УДК 541.128:542.943:547.211:546.74

# НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИЕ СИСТЕМЫ В РЕАКЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

# Галанов Сергей Иванович,

канд. хим. наук, доцент каф. неорганической химии химического факультета ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

## Сидорова Ольга Ивановна,

канд. хим. наук, доцент каф. физической и коллоидной химии химического факультета ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

## Жердева Александра Валериевна,

студент химического факультета ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

#### Голещихина Александра Андреевна,

студент химического факультета ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Изучение никель-содержащих систем, полученных различными способами в реакции парциального окисления углеводородов до синтез-газа, является перспективным для технологии катализаторов.

**Цель работы:** синтез и сопоставление характеристик никель-содержащих блочных катализаторов, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом с гранулированными каталитическими системами в реакции парциального окисления природного газа, основными параметрами являются размер кристаллитов активного компонента и производительность катализатора по синтез-газу.

**Методы исследования:** хроматография, определение площади удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота, электронная растровая микроскопия, элементный анализ, рентгенофазовый анализ.

**Результаты:** Для реакции парциального каталитического окисления природного газа для получения высоких выходов целевых продуктов и производительности по синтез-газу имеет значение дисперсность никеля, обеспечивающая суммарную каталитически активную поверхность металла. Для блочных катализаторов, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, воздействие реакционной среды при высоких температурах реакции в течение 20–25 часов способствует увеличению суммарной площади активного компонента Ni, что позволяет достичь производительности по синтез-газу 7,1-10<sup>3</sup> см<sup>3</sup> (синтез-газа)/см<sup>3</sup> (катализатора)-ч. Для каталитических систем, полученных методом осаждения, показано, что химический состав оксидной фазы влияет на размер частиц металлического никеля. Для гранулированных катализаторов, полученных методом осаждения после 25 часовой эксплуатации, средний размер частиц (по OKP) металлического никеля в 3–4,5 раза меньше размеров Ni в катализаторах, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, что позволяет достичь производительности по сиза для кото сотав оксидной фазы влияет на эзмер частици, средний размер частиц (по OKP) металлического никеля в 3–4,5 раза меньше размеров Ni в катализаторах, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, что позволяет достичь производительности по синтез-газу 8,1-10<sup>3</sup> см<sup>3</sup> - ч при снижении средней температурным синтезом.

#### Ключевые слова:

Никель-содержащие системы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, химическое осаждение, парциальное окисление углеводородов, дисперсность

Развитие водородной энергетики подразумевает использование водорода в различных энергетических процессах: как основного вида топлива для топливных элементов (ТВЭ) или как вспомогательного сырьевого потока для улучшения характеристик используемых углеводородных энергоносителей. В ближайшей перспективе основными производственными процессами получения водорода в промышленных масштабах остается конверсия природного газа, основным углеводородным компонентом которого является метан [1–3]. Конверсия углеводородов (метана) в синтез-газ может протекать по следующим реакциям:

паровая конверсия (паровой риформинг)

СН<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O⇔СО+3H<sub>2</sub>+226 кДж/моль, (1) углекислотная конверсия метана (сухой риформинг)

СН<sub>4</sub>+СО<sub>2</sub>⇔2СО+2H<sub>2</sub>+261 кДж/моль, (2)

парциальное окисление метана кислородом

 $2CH_4+O_2 \Leftrightarrow CO+2H_2-34 \ \kappa Дж/моль.$  (3)

Две первые реакции сильно эндотермические (протекают с поглощением тепла), реакция 3 сла-

бо экзотермическая. В настоящее время используется паровая конверсия природного газа или совмещенная паровая конверсия с дозированием СО<sub>2</sub>, парокислородная конверсия метана или гомогенное парциальное окисление метана кислородом реализовано фирмой Shell [2–4], предлагаются комбинированные способы получения водорода, совмещающие реакции 1-3 [5]. Все вышеупомянутые технологии получения синтез-газа становятся рентабельны при больших мощностях производства. Для получения водородсодержащих газов в малых объемах предлагается использовать модернизированные двигатели внутреннего сгорания, в которых осуществляется парциальное окисление метана в синтез-газ с попутной выработкой электроэнергии генератором, расположенным на валу двигателя; генераторы на основе радиационной горелки; видоизмененные ракетные двигатели; различные плазмохимические способы генерации синтезгаза [1, 4]. Все вышеперечисленные методы получения синтез-газа сохраняют недостатки, присущие гомогенному окислению углеводородов до СО и Н<sub>2</sub>, а именно – сажеобразование, чувствительность к химическому составу углеводородного сырья, пониженным содержанием водорода в синтез-газе, необходимость работы в соотношении окислитель/углеводород значительно выше стехиометрического, а также проблема в масштабировании установок.

Разрабатываемый альтернативный метод – парциальное (селективное) каталитическое окисление (ПКО) природного газа кислородом воздуха. Эта экзотермическая (с выделением тепла) реакция может проводиться на монолитных или гранулированных катализаторах в автотермическом режиме при малом времени контакта (0,001-0,5 с), что позволяет обеспечить высокую производительность при малых размерах реактора и, таким образом, существенно снизить габариты и стоимость оборудования, а также уменьшить удельные нормы расхода сырья и энергии [6-8]. Монолитные газопроницаемые блоки (керамические [6] или металлические [9]) используются с нанесенным активным компонентом, чаще всего это металлы платиновой группы: Pt, Rh, Pd или Ni, Co [3, 8]. Существенным недостатком является многостадийность в приготовлении блоков и вероятность отслоения активного компонента от носителя при наличии температурных градиентов по слою катализатора или термоударов.

Принципиально иным является подход, ориентированный на изготовление монолитного катализатора, имеющего высокое соотношение «геометрическая поверхность/объем» с активным компонентом, включенным непосредственно в сотовую структуру. Это можно реализовать в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) [10], варьируя металлическую и оксидную составляющую в носителе [11]. Недостатком монолитов как катализаторов являются также проблемы масштабирования и проблема разработки специальных конструкций реакторов [12], в этом плане гранулированные каталитические системы имеют значительные преимущества.

Цель работы – синтез и сопоставление характеристик никель-содержащих блочных катализаторов, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом с гранулированными каталитическими системами в реакции парциального окисления природного газа; основными параметрами являются размер кристаллитов активного компонента и производительность катализатора по синтез-газу.

#### Материалы и методы исследования

Для получения монолитных катализаторов в качестве исходных реагентов использовали порошки NiO, MgO, Al, Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CB-синтез осуществлялся по методике [10, 13], полученные образцы содержали различное количество Ni и обозначались как Ni-39, Ni-47, Ni-53, Ni-63; число обозначает % массового содержания никеля в блоке. Полученные CBC каталитические блоки диаметром 1 см и высотой 1,5 см тестировали в интервалах температур от 700 до 900 °С и при времени контакта 0,25 с при соотношении «природный газ/воздух»=1:2,6 об. Использовался природный газ следующего состава: CH<sub>4</sub> – 89,8; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – 4,4; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 2,4; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> – 1,2; C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> – 0,1 об. %, остальное – азот и CO<sub>2</sub>.

Синтез гранулированных катализаторов осуществляли методом совместного соосаждения. Использовали реактивы Acros: Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – осадитель. Образцы синтезировали следующим образом: в смесь рассчитанных объемов растворов нитратов циркония или магния, или алюминия (C=0,25 моль/л) и Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (C=0,058 моль/л), доведенную до кипения, приливали двукратный избыток раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (C=0,5 моль/л). Полученную суспензию кипятили 0,5 ч до прекращения газовыделения, после охлаждения центрифугировали и промывали бидистиллированной водой до pH=7. Полученный осадок просушивали при 60 °С в течение 2 ч и при 110 °С в течение 4 ч, затем образцы прокаливали в режиме подъема температуры от 20 до 900 °C со скоростью нагрева 10°/мин в токе воздуха с выдержкой при 900 °С в течение 4 ч. Перед проведением экспериментов катализатор восстанавливали в реакторе азот/водородной смесью (соотношение 1:1), время контакта – 1,0 с, при подъеме температуры со скоростью 10 °С/мин от 20 до 400 °C с выдержкой при 400 °C в течение 1 ч.

Анализ газовых смесей осуществляли при использовании газового хроматографа «Кристалл-5000.1» [14] с использованием хроматографических колонок (температура колонок 80 °C): 1) насадочная колонка длиной 4 м с сорбентом NaX (60/80 меш) для обнаружения и расчета концентраций водорода, кислорода, азота, метана и монооксида углерода (газ-носитель Ar); 2) насадочная колонка длиной 1,5 м с сорбентом Carbosieve S-II (60/80 меш) для обнаружения и расчета концентрации двуокиси углерода (газ-носитель He); 3) капиллярная колонка длиной 50 м HP-PLOT  $Al_2O_3$ (KCl) для обнаружения и расчета концентраций углеводородов  $C_1-C_5$ . Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили по методу абсолютной калибровки в программе «Хроматэк Аналитик 2.5».

Площадь удельной поверхности образцов измеряли по низкотемпературной адсорбции азота на установке TriStar II (3020) (Micromeritics, США). Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (Япония) с СиК<sub>и</sub>-излучением. Регистрацию дифрактограмм производили в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до 100 град. Интерпретацию фазового состава проводили с использованием баз данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Средний размер (D) областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли рентгенографическим методом, основанным на гармоническом анализе профиля дифракционных максимумов. Средний размер ОКР оценивали по формуле Шеррера-Селякова [15].

Для исследования морфологии поверхности и отдельных участков поверхности катализаторов использовали метод растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа. Был использован прибор Philips SEM 515 (Голландия) и рентгеновский микроанализатор «Саmebax-mikrobeam» (Франция).

Производительность по синтез-газу с единицы объема катализатора рассчитывали следующим образом:

- рассчитывали объемную скорость (см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>·ч или ч<sup>-1</sup>): w=W/V, где W – объемная скорость газов, входящих в реактор (см<sup>3</sup>/час); V – объем катализатора (см<sup>3</sup>);
- 2) коэффициент увеличения объема определяли по азоту:  $k=C(N_2)_{\text{вых}}/C(N_2)_{\text{вых}}$ , где  $C(N_2)_{\text{вх}}$ ,  $C(N_2)_{\text{вых}}$  концентрации азота во входящих и выходящих газах, соответственно (об. %);
- мольная доля синтез-газа на выходе из реактора: v=CH<sub>2</sub>+Cco/100, где CH<sub>2</sub> и Ссо концентрация водорода и CO, соответственно (об. %);
- 4) производительность по синтез-газу (синтез-газ (см<sup>3</sup>)/катализатор (см<sup>3</sup>)·ч): Р=w⋅k⋅ν.

#### Результаты и их обсуждение

Монолитные катализаторы, полученные СВ-синтезом, характеризуются низкой площадью удельной поверхности 0,2-0,5 м<sup>2</sup>/г (табл. 1); при проведении конверсии природного газа в синтезгаз для свежеприготовленных катализаторов характерна низкая каталитическая активность. При работе каталитических блоков в реакционной смеси при температурах от 800 до 850 °С наблюдался рост конверсии углеводородов и селективности по целевым продуктам, и после эксплуатации в течение 20-25 ч они становились стационарными. В табл. 1 показаны значения конверсии метана и селективностей по СО и Н<sub>2</sub> после 25 ч. Фазовый состав каталитических блоков не изменяется в процессе эксплуатации и характеризуется наличием металлического никеля, оксидов магния, алюминия и шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (табл. 1). В зависимости от количества содержащегося никеля в СВС блоках наблюдается следующая закономерность: уменьшение содержания никеля способствует увеличению конверсии метана, а также росту селективности по водороду. Селективность по СО для всех образцов меняется незначительно (табл. 1). Согласно РФА, средний размер ОКР частиц металлического Ni vменьшается со снижением содержания никеля в каталитических блоках (табл. 1).

Производительность по синтез-газу минимальна для системы Ni-63, снижение содержания никеля в блоках и уменьшение среднего размера частиц никеля (по OKP) приводят к росту производительности по синтез-газу (табл. 1). Для всех блочных образцов характерен лобовой разогрев катализатора с последующим снижением температуры блока по ходу движения реакционной смеси, что свидетельствует о превалирующем протекании последовательного механизма конверсии метана, который заключается в следующем: в начальном слое катализатора часть метана сгорает с полным расходованием кислорода с образованием  $CO_2$  и  $H_2O$  по реакции (4):

СН<sub>4</sub>+2О<sub>2</sub>⇔СО<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>О-802 кДж/моль (4) с большим выделение тепла, дальше по слою катализатора происходят эндотермические реакции парового и углекислотного риформинга (реакции 1 и 2) оставшегося метана с образованием СО и H<sub>2</sub> и слабоэкзотермичной реакции «шифт»-конверсии (5):

**Таблица 1.** Влияние содержания никеля в СВС катализаторах на площадь удельной поверхности (S<sub>уд</sub>), фазовый состав, размер активного компонента (D по OKP) и параметры процесса ПКО (P – производительность по синтез-газу). Время эксплуатации 25 ч. СВС образцы катализаторов

**Table 1.**Influence of nickel content in catalysts of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) on specific surface ( $S_{spec}$ ),<br/>phase composition, size of active component (D by the coherent scattering regions (CSR)) and parameters of partial cata-<br/>lytic oxidation (PCO) (P is the synthesis gas productivity). Productive time is 25 h. SHS samples of the catalysts

| Образец<br>Sample | Содержание Ni,<br>мас. %<br>Ni content, wt. % | Т <sub>нач. слоя</sub> , °C<br>T <sub>in. layer</sub> , °C | Т <sub>кон. слоя</sub> , °C<br>T <sub>fin. layer</sub> , °C | К <sub>сн4</sub> ,<br>% | S <sub>н2</sub> ,<br>% | S <sub>co</sub> ,<br>% | Фазовый состав<br>Phase composition  | S <sub>уд</sub> , м²/г<br>S <sub>spec</sub> , m²/g | D <sub>Ni</sub> , нм<br>D <sub>Ni</sub> , nm | Р, 10⁻³ см³/см³∙ч<br>Р, 10⁻³ сm³/сm³∙h |
|-------------------|---|--|---|-------------------------|------------------------|------------------------|--|--|--|--|
| Ni-63             | 63  | 850  | 805   | 68,0                    | 52,9                   | 92,3                   | Ni, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgO                                 | 0,2  | 250  | 4,8                                    |
| Ni-53             | 53  | 850  | 818   | 77,0                    | 56,3                   | 93,0                   | Ni, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgO                                 | 0,2  | 211  | 5,9                                    |
| Ni-47             | 47  | 850  | 799   | 92,8                    | 61,2                   | 91,4                   | Ni, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,5  | 182  | 6,6                                    |
| Ni-39             | 39  | 852  | 801   | 94,6                    | 76,0                   | 96,3                   | Ni, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,4  | 139  | 7,1                                    |



Микрофотографии и элементный анализ свежеприготовленного каталитического СВС блока Рис. 1.

Fig. 1. Microphotos and element analysis of freshly prepared catalytic SHS block

СО+Н₂О⇔СО₂+Н₂-41 кДж/моль, (5)перераспределяющей соотношения СО и Н<sub>2</sub> в реакционной смеси, что вызывает большой градиент температур по слою катализатора [4, 9, 12].

Исходя из предполагаемого последовательного механизма конверсии природного газа в синтез-газ и микрофотографий свежеприготовленных блоков, и после эксплуатации в реакционной смеси в течение 25 ч (рис. 1, 2) можно объяснить увеличение активности и селективности катализаторов в процессе эксплуатации.

Согласно рис. 1, структура свежеприготовленного блочного СВС катализатора конверсии метана в синтез-газ состоит из каплевидного металлического никеля с четкими границами, связанного с оксидной матрицей, что обеспечивает прочностные и механические характеристики каталитического блока.

Оксидная фаза свежеприготовленного каталитического блока состоит преимущественно из шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и MgO (рис. 1). После высокотемпературной эксплуатации в реакционной смеси в условиях реакции получения синтез-газа границы частиц никеля размыты с наблюдающимся явным внедрением и образованием оксидной фазы (рис. 2).

На оксидной матрице блока происходит образование и выделение высокодисперсного никеля (рис. 2), что и способствует увеличению конверсии метана и селективности по целевому продукту. В рассматриваемом процессе происходит следующее: при эксплуатации в окислительно-восстановительной среде металлический никель частично окисляется до Ni<sup>2+</sup> по реакции 6 или 7 и 8 [3, 8, 16]: Ni

$$i+0,50_2 = NiO,$$
 (6)

$$Ni+CO_2 \Leftrightarrow NiO+CO,$$
 (7)

$$Ni+H_2O \Leftrightarrow NiO+H_2$$
 (8)

и растворяется в оксидной фазе, образуя раствор внедрения в MgO (рис. 2) или шпинель NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при взаимодействии с MgO или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В дальнейшем, диффундируя в оксидной фазе, он восстанавливается водородом или монооксидом углерода до металлического состояния с образованием мелких металлических дисперсий никеля, распределенных в оксидной фазе. При этом наблюдается увеличение площади суммарной поверхности активного компонента (никеля) с повышением активности в превращении природного газа в синтез-газ и селективности по целевым продуктам. В работах [17, 18] также показано, что нанесение на блоки,



Рис. 2. Микрофотографии и элементный анализ каталитического СВС блока после эксплуатации 25 часов Fig. 2. Microphotos and element analysis of catalytic SHS block after 25 h operation

**Таблица 2.** Влияние носителя на площадь удельной поверхности (S<sub>уд</sub>), фазовый состав, размер активного компонента (D по OKP) и параметры процесса ПКО (P – производительность по синтез-газу). Содержание никеля в образцах – 15 мас. %. Время эксплуатации – 25 часов. Гранулированные образцы катализаторов

**Table 2.**Influence of carrier on specific surface ( $S_{spec}$ ), phase composition, size of active component (D by CSR) and parameters of<br/>PCO (P is the synthesis gas productivity). Nickel content in samples is 15 wt. %. Productive time is 25 h. Granulated samples<br/>of the catalysts

| Образец<br>Sample                   | S <sub>уд</sub> , м²/г<br>S <sub>spec</sub> , m²/g | Тнач. слоя, °C<br>T <sub>in. layer</sub> , °C | Т <sub>кон. слоя</sub> , °C<br>T <sub>fin. layer</sub> , °C | K <sub>CH4</sub> | S <sub>H2</sub> % | S <sub>CO</sub> | Фазовый состав<br>Phase composition   | D <sub>Ni</sub> , нм<br>D <sub>Ni</sub> , nm | Р, 10⁻³ см³/см³•ч<br>Р, 10⁻³ сm³/сm³∙h |
|-------------------------------------|--|---|---|------------------|-------------------|-----------------|---|--|--|
| Ni/MgO                              | 6,8  | 753   | 740   | 92,2             | 93,4              | 89,6            | Ni, MgO   | 46   | 7,3                                    |
| Ni/ZrO <sub>2</sub>                 | 5,5  | 752   | 735   | 94,8             | 98,2              | 90,8            | Ni, м-ZrO <sub>2</sub> , следы т-ZrO <sub>2</sub>                                       | 40   | 7,8                                    |
| Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1,6  | 748   | 728   | 98,2             | 98,7              | 98,0            | Ni, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgO, α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | 32   | 8,2                                    |
| Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 106,3  | 752   | 736   | 95,9             | 100               | 96,6            | Ni, $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 36   | 8,1                                    |

изготовленные из металлического никеля, оксидов MgO,  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$  способствует увеличению каталитической активности.

Катализаторы, полученные соосаждением при значительно меньшем содержании никеля (15 мас. %), по сравнению с СВС блоками, показывают большую конверсию метана и селективность по целевым продуктам при более низкой температуре реактора (табл. 2). Это, вероятно, связано с высокой площадью удельной поверхности металоксидных систем (табл. 2) и изначально высокой дисперсностью каталитически активного компонента Ni, размер частиц никеля (определенный по ОКР) значительно меньше по сравнению с размером Ni в СВС блоках (табл. 1, 2). В работах [5, 19, 20] показано, что в реакции парциального каталитического окисления конверсия метана и селективность по целевым продуктам СО и Н<sub>2</sub> для металоксидных систем зависят в большей степени от дисперсности металла, распределенного в оксидной матрице. Там же было показано, что при высокотемпературной реакции селективного окисления наблюдается агломерация частиц металлического никеля с увеличением среднего размера кристаллитов Ni.

В связи с изначально высокой дисперсностью активного компонента Ni катализаторы не требуют разработки и показывают высокую активность с начала эксплуатации. Температурные градиенты по слою катализатора ниже по сравнению с CBC блоками (табл. 1, 2). Конверсия метана и селективности по CO и  $H_2$  (табл. 2) и, соответственно, производительность по синтез-газу выше по сравнению с блочными CBC катализаторами. В случае металлоксидных гранулированных катализаторов химическая природа носителя (оксида) оказывает влияние на размер частиц активного компонента и, следовательно, на параметры процесса ПКО, и

производительность по целевому продукту (табл. 2). Максимальная производительность по синтез-газу достигнута на гранулированном катализаторе, приготовленном на основе алюмината магния (табл. 2) при средней температуре по каталитическому слою  $T_{cp}=738$  °C, для катализатора Ni-39, полученного CB-синтезом при производительности 7,1·10<sup>3</sup>см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>ч, средняя температура блока составила 835 °C.

#### Заключение

Проведенные исследования показали, что для реакции парциального каталитического окисления природного газа важным фактором в достижении высоких выходов целевых продуктов и производительности по синтез-газу является дисперсность никеля, обеспечивающая суммарную каталитически активную поверхность металла. В случае блоков, полученных СВС, воздействием реакционной среды при высоких температурах реакции в течение 20-25 ч можно достичь увеличения суммарной площади активного компонента Ni, что позволяет увеличить производительность по синтез-газу до 7,1·10<sup>3</sup> см<sup>3</sup>(синтез-газа)/см<sup>3</sup>(катализатора)ч. Для катализаторов, полученных методом соосаждения, наблюдается обратный процесс – агломерация частиц никеля, связанная с высокотемпературной эксплуатацией в окислительно-восстановительной среде. Для каталитических систем, полученных методом осаждения, после 25 часовой эксплуатации средний размер частиц (по ОКР) металлического никеля в 3-4,5 раза меньше размеров Ni в CBC блоках, что позволяет достичь производительности по синтез-газу 8,1·10<sup>3</sup> см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>·ч, при снижении средней температуры по слою катализатора на ~100 °С по сравнению с блоками, полученными СВС.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Столяревский А.Я. Технология получения синтез-газа для водородной энергетики // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – № 2. – С. 26–32.
- Hydrogen and syngas production and purification technologies / Ed. by Ke Liu, Chunshan Song, Velu Subramani. – Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., Publ., 2010. – 533 p.
- Natural gas to synthesis gas catalysts and catalytic processes / K. Aasberg-Peterse, I. Dybkjaer, C.V. Ovesen et al. // Journal of Natural gas science and engineering. - 2011. - № 3. -P. 423-459.
- Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: Красанд, 2011. – 640 с.
- Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production / U. Izquierdo, V.L. Barrio, J. Requies et al. // International journal of hydrogen energy. - 2013. - V. 38. -P. 7623-7631.
- Селективное окисление метана в синтез-газ при малых временах контакта на блочных катализаторах / С.Н. Павлова, В.А. Садыков, И.И. Боброва и др. // Катализ в промышленности. 2004. Спецвыпуск. С. 12–18.
- Галанов С.И., Косырева К.А., Литвак Е.А. Парциальное каталитическое окисление природного газа в синтез-газ // Вестник Томского государственного университета. – 2012. – № 364. – С. 230–233.
- Enger B.C., Lodeng R., Holmen A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts // Applied Catalysis A: General. - 2008. - V. 346. - P. 1-27.
- Autothermal reforming of methane to syngas with palladium catalysts and an electric metal monolith heater / K. Koo, J. Yoon, Ch. Lee, H. Joo // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2008. – V. 25. – № 5. – P. 1054–1059.
- Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Historical retrospective of SHS: an autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - 2008. - V. 17. - № 4. -P. 242-265.

- Галанов С.И., Сидорова О.И., Квач А.Е. Селективное каталитическое окисление природных газов в синтез-газ в автотермическом реакторе // Газохимия. – 2010. – № 13 (3). – С. 36–39.
- Галанов С.И., Сидорова О.И., Косырева К.А. Парциальное окисление природного газа в синтез-газ на блочном катализаторе в автотермическом режиме // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 3. – С. 26–30.
- Григорян Э.И., Мержанов А.Г. Катализаторы XXI века // Наука – производству. – 1998. – № 3 (5). – С. 30–41.
- 14. Нановолокнистые оксигидроксиды алюминия, модифицированные ионами марганца (II) прекурсоры марганецсодержащих катализаторов глубокого окисления метана / С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Е.Н. Грязнова и др. // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т. 324. № 3. С. 88–93.
- Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Издво МГУ, 1976. – 232 с.
- 16. Li Ch., Yu Ch., Shen Sh. Role of the surface state of  $Ni/Al_2O_3$  in partial oxidation of  $CH_4$  // Catalysis Letters. 2000. V. 67. P. 139–145.
- Yttrium-stabilized zirconia-promoted metallic nickel catalysts for the partial oxidation of methane to hydrogen / Y. Wang, W. Wang, X. Hong et al. // International journal of hydrogen energy. - 2009. - V. 34. - P. 2252-2259.
- Porous nickel based catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas / V.A. Kirilov, Z.A. Fedorova, M.M. Danilova et al. // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 401. – P. 170–175.
- A highly effective and stable nano-sized Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for gas to liquids (GTL) process / Kee Young Koo, Hyun-Seog Roh, Yu Taek Seo et al. // International Journal of Hydrogen Energy. - 2008. - V. 33. - P. 2036-2043
- 20. Galanov S.I., Sidorova O.I. Effect of a precursor on the phase composition and particle size of the active component of Ni-ZrO<sub>2</sub> catalytic systems for the oxidation of methane into syngas // Russian of physical chemistry A. 2014. V. 88. № 10. P. 1629-1636.

Поступила 03.07.2014 г.

UDC 541.128:542.943:547.211:546.74

# NICKEL-CONTAINING SYSTEMS IN HYDROCARBON PARTIAL OXIDATION

## Sergey I. Galanov,

Cand. Sc., Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

## Olga I. Sidorova,

Cand. Sc., Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

## Aleksandra V. Zherdeva,

Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

## Aleksandra A. Goleshchikhina,

Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

The study of the nickel-containing systems obtained in various ways in hydrocarbon partial oxidation to synthesis gas is perspective for technology of catalysts.

**The main aim of the study:** synthesis and comparison of nickel-containing block catalysts obtained by self-propagating high-temperature synthesis with the granulated catalytic systems. Key parameters are the size of crystallites of an active component and catalyst productivity on synthesis gas.

The methods used in the study: chromatography, determination of specific surface area by low-temperature nitrogen adsorption method, scanning electron microscopy, element analysis, X-ray phase analysis.

**The results:** Nickel dispersion providing total catalytically active metal surface is of great importance for natural gas partial catalytic oxidation to obtain high yields of target products and synthesis gas productivity. For block catalysts obtained by self-propagating high-temperature synthesis the influence of reactionary environment at high temperatures within 20–25 hours promotes the increase in the total area of Ni active component. That allows achieving synthesis gas productivity of 7,1-10<sup>3</sup> cm<sup>3</sup> (synthesis gas)/cm<sup>3</sup> (catalyst)-h. For the catalytic systems obtained by precipitation, it is shown that oxide phase chemical composition influences metal nickel particle size. For the granulated catalysts obtained by precipitation after the 25 operation, particle average size (on area of coherent dispersion) of metal nickel is 3–4,5 times less than Ni sizes in the catalysts obtained by self-propagating high-temperature on a catalyst layer by ~100 °C in comparison with the blocks obtained by self-propagating high-temperature synthesis.

#### Key words:

Nickel-containing systems, self-propagating high-temperature synthesis, chemical precipitation, partial oxidation of hydrocarbons, particle size.

#### REFERENCES

- Stolyarevskiy A.Ya. Tekhnologiya polucheniya sintez-gaza dlya vodorodnoy energetiki [Process of synthesis gas production for hydrogen energy]. Alternativnaya energetika i ekologiya – International scientific journal for alternative energy and ecology, 2005, no. 2, pp. 26–32.
- Hydrogen and syngas production and purification technologies. Eds. Ke Liu, Chunshan Song, Velu Subramani. Hoboken, New Jersey, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2010. 533 p.
- 3. Aasberg-Peterse K., Dybkjaer I., Ovesen C.V. et al. Natural gas to synthesis gas catalysts and catalytic processes. *Journal of Natural gas science and engineering*, 2011, no. 3, pp. 423–459.
- Arutyunov V.S. Okislitelnaya konversiya prirodnogo gaza [Oxidation conversion of natural gas]. Moscow, Krasand Publ., 2011. 640 p.
- Izquierdo U., Barrio V.L., Requies J. Tri-reforming: a new biogas process for synthesis gas and hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 2013, vol. 38, pp. 7623–7631.
- Pavlova S.N., Sadykov V.A., Bobrova I.I. Selektivnoe okislenie metana v sintez-gaz pri malykh vremenakh kontakta na blochnykh katalizatorakh [Selective oxidation of methane in synthesis gas at small contact times on block catalysts]. Kataliz v

promyshlennosti - Catalysis in industry, 2004, Special iss., pp. 12-18.

- Galanov S.I., Kosyreva K.A., Litvak E.A. Parchialnoe kataliticheskoe okislenie prirodnogo gaza v sintez gaz [Partial catalytical oxidation of natural gas in synthesis gas]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta, 2012, no. 364, pp. 230-233.
- 8. Enger B.C., Lodeng R., Holmen A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol. 346, pp. 1?27.
- Koo K., Yoon J., Lee Ch., Joo H. Autothermal reforming of methane to syngas with palladium catalysts and an electric metal monolith heater. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2008, vol. 25, no. 5, pp. 1054–1059.
- Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. Historical retrospective of SHS: An autoreview. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2008, vol. 17, no. 4, pp. 242–265.
- Galanov S.I., Sidorova O.I., Kvach A.E. Selektivnoe kataliticheskoe okislenie prirodnykh gazov v sintez-gaz v avtotermicheskom reaktore [Selective catalytic oxidation of natural gases in synthesis gas in the autothermal reactor]. *Gazokhimiya*, 2010, no. 13 (3), pp. 36–39.

- 12. Galanov S.I., Sidorova O.I., Kosyreva K.A. Partsialnoe okislenie prirodnogo gaza v sintez-gaz na blochnom katalizatore v avtotermicheskom rezhime [Partial oxidation of natural gas in synthesis gas on block catalyst in autothermal mode]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2011, no. 3, pp. 26–30.
- Grigorayn E.I., Merdyanov A.G. Katalizatory XXI veka [Catalysts of the XXI century]. Nauka proizvodstvu, 1998, no. 3 (5), pp. 30–41.
- 14. Galanov S.I., Sidorova O.I., Gryaznova E.N. Nanovoloknistye oksigidroksidy alyuminiya, modifitsirovannye ionami margantsa (II) – precursory marganetssoderzhashchikh katalizatorov glubokogo okisleniya metana [Nanofibrous aluminum oxyhydroxide modified with manganese ions (II) – precursors of manganesecontaining catalysts of methane deep oxidation]. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, 2014, vol. 324, no. 3, pp. 88–93.
- Kovba L.M., Trunov V.K. Rentgenofazovy analiz [X-ray analysis]. Moscow, MGU Press., 1976. 232 p.
- Li Ch., Yu Ch., Shen Sh. Role of the surface state of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in partial oxidation of CH<sub>4</sub>. *Catalysis Letters*, 2000, vol. 67, pp. 139-145.

- Wang Y., Wang W., Hong X. Yttrium-stabilized zirconia-promoted metallic nickel catalysts for the partial oxidation of methane to hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 2009, vol. 34, pp. 2252–2259.
- Kirilov V.A., Fedorova Z.A., Danilova M.M. Porous nickel based catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas. *Appli*ed Catalysis A: General, 2011, vol. 401, pp. 170–175.
- Kee Young Koo, Hyun-Seog Roh, Yu Taek Seo A highly effective and stable nano-sized Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for gas to liquids (GTL) process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, pp. 2036–2043.
- 20. Galanov S.I., Sidorova O.I. Effect of a precursor on the phase composition and particle size of the active component of NiZrO<sub>2</sub> catalytic systems for the oxidation of methane into syngas. *Russian of physical chemistry A*, 2014, vol. 88, no. 10, pp. 1629–1636.

Received: 03 July 2014.