

**НАНЕСЕННЫЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАНА ПО ПРИНЦИПУ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ. ОБЗОР
ПРИЛОЖЕНИЙ И ИЗМЕРЕНИЯ КИСЛОРОДНОЙ ЕМКОСТИ**

С.Д. Васильев, Е.В. Матус, И.З. Исмагилов

Научный руководитель: доцент, д.х.н. Е.А. Паукштис

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: gelio8@yandex.ru

**SUPPORTED METAL-OXIDE CATALYSTS FOR OXIDATIVE TRANSFORMATIONS OF
METHANE BY THE CHEMICAL LOOPING PRINCIPLE. OVERVIEW OF APPLICATIONS AND
MEASUREMENT OF OXYGEN CARRYING CAPACITY**

S.D. Vasil'ev, E.V. Matus, I.Z. Ismagilov

Scientific Supervisor: Prof. E.A. Paukshtis

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrentieva, 5, 630090

E-mail: gelio8@yandex.ru

Abstract. *Oxidative transformations of methane using a chemical looping (CL) principle are a novel method for valuable chemicals (syngas $H_2 + CO$, etc.) production. This method is based on the transfer of oxygen to methane by means of a cycling process using solid oxides as oxygen carrier materials (OCMs) to avoid direct contact between CH_4 and gaseous O_2 . Syngas can be obtained through the heterogeneous reaction between methane and solid oxides (OCMs, or catalysts), and then OCMs in the reduced state can be regenerated by a gaseous oxidant, such as air or steam. The design and elaboration of suitable OCMs is a key issue in the optimization of CL-type processes. Here is presented a brief overview of the applications of supported metal-oxide catalysts as OCMs, followed by the examples of Ni-containing samples used for the autothermal reforming (ATR) of CH_4 , which is a combination of several reactions, mainly partial oxidation and steam reforming of methane (POM and SRM). Structural and electronic characteristics of the samples allow to estimate and experimentally check the oxygen carrying capacity (OCC), which is an important characteristic of OCMs.*

Введение. Окислительные превращения метана с использованием принципа химического циклирования (ХЦ, англ.: chemical looping, CL) представляют собой новый метод производства ценных химических продуктов (синтез-газ $H_2 + CO$ и др.) [1,2]. Этот метод основан на переносе кислорода к метану путем циклического процесса с использованием твердых оксидов в качестве материалов-переносчиков кислорода (МПК), чтобы избежать прямого контакта между CH_4 и газообразным O_2 . Синтез-газ может быть получен через гетерогенную реакцию между метаном и твердыми оксидами (МПК, или катализаторы), и затем МПК в восстановленном состоянии могут быть регенерированы газообразным окислителем, таким как воздух или водяной пар. Таким образом, МПК могут быть рециркулированы между этими двумя стадиями, и синтез-газ с технологически приемлемым соотношением $H_2 : CO = 2,0$ может быть получен последовательно. Использование воздуха вместо чистого кислорода позволяет значительную экономию затрат на процесс, а отделение метана от

газообразного окислителя посредством МПК позволяет избежать риска взрыва и разбавления продуктов азотом. Разработка и создание подходящих МПК является ключевым вопросом в оптимизации процессов типа ХЦ. Здесь представлен краткий обзор применений нанесенных металл-оксидных катализаторов в качестве МПК, за которым следуют примеры Ni-содержащих образцов использованных для автотермического риформинга (АТР) CH_4 [3,4], который является комбинацией нескольких реакций окислительных превращений, в основном экзотермического парциального окисления и эндотермического парового риформинга метана (ПОМ и ПРМ, соответственно). Данные катализаторы были выбраны потому, что Ni является одним из наиболее перспективных компонентов МПК, и большинство использованных носителей легко восстанавливаемы, т.е. тоже могут давать вклады в реакции. Структурные и электронные характеристики образцов позволяют оценить и экспериментально проверить кислородно-переносную емкость (КПЕ), которая является важной характеристикой МПК.

Материалы и методы исследования. В работе использованы две группы катализаторов: первая – три модельных образца Ni на порошковых носителях - $10\% \text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$, $10\% \text{Ni}/\text{CeO}_2$ и $10\% \text{Ni}/\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,95}$, исследованные в реакции АТР CH_4 ; вторая – два опытных образца Ni-Pd на композитных гранулированных носителях – $10\% \text{Ni}_{0,5}\text{Pd}/10\% \text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, исследованные в реакциях ПОМ и АТР CH_4 . Носители синтезировали методом сложноэфирных полимерных предшественников, а катализаторы получали пропиткой по влагоемкости носителей водным раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, с последующей сушкой и прокаливанием при 500°C . Исследование активности в АТР CH_4 проводили в проточном кварцевом реакторе при давлении 1 атм, температурах $300\text{--}900^\circ\text{C}$, скорости газового потока 200 мл/мин, и мольном соотношении реагентов $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{He} = 1 : 1 : 0.75 : 2.5$. Для ПОМ из исходной смеси была исключена вода, а $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ варьировалось от 2 до 4. Реакционные смеси анализировали масс-спектрометрически [3,4]. Для Ni-содержащих катализаторов предложен расчетный метод, позволяющий на основе параметров элементарной ячейки Ni, массового содержания Ni, удельной поверхности образца (определяемой носителем и способом нанесения Ni), используя понятие покрытия носителя в монослоях Ni, а также зная тип проводимого RedOx процесса (циклирование $\text{NiO} \leftrightarrow \text{Ni}$ или $\text{Ni}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{NiO}$), оценить КПЕ образца, проверяемую экспериментально. Данные дополнительных методов (структурные - рентгенофазовый анализ (РФА) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), электронные - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электроотрицательности по Сандерсону, стандартные восстановительные потенциалы) позволяют точнее интерпретировать расчеты.

Результаты. Обзор литературы по МПК для процессов типа ХЦ показывает две основные тенденции. Во-первых, имеется возможность выбрать оптимальные составы МПК (активные компоненты в случае нанесенных катализаторов) с применением модифицированной диаграммы Эллингема для конкретных реакций окислительных превращений CH_4 . Например, для глубокого окисления и ПОМ подходят NiO, CuO, CoO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ; только для ПОМ - CeO_2 , FeO; инертными считаются Cr_2O_3 , SiO_2 ; также есть «переходные» SnO_2 и др., подходящие для ПОМ, но с образованием большого количества водяного пара. Во-вторых, важную роль играет материал носителя с точки зрения его свойств в сочетании с активным компонентом катализатора. В этой связи, наилучшими носителями в МПК для реакций ПОМ являются оксиды с переменной валентностью – CeO_2 , перовскиты и др. по сравнению с оксидами, имеющими постоянную валентность – Al_2O_3 , MgO и др.. Отмечается, что в целом необходимыми характеристиками МПК являются активность решеточного кислорода, RedOx свойства и

термическая стабильность, и с этой целью в последнее время ведутся исследования все более комплексных оксидов [1,2]. Это обусловило выбор катализаторов использованных в данной работе – Ni в качестве активного компонента и различные носители с переменной и постоянной валентностями. Используя описанный выше расчетный метод, были получены значения покрытий в монослоях: например, для модельных катализаторов 10%Ni/La₂O₃ – 426 %, 10%Ni/CeO₂ – 79 %, 10%Ni/Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,95} – 76 %. Экстремально высокая величина для первого из образцов, в совокупности с отсутствием дифракционных пиков Ni-содержащих фаз, указывает на то, что активный компонент может быть равномерно распределен по поверхности носителя, имея толщину около 4 монослоев, что составляет размер ниже предела обнаружения РФА. Эти и другие данные хорошо коррелируют с результатами измерений активности катализаторов в АТР CH₄ [3,4]. Далее, в предположении, что наиболее активными в реакции являются атомы Ni первого монослоя, можно сопоставить количества атомов O, требуемых для образования оксидов. Навеске 1 г для всех образцов соответствует 1,7·10⁻³ моль Ni. Поэтому, например, для NiO в перечисленных выше модельных катализаторах требуются: для второго и третьего – такие же количества O, а для первого – деленное на 4,26, т.е. 0,4·10⁻³ моль O. Это соответствует величинам КПЕ 27,2·10⁻³ г_O/г_{кат} и 6,4·10⁻³ г_O/г_{кат}, которые хорошо сравнимы с известными данными [1,2].

Заключение. Обзор литературы по материалам-переносчикам кислорода для осуществления процессов окислительных превращений метана в режиме химического циклирования показывает основные тенденции в выборе нанесенных катализаторов, в зависимости от проводимых реакций. Для Ni-содержащих образцов, исследованных в реакциях парциального окисления и автотермического риформинга CH₄, предложен метод расчета кислородно-переносной емкости, основанный на понятии монослойного покрытия Ni на поверхности носителя, который дает значения порядка 1–100·10⁻³ г_O/г_{кат}.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fan L.-S. Chemical looping technology for fossil energy conversions // Plenary lecture presentation. – 31st Annual International Pittsburgh Coal Conference. – Pittsburgh, PA, USA, 2014. – 31 p. – Режим доступа: http://www.engineering.pitt.edu/Sub-Sites/Conferences/PCC/_Content/Plenary-2014/.
2. Li K., Wang H., Wei Y. Syngas generation from methane using a chemical-looping concept: a review of oxygen carriers // Journal of Chemistry. – 2013. – Article ID 294817. – 8 p. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/294817>.
3. Капустин Е.А., Калашников З.Ю., Сухорукова Е.А., Васильев С.Д. Сравнительный анализ активности никелевых катализаторов, нанесенных на оксиды La, Ce, Gd в реакциях автотермического риформинга CH₄ и C₂H₅OH // Экология России и сопредельных территорий: Материалы XXI Международной экологической студенческой конференции. – Новосибирск, 2016. – С. 194. – Режим доступа: https://vk.com/doc-23062805_438600226?dl=54452b589a5eacf9c8.
4. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Kerzhentsev M.A., Yashnik S.A., Prosvirin I.P., Mota N., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Ismagilov Z.R. Hydrogen production by autothermal reforming of methane over NiPd catalysts: Effect of support composition and preparation mode // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – № 36. – P. 20992 – 21006. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.044>.