

УДК 54-386, 54.057, 54-44

DOI: 10.15372/ChUR2019177

Биметаллический Ni–Co-содержащий катализатор для сухого риформинга метана в синтез-газ

К. ДОСУМОВ¹, Г. Е. ЕРГАЗИЕВА^{1,2}, М. М. ТЕЛЬБАЕВА^{1,3}, А. Н. ПОПОВА⁴, Л. К. МЫЛТЫКБАЕВА², З. Р. ИСМАГИЛОВ⁴¹Институт проблем горения,
Алматы (Казахстан)

E-mail: ergazieva_g@mail.ru

²Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,
Алматы (Казахстан)³Казахский государственный женский педагогический университет,
Алматы (Казахстан)⁴Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН,
Кемерово (Россия)

Аннотация

Изучена активность нанесенных на γ -оксид алюминия монометаллических ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и биметаллического ($\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) катализаторов в сухом риформинге метана в синтез-газ. Определено, что биметаллический катализатор более активен, чем монометаллический. Комплексом методов (рентгенофазовый анализ и термопрограммируемое восстановление водородом) установлено, что в присутствии биметаллического катализатора $\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется поверхностный биметаллический сплав Ni–Co, который играет большую роль в подавлении образования углеродистых отложений на поверхности катализатора и повышении его активности.

Ключевые слова: катализатор, оксид никеля, оксид кобальта, сухой риформинг метана, синтез-газ

ВВЕДЕНИЕ

Риформинг метана – основной процесс конверсии природного газа в синтез-газ (смесь CO и H_2) [1–4]. Последний является ценным сырьем для получения различных видов топлива и химических веществ. Сухой (углекислотный) риформинг метана, как эффективный способ утилизации парниковых газов (CH_4 и CO_2), может принести значительную экономическую, социальную и экологическую выгоду при использовании в промышленности [5]. Риформинг метана диоксидом углерода привлекает большое внимание исследователей во всем мире. Катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Ru, Rh и т. д.) проявляют высокую активность и устойчивость к образованию углеродистых от-

ложений в ходе данной реакции, однако не могут применяться в промышленном масштабе из-за их высокой стоимости и ограниченных ресурсов [6]. На эффективность катализаторов в реакции сухого риформинга метана влияет целый ряд факторов, включая состав активной фазы и носителя, условия предварительной обработки катализатора и др. Усилия сосредоточены на разработке активного, стабильного и доступного катализатора на основе переходных металлов. Активным компонентом в них, как правило, выступают Ni или Co [7, 8]. Исследования ведутся как на монометаллических Ni- и Co-содержащих катализаторах, так и биметаллических системах Ni–Co [9]. В ряде работ показано, что монометаллические Ni- или Co-содержащие катализаторы более активны, чем биметаллические

(Ni-Co), тогда как в других обнаружена более высокая эффективность биметаллических образцов [8, 10]. Противоречивость литературных данных подчеркивает необходимость проведения дальнейших исследований реакции сухого риформинга метана в присутствии биметаллических катализаторов.

Цель работы – сравнительное исследование эффективности работы монометаллических Ni/ γ -Al₂O₃, Co/ γ -Al₂O₃ и биметаллического Ni-Co/ γ -Al₂O₃ катализаторов в сухом риформинге метана в синтез-газ; изучение влияния физико-химических характеристик на каталитические свойства синтезированных катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы x Ni/ γ -Al₂O₃, y Co/ γ -Al₂O₃, x Ni- y Co/ γ -Al₂O₃ (где x и y – содержание металла в катализаторе, мас. %) получали методом пропитки по влагоемкости носителя (γ -Al₂O₃) водными растворами соли металла Ni(NO₃)₂·6H₂O (ГОСТ 4055–70) или Co(NO₃)₂·6H₂O (ГОСТ 4528–78), а также их смеси соответственно. Термообработку образцов осуществляли на воздухе при 300 °С в течение 2 ч, затем при 500 °С в течение 3 ч. Содержание Ni и Co в монометаллических катализаторах варьировалось от 1 до 5 мас. %, в биметаллическом составляло 3 мас. % Ni и 4 мас. % Co.

Перед началом каталитических исследований катализатор в реакторе восстанавливали 2 ч газовой смесью, содержащей 2 об. % H₂ в Ar, при 700 °С, после чего охлаждали в потоке восстановительной смеси до температуры опыта. Тестирование активности синтезированных катализаторов в реакции сухого риформинга метана проводили на автоматизированной лабораторной установке проточного типа [11]. Условия процесса: давление 0.1 МПа, температура проведения реакции $T_p = 600$ –850 °С, объемная скорость потока $W = 500$ –4000 ч⁻¹, соотношение CH₄/CO₂ = 1 : 1, объем катализатора в реакторе 2 мл. Состав исходных реагентов и продуктов реакции анализировали методом газовой хроматографии с использованием хроматографа “Хромос ГХ-1000” (Россия). Разделение H₂ и O₂ проводили на стальной насадочной колонке с молекулярным ситом СаА, а CH₄, CO₂ и СО – с пористым слоем сорбента НР/Plot Q.

Физико-химические характеристики катализаторов исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и температурно-программи-

рованного восстановления водородом (ТПВ-H₂). Рентгенофазовый анализ образцов катализаторов проводился при комнатной температуре с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE A25 (Германия) при CuK α -излучении ($\lambda = 1.5406$ Å) и Ni-фильтре на вторичном излучении по методу поликристалла. Для получения представительных рентгенограмм съемка проводилась при больших временах накопления (2 с), шаге сканирования 0.02° по 2 θ в области углов 10–90°. Идентификация присутствующих на дифрактограммах фаз выполнялась с использованием порошковой базы данных ASTM [12].

Эксперименты по ТПВ-H₂ проводились на установке УСГА-101 (Россия), включающей систему подготовки газов, проточный реактор (внутренний диаметр 4 мм) с трубчатой печью и детектор по теплопроводности. Образец (100 мг, фракция 0.30–0.50 мм) предварительно продували Ar при 480 °С в течение 40 мин с последующим охлаждением до 50 °С, затем нагревали со скоростью 10 °С/мин от 50 до 950 °С в потоке смеси 10 об. % H₂ в Ar при скорости подачи 30 см³/мин. Анализ газовой смеси осуществляли с помощью детектора по теплопроводности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование активности монометаллических катализаторов в реакции сухого риформинга метана в зависимости от содержания активного компонента показало (табл. 1), что среди изученных катализаторов наиболее активны образцы 3Ni/ γ -Al₂O₃ и 4Co/ γ -Al₂O₃.

Важные показатели эффективности катализатора в сухом риформинге метана – конверсии CH₄ и CO₂, а также соотношение H₂/CO.

ТАБЛИЦА 1

Влияние содержания активного компонента на эффективность работы монометаллических катализаторов в сухом риформинге метана ($T_p = 800$ °С, $W = 1500$ ч⁻¹, соотношение CH₄/CO₂ = 1 : 1)

Образец	Конверсия CH ₄ , %	Конверсия CO ₂ , %	Соотношение H ₂ /CO
1Co/ γ -Al ₂ O ₃	15	17	0.20
2Co/ γ -Al ₂ O ₃	20	25	0.22
4Co/ γ -Al ₂ O ₃	21	28	0.45
5Co/ γ -Al ₂ O ₃	20	27	0.26
1Ni/ γ -Al ₂ O ₃	22	18	0.77
3Ni/ γ -Al ₂ O ₃	85	80	0.95
4Ni/ γ -Al ₂ O ₃	83	81	1.07

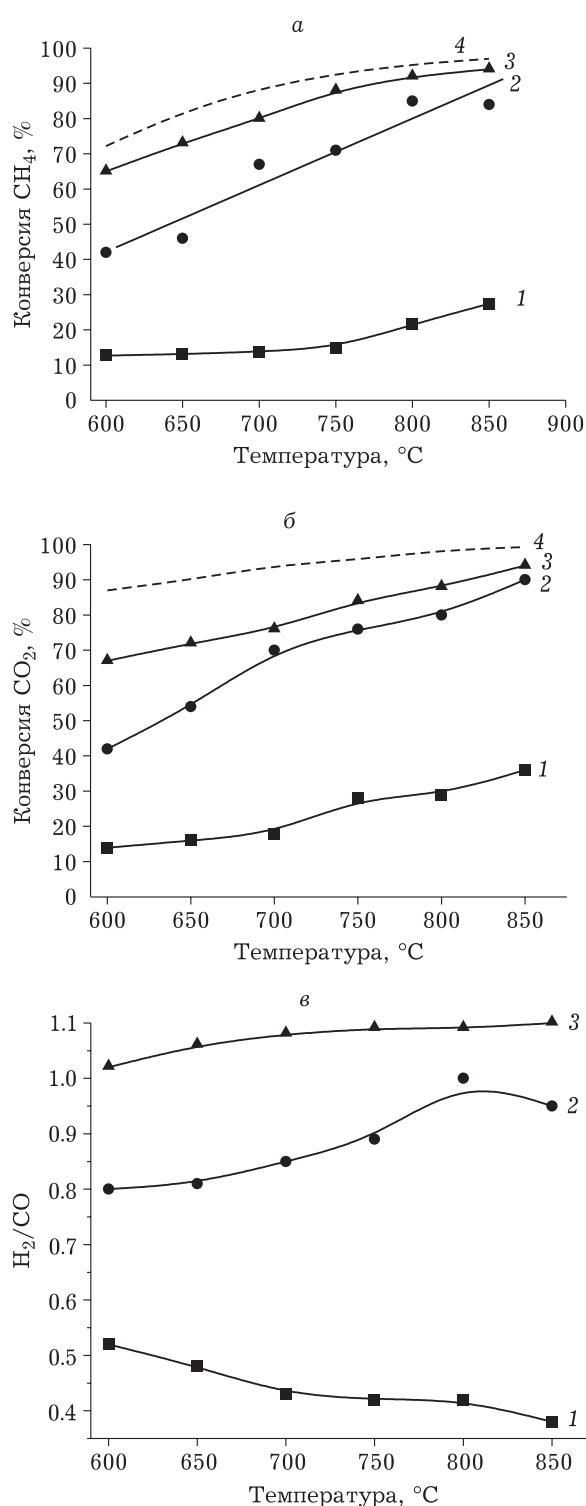


Рис. 1. Зависимости конверсии метана (а), конверсии диоксида углерода (б) и соотношения H_2/CO (в) от температуры проведения реакции сухого риформинга метана в присутствии катализаторов: $4Co/\gamma-Al_2O_3$ (1), $3Ni/\gamma-Al_2O_3$ (2), $3Ni-4Co/\gamma-Al_2O_3$ (3), значения в условиях термодинамического равновесия (4).

На рис. 1 приведены результаты сравнения эффективности монометаллических ($3Ni/\gamma-Al_2O_3$ и $4Co/\gamma-Al_2O_3$) и биметаллического ($3Ni-4Co/\gamma-Al_2O_3$) катализаторов в риформинге метана диоксидом углерода. Видно, что по сравнению с монометаллическими в присутствии биметаллического катализатора достигается более высокие значения конверсий реагентов (CH_4 и CO_2).

В результате реакции в присутствии $3Ni-4Co/\gamma-Al_2O_3$ образуется синтез-газ с соотношением $H_2/CO \approx 1.05$, что существенно выше значений H_2/CO , наблюдаемых при использовании монометаллических катализаторов (см. рис. 1).

В результате выполнения РФА установлено, что во всех исследуемых образцах регистрируются рефлексы, характерные кубической решетке фазы $\gamma-Al_2O_3$ (рис. 2). Размер области когерентного рассеяния (ОКР) исходного $\gamma-Al_2O_3$ – около 5 нм. Термообработка в режиме стандартного приготовления образцов катализаторов (при $300^\circ C$ в течение 2 ч и последующий прогрев при $500^\circ C$ в течение 3 ч) не приводит к изменению дисперсности носителя, размер ОКР остается порядка 5 нм. Значение ОКР $\gamma-Al_2O_3$ также не изменяется при нанесении на него солей никеля и кобальта методом пропитки в режиме стандартного приготовления образцов катализаторов. Размер кристаллитов матрицы незначительно увеличивается (до 6–7 нм) после испытания катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана.

На рентгенограммах исходных катализаторов присутствуют рефлексы оксида кобальта (Co_3O_4), в то время как фазу оксида никеля (NiO) зафиксировать не удастся, вероятно, из-за ее высокой дисперсности (менее 4 нм) (см. рис. 2, а). Следует отметить, что по данным РФА в составе образцов исходных катализаторов, приготовленных совместным нанесением солей никеля и кобальта, присутствует фаза смешанного оксида кобальта и никеля, при этом индивидуальные фазы Co_3O_4 и NiO не наблюдаются.

В результате воздействия реакционной среды фазовый состав катализаторов изменяется (см. рис. 2, б). Так, на рентгенограммах катализатора $Ni/\gamma-Al_2O_3$ после участия в реакции сухого риформинга метана регистрируются рефлексы фазы гранецентрированного кубического (ГЦК) металлического никеля с увеличенным параметром кристаллической решетки (3.542 \AA) по сравнению с известными данными базы PDF-2 (3.524 \AA). Размер ОКР образующегося после реакции Ni^0 – около 17 нм. Обратная ситуация с фазовым составом катализатора $Co/\gamma-Al_2O_3$: после участия в реакции не удастся зарегистрировать фазу Co^0 , что, вероятно, связано с высокой дисперсностью, а также значительным

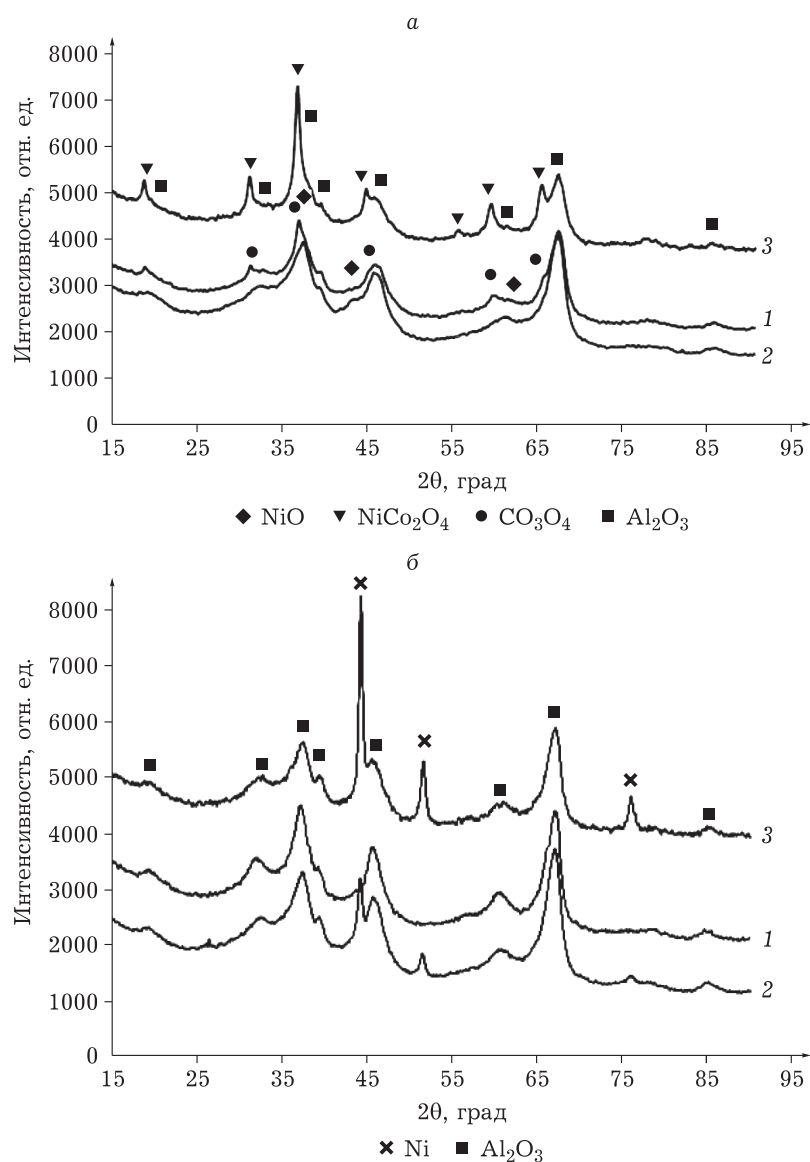


Рис. 2. Дифрактограммы катализаторов до (а) и после (б) реакции: 4Co/ γ -Al₂O₃ (1); 3Ni/ γ -Al₂O₃ (2); 3Ni-4Co/ γ -Al₂O₃ (3).

фоном ввиду флуоресценции кобальта. На рентгенограмме биметаллического образца катализатора после реакции наблюдаются рефлексы, соответствующие металлической фазе с кубической гексагональной решеткой, параметр которой составляет 3.535–3.540 Å. Можно предположить, что формируется сплав Co–Ni с ГЦК решеткой. Размер ОКР металлической фазы в диапазоне 17–23 нм.

Каталитическую активность оксидных катализаторов в окислительно-восстановительных реакциях обычно объясняют энергией связи кислород–металл, качественными характеристиками которой являются температура начала процесса восстановления водородом, а также температуры максимумов на кривых ТПВ-Н₂.

На рис. 3 представлены кривые ТПВ-Н₂ для катализаторов: 3Ni/ γ -Al₂O₃, 4Co/ γ -Al₂O₃ и 3Ni-4Co/ γ -Al₂O₃. На кривых ТПВ-Н₂ для 3Ni/ γ -Al₂O₃ наблюдаются четыре пика с максимумами температур поглощения водорода T_{\max}^1 , T_{\max}^2 , T_{\max}^3 и T_{\max}^4 , равных 460, 530, 625, и 814 °C соответственно. Слабый пик при T_{\max}^1 относится к восстановлению катионов никеля в составе частиц NiO, не связанных с носителем [13]. Пики T_{\max}^2 и T_{\max}^3 относятся к восстановлению частиц NiO, характеризующихся “слабым” и “сильным” взаимодействием металл–носитель соответственно [14, 15]. Интенсивный пик при $T_{\max}^4 = 814$ °C обусловлен присутствием в составе образца дисперсных шпинелеподобных форм NiAl₂O₄ [16]. На кривых ТПВ-Н₂ для катализатора 4Co/ γ -Al₂O₃

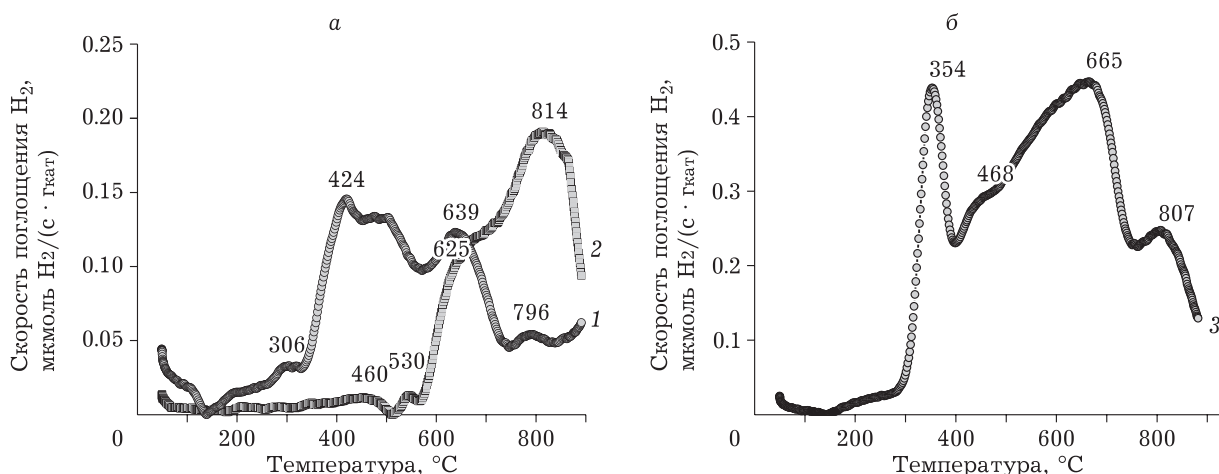


Рис. 3. Профили ТПВ- H_2 для катализаторов $4Co/\gamma-Al_2O_3$ (1), $3Ni/\gamma-Al_2O_3$ (2), $3Ni-4Co/\gamma-Al_2O_3$ (3).

наблюдаются четыре пика с максимумами при T_{max}^1 , T_{max}^2 , T_{max}^3 и T_{max}^4 . Пики при T_{max}^1 и T_{max}^2 равных 306 и 423 °C соответственно, относятся к восстановлению оксида кобальта до Co^0 ($Co_3O_4 \rightarrow CoO \rightarrow Co^0$). В образце также присутствуют трудновосстанавливаемые соединения кобальт-носитель ($T_{max}^3 = 639$ °C, $T_{max}^4 = 796$ °C) [17]. Для катализатора $3Ni-4Co/\gamma-Al_2O_3$ на кривых ТПВ- H_2 наблюдаются четыре пика с T_{max}^1 , T_{max}^2 , T_{max}^3 и T_{max}^4 равными 354, 468, 665 и 807 °C соответственно. В биметаллическом катализаторе снижается интенсивность пика T_{max}^4 , относящегося к восстановлению никеля в составе $NiAl_2O_4$. Это свидетельствует о том, что добавление кобальта может препятствовать образованию $NiAl_2O_4$, тем самым увеличивая долю Ni^{2+} в составе нанесенных частиц, способствуя образованию сплава Ni-Co во время процесса восстановления катализатора. Считается, что сформированный сплав обеспечивает увеличение устойчивости к зауглероживанию Ni-Co-содержащих катализаторов в процессах риформинга [17, 18]. Интенсивный пик при $T_{max}^1 = 354$ °C можно отнести к образованию сплава Ni-Co при восстановлении катализатора. Образование этого сплава способствует улучшению подвижности активных форм кислорода, что положительно влияет на активность катализатора в изучаемой реакции [19]. Образование сплава Ni-Co подтверждается результатами РФА (см. рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что по сравнению с монометаллическими катализаторами $4Co/\gamma-Al_2O_3$ и $3Ni/\gamma-Al_2O_3$ биметаллический образец $3Ni-4Co/\gamma-Al_2O_3$

$\gamma-Al_2O_3$ проявляет более высокую активность в реакции сухого риформинга метана, обеспечивая конверсию метана, близкую к наблюдаемой в условиях термодинамического равновесия уже при температуре процесса 600 °C. В присутствии биметаллического катализатора $3Ni-4Co/\gamma-Al_2O_3$ наблюдается синергический эффект, обусловленный формированием сплава Ni-Co. При этом происходит облегчение восстанавливаемости катализатора, которое обеспечивает рост концентрации металлических частиц – активных центров, что и может быть причиной улучшения каталитических свойств. Установлено, что для биметаллического катализатора меньшая доля никеля находится в составе трудновосстанавливаемой никель-алюминиевой шпинели. В условиях проведения процесса сухого риформинга метана (соотношение $CH_4/CO_2 = 1 : 1$, $W = 1500$ ч⁻¹, $T_p = 600$ °C) в присутствии катализатора $3Ni-4Co/\gamma-Al_2O_3$ достигнуты следующие показатели реакции: конверсия CH_4 66 %, конверсия CO_2 67 %, соотношение $H_2/CO = 1.01$.

Работа выполнена при поддержке гранта МОН РК № AP05132114.

Физико-химические методы исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН (в рамках проекта АААА-А17-117041910151-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ismagilov I. Z., Matus E. V., Vasil'ev S. D., Kuznetsov V. V., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R. Oxidative condensation of methane in the presence of modified $MnNaW/SiO_2$ catalysts // *Kinetics and Catalysis*. 2015. Vol. 56, No. 4. P. 456–465.
- 2 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/

- La₂O₃, 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 // *Catal. Today*. 2013. Vol. 210. P. 10–18.
- 3 Ismagilov I. Z., Matus E. V., Kuznetsov V. V., Yashnik S. A., Prosvirin I. P., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R., Mota N., Navarro R. M., Fierro J. L. G. Hydrogen production by autothermal reforming of methane: effect of promoters (Pt, Pd, Re, Mo, Sn) on the performance of Ni/La₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 2014. Vol. 481. P. 104–115.
 - 4 Ismagilov Z. R., Matus E. V., Ismagilov I. Z., Sukhova O. B., Yashnik S. A., Ushakov V. A., Kerzhentsev M. A. Hydrogen production through hydrocarbon fuel reforming processes over Ni based catalysts // *Catal. Today*. 2019. Vol. 323. P. 166–182.
 - 5 Arkatova L. A., Kurina L. N., Galaktionova L. V. The influence of modifying admixtures on the catalytic properties of the Ni₃Al intermetallic compound in the conversion of methane with carbon dioxide // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2009. Vol. 83, No. 4. P. 624–629.
 - 6 Попова Н. М., Досумов К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. Алматы: Наука, 2007. 203 с.
 - 7 Sun N., Wen X., Wang F., Peng W., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sun Y., Kang J. Catalytic performance and characterization of Ni–CaO–ZrO₂ catalysts for dry reforming of methane // *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257. P. 9169–9176.
 - 8 Takanahe K., Nagaoka K., Nariai K., Aika K. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *J. Catal.* 2005. Vol. 232. P. 268–275.
 - 9 Zhang J., Wang H., Dalai A. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *J. Catal.* 2007. Vol. 249. P. 300–310.
 - 10 Shao H., Kugler E. L., Ma W., Dadyburjor D. B. Effect of temperature on structure and performance of in-house cobalt-tungsten carbide catalyst for dry reforming of methane // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44. P. 4914–4921.
 - 11 Dossumov K., Ergazieva G. E., Myltykbaeva L. K., Telbaeva M. M., Batyrbaev A. T. Effect of MoO₃ on the Catalytic Properties of NiO/Al₂O₃ in the Carbon Dioxide Conversion of Methane // *Theor. Exp. Chem.* 2019. Vol. 55, No. 2. P. 137–142.
 - 12 ICDD, PDF-2 2011 (Database), ed. by Dr. Surya Kalakodu, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.
 - 13 Dossumov K., Yergazieva G. Y., Myltykbaeva L. K., Asanov N. A. Effect of Co, Ce, and La oxides as modifying additives on the activity of an NiO/ γ -Al₂O₃ catalyst in the oxidation of methane to give synthesis gas // *Theor. Exp. Chem.* 2016. Vol. 52. P. 119–122.
 - 14 Lisboa J. S., Terra L. E., Silva P. R. J., Saitovitch H., Passos F. B. Investigation of Ni/Ce–ZrO₂ catalysts in the autothermal reforming of methane // *Fuel Proc. Techn.* 2011. Vol. 92. P. 2075–2082.
 - 15 Montoya J. A., Romero-Pascual E., Gimón C., Del Angel P., Monzón A. Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂–CeO₂ catalysts prepared by sol–gel // *Catal. Today*. 2000. Vol. 63. P. 71–85.
 - 16 Xu J. K., Zhou W., Li Z. J., Wang J. H., Ma J. X. Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34, Issue 16. P. 6646–6654.
 - 17 Лapidус А. Л., Цапкина М. В., Крылова А. Ю., Тонгонов Б. П. Биметаллические кобальтовые катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н₂ // *Успехи химии*. 2005. Т. 74, № 6. С. 634–645.
 - 18 Chen L., Zhu Q. S., Wu R. F. Effect of Co–Ni ratio on the activity and stability of Co–Ni bimetallic aerogel catalyst for methane Oxy–CO₂ reforming // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. P. 2128–2136.
 - 19 Zhang J. G., Wang H., Dalai A. K. Effects of metal content on activity and stability of Ni–Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄ // *Appl. Catal. A: General*. 2008. Vol. 339. P. 121–129.