

На правах рукописи

Яковлева Наталья Викторовна

**Модифицирование никелевых
катализаторов пароводяной
конверсии метана диоксидом церия**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2005 год

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете
им. Д.И.Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор А.В.Вишняков

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
доцент А.М. Большаков
кандидат технических наук,
доцент Н.В. Нефедова

Ведущая организация: ОАО Научный институт
азотной промышленности, г. Новомосковск

Защита состоится « 15 » июня 2005г. на заседании диссертационного совета Д
212.204.05 в РХТУ им. Д.И.Менделеева по адресу: 125047 г. Москва, Миусская
ш., д.9 в *конференц-зале* в *14:30* часов.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ
им. Д.И.Менделеева.

Автореферат разослан _____ 2005г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.05

Сучкова Е.В.

2006-4
7873

2152646

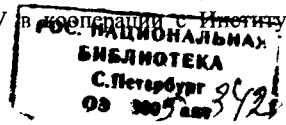
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Идея использования водорода в качестве топлива не является новой, однако, интерес к ее практической реализации возник в последние 15-20 лет. Тривиальное решение предполагает простое сжигание водорода. Альтернативой ему является процесс окисления в топливных элементах, составляющих основу нового направления развития техники, называемого водородной энергетикой. Топливными элементами называют устройства, в которых осуществляется прямое превращение химической энергии в электрическую. Коэффициент полезного действия в этом случае превосходит уровень, достигаемый в газотурбинных агрегатах на ТЭЦ высокой мощности. Поскольку процесс в топливных элементах осуществляется при низких или весьма умеренных температурах (меньше 1000°C), а продуктом является вода и CO₂, внедрение водородной энергетике не сопряжено с загрязнением окружающей среды такими газами как CO и NO_x, а концентрация CO₂ при этом снижается почти в 2 раза в сравнении с сжиганием нефти (поскольку отношение C:H в метане, по крайней мере, в 2 раза ниже, чем в жидком топливе).

Самый дешевый водород получают в процессах пароводяной конверсии природного газа. Стоимость его составляет ~ 1 долл/кг, а энергетическая ценность эквивалентна той, которая соответствует сжиганию 3,5 л нефти. Существование развитой системы газоснабжения малых городов и поселков городского типа природным газом делает вполне реальным создание децентрализованной системы энергоснабжения, размещаемой в непосредственной близости от газораспределительных станций, или разработку индивидуальных систем энергообеспечения для каждого потребителя. Техническую основу данного проекта составляют агрегаты, включающие блок пароводяной конверсии метана, в котором осуществляется получение водорода и его очистка, и собственно энергетический узел, где происходит сжигание водорода и получение электроэнергии.

Опыт эксплуатации топливных элементов в транспортных средствах, накопленный за рубежом, показывает, что эти устройства могут функционировать в течение длительного промежутка времени. Это означает, что одним из основных условий создания стационарных энергетических установок должны стать малогабаритные системы получения водорода, в которых будут использоваться высокоэффективные катализаторы пароводяной конверсии метана.

Неудивительно поэтому, что в последние 10 лет заметно увеличилось число публикаций, авторы которых ставят перед собой задачу создания нанесенных катализаторов, активность которых значительно превосходит уровень промышленных аналогов. Значительные успехи в этом вопросе были достигнуты при использовании носителей на основе оксидов циркония, церия, твердых растворов Ce-ZrO₂, CeO₂-La₂O₃. Аналогичные работы проводились в РХТУ в кооперации с Институтом Водородной



Энергетики при Федеральном научном центре «Курчатовский Институт» в период с 2000 по 2003гг.

Цель работы заключалась в разработке метода синтеза и в изучении каталитических характеристик композиций на основе системы Ni-CeO₂. Выполненный комплекс экспериментальных исследований включал:

- синтез смесей оксидов никеля и церия через стадию термического разложения их оксалатов, осажденных при контакте расплавов кристаллогидратов нитратов никеля и церия с кристаллической щавелевой кислотой;
- определение взаимосвязи между каталитической активностью и концентрацией никеля в композициях NiO-CeO₂ в реакции пароводяной конверсии метана;
- разработка способа получения никелевых катализаторов, модифицированных диоксидом церия, распределенных на поверхности высокопористого керамического носителя;
- испытания каталитической активности нанесенных катализаторов в условиях, имитирующей габариты промышленного реактора;
- сопоставление каталитической активности синтезированных катализаторов с промышленными аналогами.

Научная новизна. Впервые предложен способ получения оксалатов никеля и церия, полученных при взаимодействии расплавов кристаллогидратов нитратов никеля и церия с кристаллической щавелевой кислотой при температуре 80°C. Установлено, что в присутствии диоксида церия восстановление оксида никеля на стадии активирования катализатора происходит непосредственно в потоке метана без зауглероживания восстановленного никеля, обусловленного термическим разложением метана на каталитически активных центрах. Обнаружено, что максимальную каталитическую активность проявляет композиция Ni/CeO₂, отвечающая эквимолярному соотношению между концентрациями NiO и CeO₂. Получены данные о каталитической активности никелевых катализаторов, модифицированных диоксидом церия, распределенных на поверхности высокопористого керамического носителя. Проведено тестирование нанесенных катализаторов в реакторе, моделирующем работу промышленной установки, при температурах 450-750°C, объемных скоростях исходного газового потока $W = 1000-2500 \text{ ч}^{-1}$ и вариациях мольного отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2-9$. Получены данные о температурной зависимости конверсии и вычислена кажущаяся энергия активации процесса.

Практическая ценность. Разработанный метод совместного осаждения позволяет получать мелкодисперсные каталитически активные смеси оксидов NiO-CeO₂. Установлено, что активирование полученных таким образом композиций может осуществляться непосредственно в потоке метана в присутствии небольших количеств паров воды. Полученные в работе нанесенные никелевые катализаторы Ni/CeO₂- γ -Al₂O₃ обладали характеристиками, превосходящими по своим параметрам (активность,

стабильность, отсутствие зауглероживания) промышленные аналоги. Это дает основание рекомендовать их в качестве катализатора пароводяной конверсии метана для эксплуатации в генераторах водорода для стационарных топливно-энергетических установок.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы были доложены на Всероссийском совещании «Водород и топливные элементы. Перспективы развития топливных элементов и других водородных технологий на транспорте и в энергетике России» (Москва, РИЦ «Курчатовский институт», 2000), XVI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2002» (г.Москва, 2002), XVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2003» (г.Москва, 2003), Международной конференции «ISTC – Samsung Forum».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи и тезисы докладов на 4 научных конференциях.

Структура и объем работы. Текст диссертации состоит из введения, обзора литературы, трех глав, в которых излагается методика экспериментов, результаты экспериментальных исследований, обсуждение полученных данных, выводов, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 141 страницах, содержит 48 рисунка и 21 таблиц. Список литературы содержит ссылки на 273 литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы.

В обзоре литературы приводятся данные о термодинамических характеристиках пароводяной конверсии метана (термодинамические расчеты выполнены с помощью базы термодинамических данных IISC Chemistry, Version 3.0, Outokumpu Research Oy, Finland). Обобщена информация о механизме и кинетике пароводяной конверсии метана на никелевых катализаторах. С учетом данных, полученных в последние 5-7 лет, сделано заключение, что скорость конверсии имеет первый порядок по метану и нулевой порядок по воде при мольном отношении $H_2O/CH_4 = 2,0 \pm 0,5$, а лимитирующей стадией процесса является структурно-чувствительная диссоциативная адсорбция метана на поверхности никелевых катализаторов.

Обобщены сведения о характеристиках традиционных никелевых катализаторов, нанесенных на поверхность Al_2O_3 , $CaAl_2O_4$ или $MgAl_2O_4$, а также о модифицированных каталитических системах пароводяной конверсии метана, к числу которых относятся никелевые катализаторы, распределенные на ZrO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 . Рассмотрены

физико-химические свойства и нестехиометрия оксида церия, а также данные об активности нанесенных никелевых катализаторов на основе CeO_2 .

Обсуждены причины закоксовывания катализаторов пароводяной конверсии метана, а также факторы, влияющие на скорость сажеобразования.

Приведены данные о значениях кажущейся энергии активации E_a для различных промышленных и опытных никелевых катализаторов, распределенных на поверхности Al_2O_3 и других носителях.

Во второй главе описаны методы приготовления каталитических композиций; приведены сведения об экспериментальных методах, использованных для характеристики морфологии, структуры приготовленных образцов, а также методики проведения опытов по исследованию пароводяной конверсии метана и анализа продуктов реакции.

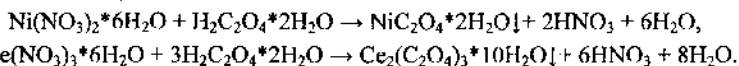
Рентгенографический анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (излучение CuK_α , Ni-фильтр).

Для исследования морфологии синтезированных образцов применяли сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) BS-340 TESLA.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили с использованием дериватографа «DERIVATOGRAPH Q-1500D System: F.Paulik, J.Paulik, L.Erdely». Съемка термограмм осуществлялась на воздухе в режиме линейного подъема температуры со скоростью нагревания $1,25^\circ/\text{мин}$ до 125°C , и со скоростью нагревания $10^\circ/\text{мин}$ до 1000°C .

Для определения содержания никеля применяли фотоколориметрический анализ. Фотометрирование проводили на однолучевом фотоколориметре, подключенном к компьютерной измерительной системе «Vernier». В качестве окрашивающего агента использовали диметиллиоксим.

Синтез порошкообразных композиций NiO-CeO_2 осуществляли методом совместного осаждения при взаимодействии расплавов кристаллогидратов нитратов никеля и церия с порошкообразной щавелевой кислотой при температуре 80°C . Известно, что плавление кристаллогидрата нитрата никеля происходит при температуре 57°C ; кристаллогидрат нитрата церия расширяется на воздухе уже при комнатной температуре вследствие поглощения воды. Уравнение химической реакции осаждения оксалатов никеля и церия имеет вид:



Продуктами реакции, кроме оксалатов, являются вода и азотная кислота. Последняя при нагревании параллельно реагирует с избытком щавелевой кислоты с образованием NO_2 , что наблюдалось экспериментально. После удаления оксидов азота в реакционном сосуде должна оставаться смесь оксалатов с небольшим количеством воды, после удаления которой получают кристаллогидраты оксалатов соответствующих

металлов. При проведении синтеза щавелевая кислота была взята в двукратном избытке. Термообработку оксалатов при температуре 800С проводили на основании данных термографического анализа.

При синтезе нанесенных катализаторов в качестве первичной подложки была выбрана пористая керамика на основе Al_2O_3 производства Домоделовского завода, применяемая для изготовления фильтрующих элементов в технологии мембранной очистки жидких растворов. Перед нанесением активного слоя керамику пропитывали золем $\gamma-Al_2O_3$. После высушивания и термообработки подложку с нанесенным Al_2O_3 пропитывали одномолярными растворами азотнокислых солей никеля и церия с последующей сушкой при 80°C в течение 12 часов и термообработкой при 800°C в течение 2 часов, скорость нагрева при этом составляла 5°/мин.

Характеристика нанесенных образцов включала определение удельной общей поверхности и удельной «активной» поверхности катализатора при давлениях $10^{-3} - 10^{-2}$ мм.рт.ст. Первую из указанных характеристик определяли по низкотемпературной адсорбции криптона (77К), вторую – по низкотемпературной адсорбции водорода (77К).

Исследования адсорбции криптона и водорода на нанесенных катализаторах показали, что «активная» поверхность S_{Ni} катализатора $NiO/CeO_2-\gamma-Al_2O_3$ в 1,8 раз превышает «активную» поверхность катализатора $CeO_2/NiO-\gamma-Al_2O_3$ (табл.1), при этом удельная поверхность первого почти в 3 раза ниже общей поверхности $S_{уд}$ последнего.

Таблица 1

Площадь поверхности нанесенных катализаторов

Катализатор	$S_{уд}, м^2/г_{кат}$	$S_{Ni}, м^2/г_{Ni}$
$NiO/CeO_2-\gamma-Al_2O_3$	0,7	0,09
$CeO_2/NiO-\gamma-Al_2O_3$	2,2	0,05

Таким образом, предварительное нанесение на носитель Al_2O_3 оксида церия обеспечивает увеличение количества NiO , диспергированного на поверхности, тогда как в случае предварительного нанесения NiO на носитель доля его понижается возможно, вследствие экранирования поверхности оксидом церия, несмотря на то, что общая поверхность такого катализатора выше.

Количественный анализ газовых смесей осуществлялся на газовом хроматографе «Цвет-500М», снабженным детектором по теплопроводности для определения CO , CO_2 и CH_4 и краном-дозатором. В качестве газа-носителя использовался гелий марки А. Анализ хроматограмм проводили по калибровке, полученной на основании эталонной газовой смеси заданного состава: $CH_4 - 4,9 \pm 0,1$ об.%, $CO_2 - 21 \pm 1$ об.%, $CO - 0,98 \pm 0,01$ об.%, $N_2 -$ не более 0,09 об.% и $O_2 -$ не более 0,007 об.%. В качестве исходных реагентов использовали природный газ с содержанием метана $97 \pm 2\%$ и дистиллированную воду.

Каталитические свойства порошкообразных композиций $NiO-CeO_2$ изучали в кварцевом реакторе проточного типа длиной 520 мм и внутренним диаметром 6 мм.

Реактор обогревается внешней печью. Масса загрузки исследуемых порошкообразных композиций составила $m_{\text{кат}} = 150$ мг. Чтобы избежать возникновения локальных перепадов температуры, обусловленных эндоэргичностью процесса пароводяной конверсии метана, использовался карбид кремния в качестве инертного наполнителя. Его масса в каждом случае составляла $m_{\text{кат}} = 300$ мг. Насыпная плотность каталитической системы в реакторе составляла $0,3$ г/см³. Скорость подачи природного газа измеряли с помощью ротаметра. При испытании скорость подачи природного газа с содержанием метана $97 \pm 2\%$ изменяли от 5 до 15 мл/с. Насыщение метана парами воды проводили в сатураторе при заданной температуре, которую поддерживали постоянной с помощью термостага.

При тестировании катализаторов реактор нагревали в режиме ступенчатого подъема температуры с шагом 10° в интервале 600 - 850°C . Характеристики пароводяной конверсии метана: состав газа, скорость процесса, - исследовали после достижения равновесия на каждом этапе нагревания. Мольные отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ изменяли в интервале $1,6$ - $2,3$. Объемные скорости исходного газового потока W изменяли в интервале $32\ 000 - 57\ 300$ ч⁻¹ ($320\ 000$ мл/г_{кат}ч - $573\ 000$ мл/г_{кат}ч).

Тестирование нанесенных катализаторов в пароводяной конверсии метана проводили на установке проточного типа при ступенчатом подъеме температуры с шагом 10 - 15° в интервале 450 - 750°C , интервале мольных отношений $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$ - 9 и объемной скорости исходного газового потока $W = 1000$ - 2500 ч⁻¹. Конструкция реактора для тестирования нанесенных катализаторов в пароводяной конверсии метана приведена на рис.1. Стрелками указано направление газовых потоков.

Исследование каталитической активности нанесенных катализаторов при низких температурах проводили на установке проточного типа при ступенчатом подъеме температуры с шагом 10 - 15°C в интервале 200 - 520°C . При этом в контакт с катализатором приводили газовую смесь, получаемую в высокотемпературном реакторе пароводяной конверсии метана в условиях, когда мольное отношение на входе в высокотемпературном реакторе варьировали в интервале $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 4,1 - 6,7$.

Активность синтезированных катализаторов была охарактеризована в следующих терминах:

- удельная скорость процесса, т.е. скорость процесса, отнесенная к грамму катализатора;
- мольное число оборотов (МЧО, с⁻¹), когда скорость отнесена к молю восстановленного никеля, находящегося в катализаторе;
- активное число оборотов (АЧО, с⁻¹): скорость процесса отнесена к молю активного восстановленного никеля на поверхности, определяемого по адсорбции водорода.

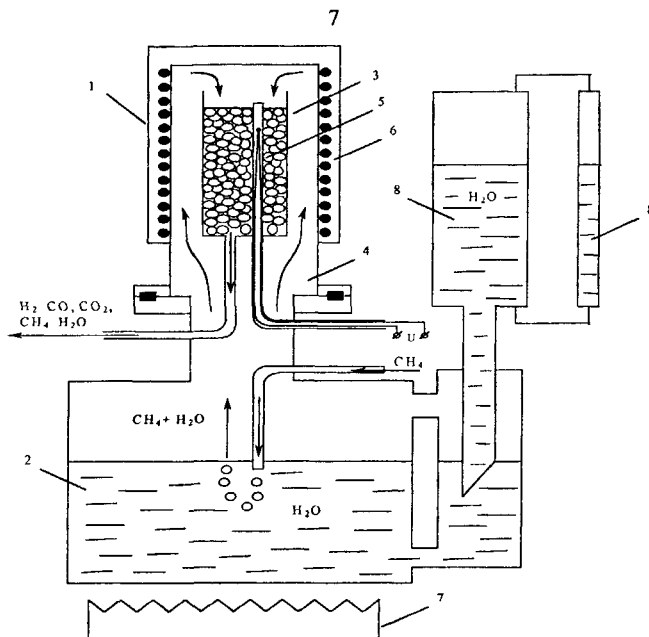


Рис 1 Конструкция реактора пароводяной конверсии метана 1 – каталитический узел; 2 – генератор водяного пара, 3 – каталитический блок, 4 – герметизационная камера, 5 – термопарный чехол, 6 – электropечь, 7 – нагреватель, 8 - стабилизатор уровня воды

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований активности катализаторов в реакциях пароводяной конверсии метана, пароводяной конверсии CO и метанирования.

Активирование порошкообразных композиций Ni-CeO_2 и нанесенных катализаторов осуществляли в потоке исходной газовой смеси при мольном отношении, не превышающем 1,5, в интервале температур 720-750°C.

Исследование каталитических композиций NiO-CeO_2 в пароводяной конверсии метана, полученных методом совместного осаждения, с содержанием Ni 11 вес%, 24 вес% и 40 вес% показало, что наиболее высокую активность обнаруживал катализатор с содержанием никеля 24 вес.% (рис.2). Условия проведения процесса даны в табл.2.

Зависимость степени конверсии метана имела выраженный экстремальный характер, вид которой воспроизводился для интервала температур 700С–800°C. Активность катализатора с содержанием никеля 24 вес.%, выраженная в мольных числах оборотов (МЧО), составляла $0,265 \text{ с}^{-1}$, что значительно превосходило значения, характеризующие промышленный катализатор пароводяной конверсии метана НИАП-18°. В случае последнего при температуре 800°C 134 кмоль/ч метана трансформируется

на 94% в продукты при использовании 11 кмоль никеля, т.е. мольное число оборотов в данном случае составляет $0,00318 \text{ с}^{-1}$. Если учесть также, что эксперименты проводились в реакторе, где загрузка катализатора составляла 0,15г, а объемные скорости исходной газовой смеси составляли 53 100 ч^{-1} или 531 000 мл/гч , то достигнутый уровень конверсии можно рассматривать как весьма высокий.

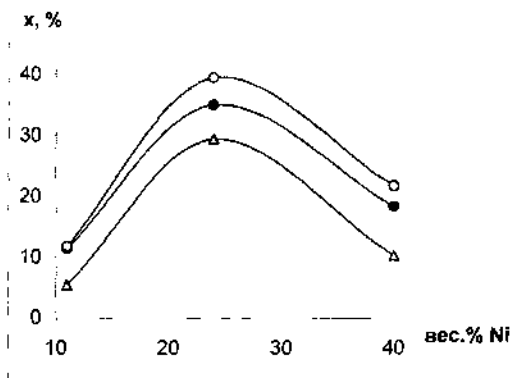


Рис 2 Степень конверсии метана на порошкообразных композициях Ni-CeO₂ в зависимости от температуры и от содержания никеля Δ – 700°C, ● – 750°C, ○ – 800°C

Таблица 2

Параметры проведения пароводяной конверсии метана на порошкообразных катализаторах NiO-CeO₂ с различным содержанием в них никеля

Содержание Ni, вес.%	Содержание Ni, мол.%	H ₂ O/CH ₄	Содержание CH ₄ в исходной смеси, %	Объемная скорость исходной газовой смеси, W,		Расход CH ₄ , мл/с	T, °C	CH ₄ *, %	MЧО, с ⁻¹
				ч ⁻¹	мл/гч				
11	26	1,60	38,4	57 300	573 000	9,2	800	33,94	0,174
24	48	1,70	37,2	53 100	531 000	8,2	800	22,52	0,265
40	66	1,71	36,9	32 000	320 000	4,9	800	28,84	0,053

CH₄* - остаточное содержание метана в газовой смеси (по балансу), %

Результаты исследований, выполненные на порошкообразных препаратах, привели к заключению, что наиболее высокая каталитическая активность достигается для композиции 24 вес.%, что соответствует эквимольному соотношению NiO:CeO₂.

Поскольку в промышленности находят применение таблетированные катализаторы и катализаторы, нанесенные на поверхность пористых носителей, для проведения исследований, приближенных к реальным условиям эксплуатации катализаторов, были приготовлены нанесенные катализаторы. Габариты реактора для

проведения пароводяной конверсии метана были выбраны по принципу подобия с промышленным агрегатом, исходя из литературных данных о загрузке катализатора и общем расходе парогазовой смеси*.

При тестировании нанесенных катализаторов в реакторе, имитирующем габариты промышленной установки, было обнаружено значительное понижение температуры на входе в реактор, обусловленное эндотермичностью реакции. При дальнейшем прохождении газовой смеси по длине реактора температура повышалась в связи с уменьшением концентрации реагента (метана) до некоторого стационарного значения, которое не изменялось при прохождении газа через оставшуюся часть реактора. Таким образом, катализатор выполнял свои функции только в зоне развития реакции, в которой его масса составляла приблизительно третью часть от полной загрузки.

Для изучения влияния последовательности нанесения активных слоев на активность нанесенных никелевых модифицированных катализаторов были приготовлены катализаторы двух типов. В случае катализатора $\text{NiO/CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ носитель сначала пропитывали одномолярным раствором нитрата церия при комнатной температуре и далее, после сушки и отжига, пропитывали одномолярным раствором нитрата никеля. В случае катализатора $\text{CeO}_2/\text{Ni-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ последовательность нанесения слоев изменяли на обратную.

Данные, приведенные на рис.3, показывают, что экспериментальные результаты для катализатора $\text{NiO/CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ во всем диапазоне мольных отношений практически совпадают с теоретически ожидаемыми величинами для заданных значений температур и мольного отношения $\text{H}_2\text{O/CH}_4$.

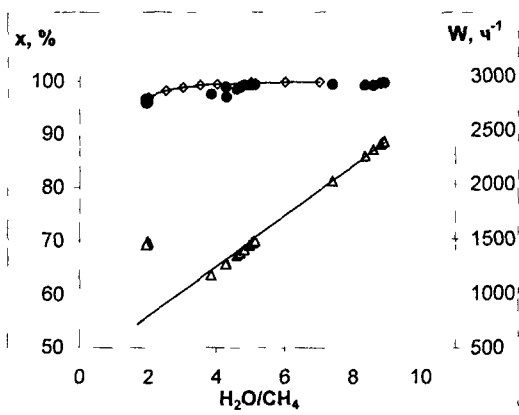


Рис 3 Зависимость степени конверсии метана от мольного соотношения $\text{H}_2\text{O/CH}_4$ и объемной скорости при температуре 720°C \diamond – термодинамически ожидаемые значения x, % (левая ось значений), \bullet – экспериментальные данные x, % (левая ось значений), Δ – объемная скорость исходного газового потока, W, ч^{-1} (правая ось значений)

* Ягодкин В.И., Федюкин Ю.Г., Соколов С.М., др. / *Катал Пром*, №5, 2004, 28-31

Видно, что, несмотря на двукратное увеличение скорости исходного газового потока, во всех случаях достигается почти 100% превращение, что свидетельствует о высокой активности синтезированного катализатора.

Активность катализатора $\text{NiO/CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оставалась неизменной в пределах $\pm 5\%$ в течение всего времени тестирования, достигающего 120 часов. Исследование частиц катализатора после эксплуатации в течение указанного времени не обнаружило эффекта его закоксовывания.

Для указанных выше уровней конверсии метана (рис 3) экспериментально определяемые соотношения концентраций CO_2/CO в газовом потоке после контакта с катализатором $\text{NiO/CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ были также близки к термодинамически ожидаемым величинам.

Исследование нанесенного катализатора $\text{CeO}_2/\text{NiO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ было проведено в условиях, когда катализатор располагался не только в рабочей зоне реактора, но и частично в низкотемпературной зоне, где реформированный газ охлаждался до температуры $580\text{-}560^\circ\text{C}$. Результаты этих опытов показали (рис.4), что концентрации компонентов газовой смеси, выходящей из реактора, заметно отличаются от величин, характеризующих состояние, отвечающее термодинамическому равновесию при максимальной температуре в реакционной зоне. Соотношение концентраций CO_2/CO было выше, а степень конверсии метана - на 12-15% ниже. Эти отличия были объяснены сдвигом равновесия, имеющем место при охлаждении смеси до температуры 590°C . Выполненные расчеты показали, что состав газа хорошо согласуется с термодинамически ожидаемым значениями, соответствующими значению 590°C

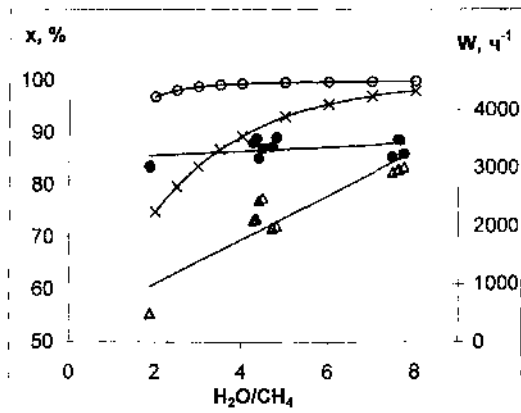


Рис 4 Зависимость степени конверсии метана от мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ и объемной скорости термодинамически ожидаемые значения x для температур (левая ось значений) $x - 600^\circ\text{C}$, $\circ - 720^\circ\text{C}$, $\%$, \bullet - экспериментальные данные x при температуре 720°C , Δ - объемная скорость исходного газового потока, $W, \text{ч}^{-1}$ (правая ось значений)

Таким образом, данный катализатор является настолько эффективным, что обеспечивает сдвиг равновесия даже при непродолжительном контакте реагентов с катализатором в результате протекания реакций метанирования: $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ и сдвига пароводяного равновесия: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Для проверки этого заключения были выполнены исследования каталитической активности нанесенных катализаторов при низких температурах. С этой целью газовая смесь, выходящая из высокотемпературной зоны реактора, поступала в дополнительный конвертер, температура которого постепенно повышалась от 200°C до 520°C. Как видно из рис.5, при температуре выше 320°C регистрируется изменение состава газовой смеси, состав которой приведен в табл.3.

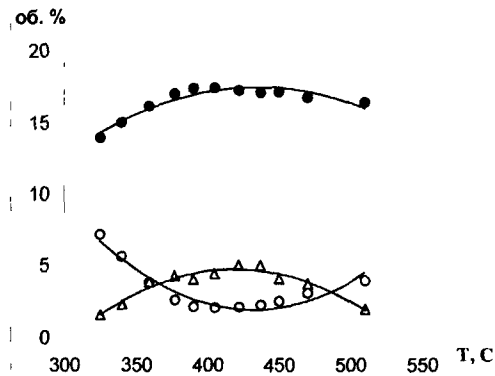


Рис 5 Изменение состава газовой смеси с температурой в реакции шифта на катализаторе $\text{CeO}_2/\text{NiO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 4,14$ ○ – CO, ● – CO₂, Δ – CH₄

Таблица 3

Состав равновесного газа, поступающего на катализатор $\text{CeO}_2/\text{NiO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	Скорость подачи газовой смеси (сухой) в реактор, мл/с	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂	H ₂ O
4,14	17,0	5,15	0,35	9,46	49,87	36,03

Видно, что зависимость концентрации всех компонентов газовой смеси от температуры имеет экстремальный характер. Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что потребление CO происходит по двум реакциям, а именно: по реакции сдвига водяного равновесия и реакции метанирования. Действительно, если бы процесс проходил только в направлении реакции сдвига,

концентрация метана оставалась бы неизменной; если бы катализировалась реакция метанирования, концентрация CO_2 оставалась бы приблизительно постоянной, поскольку эффект концентрирования газовой смеси за счет поглощения H_2 был бы невелик.

При температуре 420-450°C развиваются обратные процессы, а именно: происходит пароводяная конверсия метана и смещение равновесия в реакции сдвига. Таким образом, композиция $\text{CeO}_2/\text{NiO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ действительно катализирует как реакцию метанирования, так и реакцию водяного сдвига.

Этот вывод был подтвержден также при изучении поведения осушенной газовой смеси (рис.6), для которой также наблюдался эффект метанирования и сдвига пароводяного равновесия. В табл.4 приведены характеристики подаваемой газовой смеси.

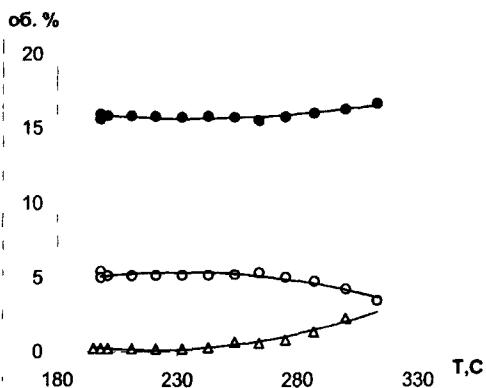


Рис 6 Изменение состава газовой смеси с температурой на катализаторе $\text{CeO}_2/\text{NiO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при характеристиках газового потока из табл 3 ○ – CO, ● – CO_2 , Δ – CH_4

Таблица 4

Состав равновесного газа, поступающего на катализатор $\text{CeO}_2/\text{NiO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	Скорость подачи газовой смеси (сухой) в реактор, мл/с	CO	CH_4	CO_2	H_2
6,65	11,5	4,93	0,21	17,26	77,60

Поведение приготовленных нанесенных катализаторов $\text{NiO}/\text{CeO}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2/\text{NiO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отличалось от наблюдаемого для другого эффективного катализатора конверсии метана, а именно $\text{Pd}/\text{CeO}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Экспериментально установлено, что этот катализатор оказывается неэффективным в реакции метанирования (рис.7, табл 5)

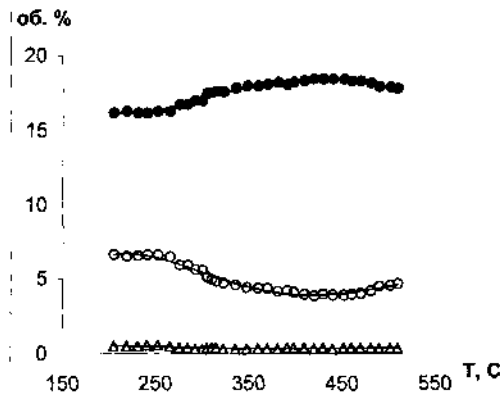


Рис 7 Изменение состава газовой смеси на катализаторе Pd/CeO₂-γ-Al₂O₃ для газовой смеси из реактора конверсии метана при H₂O/CH₄=6,0 и 700°C ○ – CO, ● – CO₂, Δ – CH₄

Таблица 5

Состав равновесного газа, поступающего на катализатор Pd/CeO₂-γ-Al₂O₃

H ₂ O/CH ₄	Скорость подачи газовой смеси (сухой) в реактор, мл/с	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂	H ₂ O
6,0	13,0	2,82	0,31	8,06	40,68	48,13

Исследована температурная зависимость скорости пароводяной конверсии метана на нанесенных никелевых модифицированных катализаторах. Эта информация была использована для определения кажущейся энергии активации E_a процесса. Чаще всего энергию активации E_a процесса определяют в реакторах дифференциального типа, с тем, чтобы исключить из рассмотрения эффекты, связанные с уменьшением скорости, вызванной уменьшением концентрации реагентов. В последние годы для реакций, в случае которых имеется надежная информация о порядках реакции по каждому компоненту, был предложен метод, позволяющий определить кажущуюся энергию активации E_a в условиях, когда степень превращения изменяется вплоть до 80%. Для рассматриваемой реакции в области высоких температур считается установленным, что порядок реакции по метану равен единице, а порядок по остальным компонентам - нулю⁴. Учитывая это, кажущаяся энергия активации E_a была определена по температурной зависимости константы скорости процесса, вычисляемой как отношение скорости расходования метана к его концентрации - $\left[\frac{r}{CH_4} \right]$. С этой целью

⁴ Appl Catal B 29 (2001) 239-250, Ibid 37 (2002) 231-241, Catal Today 62 (2000) 189-199

⁵ J Catal 224 (2004) 370, J Phys Chem B 108 (2004) 4094

экспериментальные данные были представлены в координатах логарифм $\ln \left[\frac{r}{CH_4} \right]$ против обратной температуры. Значения каж энергии активации E_a для нанесенных катализаторов составили 100 ± 10 кДж/моль ($\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и 127 ± 10 кДж/моль ($\text{CeO}_2/\text{NiO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$); для промышленных катализаторов 99 кДж/моль (НИАП-18) и оценочное значение 75 кДж/моль (ГИАП-3-61).

В четвертой главе дано обсуждение полученных результатов и дано сопоставление активности катализаторов и вычисленных значений кажущейся энергии активации E_a в сравнении с литературными данными.

О. В. Крылов и В. С. Арутюнов*** со ссылкой на Рострапа-Нильсена указывают, что число оборотов наиболее активных промышленных катализаторов пароводяной конверсии метана может достигать значений $1 \div 4 \text{ с}^{-1}$. В публикациях последних лет отмечается, что на никелевых системах, нанесенных на твердые растворы Ce-ZrO_2 , активные числа оборотов (АЧО) составляют 27 с^{-1} (МЧО = $0,28 \text{ с}^{-1}$). Для никелевых катализаторов, распределенных на подложке $\text{Ce-ZrO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, активные числа оборотов (АЧО) достигают 212 с^{-1} (МЧО = $0,97 \text{ с}^{-1}$). Эти величины значительно превосходят характеристики промышленных катализаторов (АЧО = $0,29 - 1,34 \text{ с}^{-1}$, МЧО = $0,016 - 0,039 \text{ с}^{-1}$).

Найденные значения мольных чисел оборотов (МЧО) для синтезированных в данной работе порошкообразных композиций достигали $0,265 \text{ с}^{-1}$. Значения АЧО для нанесенных катализаторов были заметно выше лучших из традиционных никелевых катализаторов, значительно превосходя промышленные образцы (для катализатора $\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ АЧО = 10 с^{-1} , МЧО = $0,065 \text{ с}^{-1}$; для катализатора $\text{CeO}_2/\text{NiO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ АЧО = $14,9 \text{ с}^{-1}$, МЧО = $0,0367 \text{ с}^{-1}$).

Таким образом, использование новых типов нанесенных никелевых катализаторов, распределенных на поверхности CeO_2 , ZrO_2 , Ce-ZrO_2 и др., и в том числе синтезированных в данной работе образцов, вместо традиционных промышленных катализаторов позволит значительно уменьшить габариты реакторного блока получения водорода в стационарных топливно-энергетических установках

Сделано обобщение литературных данных о значениях кажущейся энергии активации E_a для нанесенных никелевых катализаторов, распределенных на различных носителях (рис 8). Выделенная область в интервале значений 85-100 кДж/моль отсчитывает величинам энергии активации E_a пароводяной конверсии метана для никелевых катализаторов, предсказанной с помощью теории функционала электронной плотности

Маловероятно, что пассивный носитель (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaAl_2O_4 или MgAl_2O_4) будет сильно влиять на величину энергии активации E_a . Учитывая это, из рассмотрения были исключены данные (незакрашенные столбцы на рис.8), отличающиеся более чем на 40 кДж/моль от прогнозируемой величины (закрашенные значения на рис.8). После подобного преобразования полученное усреднение всех экспериментальных данных практически совпало с теоретически прогнозируемой величиной.

*** Арутюнов В. С., О. В. Крылов, "Окислительные превращения метана", М., "Наука", 1998

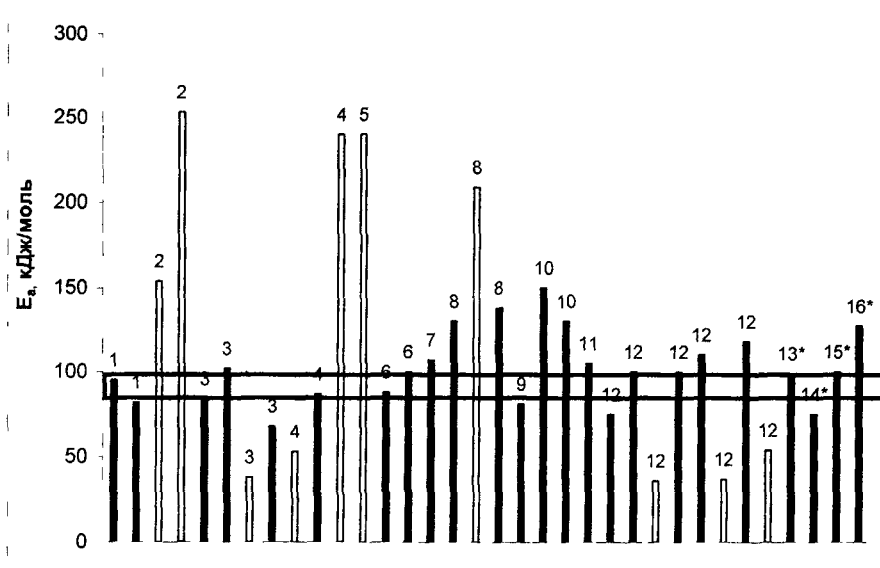


Рис 8 Значения энергии активации для никелевых катализаторов, нанесенных на различные носители 1 - Y-ZrO₂, 2 - ZrO₂, 3 - MgO, 4 - MgAl₂O₄, 5 - MgO-Al₂O₃, 6 - LiAlO₂, 7 - CaO-Al₂O₃, 8 - никелевая фольга, 9 - ГИАП-3, 10 - ГИАП-3-6А, 11 - ГИАП-16, 12 - Al₂O₃, 13 - НИАП-18, 14 - ГИАП-3-6Н, 15 - NiO/CeO₂-γ-Al₂O₃, 16 - CeO₂/NiO-γ-Al₂O₃ (* - рассчитанные значения)

Учитывая литературные данные о пароводяной конверсии метана на катализаторах Pd, Pt и Rh, нанесенных на поверхность CeO₂, высказано предположение, что риформинг метана на никелевых катализаторах Ni-CeO₂ может быть описан, как и в случае благородных металлов, бифункциональным механизмом. В этом случае первой стадией является диссоциативная адсорбция метана. Далее адсорбированный метан, атомы водорода и возникающие радикалы C_nH_x транспортируются по механизму спилловера, а также через газовую фазу к поверхности CeO₂ и частично восстанавливают его до CeO_{2-x}, т.е до оксида, в котором часть CeO₂ замещена на Ce₂O₃. Второй стадией является диссоциативная адсорбция воды. Вода адсорбируется на молекуле CeO_{2-x} и расходуется по двум каналам: с одной стороны, она взаимодействует с углеродом, образующимся на поверхности металла при диссоциативной адсорбции метана, и с другой - окисляет восстановленную форму CeO₂. Справедливость предположений о восстановительном действии указанных агентов подтверждена термодинамическим расчетом.

В отличие от обычных носителей, CeO₂ принимает непосредственное участие в каталитическом процессе. Это заключение подтверждает существование оптимума в относительных концентрациях никеля и CeO₂, установленное экспериментально при

исследовании порошкообразных композиций Ni-CeO₂. Происхождение максимума объяснено тем, что в условиях, когда концентрация металла будет большой Ni>CeO₂, скорость процесса *должна уменьшаться* из-за уменьшения поверхности оксида церия. И наоборот, если концентрация никеля будет слишком мала, то скорость процесса вновь будет невелика по той причине, что поток активных частиц, генерируемых на поверхности металла, будет невелик.

Выводы

1. Разработан способ получения мелкодисперсных порошков NiO-CeO₂ при взаимодействии расплавов кристаллогидратов нитратов никеля и церия с порошкообразной щавелевой кислотой при температуре 80°C с последующим термическим разложением оксалатов при температуре 800°C.
2. Установлено, что в интервале температур 600-850°C наибольшую активность в реакции пароводяной конверсии метана проявляет композиция, соответствующая эквимольному соотношению NiO:CeO₂. Обнаружено, что порошкообразные катализаторы Ni-CeO₂ обладают способностью восстанавливаться без отравления и зауглероживания в потоке метана при низких значениях парциального давления паров воды.
3. Методом импрегнирования пористого керамического носителя с предварительно нанесенным слоем γ -Al₂O₃ одномолярными растворами солей нитратов металлов получены нанесенные никелевые церий-содержащие катализаторы. Установлено, что синтезированные нанесенные катализаторы Ni/CeO₂- γ -Al₂O₃ и CeO₂/Ni- γ -Al₂O₃ значительно превосходят по своей активности промышленные аналоги (катализатор Ni/CeO₂- γ -Al₂O₃ при температуре 720°C, мольном отношении H₂O:CH₄ = 1,9·1 и объемной скорости исходного газового потока W=1470 ч⁻¹ обеспечивает снижение содержания метана в конвертированном газе до 1,6%)
4. Обнаружено, что церий-содержащие системы (Ni, Pd) пароводяной конверсии метана катализируют также реакцию пароводяной конверсии CO и обнаруживают свою активность, начиная с температуры 250°C.
5. Показано, что изменение последовательности нанесения активных слоев изменяет свойства синтезируемых катализаторов. Определены значения кажущейся энергии активации E_a для синтезированных нанесенных катализаторов Ni/CeO₂- γ -Al₂O₃ и CeO₂/Ni- γ -Al₂O₃, составляющие 100 кДж/моль и 127 кДж/моль, соответственно. Высказано предположение, что наблюдаемый эффект обусловлен изменением характера распределения компонентов в матрице носителя.
6. Основываясь на результатах гермодинамических расчетов и экспериментальных данных об изменении активности композиций Ni/CeO₂- γ -Al₂O₃ и CeO₂/Ni- γ -Al₂O₃, высказано предположение о бифункциональном механизме катализа на

рассматриваемых никелевых системах, распределенных на CeO_2 , а также сделано заключение о непосредственном участии носителя (CeO_2) в каталитическом процессе.

7. Предложен способ получения никелевых церий-содержащих катализаторов, заключающийся в последовательном нанесении активных слоев на пористый носитель с последующей термообработкой при температуре 800°C в течение 2 часов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Яковлева Н. В., Чашин В. А., Фатеев В. Н. Вишняков А. В. Всероссийское совещание "Водород и топливные элементы" // Мембраны, серия: Критические технологии, – 2000 – № 8 – с.12.
2. Вишняков А. В., Яковлева Н. В., Чашин В. А., Фатеев В. Н. Возможности и ограничения методов получения и каталитической очистки водорода для топливных элементов автомобилей. I. Термодинамические и кинетические аспекты получения водорода в бортовых системах. // Химическая технология – 2002 - №1 – с.3–9
3. Вишняков А. В., Яковлева Н. В., Чашин В. А., Фатеев В. Н. / «Возможности и ограничения методов получения и каталитической очистки водорода для топливных элементов автомобилей. II. Удаление CO из газовых смесей» // Химическая технология – 2002 - №2 – с.2–10
4. Яковлева Н.В., Чашин В.А., Вишняков А.В. Каталитическая активность нанесенных катализаторов в реакциях пароводяной конверсии метана и оксида углерода // «МКХТ-2002»: тез. докладов XVI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии (РХТУ), Москва – 2002 - т. XVI - № 4 - с.82
5. Лобенко Т.Е., Яковлева Н.В., Чашин В.А., Вишняков А.В. Изучение кинетики реакции пароводяной конверсии метана на никелевых модифицированных катализаторах // «МКХТ-2003»: тез. докл. XVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии (РХТУ), Москва – 2003 - т. XVII - №7 - с.97

№ - 8527

РНБ Русский фонд

2006-4

7873

Заказ **51**

Объем 1,0 п. л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д. И. Менделеева