

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ
КОНВЕРСИИ МЕТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ**

В.Е.Федорова

Научный руководитель: к.х.н. М.Н.Симонов

Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул.Пирогова, 2, 630090

E-mail: lerynchik1995@mail.ru

**INVESTIGATION OF THE KINETIC REGULARITIES OF THE REACTION OF DRY REFORMING
OF METHANE USING NICKEL-CONTAINING CATALYSTS BASED ON CERIUM-ZIRCONIUM
OXIDES**

V.E.Fedorova

Scientific Supervisor: Dr. M.N.Simonov

Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogov str., 2, 630090

E-mail: lerynchik1995@mail.ru

***Abstract.** In this study, we performed an investigation of the kinetics of the reaction of dry reforming of methane (DRM). For this work we used nickel-containing cerium-zirconium oxides. The catalysts were prepared in supercritical iso-propanol and characterized by means of XRD, TEM, XPS. It was found that the rate of DRM reaction becomes first order in methane and zero order in carbon dioxide. The dependences of the conversions of the reactants and product yields were obtained as a function of the contact time and the concentration of the initial mixture. In addition, the effective activation energy was calculated. It was shown that the most active and stable catalyst is 5wt% Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂.*

Введение. Для создания альтернативных способов получения возобновляемой энергии необходима разработка новых технологий. Единственным методом многотоннажной переработки метана является паровая конверсия в синтез-газ на Ni-содержащих катализаторах. Причины низких масштабов использования метана в качестве сырья для химической промышленности обусловлены недостатками современных процессов его химической переработки: большими энергозатратами, необходимыми для протекания эндотермических превращений метана, технологической сложностью [1].

Однако, интерес представляют альтернативные способы переработки метана, в частности, получение синтез-газа с помощью процесса углекислотной конверсии метана (УКМ), благодаря которой происходит утилизация выбросов CO₂ по реакции:



Синтез-газ может использоваться как источник водорода для топливных элементов, так и в качестве сырья для синтеза ценных химических продуктов. Как известно, Ni-катализаторы являются дешевыми по стоимости, однако они быстро дезактивируются из-за закоксовывания. Решение проблемы – нанесение Ni на оксидную матрицу с высокой подвижностью кислорода, такой как CeZrO₂ со структурой флюорита, для газификации предшественников кокса. Благодаря эффектам сильного

взаимодействия металл-носитель обеспечивается высокая дисперсность металлического Ni на поверхности носителя, поэтому происходит рост активности и стабильности такого катализатора [2].

Целью данной работы являлось изучение каталитических свойств наноматериалов на основе Ni-содержащих оксидов церия-циркония в реакции УКМ.

Стоит отметить, что приготовление катализаторов на основе оксидов церия-циркония можно осуществить рядом способов, одним из которых является синтез в сверхкритических спиртах [3]. Он происходит при температурах 300-400 °С и небольших временах контакта (несколько секунд), в результате которого образуются катализаторы с высокой степени кристалличности без дальнейшей термической обработки. Такой синтез включает в себя такие преимущества как обеспечение пространственной однородности распределения элементов и легкость масштабирования процесса, тем самым являясь привлекательной технологией получения наноматериалов с контролируемыми объемными и поверхностными свойствами.

Экспериментальная часть. В работе были проведены каталитические эксперименты по изучению реакции УКМ на катализаторах 5% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (Ni), 2,5%Ni-2,5%Co/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (Ni-Co) и 2,5%Ni-2,5%Cu/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (Ni-Cu). Полученные катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов, включая РФА, ПЭМ.

В первую очередь нами была оценена стабильность работы катализаторов в реакции УКМ в течение 3 часов при времени контакта 7,5 мс и температуре 700°С (рисунок 1-3).

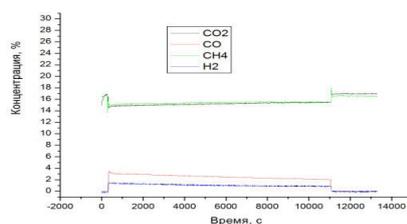


Рис. 1. Стабильность катализатора 2.5 вес%Ni-2.5 вес.%Cu/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ в течение 3 часов работы.

Условия: T=700 °С, τ= 7,5 мс

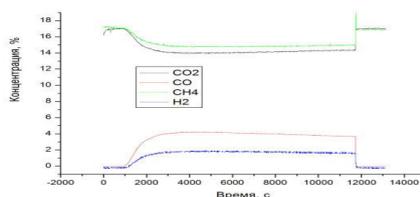


Рис. 2. Стабильность катализатора 2.5 вес%Ni-2.5 вес.%Co/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ в течение 3 часов работы.

Условия: T=700 °С, τ= 7,5 мс

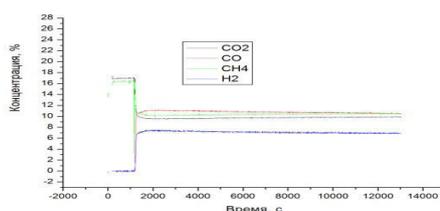


Рис. 3. Стабильность катализатора 5 вес%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ в течение 3 часов работы.

Условия: T=700 °С, τ= 7,5 мс

Результаты. Анализируя данные рисунков 1-3, можно прийти к выводу, что активность и селективность Ni-Co и Ni-Cu образцов в УКМ заметно уступали аналогичным показателям, полученным для Ni катализатора. При этом, несмотря на низкую начальную активность образца Ni-Co, скорость снижения конверсии метана на нем была сопоставима с той, которая наблюдалась для Ni-образца, в то время как для наименее активного образца Ni-Cu скорость дезактивации была выше. Результаты ПЭМ показали наличие углеродных включений разной морфологии на образце Ni-Cu. Помимо образования кокса на образце Ni-Cu после реакции были обнаружены крупные скопления частиц нанесенной фазы, свидетельствующие о спекании. Таким образом, коксообразование и спекание нанесенной фазы, по-видимому, являются причинами низкой начальной активности и стабильности Ni-Cu образца. Что является причиной низкой активности Ni-Co катализатора на данный момент сказать затруднительно, установление причин требует проведения дополнительных исследований.

Подробное исследование каталитических свойств наиболее активного образца 5% Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ проводили в установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре 550 – 800 °С, времени контакта от 5 до 15 мс. В работе были получены данные о конверсиях CO₂ и CH₄, выходах H₂ и CO в зависимости от температуры, времени контакта и состава исходной реакционной смеси. Рассчитанные порядки реакции по метану и по CO₂ составили 1 и 0, соответственно, эффективная энергия активации реакции находится в области около 100 кДж/моль. Показано, что избыток CO₂ влияет на активность катализатора вследствие окисления никеля, при этом неактивное окисленное состояние активируется с ростом концентрации метана, восстанавливающего никель до металлического состояния.

Дезактивация катализатора 5% Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ при относительно низкой температуре 650 °С связана с коксообразованием на его поверхности. Регенерация в токе 10% O₂ в He при температуре 700°С приводит к увеличению каталитической активности до начального уровня.

Выводы. При проведении оценки стабильности работы катализаторов и их испытаний было показано, что наиболее активным и стабильным образцом является катализатор 5 вес.% Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y.H Hu CO₂ reforming of CH₄// *Advances in Catalysis*.- 2004.- V.48.- P. 297-298.
2. V.A Sadykov, T.G. Kuznetsova, G.M. Alikina, Y.V. Frolova, A.I. Lukashevich, Y.V. Potapova, V.S. Muzykantov, V.A. Rogov, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubei, D.I. Zyuzin, V.I. Zaikovskii, V.N Kolomiichuk, E.A Paukshtis, E.B Burgina, V.V Zyryanov, S Neophytides, E Kemnitz Ceria-based fluorite-like oxides solutions as catalysts of methane selective oxidation into syngas by the lattice oxygen: synthesis, characterization and performance // *Catalysis Today*. - 2004.- V.93-95.- P.45-53.
3. C. Slostowski, S.Marre, J.Bassat, C. Aymonier Synthesis of cerium oxide-based nanostructures in near- and supercritical fluids // *Journal of Supercritical Fluids*.- 2013.-V.84.-P.89-97.