

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ШАХТНОГО МЕТАНА В
ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ**Д.В. Неведова^{1,3}, Е.В. Матус², И.З. Исмагилов²Научный руководитель: профессор, д.х.н., чл.-корр. РАН З.Р. Исмагилов^{1,2}¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,

Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18, 650000

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090³Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, 630073

E-mail: nefedova.darya@gmail.com**DEVELOPING EFFECTIVE CATALYST FOR MINE METHANE CONVERSION TO
HYDROGEN-CONTAINING GAS**D.V. Nefedova^{1,3}, E.V. Matus², I.Z. Ismagilov²Scientific Supervisor: Prof., Dr., member of corr. RAS Z.R. Ismagilov^{1,2}¹Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry, SB RAS,

Russia, Kemerovo, pr. Sovetskyi 18, 650000

²Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090³Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 30, 630073E-mail: nefedova.darya@gmail.com

Abstract. The $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y$ and $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y/Al_2O_3$ catalysts ($x = 0-1$) were prepared for the mine methane conversion to hydrogen-containing gas. The influence of the support composition on the physicochemical characteristics of the catalysts and their activity in autothermal reforming of methane (ATR of CH_4) was studied. It was shown that the dispersion of the Ni active component was enhanced with growth of molar ratio of La in the support composition that leads to the increase in catalyst stability in ATR of CH_4 . The $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y/Al_2O_3$ catalysts in comparison to the $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y$ provide higher H_2 yield: at $850^\circ C$ it is equal to 65-75%.

Введение. В последние годы наблюдается повышенный интерес к утилизации шахтного метана, который обусловлен развитием технологий добычи угля и сопутствующего газа. Метан, выделяющийся при разработке угольных месторождений, представляет собой сырьевую базу с предполагаемыми запасами в 83.7 трлн м³ [1]. На данный момент значительная часть шахтного метана выбрасывается в атмосферу, что приводит к усилению парникового эффекта. Перспективным решением данной проблемы является использование шахтного метана в качестве сырья для химической промышленности. Среди методов химической конверсии CH_4 наиболее эффективным считается автотермический риформинг метана (АТР CH_4), который позволяет получать водородсодержащий газ в широком диапазоне H_2/CO [2].

В процессах риформинга метана используются катализаторы на основе оксидных носителей с переходными (Ni, Co, Cu) и благородными (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir) металлами в качестве активного компонента [2-4]. Наиболее широко применяется Ni/Al_2O_3 катализатор, отличающийся высокой активностью и относительно низкой стоимостью. Однако в условиях реакции наблюдается его дезактивация вследствие спекания активного компонента и/или образования углеродистых отложений.

Одним из путей предотвращения быстрой дезактивации является стабилизация Ni в высокодисперсном состоянии, которое характеризуется сильным взаимодействием металл-носитель [5]. Поскольку каталитические свойства наночастиц определяются особенностями взаимодействия нанесенного металла и оксидного носителя, рассматривается возможность регулирования данных параметров путем варьирования состава оксидного носителя [2].

В настоящей работе с целью разработки эффективного катализатора для конверсии шахтного метана в водородсодержащий газ проведен сравнительный анализ физико-химических и функциональных свойств Ni/Ce_{1-x}La_xO_y и Ni/Ce_{1-x}La_xO_y/Al₂O₃ катализаторов на основе носителей различного состава.

Экспериментальная часть. Носители Ce_{1-x}La_xO_y (молярная доля La - $x = 0-1$; $1.5 \leq y \leq 2.0$) получены методом сложноэфирных полимерных предшественников [3]. Носители Ce_{1-x}La_xO_y/Al₂O₃ синтезированы методом пропитки по влагоемкости Al₂O₃ раствором солей Ce(NO₃)₃·6H₂O и La(NO₃)₃·6H₂O. Ni-катализаторы приготовлены методом пропитки по влагоемкости носителя раствором нитрата никеля. Содержание Ni во всех образцах составляло 10 мас.%. Методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучены текстурные и структурные характеристики образцов. Исследование активности катализаторов в реакции АТР CH₄ проведено в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 14 мм) при атмосферном давлении, температуре 300-900 °С и скорости газового потока 200 мл_N/мин. Анализ реакционной смеси выполнен с помощью масс-спектрометрического анализатора QMS 300 (Stanford Research Systems, USA).

Результаты. Согласно результатам низкотемпературной адсорбции азота, катализаторы являются мезопористыми материалами, наблюдается IV тип изотермы адсорбции с петлей гистерезиса типа H1. Удельная поверхность для Ni/Ce_{1-x}La_xO_y зависит от молярной доли La и увеличивается от 10 до 75 м²/г при уменьшении x от 1 до 0. В случае катализаторов Ni/Ce_{1-x}La_xO_y/Al₂O₃ удельная поверхность составляет 75 м²/г. В этом случае текстурные характеристики в меньшей степени зависят от состава носителя, поскольку основной вклад в значение удельной поверхности вносит Суд. оксида алюминия. Методом РФА изучен фазовый состав Ni/Ce_{1-x}La_xO_y катализаторов, согласно которому наблюдается присутствие фазы твердого раствора на основе CeO₂ и Ni-содержащей фазы, состав которой зависит от молярной доли La в составе носителя: при $x = 0-0.8$ формируется фаза NiO, а при $x = 0.9-1$ – фаза LaNiO₃. В случае Ni/Ce_{1-x}La_xO_y/Al₂O₃ катализаторов наблюдается формирование трех фаз: низкотемпературной формы Al₂O₃, твердого раствора на основе CeO₂ и оксида никеля NiO. Для обеих серий катализаторов средний размер частиц NiO уменьшается с увеличением молярной доли La: для Ni/Ce_{1-x}La_xO_y от 25 нм до высокодисперсного состояния (размер частиц менее 2 нм) при изменении x от 0 до 0.8; для Ni/Ce_{1-x}La_xO_y/Al₂O₃ от 13.5 до 6 нм с увеличением x от 0 до 1.

Исследовано влияние состава носителя на каталитическую активность Ni-катализаторов в реакции АТР CH₄. Показано, что при 850°С в присутствии катализаторов Ni/Ce_{1-x}La_xO_y/Al₂O₃ выход H₂ составляет 65-75%, что выше выхода водорода 35-55%, наблюдаемого в присутствии Ni/Ce_{1-x}La_xO_y образцов (рис.1). Для Ni/Ce_{1-x}La_xO_y катализаторов наблюдается увеличение выхода водорода с уменьшением молярной доли лантана в составе носителя. Стабильность работы катализаторов улучшается с увеличением x от 0 до 0.5.

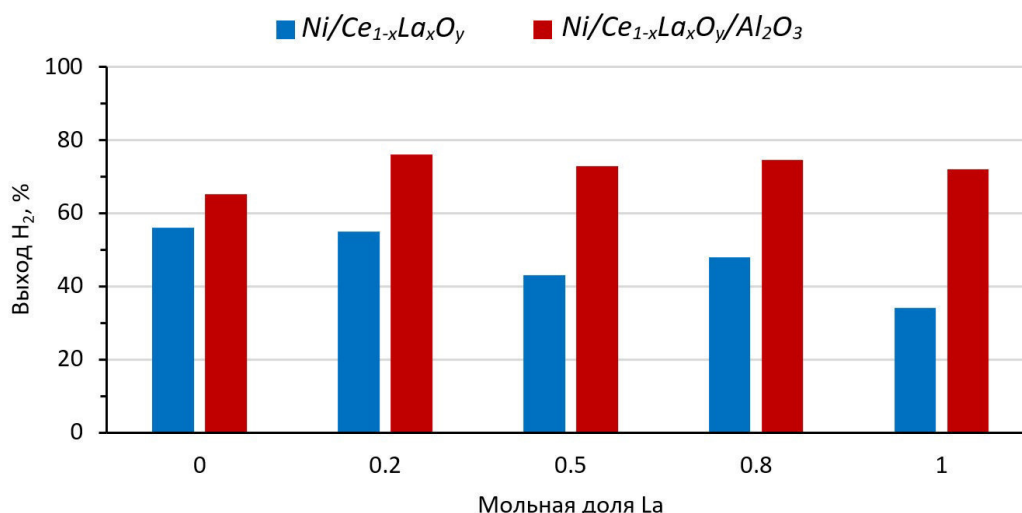


Рис. 1. Влияние состава носителя на выход H_2 в АТР CH_4 в присутствии $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y$ и $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y/Al_2O_3$ катализаторов. Температура реакции - $850^\circ C$

Выводы. Исследовано влияние состава носителя ($Ce_{1-x}La_xO_y$, $Ce_{1-x}La_xO_y/Al_2O_3$, $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1$) на физико-химические свойства Ni-катализаторов и их активность в реакции АТР of CH_4 . Показано, что с увеличением мольной доли La увеличивается дисперсность активного компонента, что приводит к снижению активности, но увеличению стабильности работы катализаторов. Выявлен оптимальный состав катализатора конверсии шахтного метана в водородсодержащий газ: $Ni/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{1.75}/Al_2O_3$ обеспечивает при $850^\circ C$ выход водорода ~75% при 100% конверсии метана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сторонский Н.М., Хрюкин В.Т., Митронов Д.В., Швачко Е.В. Нетрадиционные ресурсы метана угленосных толщ // Журнал Российского химического общества имени Д.И. Менделеева. – 2008. – № 6. – С. 63–72.
2. Исмагилов И.З., Матус Е.В., Кузнецов В.В., Керженцев М.А., Mota N., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Koeckkoek A.J.J., Gerritsen G., Abbenhuis H.C.I., Захаров Ю.А., Исмагилов З.Р. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2016. – № 13-14. – С. 13-30.
3. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Mota N., Navarro R.M., Fierro J.L.G. Nanoscale control during synthesis of Me/La_2O_3 , $Me/Ce_xGd_{1-x}O_y$ and $Me/Ce_xZr_{1-x}O_y$ ($Me = Ni, Pt, Pd, Rh$) catalysts for autothermal reforming of methane // Catalysis Today. – 2013. – Т. 210. – P. 10-18.
4. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Mota N., Navarro R.M., Yashnik S.A., Prosvirin I.P., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Fierro J.L.G. Hydrogen production by autothermal reforming of methane: effect of promoters (Pt, Pd, Re, Mo, Sn) on the performance of Ni/La_2O_3 catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2014. – V. 481. – P. 104-115
5. Takeguchi T., Furukawa S.N., Inoue M., Eguchi K. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over $CaO-CeO_2-ZrO_2$ solid solution // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 240. – P. 223–233.