УДК 67.017

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА МЕТОДОМ УГЛЕКИСЛОТНОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА

Л.А. Аркатова

Углекислотная конверсия метана проведена на Ni3Al-содержащих катализаторах. Метолом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза приготовлена серия катализаторов с варьированием количества исходных компонентов. Катализаторы получены при высоких скоростях сгорания и имеют высокую активность в процессе углекислотной конверсии метана (конверсии метана и углекислого газа достигали 98-99 %). Изучено образование продуктов углеотложения, а также их морфологические особенности. Показано, что первоначальная структура образцов катализаторов практически сохраняется в ходе реакции, а образовавшиеся продукты углеотложения незначительно снижают каталитическую активность систем на основе интерметаллида Ni3Al в течение 24 часов. Интерметаллиды на основе Ni3Al являются активными катализаторами для «сухого» риформинга метана.

Ключевые слова: углекислотная конверсия метана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, интерметаллиды, синтез-газ, углеродные отложения.

Быстрое развитие науки и техники выдвигает на первый план задачи создания материалов с особыми, подчас уникальными свойствами. Большими потенциальными возможностями в этом плане обладают интерметаллиды [1]. Среди них встречаются соединения с низкими температурами образования и температурами плавления, полупроводники и сверхпроводники, соединения, обладающие высокой прочностью и жаростойкостью при повышенных температурах и уникальным свойством «эффекта памяти» [1]. В настоящее время они все шире используются для практических нужд (в электротехнике, радиоэлектронике, полупроводниковой промышленности, атомной энергетике и для создания изделий и защитных покрытий новой техники). Благодаря своим уникальным свойствам интерметаллиды могут применяться в качестве катализаторов в реакциях со значительными тепловыми эффектами, например, в процессах конверсии природного газа (метана) в синтез-газ, что особенно значимо для России и регионов с большими запасами природного газа.

Существует несколько способов получения синтез-газа из метана, среди которых только паровая конверсия метана

$$CH_4 + H_2O = CO + 3\,H_2,$$
$$\Delta H^o298 = 206 \text{ кДж/моль}, \qquad (1)$$

используется в промышленности. Недостатками этой реакции являются ее эндотермическая природа, требование низких объемных скоростей и высокое отношение H_2/CO в продуктах, которое подходит для получения водорода, но является слишком высоким для получения метанола или более тяжелых углеводородов по синтезу Фишера-Тропша.

Наряду с паровой конверсией метана все большее внимание исследователей привлекают парциальное окисление

$$CH_4 + ½\,O_2 = CO + 2\,H_2,$$
$$\Delta H^o298 = -36 \text{ кДж/моль}, \qquad (2)$$

и углекислотная конверсия метана

$$CH_4 + CO_2 = 2\,CO + 2\,H_2,$$
$$\Delta H^o298 = 247 \text{ кДж/моль}, \qquad (3)$$

В противоположность паровой конверсии парциальное окисление метана является экзотермической реакцией. Однако и этот метод имеет ряд недостатков: высокая стоимость необходимого для проведения процесса свободного от азота кислорода, возможность разрушения катализатора за счет локальных перегревов, возможность образования углерода за счет газофазных реакций. Сложность быстрого отвода тепла из-за высокой скорости реакции (2) в присутствии катализатора, особенно для больших реакторов, делает процесс парциального окисления потенциально опасным из-за возможности взрыва.

Углекислотная конверсия метана (УКМ) в промышленности вообще не реализована. Подобно паровому риформингу, является эндотермическим процессом, стоимость промышленной реализации обоих процессов сравнима [2,3]. При этом в результате кон-

версии метана с диоксидом углерода образуется синтез-газ с более низким отношением $n(H_2)/n(CO)$ в продуктах и, следовательно, лучше подходит для синтеза Фишера-Тропша, а также оптимален для получения диметилового эфира и осуществления оксосинтеза. Появление дополнительного источника углерода при использовании CO_2 может способствовать разработке безотходных и экономичных технологий переработки природного газа [2-4]. К достоинствам углекислотной конверсии метана можно отнести также то, что эта реакция представляет практический способ потребления двух газов (CO_2 и CH_4), обусловливающих парниковый эффект и этот метод может быть использован на территориях, где вода не является доступной.

В большинстве случаев эффективными катализаторами УКМ являются нанесенные катализаторы, которые содержат в качестве активного компонента металлы платиновой группы или Co, Ni, Fe [5-7]. Катализаторы подгруппы платины являются самыми активными в процессе УКМ. Очевидным недостатком благородных металлов является их дороговизна, а преимуществом – более высокая активность по сравнению с Ni, Co и Fe и меньшая подверженность отравлению. Поэтому создание катализаторов для процесса УКМ является очень актуальной задачей.

Целью данной работы являлась разработка катализатора на основе интерметаллида Ni_3Al, модифицированного молибденом, активного в процессе углекислотной конверсии метана.

Интерметаллиды на основе Ni_3Al синтезированы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1]. Из ранее проведенных нами исследований [6] систем Ni–Al самой активной оказалась система на основе Ni3Al, являющаяся, согласно данным РФА, многофазной, т.е. состоящая из фаз Ni_3Al, NiAl, Ni.[3], причем эта система – с увеличенным содержанием никеля (т.е. со сверхстехиометрическим содержанием никеля по отношению к фазе Ni_3Al) и обозначена как Ni_3Al (7,5%Al).

Получены каталитические данные, которые представлены в таблице 1, из которой видно, что промотирование молибденом значительно улучшает каталитические свойства системы на основе интерметаллида Ni_3Al. Причем, конверсии как метана, так и углекислого газа очень близки к равновесным, что делает данный катализатор перспективным, а сам процесс УКМ – реализуемым в промышленности в течение 5-7 лет при условии доработки катализаторов в отношении стабильности работы во времени.

Структурные и морфологические особенности каталитических систем на основе интерметаллида Ni_3Al

Методом растровой электронной микроскопии показано, что исходный образец представляет из себя относительно однородную поверхность с ярко выраженными полусферическими фрагментами, размер которых колеблется в диапазоне от 2 до 5 мкм. Поверхность отдельных глобул представляется гладкой с небольшими шероховатостями. Наблюдается некоторое количество пор со средним размером 1-4 мкм (рисунок 1).

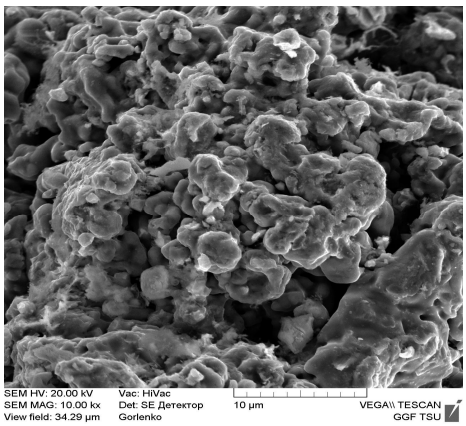
Согласно данным РФА, система на основе интерметаллида Ni_3Al (7.5%Al) изначально имеет состав фаз - Ni_3Al (25%), Ni (60%), NiAl (15%). После каталитических превращений Ni_3Al (16%), Ni (80%), C (графит) (4%).То есть, в ходе каталитического процесса происходит частичное разрушение фазы Ni_3Al с образованием никеля, причем, наиболее вероятно, происходит образование твердого раствора алюминия в никеле, что подтверждается ростом параметра решетки полученной фазы никеля по сравнению с идеальной. При увеличении содержания никеля происходит увеличение каталитической активности, это прослеживается на используемых системах, однако, чистый никель использовать нецелесообразно по причинам – увеличения стоимости катализатора, быстрого спекания и углеотложения, что может привести к полной его дезактивации.

Таблица

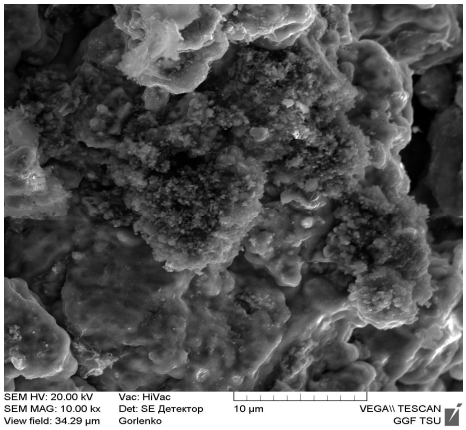
Влияние природы катализаторов на степени превращения исходных веществ и выходы продуктов реакции УКМ (Температура 900°С, скорость потока смеси (CH_4+CO_2) 100 мл/мин, CH_4:CO_2=1:1)

Катализатор	Конверсия, (мол.) %		Выход, (мол.) %	
	CH4	CO2	CO	H2
Ni3Al (13,4%Al), стехнометрический	79	83	32	34
Ni3Al (7,5%Al)	91	93	36	39
Ni3Al (7,5%Al)+ 5%Mo	98	99	39	41

После Они представляют собой агрегаты, состоящие из огромного количества малых глобул, диаметром от 500 нм до 1 мкм. Данные глобулы имеют неоднородную окраску, что свидетельствует о многофазности системы. Согласно элементному анализу – данная морфологическая структура представляет из себя глобулярный углерод.



а)



б)

Рисунок 1 – Морфология Ni_3Al (7,5% Al) до (а) и после (б) каталитрических исследований

Согласно данным РФА, система на основе интерметаллида Ni_3Al (7.5%Al) изначально имеет состав фаз - Ni_3Al (25%), Ni (60%), NiAl (15%). После каталитических превращений Ni_3Al (16%), Ni (80%), C (графит) (4%).То есть, в ходе каталитического процесса происходит частичное разрушение фазы Ni_3Al с образованием никеля, причем, наиболее вероятно, происходит образование твердого раствора алюминия в никеле, что подтверждается ростом параметра решетки полученной фазы никеля по сравнению с идеальной. При увеличении содержания никеля происходит увеличение каталитической активности, это прослеживается на используемых системах, однако, чистый никель использовать нецелесообразно по причинам – увеличения стоимости катализатора, быстрого спекания и углеотложения, что может привести к полной его дезактивации.

Для проверки закоксовываемости катализатора, а также поиска условий окислительной регенерации катализаторов были проведены термогравиметрические измерения (рисунок 2), которые показали, что в области температур, приближающихся к реакционной, наблюдается два экзоэффекта: 1) в диапазоне температур 600–800°C, Tmax=723°C; 2) в диапазоне 810–960°C, Tmax897°C. Данные экзоэффекты обусловлены окислением свободного металлического никеля до оксидов. Первый пик соответствует образованию NiO ($\Delta H°f$ = -239,7 кДж/моль), второй – Ni_2O_3 ($\Delta H°f$ = – 485,344 кДж/моль). При этом на кривой ТГ наблюдается плавное увеличение массы в области высоких температур, начиная с 600°C. Общий прирост массы 7,67%. В области температур 400–600°C наблюдается крайне малое изменение массы, что не подтверждается дифференциальной кривой, следовательно, данными флуктуациями можно пренебречь.

После каталитических испытаний (рисунок 3) в области высоких температур (580-800°C) наблюдается отчетливо выраженный экзоэффект, который обусловлен, очевидно, выгоранием кокса, так как на кривой ТГ наблюдается ярко выраженное падение массы на 0,95% ($\Delta H°fCO_2$ = –393,51кДж/моль). Однако вслед за выгоранием кокса сразу же реализуется процесс окисления до оксидов никеля с увеличением массы на ~2%. Следует отметить, что согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии образцов катализаторов на основе интерметаллида Ni_3Al с различным содержанием никеля, отработанных в процессе УКМ в течение 24 часов, можно утверждать, что выгорание углеродистых отложений в воздушной среде на всех образцах характеризуется единственным отчетливо выраженным экзопиком с температурами максимума, лежащими в диапазоне 670–715 ºC.

При увеличении содержания никеля, в системе происходит слабое смещение экзоэффекта в более высокотемпературную область, и, что более важно, фиксируется увеличение количества выгоревших продуктов зауглероживания.

Как правило, на первоначальном этапе обработки катализатора в воздушной среде при программированном нагреве наблюдается едва заметное увеличение массы катализатора за счет частичного окисления поверхности кислородом, затем при 200 ºC наблюдается некоторая задержка в увеличении массы, сопровождающаяся слабовыраженным эндоэффектом, обусловленным десорбцией воды и углекислого газа (подтверждено

масс-спектрометрически), адсорбировавшихся из воздуха. Далее, в области температур 530-800 ºС происходит выгорание углеродистых отложений (с температурой максимума 696 ºС), одновременно сопровождающееся потерей массы, что и соответствует содержанию продуктов углеотложения.

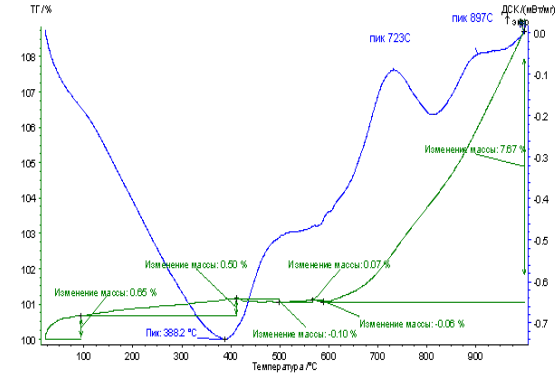


Рисунок 2 – Дериватограмма образца Ni_3Al (7,5% Al) до каталитических исследований

Следует отметить, что на данном этапе в масс-спектрах наблюдается резкое увеличение концентрации углекислого газа и воды, что подтверждает факт сгорания именно углеродистых отложений. При температуре выше 820 ºС на кривой ТГ фиксируется значительный прирост массы, соответствующий окислению никеля до оксидов.

Итак, данные, полученные методом ДСК-ТГ, подтвердили факт зауглероживания катализаторов (что также доказано методом SEM), а для регенерации катализатора в окислительной среде воздуха требуются достаточно высокие температуры - порядка 800–850 ºС.

Катализатор на основе интерметаллида Ni_3Al со сверхстехиометрическим содержанием никеля, модифицированный молибденом. Наиболее интересна морфологическая структура образца катализатора, промотированного 5% молибдена со сверхстехиометричным содержанием никеля (рисунок 4). В отличие от всех предыдущих образцов, данный катализатор представляет из себя структуру с большим количеством пор размером от 4 до 12 мкм.

Вся поверхность достаточно гладкая с ярко выраженными глобулами относительно малого размера (2-4 мкм). Отдельные фрагменты представляют из себя достаточно гладкие образования, что не является характерным для всей поверхности образца (5%).

Таким образом, при введении Mo в интерметаллид со сверхстехиометричным содержанием никеля происходят два благоприятных процесса: 1) увеличение дисперсности компонентов; 2) увеличение пористости образца.

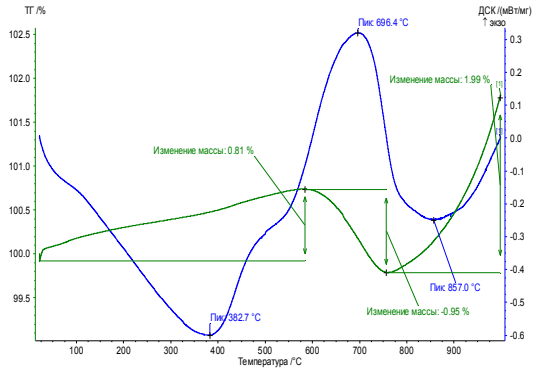


Рисунок 3 – Дериватограмма образца Ni_3Al (7,5% Al) после каталитических исследований

После каталитических испытаний в процессе углекислотной конверсии метана в синтез-газ катализатор в незначительной степени изменил свою структуру. Большая часть первоначальных глобул осталась практически без изменений. Лишь в отдельных местах, преимущественно на выступах, сформировались участки новой фазы, напоминающие «чехлы». Причем, как показал элементный анализ, подобные участки состоят преимущественно из углерода и никеля (74% углерода и 24% никеля). Следовательно, катализатор на участках, где расположены домены никеля в незначительной степени закоксовывается.

Данные РФА показали изменения в составе фаз – изначально присутствуют фазы (об. %): Ni3Al (64), NiAl (14), Ni (18), Mo (4). После каталитических превращений – Ni3Al (56), NiAl (3), Ni (29), Mo2C (4), C (графит) (8).

Образуется карбид молибдена, который сам проявляет каталитические свойства, и, таким образом, дополнительно ускоряет целевой процесс. Несмотря на образование углеродистых отложений, каталитическая активность данных образцов не падает в течение 24 часов.

Итак, на основании проделанной работы можно заключить, что синтезированная методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза система на основе интерметаллида Ni3Al со сверхстехиометричным содержанием никеля, проявила высокую каталитическую активность в процессе углекислотной конверсии метана. Модифициро-

вание молибденом позволило повысить каталитические показатели процесса. Созданный катализатор перспективен с точки зрения внедрения в промышленность после стадии доработки в отношении стабильности работы во времени.

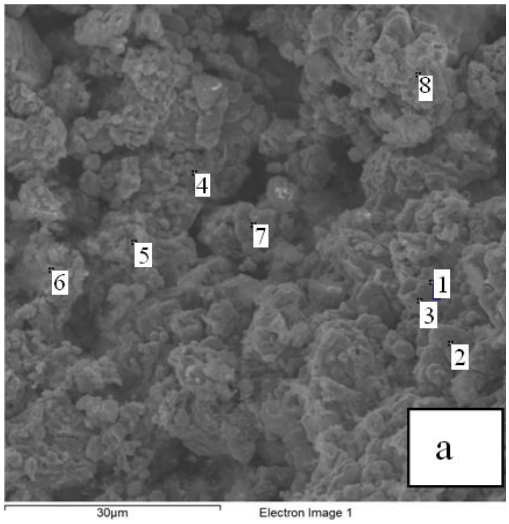


Рисунок 4 – Микрофотографии образца Ni_3Al (7,5% Al) + 5%Mo до проведения (а) каталитических исследований

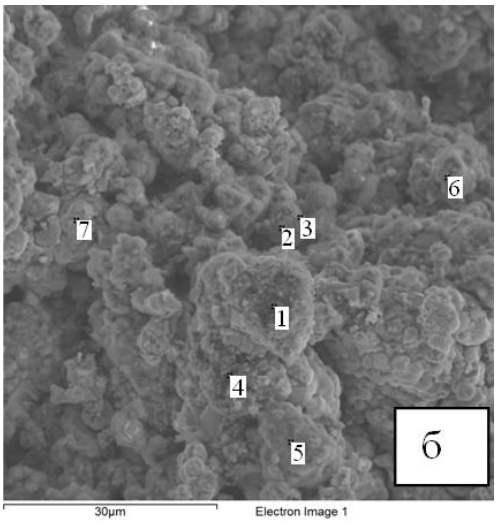


Рисунок 4 – Микрофотографии образца Ni_3Al (7,5% Al) + 5%Mo после (б) каталитических исследований

Автор выражает благодарность Найбороденко Ю.С., Касацкому Н.Г. и Голобокову Н.Н. (Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН) за помощь в синтезе катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Итин, В.И., Найбороденко, Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: ТГУ.-1989.-212С.
2. Арутюнов. В.С., Крылов, О.В. Окислительные превращения метана. М.:Наука, 1998. 361 с.
3. Крылов, О.В. Углекислотная конверсия метана // Российский химический журнал. 2000. т.44. №1. С. 19-33.
4. Bradford, M.C.J. and Vannice, M.A. CO_2 reforming of CH_4 // Catalysis Reviews, Science and Engineering. 1999. V. 41. №1. P. 1-42.
5. Juan-Juan, J., Roman-Martinez, M.C., M.J. Illan-Gomes, M.J. Nickel catalyst activation in the carbon dioxide reforming of methane. Effect of pretreatment// Applied Catalysis. A: General. 2009. V. 355. P. 27-32.
6. Аркатова, Л.А., Харламова, Т.С., Галактионова, Л. В. и др. Углекислотная конверсия метана на алюминидах никеля// Журнал физической химии. 2006. т. 80. № 8. С. 1403-1406.
7. Аркатова, Л.А., Курина, Л.Н., Галактионова, Л.В. Влияние модифицирующих добавок на каталитические свойства интерметаллида Ni_3Al в процессе углекислотной конверсии метана. // Журнал физической химии А. 2009. т. 83. № 4. С.726-732.

Аркатова Л.А., *к.х.н., доц., Томский государственный университет, тел. (3822) 42-07-80, (3822) 47-34-49*