

УДК 544.4

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПРОЦЕССЕ УГЛЕКИСЛОТНОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА НА ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ Ni–Co-МЕМБРАНАХ

© 2014 г. А. С. Федотов, Д. О. Антонов, В. И. Уваров,
В. В. Кривенцов, М. В. Цодиков

Представлено академиком И.И. Моисеевым 06.08.2014 г.

Поступило 07.08.2014 г.

DOI: 10.7868/S0869565214330123

Получение водорода и синтез-газа относят к числу приоритетных задач современной энергетики и основного органического синтеза [1, 2]. Особое внимание уделяют разработке эффективных процессов переработки природного, попутного и отходящих промышленных газов, а также биогаза (главные компоненты — метан и диоксид углерода) [3–5]. В связи с этим практический интерес представляет создание процесса совместной конверсии этих двух парниковых газов.

В таком контексте весьма актуальны исследования в области газофазных гетерогенно-каталитических реакций в пористых мембранных реакторах, в которых по сравнению с традиционными реакторами, имеющими насыпный слой катализатора, значительно улучшен массо- и теплообмен, за счет чего процессы в них интенсифицируются [6]. Углекислотный риформинг метана (УРМ) на пористых керамических мембранах — один из перспективных путей развития этого направления.

В настоящей работе обнаружен неаддитивный рост каталитической активности пористой керамической мембраны, приготовленной на основе порошков Ni(Al) и Co₃O₄, взятых в соотношении 1:1, в процессе УРМ по сравнению с суммой активности Ni- и Co-содержащих мембран. Показано, что удельная производитель-

ность по синтез-газу биметаллического образца достигает 85 000 л/ч · дм³ и превышает аналогичные показатели для мембран с другим соотношением никель-кобальтовых компонентов более чем в 2 раза. Найдено, что удельная активность пористой мембранно-каталитической системы в процессе превращения метана в синтез-газ существенно превышает активность неподвижного слоя гранулированного катализатора того же состава в проточном реакторе. В структуре мембран обнаружены наноразмерные частицы Ni-Co-сплава, сформированные на поверхности γ -Al₂O₃ и, вероятно, отвечающие за неаддитивный рост каталитической активности никель-кобальтовых мембран.

В качестве объектов исследования использовали образцы пористых керамических мембран, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [7, 8]. В качестве прекурсоров применяли порошки металлического Ni (ПНЭ-1, производство ООО НПФ “Материалы-К”, Тула), содержащего 10 ат. % металлического алюминия, и оксида кобальта Co₃O₄ (производство ООО “Спектр-Хим”, Старая Купавна, ГОСТ 4467-79). Готовые мембраны содержали различное количество активных компонентов Ni и Co в соотношениях (ат. %): 100:0; 95:5; 80:20; 50:50; 0:100.

В мембранном материале также присутствовали следы углерода графитовой пресс-формы, в которой происходило спекание мембран. Мембраны представляют собой пористые, газопроницаемые трубки, у которых один конец запаян, а на другом, свободном, находится круглая шляпка большего диаметра для закрепления трубки внутри реактора. Длина рабочей зоны (трубки) мембраны составляет 80 мм, внешний диаметр 16 мм, толщина стенки 3 мм, средний диаметр пор, установленный методами ртутной порометрии и “пузырька”, 1–3 мкм, пористость материала 40–60%.

*Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева*

Российской Академии наук, Москва

*Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения*

Российской Академии наук,

Черноголовка Московской обл.

Институт катализа им. Г.К. Борескова

*Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск*

Таблица 1. Удельная производительность мембраны по синтез-газу в зависимости от соотношения активных компонентов пористой мембраны

Соотношение компонентов мембраны, ат. %		Производительность (л/ч · дм ³ _{мембр}) при времени контакта (τ)		
		0.05 с	0.01 с	0.015 с
Ni	Co			
100	0	~26000	~25000	~24000
95	5	~40000	~35000	~30000
80	20	~45000	~43000	~40000
50	50	>85000	~75000	~65000
50	50	~37000	~35000	~30000
(гранулы)	(гранулы)			
0	100	<15000	~15000	~16000

В экспериментах, проводимых на гранулированном катализаторе, использовали гранулы с фракционным составом 2–3 мм, полученные путем измельчения мембраны на щековой дробилке.

Процесс УРМ осуществляли на мембранно-каталитической установке в проточном реакторе с установленной мембраной (или загруженными гранулами) в следующих условиях: $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1:1$, $T = 400\text{--}800^\circ\text{C}$, $W = 20\text{--}750$ л/ч, $P_{\text{вход}} = 1.1$ атм, $P_{\text{выход}} = 1$ атм.

Состав исходной газовой смеси и продуктов реакции определяли on-line методом газовой хроматографии на хроматографе CHROM5 с использованием в качестве детектора катарометра, в качестве газа-носителя – аргона высокой чистоты (содержание аргона не менее 99.998 об. %, ТУ 6-21-12-94, расход 30 мл/мин) и двух хроматографических колонок. Наполнитель колонок – активированный уголь марки СКТ, который перед за-

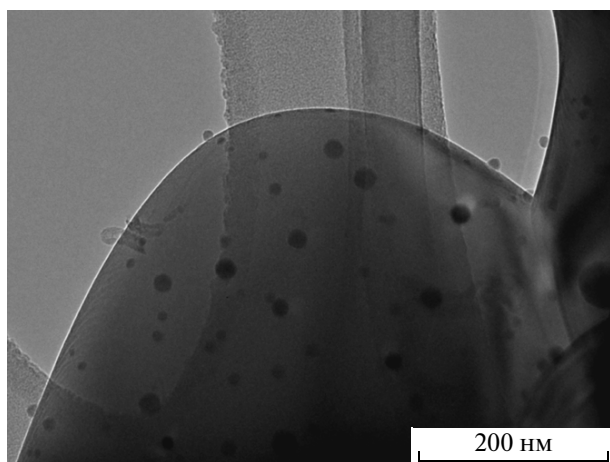


Рис. 1. ПЭМ-микрофотография наноразмерных частиц Ni-Co-сплава на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

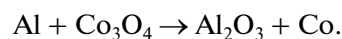
грузкой в колонку подвергали обработке паром с целью снижения адсорбционного объема микропор (длина колонки 1 м, диаметр 3 мм, размер частиц 0.2–0.3 мм). Концентрации газов определяли по калибровочным кривым (программное обеспечение Экохром).

Морфология, структура, состав и распределение частиц по размерам для синтезированных образцов пористых керамических мембран изучены методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ, JEM 2010, разрешающая способность 0.14 нм, ускоряющее напряжение 200 кВ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX-приставка к микроскопу). Исследуемые образцы измельчали, их суспензии в этаноле осаждали на подложки из пленок нитроцеллюлозы, которые помещали на стандартные медные сетки-держатели, в свою очередь, установленные в камеры электронного микроскопа.

Каталитическая активность пористой мембраны, приготовленной на основе Ni(Al)/Co₃O₄, с соотношением активных компонентов 1:1 в УРМ выше, чем активность монометаллических или содержащих иное соотношение компонентов мембран (табл. 1). Наблюдаемый синергетический эффект в образовании синтез-газа проявляется в интервале условного времени контакта 0.015–0.005 с. Удельная производительность по синтез-газу ($\text{H}_2:\text{CO} \approx 1:1$) на данной мембране при условном времени контакта 0.005 с более чем в 2 раза превышает активность гранулированного катализатора, полученного измельчением мембраны на гранулы (табл. 1).

Энергия активации превращения метана на мембране, приготовленной на основе Ni(Al)/Co₃O₄, с соотношением активных компонентов 1:1, составляет ≈ 90 кДж/моль, что близко к найденной для гранулированного катализатора и хорошо согласуется с литературными данными [9]. В то же время значение предэкспоненциального множителя для мембранного режима УРМ ($k_0 = 5.4 \cdot 10^6$ моль/ч · дм³) практически в 2.5 раза выше найденного для гранулированного катализатора в проточном реакторе ($k_0 = 2 \cdot 10^6$ моль/ч · дм³). Этот результат указывает на то, что в ограниченном пространстве каталитических пор массообмен значительно интенсифицирован и облегчен доступ реагентов к каталитически активным центрам мембраны.

Данные рентгеновской дифракции и ПЭМ показали, что основной массив мембраны после восстановительной активации состоит из металлических массивных зерен никеля и кобальта. Алюминий, присутствующий в исходной шихте, восстанавливает оксид кобальта, используемый в качестве предшественника:



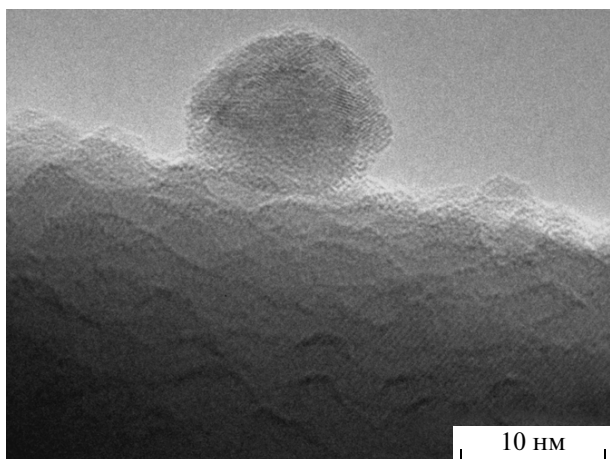


Рис. 2. Частица Ni–Co на поверхности γ - Al_2O_3 , заключенная в оксидную оболочку с толщиной слоя ≈ 1 нм.

Методом ПЭМ на поверхности мембраны обнаружены пластинчатые частицы α - Al_2O_3 (с размером частиц до 500 нм) и массивный γ - Al_2O_3 (до 100 нм), на поверхности которых сформированы наноразмерные частицы Ni–Co-сплава размером 10–20 нм (рис. 1). Изучение частиц сплава ПЭМ показало, что эти частицы представляют собой структуры типа “ядро–оболочка”, где металлические компоненты Ni–Co окружены оксидной пленкой толщиной ≈ 1 нм (рис. 2).

Эти результаты позволяют отметить особую роль алюминия в составе исходных реагентов и предположить механизм формирования активных компонентов поверхности. По всей вероятности, в ходе приготовления мембраны и ее последующей восстановительной активации частицы оксида алюминия сегрегируют к поверхности, на которой формируются наноразмерные частицы сплава Ni–Co. В работах [10–13] исследовали процесс УРМ в присутствии Ni–Co, нанесенного на носители различной природы: CeO_2 , ZrO_2 и Al_2O_3 , загруженные в реактор проточного типа. В этих работах предполагается, что сформированные частицы сплава Ni–Co способствуют неаддитивному увеличению каталитической активности риформинга.

Добавление кобальта в состав мембраны существенно снижает скорость коксообразования [14]. Однако точное определение количества углеродных отложений на поверхности мембраны за-

труднено, так как исходная мембрана содержит небольшое количество графитированного углерода, перешедшего из пресс-формы в ходе ее синтеза. В процессе УРМ на Ni–Co-мембране содержание углерода после 50 ч работы составляет 0.3%, в то время как ранее на Ni–Al-системе за 2 ч работы содержание углеродных отложений было равно 3%.

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.607.21.0033) и Президиумом РАН (программа фундаментальных исследований № 8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Edwards P.P., Kuznetsov V.L., David W.I.F., Brandon N.P.* // *Energy Policy*. 2008. V. 36. Iss. 12. P. 4356–4362.
2. *Jiang Z., Xiao T., Kuznetsov V.L., Edwards P.P.* // *Philos Trans Roy. Soc. A*. 2010. V. 368. P. 3346e64.
3. *Javaid Zaidi S.M.* Proc. II Annual Gas Processing Symp. 2010. P. 115–120.
4. *Fatih Demirbas M., Balat M., Balat H.* // *Energy Policy*. 2011. V. 52. Iss. 4. P. 1815–1828.
5. *Chandra R., Takeuchi H., Hasegawa T.* // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2012. V. 16. Iss. 3. P. 1462–1476.
6. *Gallucci F., Fernandez E., Corengia P., van Sint Annaland M.* // *Chem. Eng. Sci.* 2013. V. 92. P. 40–66.
7. *Tsodikov M.V., Teplyakov V.V., Magsumov M.I., Fedotov A.S., Bukhtenko O.V., Zhdanova T.N., Uvarov V.I., Borovinskaja I.P., Moiseev I.I.* Pat. RF № 2325219. Date of Publ. 27.05.2008.
8. *Tsodikov M.V., Teplyakov V.V., Fedotov A.S., Kozitsyna N.Yu., Bychkov V.Yu., Korchak V.N., Moiseev I.I.* // *Rus. Chem. Bull. Intern. Ed.* 2011. V. 60. № 1. P. 55–62.
9. *Lemonidou A.A., Vasalos I.A.* // *Appl. Catal. A: General*. 2002. V. 228. P. 227–235.
10. *Luisetto I., Tuti S., Di Bartolomeo E.* // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 15992–15999.
11. *Gonzalez-Delacruz V.M., Pereniguez R., Ternero F., Holgado J.P., Caballero A.J.* // *Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. P. 2919–2926.
12. *Sn-Jose-Alonso D., Juan-Juan J., Illan-Gomez M.J., Roman-Matinez M.C.* // *Appl. Catal. A. General*. 2009. V. 371. P. 54–59.
13. *Foo S.Y., Cheng C.K., Nguyen T.H., Adesina A.A.* // *Catal. Today*. 2011. V. 164. P. 221–226.
14. *Djinovi P., Crniveca I.G.O., Erjavec B.A.* // *Appl. Catal. B. Environ.* 2012. V. 125. P. 259–270.