовательности



Примечательно, что по активности Rh и Ni отличаются незначительно [9]. Это свидетельствует о близости механизмов процессов окислительной конверсии [11], ключевой стадией которых является активация метана на металлической поверхности [9,

12]. Поэтому основным активным компонентом промышленных катализаторов окислительного риформинга метана является никель, нанесенный на термостойкие оксидные носители с развитой поверхностью, такие как Al_2O_3 , ZrO_2 , MgAl_2O_4 , $\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ и MgO [13].

Окислительный риформинг метана включает реакции паровой и углекислотной конверсии, частичного окисления метана, которые являются структурно-чувствительными [14—16]. Активность катализатора зависит от дисперсности металла, а структура наночастиц металла (локальные дефекты) является важным фактором, определяющим его ресурсные характеристики [10]. На основании расчетов с применением теории функционала плотности (DFT) установлено, что для различных граней поверхности никеля — Ni (111) и Ni (211) механизм окислительного риформинга метана отличается [14]. Энергия связи переходных комплексов с поверхностью ступенчатой грани (211) меньше, чем с плоской (террасной) (111), что определяет более высокую реакционную способность первой. Вместе с тем плоская грань имеет большее количество позиций для сорбции молекулы по сравнению со ступенчатой на единицу площади.

Активность Ni/MgO-катализаторов увеличивают введением добавок оксидов CuO , Cr_2O_3 , MnO_2 , которые в условиях катализа способны легко подвергаться окислительно-восстановительным превращениям [17]. Кроме того, биметаллические катализаторы характеризуются меньшим зауглероживанием. Эффективным способом увеличения активности оксидных катализаторов конверсии метана и легких алканов (C_2 — C_4) является промотирование их металлами платиновой группы — Pt, Pd и Rh [18, 19].

Сульфиды MoS_2 и WS_2 также проявляют активность в окислительной конверсии метана и достаточную устойчивость к накоплению углерода, однако их удельная активность значительно ниже, чем Ni/SiO₂ [20].

Наиболее перспективными для осуществления процессов паровой и углекислотной конверсии метана являются катализаторы на основе никель-алюминиевых шпинелей: $\text{Ni}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, NiAl_2O_4 , NiAl_4O_7 . Это обусловлено тем, что тетраэдрические атомы оксида никеля Ni^{2+} в составе дефицитной NiAl_4O_7 и стехиометрической NiAl_2O_4 шпинелей могут выступать активными центрами окислительной конверсии метана [21]. Возможность диссоциации CH_4 на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100) теоретически показана в работе [22]. Кроме того, адсорбированный на поверхности Al_2O_3 гидроксил может быть центром активации CO_2 с образованием гидрокарбоната — поверхностного интермедиата реакции УКМ. Диссо-

циация молекулы H_2O возможна как на металлическом никеле, так и на носителе [23].

При диссоциации молекулы кислорода (в случае парциального окисления метана) на поверхности металлического никеля происходит образование комплекса ($\text{Ni}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$), связь никель — кислород в котором слабее, нежели в NiO [24]. В результате взаимодействия ($\text{Ni}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$) с адсорбированным поверхностным углеродом ($\text{Ni}-\text{C}$), продуктом диссоциации метана, образуется CO .

Селективность процесса ПОМ по CO зависит от наличия фазы NiO , на полностью окисленном никеле происходит преимущественно глубокое окисление метана [25], который взаимодействует с кислородом решетки NiO без предварительной диссоциации. Поэтому окисление поверхности никеля может быть причиной дезактивации катализаторов окислительной конверсии метана. Несмотря на то что активация кислорода на поверхности никелевых катализаторов происходит легче по сравнению с углекислым газом и водяным паром, в процессе ПОМ также наблюдается образование углерода [26], что связано с превалированием скорости диссоциации метана с образованием углерода над скоростью его окисления.

Высокотемпературная обработка при формировании шпинели NiAl_2O_4 отрицательно сказывается на активности катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, поскольку затрудняется восстановление никеля. Модифицирующая добавка La_2O_3 в составе никель-алюминиевого катализатора облегчает восстановление никеля до металлического состояния, способствует снижению температуры «зажигания» катализатора и уменьшает образование углерода. Однако добавка La_2O_3 в количествах, превышающих оптимальные значения, приводит к формированию (при восстановлении шпинели NiAl_2O_4) более крупных частиц Ni , менее активных в процессе риформинга и склонных к зауглероживанию [27]. Модифицирующие добавки CeO_2 и Y_2O_3 также облегчают выход металлического никеля из шпинели NiAl_2O_4 , но обеспечивают образование мелкодисперсных частиц Ni , что увеличивает устойчивость катализаторов к зауглероживанию [28].

Для осуществления процесса ПКМ в промышленной практике наибольшее распространение получили никель-алюминиевые катализаторы с содержанием никеля 6—8 % мас. (в пересчете на NiO), что способствует стабилизации металлического никеля в пористой структуре носителя в высокодисперсном состоянии.

В окси-паровой конверсии метана высокую активность проявляют никельсодержащие катализаторы ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Ni/ZrO_2), модифицированные CeO_2 [29, 30], сохраняющие стабильность работы при соотношении $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,5$. Определенной стабильностью

работы в кислородсодержащей среде характеризуются также катализаторы $\text{Ni-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [31].

В процессе три-риформинга метана исследован целый ряд катализаторов на основе никеля и платины, в том числе с добавками других металлов (Co , Mo , Pd , Fe , Re , Y , Cu и Zn) [32]. В роли носителя использовали оксиды алюминия, магнезия, циркония, редкоземельных элементов, цеолиты и др. [33—35]. Сравнительные исследования [33] показали близкую активность никелевых катализаторов на различных носителях (MgO , MgO/CeZrO , ZrO_2 и Al_2O_3) при температурах 800—850 °С.

Зауглероживание катализаторов конверсии метана

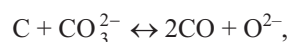
Процессы окислительной конверсии метана (паровая, углекислотная), а также парциальное окисление включают диссоциативную адсорбцию CH_4 с образованием поверхностного углерода и его дальнейшее взаимодействие с диссоциативно адсорбированными окислителями — H_2O , CO_2 или O_2 . Различие скоростей образования углерода и его последующего превращения обуславливает зауглероживание поверхности катализатора [13]. Накоплению углерода может способствовать также диспропорционирование монооксида углерода, одного из продуктов конверсии метана, по реакции Будуара. Относительный вклад этих реакций определяется условиями осуществления процесса конверсии метана. Образование углерода зависит от целого ряда факторов, таких как химическая природа катализатора, структура кристаллитов металла, характер взаимодействия металла с носителем, кислотно-основные свойства носителя.

В процессе конверсии метана образование углерода возможно в различных формах, блокирующих поверхность катализатора. По убыванию реакционной способности их можно расположить в следующей последовательности: абсорбированный атомарный (C_α) > полимерный (C_β) в форме пленок > нитевидный (C_ν) в виде трубок, нитей > твердый в виде карбида никеля (C_γ) > графит (C_ϵ) [13]. Атомарный углерод C_α при определенных температурах полимеризуется с образованием C_β , который затем переходит в графит C_ϵ . Отрицательное (блокирующее) действие углерода определяется не столько его кристаллической структурой, сколько формой — волокнистый углерод лишь частично блокирует активные центры, в отличие от углеродных пленок, способных полностью покрывать поверхность металлического никеля [36].

Реакции образования поверхностного углерода являются структурно-чувствительными [37]. Как отмечалось выше, согласно расчетам DFT ступенчатые поверхности Ni (211) более активны в реакции

диссоциации CH_4 и характеризуются невысокими величинами энергии связи с образовавшимися промежуточными соединениями, поэтому на гранях (211) происходит конденсация поверхностного углерода с образованием графеноподобных структур [14, 37], что подтверждено экспериментально [38]. Важным фактором, влияющим на процесс зауглероживания, является также размер частиц никеля: образование углеродных структур типа графеновых листов становится невозможным при определенном размере частиц Ni [39]. Стабилизация частиц никеля в размерном диапазоне около 10 нм позволяет подавить процесс накопления углерода на поверхности катализатора [36, 40—42]. Проблеме стабилизации наноразмерных частиц никеля посвящено достаточно много работ [41, 43, 44]. Это достигается путем варьирования природы прекурсоров и модифицирующих добавок, состава подложки, оптимизации методов приготовления катализаторов [25, 36, 45—49]. Увеличить дисперсность никеля в катализаторах, приготовленных на оксидных носителях различной природы, позволяют также добавки оксидов редкоземельных элементов (ОРЗЭ) [50, 51].

Зауглероживанию катализаторов способствует также высокая кислотность поверхности [52]. Катализаторы, в составе которых присутствуют компоненты с основными свойствами, подвержены накоплению углерода в меньшей степени [53]. Поэтому повысить стабильность работы никелевых катализаторов в процессах окислительной конверсии метана можно путем регулирования их кислотно-основных свойств, что достигается использованием в качестве носителей оксидов щелочных или щелочноземельных металлов [54—56]. Роль добавки с основными свойствами заключается в диспергировании металлического никеля на поверхности катализатора, что уменьшает скорость диссоциации метана с образованием углерода и его накопление. Следует учитывать, что присутствие щелочной добавки в составе катализатора приводит к уменьшению конверсии метана. По данным [55] добавление металла с ярко выраженными основными свойствами приводит к изменению кристаллической структуры никеля и снижает его каталитическую активность. Например, катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ характеризуется наибольшей активностью в начальный период работы, тогда как менее активные катализаторы $\text{Ni}/(\text{MgO}, \text{CaO}, \text{MnO})$ превосходят его по стабильности и в меньшей степени подвержены зауглероживанию [52]. Кроме того, в присутствии оксидов MgO , CaO или TiO_2 поверхностный углерод легче реагирует с адсорбированным (карбонатным) диоксидом углерода по обратной реакции Будауара:



что обуславливает большую устойчивость таких катализаторов к накоплению углерода.

Одним из традиционных подходов к уменьшению зауглероживания катализаторов конверсии метана является частичное отравление их поверхности. В промышленной практике никельсодержащие катализаторы предварительно обрабатываются газовой смесью, содержащей небольшие количества соединений серы [57]. Блокируя наиболее активные центры поверхности, сера уменьшает скорость диссоциации метана, монооксида углерода с образованием углерода, а также предотвращает разрушение поверхности металла под действием CO вследствие образования летучих карбониллов никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [14, 58, 59].

Модифицирование катализаторов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ добавками Mo и W также способствует снижению образования углерода и повышению стабильности их работы в УКМ. В этом случае ингибирование зауглероживания связывают с образованием карбидов Mo и W , активных в углекислотной конверсии метана: карбиды молибдена и вольфрама формируются вблизи никельсодержащих центров $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и могут быть центрами диссоциации CO_2 с образованием активного кислорода, способного реагировать с поверхностным углеродом [60].

На активность и стабильность работы никелевых катализаторов влияет метод приготовления, в частности способ восстановления никеля, что связано с образованием частиц различной морфологии. На плоских частицах никеля, сформированных при восстановлении в процессе каталитической конверсии метана, образуется небольшое количество нитевидного углерода, в то время как на небольших сферических частицах Ni, сформированных при предварительном восстановлении катализатора водородом, образуется плотный слой полимерного углерода на поверхности частицы, что приводит к снижению активности катализатора [61].

Таким образом, основными способами уменьшения зауглероживания никель-алюмооксидных катализаторов в процессах окислительной конверсии метана (ПКМ, УКМ) являются стабилизация частиц активного компонента — металлического никеля в наноразмерном диапазоне (10—15 нм), что достигается использованием ряда технологических приемов на стадии синтеза катализатора, а также регулированием кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств поверхности путем введения модифицирующих добавок различной химической природы.

Приготовление структурированных Ni-Al₂O₃-катализаторов

Характер взаимодействия компонентов в системе Ni — Al₂O₃ существенно влияет на свойства полученных катализаторов окислительной конверсии метана. Для композиций химически связанных компонентов достигаются лучшие каталитические показатели, нежели для механических смесей компонентов [62]. Разработанный метод приготовления катализаторов включает пропитку блочных матриц из синтетического кордиерита сотовой структуры (размер ячеек 1×1 мм, толщина стенки 0,2 мм) раствором азотнокислых солей алюминия, никеля, редкоземельных элементов с последующей термообработкой в режиме образования шпинели NiAl₂O₄.

Методом РФА показано, что во всех исходных образцах катализаторов, независимо от модифицирующих добавок, присутствует фаза NiAl₂O₄. При восстановлении катализаторов водородом происходит разрушение шпинели с образованием частиц металлического никеля с преобладающим размером 10 нм, стабилизированных в матрице Al₂O₃. Отсутствие окристаллизованного оксида никеля в исходных образцах ($2\theta = 37,2^\circ$ и $2\theta = 43,3^\circ$) может быть следствием его высокой дисперсности, дефектной структуры, а также включения никеля в состав алюмо-никелевой шпинели NiAl₂O₄. Отсутствие пиков, отвечающих отдельным фазам модифицирующих добавок, в частности содержащих La (La₂O₃, La₂NiO₄ или LaNiO₃), может свидетельствовать о том, что они входят в состав фазы оксида алюминия, образуя с ним твердые растворы. Формирование отдельной фазы зафиксировано только в случае CeO₂, который не может образовывать общую фазу с Al₂O₃ [63].

Методом СЭМ установлено, что модифицирование оксидом лантана способствует некоторому увеличению размера и дефектности частиц металлического Ni на поверхности Al₂O₃/кордиерит (до 20 нм), а также изменению их формы.

Модифицирование катализаторов Ni-Al₂O₃ добавками щелочных металлов способствует диспергированию фазы Al₂O₃, при этом увеличивается активная поверхность катализатора. Известно, что оксид калия не влияет на форму частиц Ni, но облегчает восстановление окисленной формы никеля [64]. Методами СЭМ и РФА установлено, что преобладающий размер частиц металлического никеля в составе такого катализатора составляет 12 нм.

Таким образом, модифицирование никель-алюмо-оксидных катализаторов оксидами редкоземельных элементов (CeO₂, La₂O₃) приводит к уменьшению прочности связи NiO—Al₂O₃, что облегчает процесс восстановления оксида никеля и способствует более

полному выходу Ni из структуры шпинели NiAl₂O₄ с образованием частиц Ni размером 5—20 нм.

Паровая конверсия метана

Процесс паровой конверсии метана в промышленных условиях обычно осуществляют при избыточном содержании водяного пара (в 2,0—2,5 раза) по сравнению с необходимым по стехиометрии реакции (1), что позволяет избежать зауглероживания катализатора и обеспечить его стабильную работу в течение длительного времени [13]. Вместе с тем использование избытка водяного пара приводит к снижению производительности процесса и влечет дополнительные энергетические затраты. Кроме того, избыточное содержание паров воды стимулирует протекание реакции водяного сдвига (4). Это приводит к образованию синтез-газа с соотношением H₂/CO ≥ 3, что существенно ограничивает возможности использования синтез-газа такого состава в GTL-технологиях [65].

Основными причинами снижения активности никелевых катализаторов во времени в процессе ПКМ являются агломерация активного компонента, его отравление каталитическими ядами, а также образование углерода [14, 39, 66].

На процесс агломерации влияют как условия осуществления конверсии, так и дисперсность металла в составе каталитической композиции, а также физико-химические характеристики носителя катализатора [66—68]. Агломерация может происходить в результате миграции наночастиц никеля по поверхности носителя с последующим их слиянием [68], а также за счет перехода в газовую фазу (испарения) отдельных атомов Ni [43] или соединений типа Ni(CO)₄ [69] с последующей их конденсацией на более крупных частицах никеля. Более стабильными в течение длительного времени являются частицы Ni размером ≤ 8 нм. Кроме температуры, существенное влияние на скорость агломерации никеля оказывают давление паров воды и соотношение H₂/H₂O в конвертированном газе [66], поэтому снижение температуры процесса ПКМ и парциального давления паров воды уменьшает скорость агломерации никеля [43, 70]. Введение в состав катализаторов модифицирующих добавок оксидов редкоземельных элементов приводит к усилению взаимодействия металлического никеля с носителем, за счет чего также уменьшается агломерация активного компонента [71, 72].

Соединения серы, всегда присутствующие в природном газе, оказывают отравляющее действие на металлы VIII группы, наиболее сильное — на никелевые катализаторы процесса ПКМ, поэтому природный газ предварительно подвергают серочистке. Отравление соединениями серы связано с

Таблица 1

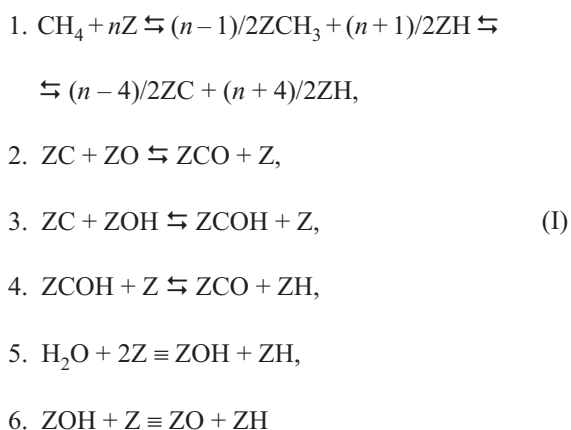
Влияние модифицирующих добавок различной природы в составе катализаторов 5 % NiO-4 % Al₂O₃/кордиерит на показатели процесса ПКМ (РС, % об.: CH₄ 5,5; H₂O 12; объемная скорость 6000 ч⁻¹)

Состав катализатора, % мас.	Температура достижения (T) и содержание продуктов при 95 % конверсии CH ₄			
	T, °C	CO, % об.	H ₂ , % об.	CO ₂ , % об.
5 % NiO + 4 % Al ₂ O ₃	660	3,9	13,9	0,6
5 % NiO + 4 % Al ₂ O ₃ + 1 % K ₂ O	700	4,0	14,0	0,5
5 % NiO + 4 % Al ₂ O ₃ + 1 % Na ₂ O	650	4,1	13,9	0,4
5 % NiO + 4 % Al ₂ O ₃ + 1 % La ₂ O ₃	730	3,6	14,4	0,9
5 % NiO + 4 % Al ₂ O ₃ + 1 % CeO ₂	650	4,5	13,6	0,1

образованием поверхностного сульфида никеля [39], что приводит к уменьшению активной поверхности катализатора. Если отравление сероводородом или меркаптанами обратимо, то действие SO_x носит необратимый характер. Определенную устойчивость к действию соединений серы проявляют каталитические композиции, содержащие соединения церия, активные в паровой конверсии CH₄ [73].

Наиболее сложной проблемой реализации паровой конверсии метана на никельсодержащих катализаторах является накопление углерода на их поверхности.

Согласно представлениям о механизме ПКМ на никеле поверхностный углерод, продукт диссоциации метана, реагирует с адсорбированными гидроксидом или атомарным кислородом с образованием CO (Z — активный центр катализатора) [74]:



(символ « \rightleftharpoons » обозначает условие квазиравновесия).

Увеличить скорость конверсии поверхностного углерода можно путем введения в состав катализатора соединений с высокой подвижностью кислорода поверхности (или решетки), например

оксидов редкоземельных элементов — лантана, церия [75, 76]. Такой подход позволяет регулировать не только окислительно-восстановительные, но и кислотно-основные свойства поверхности катализаторов Ni-Al₂O₃, в частности количество кислотных центров Льюиса [23, 77], а также, как отмечалось выше, повысить устойчивость к действию соединений серы.

Снижение кислотности поверхности замедляет диссоциацию метана, в результате чего снижается зауглероживаемость катализатора, что осуществляется введением щелочных промоторов [52, 53, 64].

В табл. 1 приведены данные, иллюстрирующие влияние модифицирующих добавок различной природы на активность катализаторов Ni-Al₂O₃/кордиерит и состав продуктов в процессе ПКМ. Добавки щелочных металлов (K₂O, Na₂O), а также CeO₂ практически не влияют на активность никель-алюминиевых катализаторов, о чем свидетельствуют близкие температуры достижения высоких конверсий CH₄. Активность катализатора Ni-Al₂O₃-La₂O₃/кордиерит несколько ниже, что может быть обусловлено большим размером кристаллитов металлического никеля, поскольку наиболее высокой активностью в ПКМ характеризуются частицы с размером около 10 нм [78].

Присутствие углекислого газа в продуктах паровой конверсии метана свидетельствует о протекании реакции водяного сдвига (4), вклад которой различен в зависимости от состава катализатора. Так, при осуществлении процесса ПКМ на NiO-Al₂O₃-катализаторе, модифицированном оксидом церия, образуется значительно меньше CO₂, нежели на других катализаторах, а при температурах >650 °C в продуктах ПКМ углекислый газ практически отсутствует, что обусловлено ингибированием реакции водяного сдвига. Причина может заключаться в том, что PBC включает взаимодействие адсорбированной молекулы CO и гидрок-

сила: $\text{CO}^* + \text{OH}^* \rightleftharpoons \text{COOH}^* + * \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + \text{H}^*$ [79].

Оксид церия с высокой подвижностью кислорода решетки может способствовать переходу металлического никеля в частично окисленное состояние, что уменьшает концентрацию адсорбированного CO, снижая тем самым скорость реакции водяного сдвига. В работе [79] показано, что сильное взаимодействие в системе Ni — CeO₂ отрицательно влияет на активность каталитической композиции в РВС. Это также объясняет причину снижения активности катализатора Ni-Al₂O₃, модифицированного CeO₂, в паровой конверсии метана.

Влияние соотношения H₂O/CH₄ на процесс ПКМ

Как отмечалось выше, с целью предотвращения накопления углерода ПКМ в промышленных условиях проводят при избыточном относительно стехиометрии процесса содержании водяного пара. При соотношениях H₂O/CH₄, близких к стехиометрическому (1 : 1), промышленные катализаторы достаточно быстро теряют активность из-за зауглероживания [80]. Поэтому повышение стабильности работы катализаторов в условиях невысоких соотношений H₂O/CH₄ является важной задачей усовершенствования процесса.

Разработке катализаторов, устойчиво работающих в условиях невысоких соотношений H₂O/CH₄, посвящен целый ряд исследований [80—83]. Наиболее высокую стабильность родийсодержащих катализаторов (Rh/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂, Rh/MgO-Al₂O₃) связывают с низкой растворимостью в них углерода [84, 85]. Введение ОРЗЭ, в частности CeO₂, в состав промышленных катализаторов ПКМ способствует увеличению их устойчивости в условиях невысоких соотношений H₂O/CH₄; это связывают с увеличением энергии связи металл/носитель и стабилизацией частиц металла в высокодисперсном состоянии, что является важным фактором повышения устойчивости к накоплению углерода [40, 82].

Влияние содержания паров воды в реакционной смеси (РС) ПКМ в присутствии никель-алюмооксидных катализаторов иллюстрируют данные рис. 1. Катализатор Ni-Al₂O₃/кордиерит проявляет высокую активность лишь при соотношениях H₂O/CH₄ ≥ 1 (рис. 1, а), при снижении содержания паров воды (H₂O/CH₄ ≤ 0,5) конверсия метана и количество продуктов реакции уменьшается во времени вследствие зауглероживания катализатора [86]. При снижении содержания паров воды количество CO в продуктах ПКМ увеличивается, что обусловлено снижением вклада реакции водяного сдвига. Введение оксида лантана существенно повышает стабильность работы никель-алюмооксидного катализа-

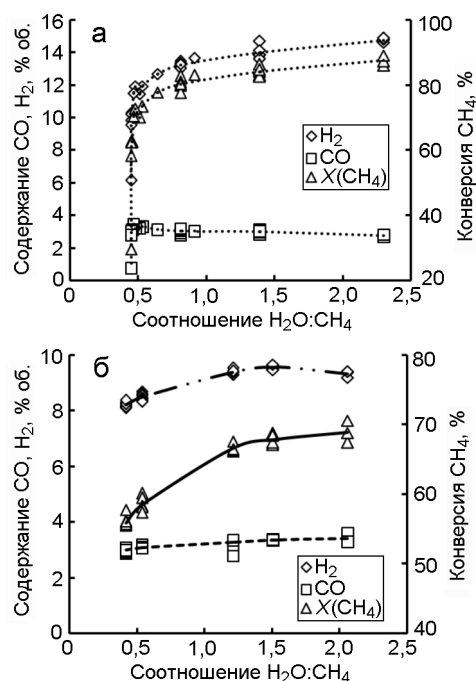


Рис. 1. Влияние соотношения H₂O : CH₄ на конверсию метана и содержание продуктов (H₂ и CO) в процессе ПКМ в присутствии катализаторов 4 % Al₂O₃ + 5 % NiO (а) и 4 % Al₂O₃ + 5 % NiO + 1 % La₂O₃ (б). Реакционная смесь, % об. в Ар: CH₄ 5,0; H₂O 2,0÷11,8; 570 °C (а); CH₄ 4,0; H₂O 1,7÷8,6; 575 °C (б); объемная скорость 12000 ч⁻¹.

тора при невысоком содержании паров воды. Снижение соотношения H₂O/CH₄ < 0,5 приводит к уменьшению конверсии метана, которая не изменяется во времени, как и состав продуктов реакции.

Сохранение достаточно высокой и стабильной активности катализатора Ni-Al₂O₃-La₂O₃/кордиерит при низких соотношениях H₂O/CH₄ может быть обусловлено образованием гидроксильных групп на поверхностных атомах лантана, более слабых кислотных центрах Льюиса [87] по сравнению с атомами алюминия, с меньшей энергией связи с этими гидроксильными группами [88]. По-видимому, атомы лантана в составе катализатора Ni-Al₂O₃-La₂O₃/кордиерит могут выступать дополнительными центрами диссоциативной адсорбции паров воды, повышая концентрацию гидроксильных групп, что обеспечивает устойчивую работу катализатора при снижении содержания H₂O. Схематически это можно представить следующим образом:

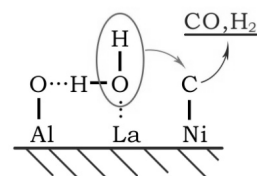


Таблица 2

Результаты расчета равновесных параметров процесса паро-кислородной конверсии метана (575 °С, PC (% об.): CH₄ 5, H₂O 10, O₂ 0÷2,6, Ar — остальное)

Характеристика	Содержание кислорода, % об.								
	0	0,3	0,6	1,0	1,3	1,6	2,0	2,3	2,6
Конверсия CH ₄ , %	73,2	75,5	77,8	80,6	82,4	84,3	88,1	91,9	96,5
Содержание H ₂ , % об.	10,4	10,2	10,1	9,8	9,8	10,3	11,2	11,8	12,5
Содержание CO, % об.	0,8	0,9	1,0	1,1	1,3	2,2	3,2	3,8	4,5
Содержание CO ₂ , % об.	2,8	2,9	2,9	2,9	2,8	2,0	1,2	0,8	0,3

Окси-паровая конверсия метана

Паровая конверсия метана является сильно эндотермическим процессом, требующим подвода большого количества тепла в зону реакции. Альтернативой внешнему подводу тепла, который в промышленных условиях осуществляется через стенки трубчатого реактора, может быть процесс окси-паровой конверсии CH₄, при котором генерация тепла происходит непосредственно в зоне катализа за счет парциального и глубокого окисления метана кислородом [29, 30, 89, 90].

В условиях окси-парового риформинга основная часть кислорода расходуется на глубокое окисление метана с образованием CO₂. Контакт кислорода с катализатором может приводить к окислению активного компонента — никеля и его спеканию, поэтому кислород добавляют в небольших количествах, достаточных для снижения энергетических затрат. С другой стороны, добавление кислорода может ускорить окисление поверхностного углерода, предотвращая зауглероживание катализатора.

Результаты термодинамических расчетов параметров процесса окси-парового риформинга метана, выполненных с учетом реакций парового риформинга, глубокого и парциального окисления метана, а также вторичных реакций водяного сдвига и углекислотного риформинга метана (табл. 2), свидетельствуют о том, что добавление кислорода (O₂/CH₄ = 0,5) приводит к увеличению равновесной конверсии метана от 73 до 95 % (575 °С, H₂O/CH₄ = 2). За счет реакций водяного сдвига и парциального окисления метана увеличивается равновесная концентрация водорода в синтез-газе. В работе [91] показано, что при соотношениях H₂O/CH₄ = 0,6 и O₂/CH₄ = 0,58 достигается автотермический режим окси-паровой конверсии метана.

На рис. 2 приведены показатели процесса окси-паровой конверсии метана в присутствии катализатора Ni/γ-Al₂O₃ и образца, модифицированного оксидом

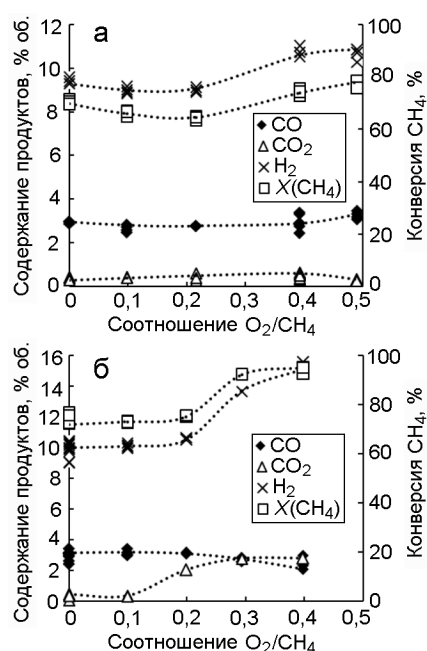


Рис. 2. Влияние содержания кислорода на показатели процесса окси-паровой конверсии метана в присутствии катализаторов 5 % NiO + 4 % Al₂O₃ (а) и 4 % Al₂O₃ + 5 % NiO + 1 % La₂O₃ (б) при температуре 580 °С. Состав PC, % об.: CH₄ 5, H₂O 10, O₂ 0÷2, Ar — остальное; объемная скорость 12000 ч⁻¹.

лантана. При осуществлении процесса на катализаторе 5 % NiO + 1 % La₂O₃ + 4 % Al₂O₃/кордиерит (рис. 2, б) при повышении соотношения O₂/CH₄ до 0,4 наблюдается симбатное увеличение конверсии метана и содержания водорода в продуцированном синтез-газе. Увеличение содержания H₂ и CO₂ одновременно с уменьшением CO в продуктах риформинга свидетельствует о протекании реакции водяного сдвига, которую стимулируют активные центры, образованные с участием La₂O₃ [86]. Отметим, что в присутствии модифицированного La₂O₃ катализатора достигается практически полная кон-

версия CH_4 , что свидетельствует о его более высокой активности и стабильности работы в кислород-содержащей газовой смеси по сравнению с немодифицированным образцом.

Таким образом, введение модифицирующих добавок ОРЗЭ (La_2O_3 , CeO_2) в состав никель-алюмооксидного катализатора обеспечивает его стабильную работу в процессе ПКМ с уменьшенным содержанием паров воды с сохранением высоких конверсий CH_4 и выхода водорода. Добавка CeO_2 в состав катализатора $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит приводит к уменьшению содержания CO_2 в синтез-газе за счет снижения активности в реакции водяного сдвига, что позволяет повысить селективность процесса ПКМ по CO и регулировать соотношение H_2/CO в синтез-газе в определенных пределах.

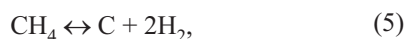
Введение кислорода в реакционную газовую смесь паровой конверсии метана на катализаторах $\text{NiO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет повысить конверсию метана в изотермических условиях с одновременным увеличением выхода по водороду. Модифицирование никель-алюмооксидного катализатора оксидом церия позволяет осуществлять процесс паро-кислородной конверсии метана с небольшим вкладом реакции водяного сдвига и почти полным отсутствием углекислого газа в продуктах реакции.

Углекислотная конверсия метана

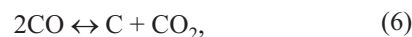
Среди рассмотренных выше процессов окислительной конверсии метана наибольшее внимание исследователей, судя по числу публикаций, привлекает углекислотная конверсия (УКМ), которую можно рассматривать как способ не только получения синтез-газа с необходимым соотношением CO/H_2 для производства диметилового эфира (синтез Фишера — Тропша), но и переработки биогаза, утилизации парниковых газов [92, 93]. Кроме того, проблема активации двух достаточно инертных молекул CH_4 и CO_2 представляет значительный научный интерес. Промышленному использованию УКМ, как отмечалось выше, препятствует неустойчивая работа известных катализаторов вследствие зауглероживания, а также высокая эндотермичность процесса [92].

В данном разделе представлены результаты исследований по оптимизации состава структурированных катализаторов $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит в процессе углекислотной конверсии метана.

Образование кокса на поверхности $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов возможно в результате протекания следующих реакций [33]:



$$\Delta H_{298 \text{ К}} = +74,8 \text{ кДж/моль},$$



$$\Delta H_{298 \text{ К}} = -172,5 \text{ кДж/моль}.$$

Исследования показали, что наиболее существенное снижение активности катализатора в результате зауглероживания поверхности происходит при повышенных температурах [94, 95]. Следовательно, более вероятным маршрутом зауглероживания поверхности катализаторов $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ является реакция (5).

Одним из способов предотвращения накопления углерода на поверхности никелевых катализаторов в процессе УКМ является контролирование размера и морфологии частиц Ni . При уменьшении размера частиц металлического никеля повышается устойчивость работы катализаторов, наибольшую стабильность проявили катализаторы с размером частиц никеля 10—20 нм [96, 97]. Как отмечалось выше, метод синтеза катализатора [98] обеспечивает образование шпинели NiAl_2O_4 , при восстановлении которой происходит стабилизация высокодисперсного металлического никеля (размер частиц ~10 нм) в матрице Al_2O_3 .

Важными стадиями процесса УКМ в присутствии катализаторов на основе *d*-металлов являются диссоциация метана и окисление образовавшегося углерода. Установлено, что процесс диссоциации метана осуществляется на кластерах металлического никеля, на свойства которых существенное влияние оказывает химическая природа и пористая структура носителя [1, 92]. Вопрос о том, каким образом происходит окисление поверхностного углерода — путем взаимодействия с CO_2 либо продуктами его диссоциации, остается дискуссионным.

Сопоставление температурных режимов диссоциации метана, окисления поверхностного углерода углекислым газом (обратная реакция Будуара) и УКМ на катализаторе $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит показало, что температурные интервалы процессов УКМ и диссоциации метана практически совпадают, тогда как окисление углерода происходит при более высоких температурах, нежели реакция УКМ [94]. Эти результаты позволяют считать, что окисление поверхностного углерода на катализаторах $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ осуществляется не по обратной реакции Будуара [40], а путем его взаимодействия с адсорбированным кислородом — продуктом диссоциации CO_2 .

Увеличение стабильности работы катализаторов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ процесса УКМ в ряде случаев достигается за счет снижения кислотности поверхности, что может сопровождаться некоторым уменьшением каталитической активности. Изучение влияния оксидов ряда

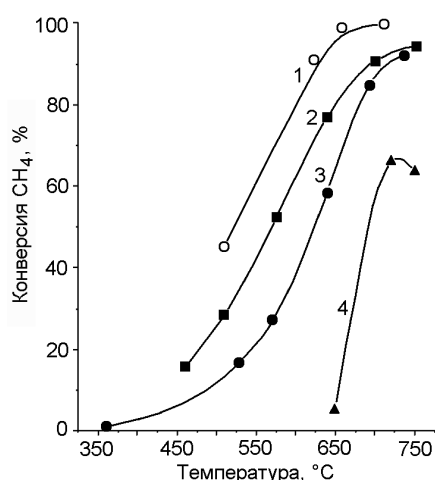


Рис. 3. Зависимости конверсии метана от температуры в процессе УКМ в присутствии катализаторов 1,0 % NiO + 2,0 % Al₂O₃/кордиерит с модифицирующими добавками щелочных металлов (% мас.): 1 — без модифицирующих добавок; 2 — 0,6 K₂O; 3 — 0,9 Na₂O; 4 — 0,7 Li₂O. РС, % об.: CH₄ 5,5; CO₂ 7,0; He — остальное; объемная скорость 6000 ч⁻¹.

щелочных и щелочноземельных металлов (Na, K, Mg и Ca) в составе Ni-Al₂O₃-катализаторов показало, что в их присутствии заметно подавляется образование углерода, а также замедляется его накопление в отсутствие окислителя [99]. Следовательно, причиной подавления накопления углерода на поверхности модифицированного никель-алюмооксидного катализатора является снижение его способности к полной диссоциации метана.

Анализ кинетических зависимостей процесса УКМ [52] свидетельствует о том, что на поверхности никелевого катализатора, модифицированного добавками оксидов металлов с основными свойствами, преобладает адсорбированный CO₂, тогда как на поверхности немодифицированного катализатора — адсорбированный CH₄. Высокая степень покрытия поверхности металлического Ni адсорбированным CO₂ замедляет диссоциацию CH₄ и подавляет накопление углерода, хотя при этом несколько уменьшается активность модифицированных катализаторов в отношении УКМ. Катализатор Ni-Al₂O₃ проявляет наибольшую активность в УКМ в начальный период работы, тогда как никелевые катализаторы на носителях с основными свойствами (MgO, CaO, MnO) превосходят Ni-Al₂O₃ по эксплуатационным характеристикам, проявляя определенную устойчивость к зауглероживанию [100].

На рис. 3 приведены температурные зависимости конверсии метана в присутствии Ni-Al₂O₃-катализаторов, содержащих модифицирующие добавки щелочных металлов. Введение модифицирующих доба-

Таблица 3

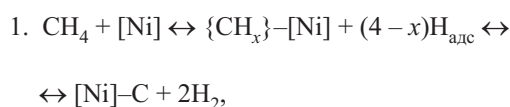
Влияние соотношения реагентов CO₂/CH₄ на УКМ в присутствии катализаторов Ni-Al₂O₃-M_xO_y/кордиерит (РС, % об.: CH₄ 6; CO₂ 7,8÷13,2; He — остальное; объемная скорость 6000 ч⁻¹)

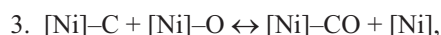
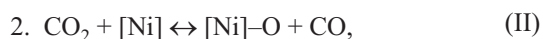
Состав катализатора, % мас.	Конверсия метана (%) при соотношении CO ₂ /CH ₄			
	1,3	1,6	1,8	2,2
1,0 NiO + 2,0 Al ₂ O ₃ (Ni-Al)	99	96	93	90
Ni-Al + 0,6 K ₂ O	98	90	85	78
Ni-Al + 1,3 K ₂ O	95	88	77	63
Ni-Al + 1,3 La ₂ O ₃	87	92	—	96

вок щелочных металлов приводит к некоторому уменьшению активности никель-алюмооксидных катализаторов в процессе УКМ, но при этом значительно увеличивается стабильность их работы: если активность Ni-Al₂O₃-катализатора снижается уже при повторном опыте, то модифицированные катализаторы устойчиво работают в течение достаточно длительного времени [6]. Увеличение содержания оксида калия от 0,6 до 1,3 % мас. приводит к некоторому снижению активности катализатора (табл. 3), но повышается стабильность его работы. Среди модифицированных добавками щелочных металлов наибольшую активность проявил катализатор, содержащий K₂O, наименьшую — Li₂O. Возможно, оксид лития при высоких температурах корродирует металлический никель, переводя его в оксид, неактивный в данном процессе [92, 101].

Выше отмечалось, что в процессе паровой конверсии метана проблема зауглероживания катализатора решается введением в реакционную смесь избыточного количества окислителя — H₂O. При повышении содержания CO₂ в РС конверсия метана в присутствии Ni-Al₂O₃-катализаторов, в том числе и модифицированных щелочными добавками, снижается (табл. 3) [102]. Возможно, это связано с образованием устойчивых и малоактивных поверхностных карбонатов [92].

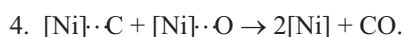
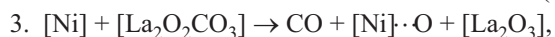
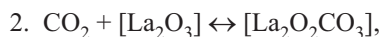
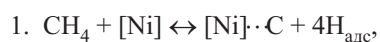
Анализ полученных результатов и литературных данных позволяет предложить следующую схему механизма процесса УКМ на Ni-Al₂O₃-катализаторах:





Активация метана с его последующей диссоциацией осуществляется на металлическом никеле (стадия 1). Высокая кислотность поверхности, которая во многом определяется природой носителя катализатора, увеличивает скорость электронодонорной адсорбции метана с последующей его активацией, при этом возможно накопление поверхностного углерода, что снижает активность катализатора. Лимитирующей является стадия 3, в которой углерод окисляется кислородом поверхности, образующимся при диссоциации CO_2 (стадия 2). Снизить зауглероживание катализатора можно путем регулирования кислотно-основных свойств поверхности с вероятным уменьшением каталитической активности в целевом процессе. Поэтому добавка щелочных металлов в составе никель-алюмооксидных катализаторов не только уменьшает степень зауглероживания, но и приводит к некоторому уменьшению его активности.

Использование в роли модифицирующих добавок никель-алюмооксидных катализаторов оксидов редкоземельных металлов (La_2O_3 , CeO_2) позволяет в определенных пределах варьировать соотношение CO_2/CH_4 без снижения конверсии метана (табл. 3). Это может быть связано с тем, что в присутствии катализаторов, модифицированных слабоосновными оксидами (например, La_2O_3), появляется дополнительный маршрут активации CO_2 с образованием поверхностных карбонатов и их последующего взаимодействия с углеродом поверхности по следующей схеме [103]:



Известно, что на поверхности металлического никеля процессы диссоциативной адсорбции CH_4 и CO_2 являются конкурирующими [104], причем метан на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ диссоциирует с большей скоростью, что является причиной зауглероживания катализатора. В присутствии La_2O_3 в составе каталитической композиции ($\text{Ni-La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) адсорбция (активация) CO_2 , как отмечалось выше, происходит на лантансодер-

жащих активных центрах с образованием поверхностных карбонатов лантана, при разложении которых образуются CO и окисленные центры поверхности [105].

В соответствии с приведенной выше схемой (II) (стадия 3) именно в результате взаимодействия поверхностного углерода $[\text{Ni}]\cdot\text{C}$ и окисленных центров поверхности $[\text{Ni}]\cdot\text{O}$ уменьшается зауглероживание катализатора. Подобным образом можно объяснить роль модифицирующей добавки CeO_2 : диссоциативная адсорбция CO_2 с последующим взаимодействием кислорода с поверхностным углеродом [106], что также препятствует его накоплению.

Влияние кислорода на процесс углекислотной конверсии метана

Реакционная способность CO_2 как окислителя в процессе УКМ невысока, что обусловлено электронным строением его молекулы. Ускорить процесс УКМ можно введением окислителя с более высокой реакционной способностью, например O_2 . Кроме того, коэффициент молекулярной диффузии O_2 существенно выше, чем CO_2 . К тому же введение кислорода в реакционную газовую смесь УКМ будет способствовать подводу тепла в зону реакции и уменьшению эндотермичности комбинированного процесса.

Несмотря на очевидную привлекательность интенсификации процесса УКМ добавкой кислорода, опубликованных результатов по окси-углекислотной конверсии метана немного. Это связано с тем, что металлический никель, ответственный за диссоциативную адсорбцию метана, в присутствии кислорода способен легко окисляться до неактивного в этом процессе NiO [53]. Следует ожидать, что модифицирование катализаторов $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ добавками оксидов редкоземельных элементов, способных аккумулировать кислород, позволит интенсифицировать процесс УКМ путем введения в реакционную смесь кислорода [107].

Известно, что введение добавок CeO_2 , La_2O_3 в состав никель-алюмооксидного катализатора существенно повышает его активность и стабильность работы в процессе парциального окисления метана [76, 108]. Так, при соотношениях $\text{CH}_4 : \text{O}_2 \geq 2$ никель-алюмооксидный катализатор, модифицированный оксидом лантана, обеспечивает устойчивое протекание процесса (конверсия $\text{CH}_4 \geq 90\%$) с высокой селективностью по продуктам парциального окисления метана: до 99 % по CO и 95 % по H_2 .

Особенности протекания процесса окси-углекислотной конверсии метана на модифицированном La_2O_3 никель-алюмооксидном катализаторе проиллюстрированы зависимостями, представленными на

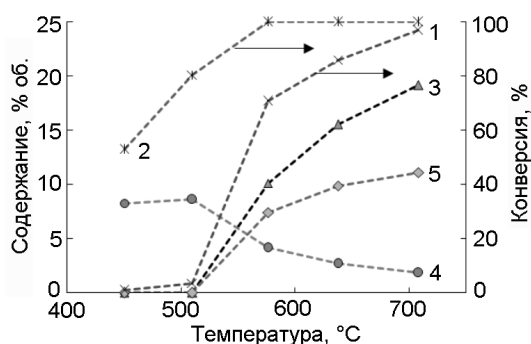


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии метана (1) и кислорода (2), содержания в продуктах CO (3), CO₂ (4), H₂ (5) в процессе окси-углекислотной конверсии метана в присутствии катализатора 6,3 % NiO + 1,1 % La₂O₃ + 3,6 % Al₂O₃/кордиерит (PC, % об.: CH₄ 6,0; CO₂ 7,7; O₂ 1,1; Ar — остальное; объемная скорость 12000 ч⁻¹).

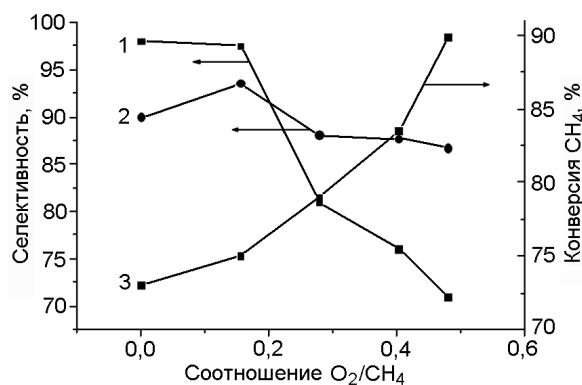


Рис. 5. Влияние соотношения O₂/CH₄ на селективность по CO (1), H₂ (2) и конверсию метана (3) в процессе окси-углекислотной конверсии в присутствии катализатора 6,3 % NiO + 1,1 % La₂O₃ + 3,7 % Al₂O₃/кордиерит (PC, % об.: CH₄ 5,2; CO₂ 6,9; O₂ 0÷2,5; Ar — остальное; 560 °C; объемная скорость 12000 ч⁻¹).

рис. 4. До температуры 500 °C протекает преимущественно реакция глубокого окисления метана, о чем свидетельствует увеличение содержания CO₂ в продуктах реакции и практически полное отсутствие монооксида углерода и водорода. По-видимому, в этих условиях никель в составе катализатора находится в полностью окисленном состоянии и активность катализатора невелика. При дальнейшем повышении температуры, наряду с увеличением конверсии метана, в продуктах реакции наблюдается увеличение содержания CO и H₂, содержание CO₂ при этом снижается. Такое распределение продуктов может быть обусловлено тем, что при температурах выше 500 °C образующийся в реакции парциального окисления метана водород [94] восстанавливает оксид никеля в составе катализатора до металли-

ческого состояния, что увеличивает его активность в целевом процессе окси-углекислотной конверсии.

На рис. 5 приведены зависимости, которые позволяют оценить влияние кислорода на показатели процесса УКМ в присутствии катализатора Ni-La₂O₃-Al₂O₃/кордиерит в изотермических условиях. Увеличение содержания кислорода в реакционной смеси до 2,5 % об. (O₂/CH₄ = 0,48) сопровождается монотонным увеличением конверсии метана, незначительным изменением селективности по водороду, селективность по монооксиду углерода при этом уменьшается (от 97 до 71 %), возможно в результате окисления CO в CO₂. Следует отметить, что катализатор такого состава в условиях окси-углекислотной конверсии метана не теряет активность во времени.

Анализ собственных результатов по активности и селективности никель-алюмооксидных катализаторов в реакциях глубокого и парциального окисления, парового и углекислотного риформинга метана [107, 109] и литературных данных [110, 111] позволяет заключить, что химизм комбинированного окси-углекислотного риформинга метана отражает схема (IV), которая включает два типа центров [Ni] и [NiO]:

1. [Ni] + 1/2O₂ → [NiO],
2. CH₄ + 4[NiO] → CO₂ + 2H₂O + 4[Ni],
3. CH₄ + [Ni] → [Ni]·CH_x + (4 - x)H_{адс} ↔
↔ [Ni]·C + 4H_{адс},
4. CO₂ + [Ni] → [Ni]·O + CO,
5. H_{адс} + H_{адс} → H₂, (IV)
6. [Ni]·C + [Ni]·O → [Ni] + [Ni]·CO,
7. [Ni]·CO → [Ni] + CO,
8. 2H_{адс} + [NiO] → [Ni] + H₂O,
9. [Ni]·CO + [NiO] → 2[Ni] + CO₂.

На окисленных центрах катализатора протекает глубокое окисление CH₄ до CO₂ и H₂O (стадия 2), что возможно при соотношениях CH₄/O₂ < 2, а на восстановленных центрах (при CH₄/O₂ > 2) — диссоциация метана (стадия 3) и CO₂ (стадия 4) с последующим образованием CO и H₂.

На металлических кластерах никеля в зависимости от условий проведения процесса (соотношение

Таблица 4

Результаты термодинамических расчетов равновесных конверсий реагентов процесса ТРМ (CO₂, CH₄ и H₂O) и молярное соотношение продуктов (H₂/CO) при различных температурах и соотношениях компонентов (CH₄/CO₂/H₂O/O₂/Ar) (РС, % об.: CH₄ 5,0; CO₂ 2,25÷2,5; O₂ 0,5÷13,75; H₂O 2,25÷2,5; Ar — остальное)

Соотношение компонентов CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O/O ₂ /Ar	Температура, °С	Конверсия, %			Соотношение H ₂ /CO	Тепловой эффект, кДж/моль CH ₄
		CH ₄	CO ₂	H ₂ O		
1/0,475/0,475/0,1/7,5	700	90,9	75,9	73,4	2,1	-44,9
1/0,475/0,475/0,1/15	700	95,6	80,6	78,6	2,1	-47,9
1/0,475/0,475/2,75/15	700	99,5	16,5	9,4	1,9	0
1/0,475/0,475/2,0/15	540	65	-12	28	2,4	0
1/0,5/0,5/0 [33]	850	95,8	93,7	88,7	1,7	
1/0,45/0,45/0,2 [33]	850	99,0	75,2	56,0	1,7	
1/0,475/0,475/0,1 [33]	700	86,0	55,6	—	2,1	
1/0,475/0,475/0,1 [33]	850	97,9	87,0	77,0	1,7	

CH₄/O₂, температура) происходит как хемосорбция кислорода с образованием окисленных центров [NiO], так и диссоциативная адсорбция метана с образованием водорода и карбида [Ni]·C. Роль модифицирующей добавки ОРЗЭ (La₂O₃, CeO₂) в составе Ni-Al₂O₃-катализаторов состоит в образовании кислородных вакансий [105] и увеличении подвижности кислорода поверхности, что повышает стабильность их работы как в условиях парциального окисления метана, так в паровой и углекислотной конверсии метана.

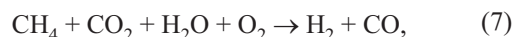
Таким образом, повышение стабильности работы катализаторов в процессе УКМ достигается регулированием кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств поверхности путем введения модифицирующих добавок оксидов щелочных или редкоземельных металлов. Процесс УКМ на катализаторе (NiO + La₂O₃ + Al₂O₃)/кордиерит может быть интенсифицирован путем введения в реакционную смесь кислорода. Это позволяет снизить температуру достижения высоких конверсий метана при практически неизменной селективности процесса по водороду, селективность по монооксиду углерода при этом снижается. Следует также отметить, что даже избыток окислителя (CO₂, O₂) не приводит к дезактивации катализатора, что позволяет путем варьирования содержания кислорода в исходной газовой смеси в определенных пределах изменять соотношение CO/H₂ в продуктах реакции.

Три-риформинг метана

Три-риформинг метана (ТРМ), получивший развитие в последние годы, является синергетической ком-

бинацией парового и углекислотного риформинга с парциальным окислением метана и вторичной реакцией водяного сдвига на одном катализаторе [33]. Реализация ТРМ позволяет осуществить окислительное превращение метана в синтез-газ с желаемым соотношением H₂/CO без накопления углерода с возможностью проведения процесса в режиме, близком к автотермическому. Три-риформинг также рассматривается как эффективный подход к решению проблемы утилизации парниковых и дымовых газов, биогазов — потенциальных источников углерода для химической промышленности [33, 93, 112].

Особенностью процесса три-риформинга метана, химизм которого схематически представляется следующим уравнением:



является то обстоятельство, что ряд компонентов реакционной системы (CO₂, H₂O и CO) в зависимости от условий осуществления процесса могут быть как реагентами, так и продуктами.

Условия осуществления интеграционного процесса три-риформинга метана были определены термодинамическими расчетами равновесного состава газовой смеси при различных температурах [33, 48, 113] (табл. 4). Результаты свидетельствуют о том, что, варьируя содержание H₂O и CO₂, можно получать синтез-газ с соотношением H₂/CO от 1 до 3 при высоких конверсиях метана. Добавление кислорода приводит к некоторому увеличению конверсии метана и практически не влияет на соотношение H₂/CO. Увеличение содержания кислорода отрица-

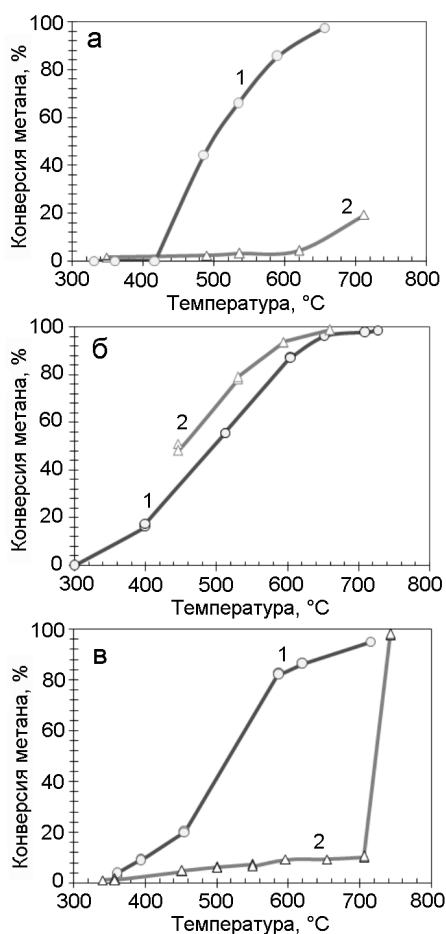


Рис. 6. Зависимость конверсии метана от температуры в процессе ТРМ на катализаторах Ni-Al₂O₃/кордиерит (а), Ni-La₂O₃-Al₂O₃/кордиерит (б), Ni-CeO₂-Al₂O₃/кордиерит (в) при соотношениях реагентов CH₄/CO₂/O₂/H₂O/Ar 1/0,85/0/0,65/14 (1) и 1/0,7/0,2/0,8/17 (2) (содержание CH₄ в РС 5 % об.; объемная скорость 12000 ч⁻¹).

тельно влияет на конверсию углекислого газа, особенно при температурах ниже 850 °C. При повышении температуры конверсия метана и углекислого газа увеличивается, но при этом уменьшается соотношение H₂/CO, что связано с равновесием реакции водяного сдвига (4).

Процесс три-риформинга можно провести в режиме, близком к автотермическому, когда тепловые эффекты эндотермических реакций углекислотного и парового риформинга метана компенсируются экзотермическими эффектами реакций глубокого и парциального окисления метана, а также водяного сдвига. В зависимости от соотношения компонентов РС условия автотермичности достигаются при различных температурах: увеличение содержания кислорода в газовой смеси приводит к повышению температуры достижения автотермичности процесса,

при этом возрастает конверсия метана и углекислого газа, снижается соотношение H₂/CO.

Расчеты [33] показывают также, что добавление кислорода в РС содействует уменьшению как равновесной концентрации поверхностного углерода, так и температуры его конверсии. Разбавление реакционной смеси инертным газом не влияет на соотношение H₂/CO в синтез-газе, при этом возрастает конверсия метана и углекислого газа (табл. 4).

Как отмечалось выше, в процессах комбинированного риформинга метана с образованием синтез-газа с участием молекулярного кислорода как окислителя (наряду с H₂O и CO₂) достаточную активность проявляют никель-алюмооксидные катализаторы, модифицированные оксидами редкоземельных металлов (La₂O₃, CeO₂). В присутствии этих катализаторов интеграционный процесс ТРМ протекает с образованием CO и H₂ при высоких конверсиях метана, что проиллюстрировано на рис. 6.

При осуществлении процесса ТРМ на катализаторе Ni-La₂O₃-Al₂O₃/кордиерит повышение содержания кислорода в РС приводит к увеличению как конверсии метана, так и соотношения H₂/CO в синтез-газе (табл. 5), при этом конверсия углекислого газа и выход по CO снижаются. Аналогичным образом возрастает конверсия метана в условиях ТРМ и в присутствии церийсодержащего катализатора, однако выход по водороду при этом изменяется незначительно. В целом на катализаторе Ni-La₂O₃-Al₂O₃/кордиерит достигается более высокое соотношение H₂/CO (до 2,5) по сравнению с таковым на Ni-CeO₂-Al₂O₃/кордиерит (не более 2).

Роль добавок CeO₂, La₂O₃ в составе Ni/Al₂O₃-катализаторов в присутствии в РС трех окислителей (O₂, H₂O, CO₂) проявляется в том, что высокая лабильность кислорода поверхности позволяет аккумулировать O₂ и регулировать его концентрацию в зоне катализа за счет известного эффекта накопительной емкости по кислороду, а также в уменьшении прочности связи Ni-O-Al в структуре шпинели NiAl₂O₄. Последнее облегчает процесс восстановления NiO и способствует более полному выходу Ni из структуры шпинели NiAl₂O₄, обеспечивая высокую активность и стабильность работы Ni/(CeO₂, La₂O₃)/Al₂O₃-катализаторов в процессах окислительного риформинга метана.

Более высокие температуры процесса ТРМ на катализаторе, модифицированном оксидом церия, по сравнению с лантансодержащим образцом связаны, по-видимому, с большей концентрацией лабильного кислорода, который может поддерживать никель в окисленном состоянии.

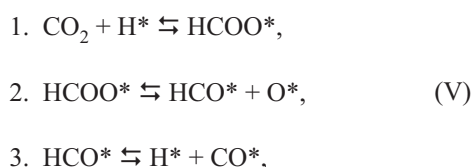
Поскольку в процессе ТРМ H₂O и CO₂ являются одновременно реагентами и продуктами (в ре-

Таблица 5

Показатели процесса ТРМ в присутствии Ni-Al₂O₃-катализаторов, модифицированных ОРЗЭ, на структурированных носителях из кордиерита (РС, % об.: CH₄ 5,0÷5,5; CO₂ 2,25÷5,0; O₂ 0÷1,6; H₂O 2,5÷5,2; Ar — остальное; объемная скорость 12000 ч⁻¹)

Состав катализатора, % мас.	Соотношение компонентов РС					T, °C	Конверсия, %		H ₂ /CO	Выход, %	
	CH ₄	CO ₂	O ₂	H ₂ O	Ar		CH ₄	CO ₂		H ₂	CO
5,1 NiO + 4,1 Al ₂ O ₃ + 1,0 La ₂ O ₃	1	0,9	0,3	0,7	15,0	725	100	28	2,50	82	47
	1	0,55	0,2	1,0	16,0	725	100	46	2,06	70	67
5,1 NiO + 4,1 Al ₂ O ₃ + 1,0 CeO ₂	1	0,7	0	0,65	14,5	705	98	74	1,71	76	70
	1	0,7	0,2	0,65	14,5	705	99	43	1,83	65	56
	1	0,6	0,2	0,9	15,0	560	80	16	1,96	56	51
	1	0,6	0,2	0,5	15,0	560	78	13	2,02	68	52
5,1 NiO + 4,1 Al ₂ O ₃ + 2,0 CeO ₂	1	0,45	0,2	0,55	15,0	615	91	16	1,73	78	75
	1	1,0	0,2	0,55	15,0	615	94	34	1,42	64	72

зультате обратимой реакции водяного сдвига (4)), варьируя содержание водяного пара и углекислого газа в исходной реакционной смеси, можно регулировать как соотношение H₂/CO, так и тепловой режим суммарного процесса. Наблюдаемое увеличение конверсии углекислого газа с повышением содержания водяного пара можно объяснить тем, что водяной пар способствует активации CO₂ водородом, который образуется при диссоциации H₂O, по следующей схеме [114]:



в результате чего конверсия CO₂ возрастает.

Анализ влияния содержания в реакционной смеси углекислого газа на протекание ТРМ в присутствии катализатора Ni-2 % CeO₂-Al₂O₃/кордиерит (табл. 5) показывает, что увеличение содержания CO₂ в ≥2 раза (повышение соотношения CO₂/CH₄ от 0,45 до 1,0) приводит к некоторому возрастанию конверсии метана (от 91 до 94 %) и снижению соотношения H₂/CO (от 1,73 до 1,42). Конверсия углекислого газа при этом возрастает более чем в два раза, что обусловлено протеканием обратной реакции водяного сдвига.

Таким образом, в присутствии никель-алюмооксидных катализаторов, модифицированных оксидами редкоземельных металлов, на структурированных

носителях осуществлен процесс ТРМ с высокими конверсиями CH₄ (до 100 %), CO₂ (до 74 %) и получением синтез-газа с различным соотношением H₂/CO (1,4÷2,5). Положительное влияние кислорода в процессе три-риформинга метана (CH₄ + CO₂ + H₂O + O₂) может быть связано, кроме интенсификации реакции окисления поверхностного углерода, с образованием на поверхности катализатора локальных «горячих зон» за счет экзотермических реакций парциального и глубокого окисления метана, на границе которых протекают эндотермические реакции углекислотного и парового риформинга. Разбавление реакционной смеси ТРМ инертным газом положительно влияет на показатели процесса — увеличивается конверсия CH₄ и CO₂, что открывает возможность переработки газовых смесей с невысоким содержанием метана, например дымовых газов электростанций.

В заключение отметим наиболее значимые результаты при разработке эффективных Ni-Al₂O₃-катализаторов на структурированных носителях для процессов окислительной (паровой, углекислотной) конверсии, а также интеграционного процесса три-риформинга метана.

Основными путями снижения зауглероживания никель-алюмооксидных катализаторов в процессах окислительной конверсии метана (ПКМ, УКМ) являются стабилизация частиц активного компонента катализатора — металлического никеля — в наноразмерном диапазоне (10—20 нм), что достигается путем использования золь-гель технологий на стадии синтеза катализатора, и регулирование кислотно-ос-

новых и окислительно-восстановительных свойств поверхности, что достигается путем введения в состав катализатора модифицирующих добавок в виде соединений *s*- и *f*-элементов.

Введение La_2O_3 в состав катализатора позволяет снизить содержание паров воды, необходимое для обеспечения его стабильной работы в процессе паровой конверсии метана, с сохранением высоких конверсий CH_4 и выхода водорода, а введение CeO_2 — уменьшить содержание CO_2 в составе продуктов за счет уменьшения вклада реакции водяного сдвига, что повышает селективность процесса ПКМ по CO . Таким образом, указанные добавки дают возможность в определенных пределах регулировать соотношение H_2/CO в синтез-газе. Реализация в промышленности процесса ПКМ с невысоким избытком водяного пара (при соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, близком к стехиометрическому) позволит существенно снизить энергозатраты на процесс переработки природного газа и расширить возможные сферы использования образующегося синтез-газа.

Повышение стабильности работы катализаторов в процессе углекислотной конверсии метана достигается введением модифицирующих добавок оксидов щелочных или редкоземельных металлов. В присутствии катализатора ($\text{NiO} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$)/кордиерит процесс УКМ может быть интенсифицирован путем введения в реакцию смесь кислорода. Это позволяет снизить температуру достижения высоких конверсий метана при практически неизменной селективности процесса по водороду. Следует также отметить, что избыток окислителя не приводит к дезактивации катализатора, что позволяет за счет варьирования содержания кислорода в исходной газовой смеси в определенных пределах изменять соотношение H_2/CO в продуцированном синтез-газе.

В присутствии модифицированных никель-алюмооксидных катализаторов $\text{Ni} + (\text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3) + \text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит осуществлен процесс три-риформинга метана с высокими конверсиями CH_4 и CO_2 и получением синтез-газа с регулируемым соотношением H_2/CO (1,4÷2,5). Реализация концепции ТРМ на практике в присутствии разработанных структурированных катализаторов позволит осуществлять процесс окислительного превращения метана без накопления углерода, получать синтез-газ с необходимым соотношением H_2/CO в режиме, близком к автотермическому. Промышленная реализация процесса ТРМ обеспечит комплексную переработку газов (шахтных, сланцевых, дымовых), утилизацию парниковых газов с получением водорода и синтез-газа.

Подводя итоги целенаправленного конструирования нанокompозитных катализаторов для процессов окислительного риформинга метана, отметим

пути их усовершенствования в направлении повышения эффективности, производительности и ресурсных характеристик, что позволит существенно расширить сферы их использования. Перспективным нам представляется формирование на поверхности структурированных носителей никельсодержащих фаз с повышенными термостабильностью, устойчивостью к зауглероживанию и действию сернистых соединений, присутствующих в природном газе, а также способностью к регенерации. Это может быть достигнуто оптимизацией состава и структурно-размерных характеристик каталитических композиций, применением многофункциональных добавок и промоторов.

Литература

1. Arutyunov V. S., Krylov O. V. // Russ. Chem. Rev. — 2005. — **74**. — P. 1111—1137.
2. Meille V. // Appl. Catal. A. — 2006. — **315**. — P. 1—17.
3. Heck R. M., Gulati S., Farrauto R. J. // Chem. Eng. J. — 2001. — **82**. — P. 149—156.
4. Farrauto R. J., Liu Y., Ruettinger W. et al. // Catal. Rev. — 2007. — **49**. — P. 141—196.
5. Орлик С. Н., Соловьев С. А., Капран А. Ю. и др. // Химия, физика и технология поверхности. — 2015. — **6**. — С. 273—304.
6. Solov'ev S. A., Zatelepa R. N., Gubareni E. V. et al. // Russ. J. Appl. Chem. — 2007. — **80**. — P. 1883—1887.
7. Rostrup-Nielsen J. R. // Catal. Today. — 1993. — **18**. — P. 305—324.
8. Craciun R., Shereck B., Gorte R. J. // Catal. Lett. — 1998. — **51**. — P. 149—153.
9. Yamaguchi A., Iglesia E. // J. Catal. — 2010. — **274**. — P. 52—63.
10. Jones G., Jakobsen J. G., Shim S. S. et al. // J. Catal. — 2008. — **259**. — P. 147—160.
11. York A. P. E., Xiao T., Green M. L. H., Claridge J. B. // Catal. Rev. — 2007. — **49**. — P. 511—560.
12. Xing B., Pang X. Y., Wang G. C., Shang Z. F. // J. Mol. Catal. A. — 2010. — **315**. — P. 187—196.
13. Aasberg-Petersen K., Dybkjaer I., Ovesen C. V. V. et al. // J. Nat. Gas Sci. Eng. — 2011. — **3**. — P. 423—459.
14. Bengaard H. // J. Catal. — 2002. — **209**. — P. 365—384.
15. Nørskov J. K., Stoltze P., Nielsen U. // Catal. Lett. — 1991. — **9**. — P. 173—182.
16. Abild-Pedersen F., Greeley J., Nørskov J. K. // Catal. Lett. — 2005. — **105**. — P. 9—13.
17. Bychkov V. Y., Korchak V. N., Krylov O. V. et al. // Kinet. Catal. — 2001. — **42**. — P. 561—573.
18. Bitter J. H., Seshan K., Lercher J. A. // J. Catal. — 1999. — **183**. — P. 336—343.
19. Bradford M. C. J., Vannice M. A. // J. Catal. — 1999. — **183**. — P. 69—75.

20. *Osaki T., Horiuchi T., Suzuki K., Mori T.* // *Catal. Lett.* — 1995. — **35**. — P. 39—43.
21. *Rogers J. L., Mangarella M. C., D'Amico A. D. et al.* // *ACS Catal.* — 2016. — **6**. — P. 5873—5886.
22. *Cao D., Li Y., Wang J., Jiao H.* // *J. Phys. Chem. C.* — 2011. — **115**. — P. 225—233.
23. *Губарени Е. В., Курилец Я. П., Соловьев С. А.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 5. — С. 321—327. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 5. — P. 323—330 (Engl. Transl.)].
24. *Jin R., Chen Y., Li W. et al.* // *Appl. Catal. A.* — 2000. — **201**. — P. 71—80.
25. *Pantaleo G., Parola V. La, Deganello F. et al.* // *Appl. Catal. B.* — 2016. — **189**. — P. 233—241.
26. *Christian Enger B., Lødeng R., Holmen A.* // *Appl. Catal. A.* — 2008. — **346**. — P. 1—27.
27. *Cao L., Chert Y., Li W.* // *Stud. Surf. Sci. and Catal.* — 1997. — **107**. — P. 467—471.
28. *Wang H. Y., Ruckenstein E.* // *J. Catal.* — 1999. — **186**. — P. 181—187.
29. *Dong W. S., Roh H. S., Jun K. W. et al.* // *Appl. Catal. A.* — 2002. — **226**. — P. 63—72.
30. *Lee W. S., Kim T. Y., Woo S. I.* // *Top. Catal.* — 2010. — **53**. — P. 123—128.
31. *Park S. H., Chun B.-H. H., Kim S. H.* // *Korean J. Chem. Eng.* — 2011. — **28**. — P. 402—408.
32. *Izquierdo U., García-García I., Barrío V. L., Cambra J. F.* // *Top. Catal.* — 2017. — **60**. — P. 1210—1225.
33. *Song C., Pan W.* // *Catal. Today.* — 2004. — **98**. — P. 463—484.
34. *Sun L., Tan Y., Zhang Q. et al.* // *J. Fuel Chem. and Technol.* — 2012. — **40**. — P. 831—837.
35. *Jiang H., Li H., Xu H., Zhang Y.* // *Fuel Process. Technol.* — 2007. — **88**. — P. 988—995.
36. *Luisetto I., Tuti S., Battocchio C. et al.* // *Appl. Catal. A.* — 2015. — **500**. — P. 12—22.
37. *Rostrup-Nielsen J., Nørskov J. K.* // *Top. Catal.* — 2006. — **40**. — P. 45—48.
38. *Helveg S., López-Cartes C., Sehested J. et al.* // *Nature.* — 2004. — **427**. — P. 426—429.
39. *Rostrup-Nielsen J. R., Sehested J., Nørskov J. K.* // *Adv. Catal.* — 2002. — P. 65—139.
40. *Chen D., Christensen K. O., Ochoa-Fernández E. et al.* // *J. Catal.* — 2005. — **229**. — P. 82—96.
41. *Pino L., Vita A., Laganà M., Recupero V.* // *Appl. Catal. B.* — 2014. — **148/149**. — P. 91—105.
42. *Sahli N., Petiti C., Roger A. C. et al.* // *Catal. Today.* — 2006. — **113**. — P. 187—193.
43. *Pihlatie M. H., Kaiser A., Mogensen M., Chen M.* // *Solid State Ionics.* — 2011. — **189**. — P. 82—90.
44. *Kim T. W., Park J. C., Lim T. H. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2014. — **40**. — P. 4512—4518.
45. *Cheng Z. X., Zhao X. G., Li J. L., Zhu Q. M.* // *Appl. Catal. A.* — 2001. — **205**. — P. 31—36.
46. *Del Angel G., Guzmán C., Bonilla A. et al.* // *Mater. Lett.* — 2005. — **59**. — P. 499—502.
47. *Bereketidou O. A., Goula M. A.* // *Catal. Today.* — 2012. — **195**. — P. 93—100.
48. *Соловьев С. А., Губарени Е. В., Курилец Я. П., Орлик С. Н.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2012. — **48**, № 3. — С. 184—190. — [Theor. Exp. Chem. — 2012. — **48**, N 3. — P. 199—205 (Engl. Transl.)].
49. *Majewski A. J. A., Wood J.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2014. — **39**. — P. 12578—12585.
50. *Rodriguez J. A., Grinter D. C., Liu Z. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2017. — **46**. — P. 1824—1841.
51. *Koo K. Y., Roh H. S., Jung U. H., Yoon W. L.* // *Catal. Lett.* — 2009. — **130**. — P. 217—221.
52. *Osaki T., Mori T.* // *J. Catal.* — 2001. — **204**. — P. 89—97.
53. *Hou Z., Yokota O., Tanaka T., Yashima T.* // *Catal. Lett.* — 2003. — **87**. — P. 37—42.
54. *Borowiecki T., Denis A., Rawski M. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* — 2014. — **300**. — P. 191—200.
55. *Znak L., Zielinski J.* // *Appl. Catal. A.* — 2012. — **413/414**. — P. 132—139.
56. *Lovell E., Jiang Y., Scott J. et al.* // *Appl. Catal. A.* — 2014. — **473**. — P. 51—58.
57. *Rostrup-Nielsen J. R.* // *J. Catal.* — 1984. — **85**. — P. 31—43.
58. *Zhdanov V. P., Vang R. T., Knudsen J. et al.* // *Surf. Sci.* — 2006. — **600**. — P. L260—L264.
59. *Grabke H. J., Müller-Lorenz E. M.* // *Mater. Corros.* — 1998. — **49**. — P. 317—320.
60. *Shi C., Zhang A., Li X. et al.* // *Appl. Catal. A.* — 2012. — **431/432**. — P. 164—170.
61. *Schuurman Y., Marquez-Alvarez C., Kroll V. C. H., Mirodatos C.* // *Catal. Today.* — 1998. — **46**. — P. 185—192.
62. *Bhattacharyya A., Chang V. W.* // *Stud. Surf. Sci. and Catal.* — 1994. — **88**. — P. 207—213.
63. *Орлик С. Н., Канцерова М. П., Шапкова Т. К.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 1. — С. 20—31. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 1. — P. 22—34 (Engl. Transl.)].
64. *Juan-Juan J., Román-Martínez M. C., Illán-Gómez M. J. et al.* // *Appl. Catal. A.* — 2006. — **301**. — P. 9—15.
65. *Eliseev O. L.* // *Russ. J. Gen. Chem.* — 2010. — **79**. — P. 2509—2519.
66. *Sehested J., Gelten J. A. P., Helveg S.* // *Appl. Catal. A.* — 2006. — **309**. — P. 237—246.
67. *Sehested J., Carlsson A., Janssens T. V. W. et al.* // *J. Catal.* — 2001. — **197**. — P. 200—209.
68. *Rasmussen F. B., Sehested J., Teunissen H. T. et al.* // *Appl. Catal. A.* — 2004. — **267**. — P. 165—173.
69. *Munnik P., Velthoen M. E. Z., de Jongh P. E. et al.* // *Angew. Chemie Int. Ed.* — 2014. — **53**. — P. 9493—9497.

70. Prasad D. H., Park S. Y., Ji H. et al. // *Appl. Catal. A.* — 2012. — **411/412**. — P. 160—169.
71. Natesakhawat S., Watson R., Wang X., Ozkan U. // *J. Catal.* — 2005. — **234**. — P. 496—508.
72. Pino L., Vita A., Cipiti F. et al. // *Appl. Catal. B.* — 2011. — **104**. — P. 64—73.
73. Laosiripojana N., Charojrochkul S., Kim-Lohsoontorn P., Assabumrungrat S. // *J. Catal.* — 2010. — **276**. — P. 6—15.
74. Avetisov A. K., Rostrup-Nielsen J. R., Kuchaev V. L. et al. // *J. Mol. Catal. A.* — 2010. — **315**. — P. 155—162.
75. Martínez R., Romero E., Guimon C., Bilbao R. // *Appl. Catal. A.* — 2004. — **274**. — P. 139—149.
76. Lucrédio A. F., Jerkiewicz G., Assaf E. M. // *Appl. Catal. A.* — 2007. — **333**. — P. 90—95.
77. Manoilova O. V., Podkolzin S. G., Tope B. et al. // *J. Chem. Phys. B.* — 2004. — **108**. — P. 15770—15781.
78. Özdemir H., Faruk Öksüzömer M. A., Ali Gürkaynak M. // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2010. — **35**. — P. 12147—12160.
79. Ratnasamy C., Wagner J. P. // *Catal. Rev.* — 2009. — **51**. — P. 325—440.
80. Yamazaki O., Tomishige K., Fujimoto K. // *Appl. Catal. A.* — 1996. — **136**. — P. 49—56.
81. Hardiman K. M., Ying T. T., Adesina A. A. et al. // *Chem. Eng. J.* — 2004. — **102**. — P. 119—130.
82. Xu J., Yeung C. M. Y., Ni J. et al. // *Appl. Catal. A.* — 2008. — **345**. — P. 119—127.
83. Zou X., Wang X., Li L. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2010. — **35**. — P. 12191—12200.
84. Halabi M. H., de Croon M. H. J. M., Van Der Schaaf J. et al. // *Appl. Catal. A.* — 2010. — **389**. — P. 68—79.
85. Wang Y., Chin Y. H., Rozmiarek R. T. et al. // *Catal. Today.* — 2004. — **98**. — P. 575—581.
86. Губарени Е. В., Курилец Я. П., Соловьев С. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 5. — С. 305—310. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 5. — P. 311—317 (Engl. Transl.)].
87. De Asha A. M., Critchley J. T. S., Nix R. M. // *Surf. Sci.* — 1998. — **405**. — P. 201—214.
88. Yamamoto T., Hatsui T., Matsuyama T. et al. // *Chem. Mater.* — 2003. — **15**. — P. 4830—4840.
89. Koo K., Yoon J., Lee C., Joo H. // *Korean J. Chem. Eng.* — 2008. — **25**. — P. 1054—1059.
90. Li Y., Wang Y., Zhang X., Mi Z. // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2008. — **33**. — P. 2507—2514.
91. Aasberg-Petersen K., Christensen S T., Charlotte S. N. // *Fuel Process. Technol.* — 2003. — **83**. — P. 253—261.
92. Bychkov V. Y., Tyulenin Y. P., Krylov O. V., Korchak V. N. // *Kinet. Catal.* — 2002. — **43**. — P. 724—730.
93. Lee S.-H., Cho W., Ju W.-S. et al. // *Catal. Today.* — 2003. — **87**. — P. 133—137.
94. Soloviev S. O., Kapran A. Y., Orlyk S. N., Gubareni E. V. // *J. Nat. Gas Chem.* — 2011. — **20**. — P. 184—190.
95. Soloviev S. O. // *Catal. Ind.* — 2012. — **4**. — P. 1—10.
96. Pereñíguez R., Gonzalez-delaCruz V. M., Caballero A., Holgado J. P. // *Appl. Catal. B.* — 2012. — **123/124**. — P. 324—332.
97. Xu B.-Q., Wei J.-M., Yu Y.-T. et al. // *J. Phys. Chem. B.* — 2003. — **107**. — P. 5203—5207.
98. Orlyk S., Soloviev S., Kapran A. et al. // *Adv. Eng. Res. / Ed. V. M. Petrova.* — New York : Nova Sci. publ. Ltd., 2014. — Vol. 10. — P. 1—52.
99. Shamsi A. // *Catal. Lett.* — 2006. — **109**. — P. 189—193.
100. Kim J.-H., Jin D., Park T.-J. et al. // *Appl. Catal. A.* — 2000. — **197**. — P. 191—200.
101. Капран А. Ю., Орлик С. Н. // Теорет. и эксперим. химия. — 2005. — **41**, № 6. — С. 360—363. — [Theor. Exp. Chem. — 2005. — **41**, N 6. — P. 377—381 (Engl. Transl.)].
102. Соловьев С. А., Капран А. Ю., Орлик С. Н. // Теорет. и эксперим. химия. — 2007. — **43**, № 5. — С. 299—306. — [Theor. Exp. Chem. — 2007. — **43**, N 5. — P. 325—333 (Engl. Transl.)].
103. Pakhare D., Schwartz V., Abdelsayed V. et al. // *J. Catal.* — 2014. — **316**. — P. 78—92.
104. Horiuchi T., Sakuma K., Fukui T. et al. // *Appl. Catal. A.* — 1996. — **144**. — P. 111—120.
105. Ruiz Puigdollers A., Schlexer P., Tosoni S., Pacchioni G. // *ACS Catal.* — 2017. — **7**. — P. 6493—6513.
106. Wang S., Lu G. Q. // *Appl. Catal. B.* — 1998. — **19**. — P. 267—277.
107. Соловьев С. А., Губарени Е. В., Курилец Я. П. // Теорет. и эксперим. химия. — 2008. — **44**, № 6. — С. 359—364. — [Theor. Exp. Chem. — 2008. — **44**, N 6. — P. 368—373 (Engl. Transl.)].
108. Ayabe S., Omoto H., Utaka T. et al. // *Appl. Catal. A.* — 2003. — **241**. — P. 261—269.
109. Orlyk S. M., Soloviev S. O., Kapran A. Y. et al. // *Cerium: Chemical properties, applications and environmental impact / Ed. by Nader Shehata.* — New York : Nova Sci. publ. Inc, 2017. — P. 43—100.
110. Tsiouriari V., Verykios X. // *J. Catal.* — 1999. — **94**. — P. 85—94.
111. Li C., Yu C., Shen S. // *Catal. Lett.* — 2001. — **75**. — P. 183—189.
112. Fiaschi D., Baldini A. // *Energy Convers. and Manage.* — 2009. — **50**. — P. 2083—2097.
113. Zhang Y., Zhang S., Gossage J. L. et al. // *Energy and Fuels.* — 2014. — **28**. — P. 2717—2726.
114. Zhu Y.-A., Chen D., Zhou X.-G., Yuan W.-K. // *Catal. Today.* — 2009. — **148**. — P. 260—267.

Поступила в редакцию 6 июля 2018 г.
В окончательном варианте 1 августа 2018 г.

Окиснювальний риформінг метану на структурованих нікель-алюмооксидних каталізаторах (огляд)

С. О. Соловйов, Є. В. Губарені, С. М. Орлик

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: soloviev@ukr.net

Узагальнено результати досліджень по створенню модифікованих нікель-алюмооксидних каталізаторів на структурованих носіях для процесів окисної конверсії метану (парової і вуглекислотної конверсії, комбінованого окси(вуглекислотно)-парового і три-риформінгу) з одержанням синтез-газу з регульованим співвідношенням H_2/CO (1,4—4,0). На підставі аналізу можливих механізмів вивчених процесів розглянуто способи зменшення завуглецювання нікель-алюмооксидних каталізаторів, зокрема шляхом введення модифікуючих добавок у вигляді сполук s- і f-елементів. Показано, що оксиди рідкісноземельних елементів (La_2O_3 , CeO_2) є багатофункціональними добавками, що дозволяють регулювати як структурні характеристики, так і каталітичні властивості нікель-алюмооксидних систем. Визначено шляхи удосконалення каталізаторів окиснювального риформінгу метану.

Ключові слова: метан; паровий та вуглекислотний риформінг; три-риформінг; синтез-газ; каталізатор Ni-Al₂O₃/кордієрит; модифікуючі добавки La₂O₃, CeO₂; завуглецювання.

Oxidative Reforming of Methane on Structured Nickel–Alumina Catalysts (Review)

S. O. Soloviev, Ye. V. Gubareni, S. M. Orlyk

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Nauky Ave., 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: soloviev@ukr.net

The results of studies on the creation of modified nickel–alumina catalysts on structured carriers for the oxidative conversion of methane (steam and carbon dioxide conversion, combined oxy (carbon dioxide) steam and tri-reforming) to produce synthesis gas with an adjustable H_2/CO ratio (1.4–4.0) are summarized. Based on the analysis of the possible mechanisms of the studied processes, methods for reducing the carbonization of nickel–alumina catalysts are considered, in particular, by introducing modifying additives in the form of s- and f-element compounds. It has been shown that oxides of rare-earth elements (La_2O_3 , CeO_2) are multifunctional additives that allow regulating both the structural characteristics and the catalytic properties of nickel–alumina systems. Ways to improve the catalysts for the oxidative reforming of methane are marked.

Key words: methane; steam and carbon dioxide reforming; tri-reforming; synthesis gas; catalyst Ni-Al₂O₃/cordierite; modifying additives La₂O₃, CeO₂; carbonization.