

**РАЗРАБОТКА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ni-M/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃ (M = Pd, Pt, Re, Mo, Sn)
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА**

И.А. Рундау^{1,2}, Е.В. Матус¹, В.В. Кузнецов¹

Научный руководитель: к.х.н. М.А. Керженцев

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

²Новосибирский государственный технический университет,

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

E-mail: irina_rundau@mail.ru

**DEVELOPMENT OF BIMETALLIC Ni-M/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃ (M = Pd, Pt, Re, Mo, Sn) CATALYSTS
FOR AUTOTHERMAL REFORMING OF METHANE**

I.A. Rundau^{1,2}, E.V. Matus¹, V.V. Kuznetsov¹

Scientific Supervisor: Dr. M.A. Kerzhentsev

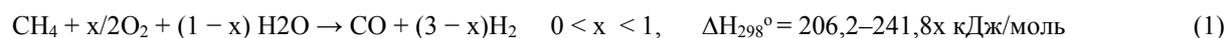
¹Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090

²Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 30, 630073

E-mail: irina_rundau@mail.ru

***Annotation.** Ni-M/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃ catalysts for autothermal reforming of methane (ATR of CH₄) were prepared by sequential impregnation method. The effects of the type (M = Pd, Pt, Re, Mo, Sn) and content (M/Ni = 0,03–0,003) of promoters on the physicochemical characteristics of Ni-M supported catalysts and on their activity to produce hydrogen by ATR of CH₄ were studied. It was found that the additive determines NiO dispersion as well as reducibility of Ni²⁺ species. It was demonstrated that the catalyst performance in ATR of CH₄ was correlated with catalyst ability for reduction. The optimal formula of catalyst for effective methane conversion into hydrogen-containing gas was developed. The high and stable yield of hydrogen (70% at 850 °C) was achieved in ATR of CH₄ over 10Ni-0,05Pd/10Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃ catalyst.*

Введение. Происходящие изменения в структуре потребления и добычи углеводородов свидетельствуют о неуклонном возрастании роли природного газа как энергоносителя и сырья для химической и нефтехимической промышленности [1]. Современная промышленная химическая переработка природного газа направлена на получение синтез-газа, который служит сырьем для производства многих продуктов (метанола, высших спиртов, высокомолекулярных соединений и др.). Метан составляет основную часть природного газа. Автотермический риформинг метана (АТР CH₄) наиболее перспективный каталитический процесс получения синтез-газа, включающий несколько реакций, протекающих с выделением и поглощением тепла. Путем варьирования соотношения реагентов - метана, кислорода и воды можно управлять тепловым эффектом процесса (1) [2].



Помимо выгодного энергобаланса данная реакция характеризуется достаточно высоким выходом водорода и, благодаря присутствию кислорода в реакционной смеси, устойчивостью к образованию углеродистых отложений.

Наиболее широко используемыми катализаторами АТР CH₄ являются Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на различные оксидные носители [3–5]. Однако часто в ходе эксплуатации Ni

катализаторов наблюдается их дезактивация вследствие образования углеродистых отложений, спекания или окисления активного компонента. Известно [5–8], что введение в состав катализатора модифицирующих добавок позволяет регулировать дисперсность и окислительно-восстановительные свойства активного компонента и, соответственно, улучшать активность и стабильность каталитической системы. В настоящей работе с целью разработки эффективного катализатора для энергоэффективной переработки природного газа в водородсодержащий газ проведен синтез серии биметаллических катализаторов $\text{Ni-M/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Pd, Pt, Re, Mo, Sn}$). Исследовано влияние типа ($M = \text{Pd, Pt, Re, Mo, Sn}$) и содержания ($M/\text{Ni} = 0,03\text{--}0,003$) промотирующей добавки (M) на физико-химические свойства и активность $\text{Ni-M/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции АТР CH_4 .

Экспериментальная часть. Катализаторы $\text{Ni-M/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ получали методом последовательной пропитки по влагоемкости $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ носителя с последующей сушкой при $120\text{ }^\circ\text{C}$ и прокаливанием при $500\text{ }^\circ\text{C}$. Содержание Ni составляло 10 мас.%. Комплексом методов (рентгеноспектральный флуоресцентный метод, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, температурно-программируемое восстановление водородом) изучены физико-химические свойства полученных образцов. Исследование активности катализаторов в реакции АТР CH_4 проводили в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении, температуре $300\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$, скорости газового потока 200 млN/мин и мольном соотношении реагентов $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{He} = 1 : 1 : 0,75 : 2,5$. Анализ реакционной смеси осуществляли с помощью масс-спектрометрического анализатора QMS 300 (Stanford Research Systems, USA).

Результаты. Согласно данным рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, во всех полученных образцах экспериментально определенные значения содержания металлов соответствуют расчетным значениям. По данным низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) немодифицированного образца составляет $81\text{ м}^2/\text{г}$, объем пор ($V_{\text{пор}}$) – $0,30\text{ см}^3/\text{г}$ и средний диаметр пор ($D_{\text{пор}}$) – $15,9\text{ нм}$. Варьирование типа и содержания промотирующей добавки практически не влияют на текстурные характеристики катализаторов. Показано, что для биметаллических $\text{Ni-M/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ образцов - $S_{\text{уд}} = 80 \pm 10\text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0,30 \pm 0,04\text{ см}^3/\text{г}$ и $D_{\text{пор}} = 14,5 \pm 1,5\text{ нм}$. Полученные катализаторы являются мезопористыми материалами, наблюдается IV тип изотермы адсорбции с петлей гистерезиса типа H1. Гистерезис при парциальном давлении $P/P_0 = 0,7\text{--}1,0$ указывает на присутствие текстурной мезопористости. Методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что $(\gamma+\delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$, твердый раствор на основе диоксида церия CeZrO_2 и оксид никеля NiO – основные фазы, присутствующие в составе катализаторов. Оценка среднего размера частиц оксида никеля (размер области когерентного рассеяния, ОКР) по уравнению Шеррера показала, что для немодифицированного катализатора размер ОКР NiO равен 10 нм . Тип и содержание промотирующей добавки оказывают влияние на дисперсность активного компонента. В частности, при введении добавок Pd, Pt или Re средний размер частиц NiO не изменяется и составляет $11 \pm 1\text{ нм}$, а при модифицировании добавками Mo или Sn наблюдается его увеличение до $17\text{--}18\text{ нм}$ ($M/\text{Ni} = 0,003$). Из данных температурно-программируемого восстановления водородом следует, что добавки Sn (в меньшей степени), Pd и Re, Pt (в большей степени) приводят к снижению температуры восстановления катионов никеля.

Исследование каталитической активности образцов $\text{Ni-M/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции автотермического риформинга метана показало, что полученные катализаторы проявляют высокую активность: выход водорода составляет 45–75% при конверсии метана $\sim 100\%$ и температуре реакции 850°C . Определено, что показатели процесса зависят от типа и содержания промотирующей добавки. Улучшение показателей процесса автотермического риформинга метана наблюдается при уменьшении доли трудновосстанавливаемых катионов никеля Ni^{2+} , достигаемом путем введения промотора в состав катализатора.

Заключение. Таким образом, в результате работы выявлена взаимосвязь между составом и характеристиками катализаторов $\text{Ni-M/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Mo}, \text{Sn}$). Показано, что варьирование типа и содержания промотирующей добавки позволяет целенаправленно регулировать средний размер NiO и Red-Ox свойства Ni^{2+} . Установлено, что снижение температуры восстановления катионов никеля за счет присутствия промотора в составе катализатора приводит к увеличению выхода водорода в реакции АТР CH_4 . Выявлен оптимальный состав биметаллического катализатора для автотермического риформинга метана: при 850°C образец $10\text{Ni}_{0,05}\text{Pd}/10\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает выход $\text{H}_2 \sim 70\%$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016 0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа // М.: Красанд. – 2011. – 640 с.
2. Ayabe S., Omoto H., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Teraoka Y., Eguchi K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 241. – P. 261–269.
3. Nahar G., Dupont V. Hydrogen production from simple alkanes and oxygenated hydrocarbons over ceria–zirconia supported catalysts: Review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – V. 32 – P. 777–796.
4. 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 $\text{Me/La}_2\text{O}_3$, $\text{Me/Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_y$ and $\text{Me/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}$) catalysts for autothermal reforming of methane // Catalysis Today. – 2013. – T. 210. – P. 10–18.
5. Nakagawa D., Li Y., Tomishige K. Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 1-2. – P. 1–24.
6. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику // Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2011. – 262 с.
7. 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 $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2014. – V. 481. – P. 104–115.
8. Santo V.D., Gallo A., Naldoni A., Guidotti M., Psardo R. Bimetallic heterogenous catalysts for hydrogen production // Catalysis Today. – 2012. – V. 197. – P. 190–205.