

УДК 544.478.1

DOI: 10.15372/ChUR2020246

Разработка нанесенных никельсодержащих катализаторов для автотермического риформинга метана

Е. В. МАТУС¹, С. Д. ВАСИЛЬЕВ¹, И. З. ИСМАГИЛОВ¹, В. А. УШАКОВ¹, М. А. КЕРЖЕНЦЕВ¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Институт катализа СО РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: matus@catalysis.ru

²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)

(Поступила 25.12.19; после доработки 31.05.20)

Аннотация

Синтезированы нанесенные на модифицированный оксид алюминия никелевые катализаторы, исследованы их физико-химические свойства и активность в реакции автотермического риформинга метана (АТР CH_4). Регулирование физико-химических и, как следствие, функциональных свойств образцов осуществляли путем модифицирования носителя $(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ добавками различного состава $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Mg}$; $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$ и 1 ; $1 \leq y \leq 2$) в количестве 10 мас. %. Показано, что $\text{Ni}/\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ – мезопористые материалы с удельной поверхностью $80 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$, слабо изменяющейся при варьировании состава модифицирующей добавки. В катализаторах присутствуют фазы оксида алюминия $(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$, флюоритоподобного твердого раствора на основе CeO_2 со средним размером кристаллитов $9.0 \pm 1.5 \text{ нм}$ и оксида никеля (NiO). Средний размер частиц NiO варьируется в диапазоне 6.0–13.5 нм и определяется составом модифицирующей добавки, уменьшаясь с увеличением x , а также в следующем ряду оксидных добавок: $\text{CeO}_2 > \text{MgO} > \text{Gd}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3$. Катализаторы способны к самоактивации в условиях реакции АТР CH_4 ; данный эффект усиливается в следующем ряду M : $\text{Mg} < \text{Gd} < \text{La}$, что находится в хорошей корреляции с восстанавливаемостью образцов. Выявлен оптимальный катализатор $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{1.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$, обеспечивающий при температуре 850 °С выход водорода 80 % при конверсии метана 100 %. Использование разработанных катализаторов перспективно для энергоэффективной конверсии природного и попутного нефтяного газов в водородсодержащий газ.

Ключевые слова: никельсодержащий катализатор, модифицирование носителя, автотермический риформинг, метан

ВВЕДЕНИЕ

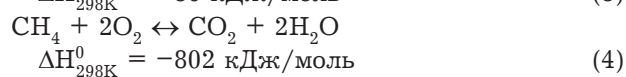
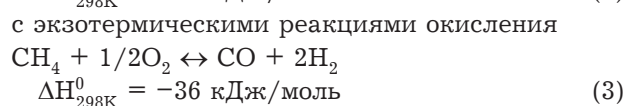
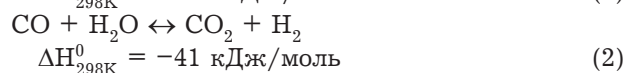
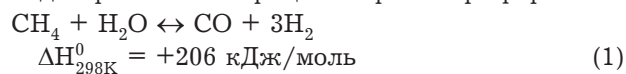
Природный газ (ПГ) и попутный нефтяной газ (ПНГ), также как и новые виды газового углеводородного сырья – шахтный метан и биогаз, служат ценными ресурсами для производства различных химических продуктов [1–4]. Известно, что добыча нефти сопровождается выделением ПНГ (несколько тысяч м^3 на 1 т нефти). Основные компоненты ПНГ – метан (67–92 %) и этан (2–14 %), что делает этот газ важным сырьем в химической промышленности.

Долгое время основной способ утилизации ПНГ заключался в его сжигании на месте добычи, что приводило к безвозвратной потере ценного углеводородного ресурса. Кроме того, сопутствующий горению выброс огромного количества CO_x , пыли, сажи и токсичных веществ загрязняет окружающую среду и является причиной серьезных экологических проблем. В качестве примера можно рассмотреть Северный район Новосибирской области, где существует семь нефтяных месторождений (Верх-Тарское, Малоичское, Восточно-Тарское, Тай-Дасское, Ра-

китинское, Восточное и Восточно-Межовское) и одно газоконденсатное – Веселовское. Суммарные запасы газа составляют около 2.9 млрд м³, разведанные запасы нефти – около 47 млн т, а прогнозные ресурсы оцениваются в 111 млн т. По объемам добытой и реализованной нефти Новосибирская область занимает третье место в Сибири после Тюменской и Томской областей. Сейчас уровень добычи нефти составляет около 400 тыс. т в год.

Помимо соблюдения экологического законодательства, другим важным аспектом успешного развития нефтегазовой отрасли является необходимость перехода от действующей в настоящее время экспортно-сырьевой к инновационной высокотехнологичной модели экономического развития [3]. Ресурсно-инновационная модель развития предполагает глубокую переработку газообразных углеводородов, получение и экспорт высоколиквидных продуктов (например, водорода, этилена), стоимость которых существенно превышает стоимость исходного сырья. В целом, ресурсосберегающая переработка газового сырья должна дать дополнительные объемы товарной продукции, повысить эффективность нефтегазовой отрасли и улучшить экологическую обстановку в регионах, богатых природными ресурсами. Следовательно, с целью обеспечения экологически безопасного и рационального природопользования требуется сокращение объемов сжигания ПНГ, а также переработка ПГ и ПНГ в ценные востребованные продукты и полупродукты химической промышленности. Результативным подходом к решению данной задачи может стать разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов рациональной переработки углеводородного сырья.

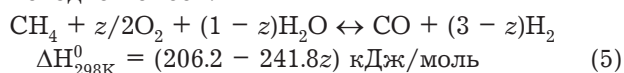
Риформинг углеводородного сырья – основной способ получения водородсодержащего газа. Автотермический риформинг (АТР) объединяет эндотермический процесс парового риформинга



путем подачи в реактор топлива, например метана (СН₄), кислорода (или воздуха) и воды одновременно, при этом экзотермическое окисле-

ние (1, 2) снабжает энергией эндотермический паровой риформинг (3, 4).

Процесс автотермического риформинга может протекать в широком диапазоне температур (800–1000 °С) и давлений (0.1–10 МПа), а также состава сырья и соотношения пар/углерод [5]. Тепловой эффект процесса, как и соотношение Н₂/СО в получаемом синтез-газе (Н₂ + СО), можно регулировать, изменяя соотношение пар/углерод или кислород/углерод в исходной смеси:



Катализатор для процесса АТР должен обладать высокой термической стабильностью. Данному требованию удовлетворяют никелевые катализаторы, нанесенные на оксид алюминия. Эффективный способ, позволяющий улучшить функциональные характеристики катализаторов, заключается во введении модифицирующих добавок. При введении добавки в состав носителя изменяется характер взаимодействия металл-носитель. Это выступает ключевым фактором, определяющим свойства нанесенных металлсодержащих частиц [6–8]. В частности, химический состав носителя может оказывать влияние на размер, морфологию, электронные и окислительно-восстановительные свойства нанесенных металлсодержащих частиц и, соответственно, на их каталитические свойства. Установлено [9], что катализатор 6 % Со/Al₂O₃ проявляет низкую активность в реакции парциального окисления метана и быстро дезактивируется. Введение СаО в состав носителя обеспечивает увеличение активности образца за счет улучшения восстанавливаемости Со₃O₄ до металлического Со⁰, активного в реакции. Кроме того, снижается скорость зауглероживания катализатора, наблюдается уменьшение размера частиц металлического кобальта и замедление образования неактивной фазы шпинели СоAl₂O₄. Показано [10, 11], что введение СеО₂ и La₂O₃ улучшает каталитические свойства Ni/Al₂O₃ в АТР СН₄, препятствуя сильному взаимодействию между NiO и Al₂O₃ с образованием фазы NiAl₂O₄, что способствует формированию активной фазы Ni⁰ на стадии активации катализатора. Отмечена положительная роль добавки MgO в составе катализатора Ni/Al₂O₃ [12], связанная с реализацией сильного взаимодействия металл-носитель. После активации катализатора в водороде, это приводит к формированию высокодисперсных, устойчивых к спеканию и зауглероживанию активных Ni⁰ частиц.

Эффективность участия носителя в каталитическом процессе определяется наличием функциональных групп, кислородной емкостью материала и подвижностью кислорода в матрице носителя. Особое внимание привлекают смешанные оксиды на основе диоксида церия, характеризующиеся уникальными окислительно-восстановительными свойствами. Установлено [13], что присутствие CeZrO_2 в составе носителя снижает скорость образования углеродистых отложений, поскольку обеспечивает дополнительный путь для адсорбции и диссоциации O_2 и H_2O с образованием активных форм кислорода, вступающих в реакцию окисления углеродсодержащих интермедиатов до CO или CO_2 . В этой связи, в работе предлагается использование в качестве модификаторов смешанных оксидов $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Mg}$; молярная доля $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$ и 1 ; $1 \leq y \leq 2$).

Настоящая работа продолжает наши исследования по разработке подходов к управлению функциональными свойствами материалов путем направленного регулирования их физико-химических характеристик, созданию эффективных катализаторов для конверсии ПГ и НПГ в водородсодержащий газ [14–19] и посвящена изучению влияния состава модифицирующих добавок $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ на физико-химические свойства катализаторов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и их активность в реакции АТР CH_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза носителей и катализаторов

Синтез модифицированных носителей $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ проводили методом совместной пропитки по влагоемкости исходного носителя $(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ водным раствором смеси солей металлов (гексагидрат нитрата церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гексагидрат нитрата гадолиния $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гексагидрат нитрата лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гексагидрат нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с заданными концентрациями. Затем образцы сушили под ИК-лампой и прокаливали в муфельной печи при 850°C в течение 6 ч. Содержание модифицирующей добавки $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ в носителях составляло 10 мас. %.

Для синтеза катализаторов модифицированные носители пропитывали по влагоемкости водным раствором соли никеля (гексагидрат нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), далее сушили под ИК-лампой и прокаливали в муфельной печи

при 500°C в течение 4 ч. Содержание никеля в полученных катализаторах составляло 10 мас. %.

Физико-химические методы исследования

Содержание металлов в исследуемых образцах определяли рентгеноспектральным флуоресцентным методом с помощью анализатора ARL ADVANT'X (ThermoTechno Scientific, Швейцария) с Rh-анодом рентгеновской трубки.

Текстурные характеристики катализаторов – удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$), объем пор (V_{Σ}) и средний диаметр пор ($D_{\text{пор}}$) – исследовали с использованием автоматизированной волюмометрической установки ASAP 2400 (Micromeritics, США) путем измерения и обработки изотерм низкотемпературной адсорбции азота при 77 K .

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили с помощью дифрактометра HZG-4C (Freiberger Präzisionmechanik, Германия) с использованием монохроматизированного CoK_α -излучения ($\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$). Фазовый состав определяли по дифракционным картинам, полученным путем сканирования области углов $2\theta = 10\text{--}85$ град, с шагом 0.1 град и временем накопления $6\text{--}15$ с. Поскольку линии фаз исходного носителя $(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ расположены в близких областях углов и накладываются друг на друга, для описания использовали формальный параметр ячейки (a , Å) оксида алюминия [19], определенный по линии (440) с точностью $\pm 0.005 \text{ \AA}$. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали из уширения дифракционных пиков фиксируемых фаз по методике Селякова–Шерпера.

Методика исследования активности катализаторов в реакции АТР CH_4

Исследование активности катализаторов в реакции АТР CH_4 осуществляли в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 14 мм) в интервале температур $300\text{--}900^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении, исходной скорости газовой смеси 200 мл/мин и молярном соотношении реагентов $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{He} = 1 : 1 : 0.75 : 2.5$. Испытания образцов целенаправленно проводили без их предварительной активации в водороде. Реакционную смесь анализировали с помощью масс-спектрометрического анализатора QMS 300 (Stanford Research Systems, США), после чего рассчитывали значения показателей процесса – концентрации веществ (об. %), конверсию метана (X_{CH_4} , %), а также выходы водорода (Y_{H_2} , %) и CO (Y_{CO} , %) [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты исследования текстурных и структурных свойств образцов $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, для образцов наблюдается IV тип изотермы адсорбции с петлей гистерезиса типа

NЗ при P/P_0 свыше 0.7 (рис. 1), что свидетельствует о наличии мезопор [20]. Удельная поверхность катализатора $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ практически не зависит от состава модифицирующей добавки и равна $80 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$, что несколько ниже, чем у образца $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (см. табл. 1). Это, по-видимому, обусловлено блокированием пор оксида алюминия частицами модифицирующей до-

ТАБЛИЦА 1

Текстурные и структурные свойства катализаторов $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	Текстурные характеристики			Данные РФА		
	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$	Фазовый состав	$a, \text{ \AA}$	ОКР, нм
$\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$	91	0.33	14.6	$(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ NiO	7.897 —	— 10.0
$\text{Ni/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	77	0.28	14.7	$(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ CeO_2 NiO	7.893 5.411 —	— 13.0 13.5
$\text{Ni/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}/\text{Al}_2\text{O}_3$	76	0.30	15.7	$(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ CeO_2^* NiO	7.896 5.419 —	— 10.5 12.5
$\text{Ni/Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_{1.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	$(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ CeO_2^* NiO	7.907 5.427 —	— 10.0 8.5
$\text{Ni/Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_{1.6}/\text{Al}_2\text{O}_3$	74	0.30	16.0	$(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ CeO_2^* NiO	7.907 5.424 —	— 8.5 9.0
$\text{Ni/GdO}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	$(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\Phi 1^{**}$ NiO	7.903 — —	— — 8.5
$\text{Ni/Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}/\text{Al}_2\text{O}_3$	76	0.30	15.7	$(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ CeO_2^* NiO	7.899 5.421 —	— 10.0 11.0
$\text{Ni/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{1.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	$(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ CeO_2^* NiO	7.903 5.438 —	— 9.5 8.0
$\text{Ni/Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{1.6}/\text{Al}_2\text{O}_3$	71	0.29	16.1	$(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ CeO_2^* NiO	7.898 5.434 —	— 9.0 6.0
$\text{Ni/LaO}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$	72	0.26	14.7	$(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\Phi 2^{**}$ NiO	7.903 — —	— — 8.5
$\text{Ni/Ce}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{1.8}/\text{Al}_2\text{O}_3$	85	0.30	14.7	$(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ CeO_2^* NiO	7.897 5.413 —	— 10.0 10.0
$\text{Ni/Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	$(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ CeO_2^* NiO	7.919 5.419 —	— 10.0 11.5
$\text{Ni/Ce}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	75	0.30	15.9	$(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ CeO_2^* NiO	7.919 5.414 —	— 9.5 7.5
$\text{Ni/MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	$\text{Al}_2\text{O}_3^{***}$ NiO	7.926 —	— 11.5

Примечание. Прочерк в таблице означает, что данный параметр не определялся.

* Фаза флюоритоподобного твердого раствора на основе CeO_2 .

** Следы неидентифицированной высокодисперсной фазы.

*** Фаза твердого раствора на базе шпинельной структуры низкотемпературной формы оксида алюминия.

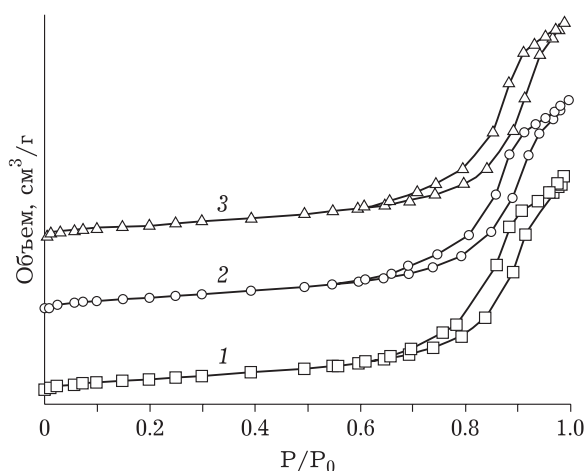


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при 77 К для образцов: Ni/Ce_{0.2}Gd_{0.8}O_{1.6}/Al₂O₃ (1); Ni/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{1.6}/Al₂O₃ (2); Ni/Ce_{0.2}Mg_{0.8}O_{1.2}/Al₂O₃ (3).

бавки. Удельный объем пор образцов составляет ~0.30 см³/г, а средний диаметр пор варьируется в узком диапазоне 14.7–16.1 нм.

Методом РФА показано, что в составе катализаторов присутствуют фазы, относящиеся к носителю: (γ + δ)-Al₂O₃ и флюоритоподобный твердый раствор на основе CeO₂ (Ce_{1-x}M_xO_y), и активному компоненту (NiO) (см. табл. 1, рис. 2). Видно, что формальный параметр ячейки оксида алюминия *a* зависит от состава модифицирующей

добавки. Значимое увеличение параметра *a* от 7.897 Å (для катализатора на основе немодифицированного носителя) до 7.919–7.926 Å (для Mg-содержащих образцов) может свидетельствовать о взаимодействии оксида алюминия с компонентами системы с образованием твердых растворов на базе шпинельной структуры низкотемпературной формы оксида алюминия.

Структурные параметры Ce_{1-x}M_xO_y изменяются в соответствии с ионным радиусом M (*r*) и значением *x*. Так, в случае катионов Gd и La с *r*(Gd³⁺) = 0.105 нм и *r*(La³⁺) = 0.116 нм, параметр ячейки твердого раствора на основе CeO₂ возрастает с увеличением *x* (см. табл. 1), что свидетельствует о замещении катионов церия с *r*(Ce⁴⁺) = 0.097 нм катионами большего радиуса. Данный эффект практически не выражен для Mg-содержащих образцов, в которых можно было бы ожидать уменьшения параметра ячейки, учитывая меньший радиус катиона магния *r*(Mg²⁺) = 0.072 нм. В данном случае, по видимому, допирование диоксида церия катионами магния происходит не в полной мере. Часть катионов магния, например в образце Ni/MgO/Al₂O₃ (*x* = 1), может взаимодействовать с оксидом алюминия с образованием твердых растворов Al–Mg–O на базе шпинельной структуры низкотемпературной формы оксида

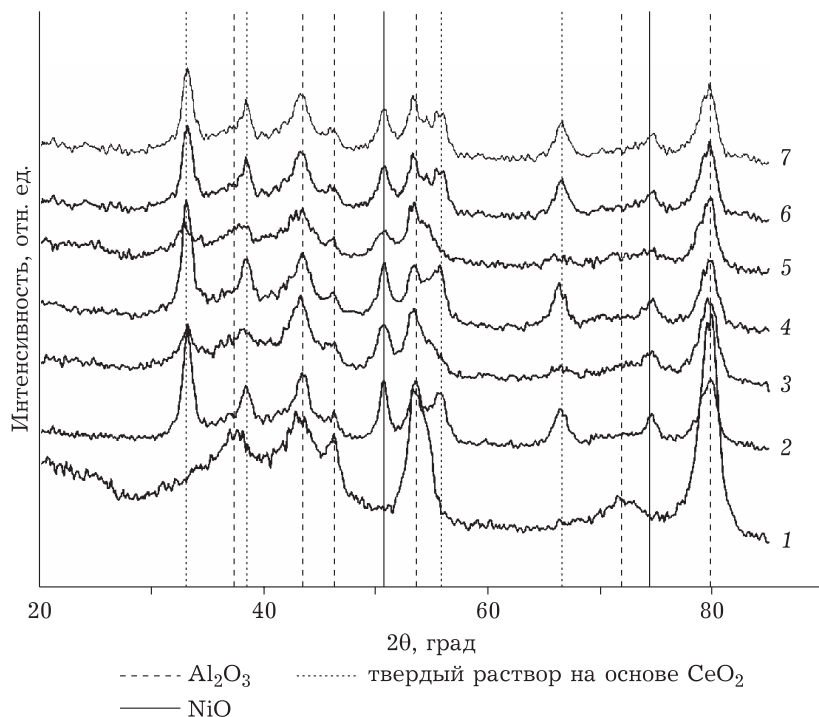


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов: Al₂O₃ (1); Ni/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}/Al₂O₃ (2); Ni/Ce_{0.2}Gd_{0.8}O_{1.6}/Al₂O₃ (3); Ni/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}/Al₂O₃ (4); Ni/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{1.6}/Al₂O₃ (5); Ni/Ce_{0.8}Mg_{0.2}O_{1.8}/Al₂O₃ (6); Ni/Ce_{0.2}Mg_{0.8}O_{1.2}/Al₂O₃ (7).

алюминия. Следует также отметить, что с возрастанием молярной доли M от 0.2 до 0.8 в составе модифицирующей добавки значение ОКР CeO_2 снижается от 13 до 9 нм (см. табл. 1). Это может быть обусловлено ингибированием роста кристаллитов ввиду присутствия допанта M [21]. Отсутствие (по данным РФА) окристаллизованных фаз индивидуальных оксидов Gd , La или Mg не исключает их наличия в составе образца в высокодисперсном состоянии.

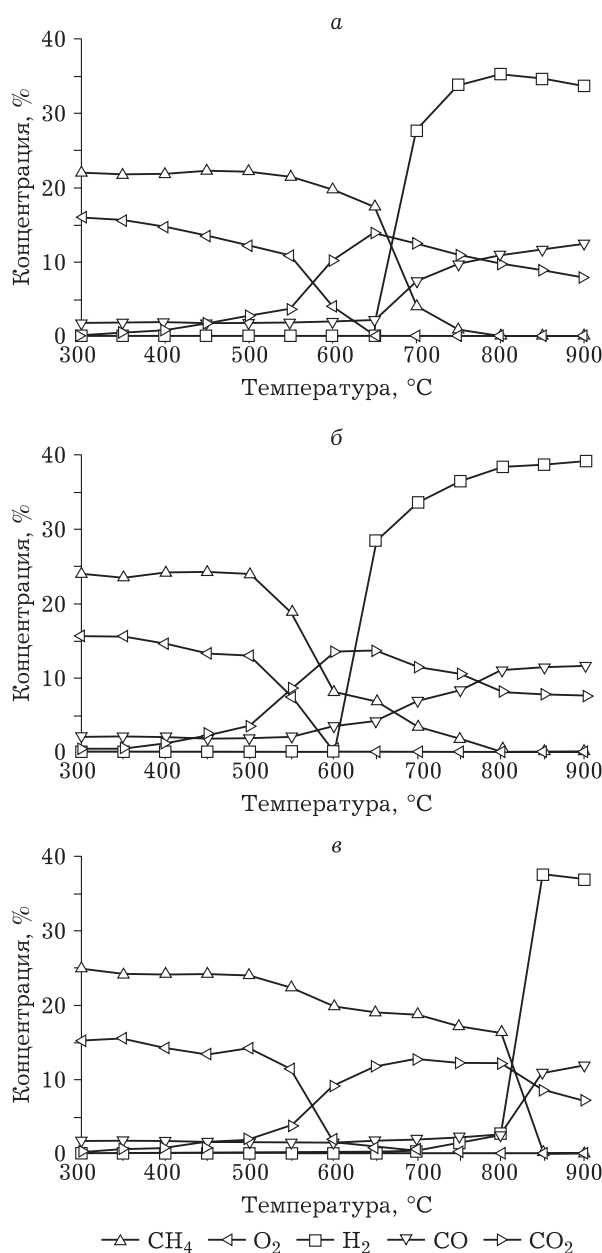


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации реагентов (CH_4 , O_2) и продуктов (H_2 , CO , CO_2) реакции автотермического реформинга CH_4 в присутствии катализаторов $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_{1.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{1.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) и $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в).

Из анализа данных табл. 1 следует, что средний размер частиц NiO варьируется в диапазоне 6.0–13.5 нм и определяется составом модифицирующей добавки. Наблюдается тенденция к его уменьшению с увеличением значения x , а также в следующем ряду оксидов: $\text{CeO}_2 > \text{MgO} > \text{Gd}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3$. Наиболее высокодисперсное состояние активного компонента достигается в La -содержащих образцах, что связано с реализацией сильного взаимодействия металл-носитель [14]. Согласно термодинамическим расчетам и экспериментальным данным [22–25], для рассматриваемых многокомпонентных систем возможно формирование широкого круга никельсодержащих совместных фаз со структурой шпинели NiAl_2O_4 , флюорита $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_y$, перовскита LaNiO_3 или галита (Ni , Mg) O . Отсутствие на дифрактограммах пиков, относящихся к совместным фазам, не исключает их присутствия в высокодисперсном состоянии. Действительно, методом просвечивающей электронной микроскопии показано [19], что для NiPd -содержащих катализаторов, нанесенных на модифицированный различными добавками (CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$) оксид алюминия, кроме частиц NiO на поверхности носителя присутствуют частицы NiAl_2O_4 пластинчатого типа размером ~10 нм. Также, для La -содержащих образцов установлено формирование смешанного твердого раствора Ni-La-Al-O .

Как уже отмечалось выше, испытания образцов в реакции АТР CH_4 проводили без предварительной активации катализаторов в водороде. Производство водорода путем реформинга для топливных элементов предъявляет особые требования к функциональным характеристикам катализаторов [26–28]. В частности, катализаторы должны быть адаптированы для работы в режиме ежедневного пуска и остановки процесса и, следовательно, не требовать специальной активации перед использованием. В таком циклическом режиме работы восстановление катионов никеля до металлического состояния должно происходить под воздействием реакционной среды.

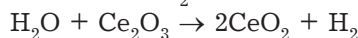
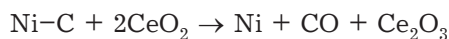
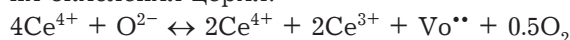
На рис. 3 показана температурная зависимость концентраций реагентов и продуктов реакции АТР CH_4 в присутствии катализаторов $\text{Ni}/\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ различного состава. Характер зависимости распределения продуктов от температуры реакции определяется составом модифицирующей добавки. В случае $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_{1.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$ конверсия CH_4 в низкотем-

пературной области реакции ($T < 600$ °C) незначительна и составляет 10–15 %. Основной реакцией является полное окисление метана с образованием CO_2 и H_2O . Образование продуктов риформинга (H_2 и CO) наблюдается, только начиная с 700 °C. Концентрации H_2 и CO с увеличением температуры реакции возрастают и при температуре 800–900 °C составляют ~34 и 12 % соответственно (см. рис. 3, а). Ситуация несколько меняется в присутствии катализатора $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{1.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$: образование продуктов риформинга начинается при более низкой температуре (см. рис. 3, б). Кроме того, достигается высокая концентрация H_2 – 39 %. Более низкие показатели процесса наблюдаются в присутствии образца $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 3, в). Видно, что в широком температурном диапазоне доминирующим процессом является реакция полного окисления метана. Образование продуктов риформинга наблюдается только при температуре реакции свыше 800 °C. Таким образом, в ряду носителей $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ температура начала реакции риформинга снижается: $850 > 700 > 650$ °C.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанные катализаторы обладают различной способностью к самоактивации в условиях реакции АТР CH_4 . Данный эффект зависит от состава носителя $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ и усиливается в следующем ряду М: $\text{Mg} < \text{Gd} < \text{La}$. При сопоставимых значениях текстурных и структурных характеристик исследуемых об-

разцов (см. табл. 1), определяющее значение имеют их окислительно-восстановительные свойства. Ранее нами показано [14], что температура восстановления катионов никеля снижается в ряду носителей: $\text{Mg} > \text{Gd} > \text{La}$ -содержащие материалы. Соответственно, увеличение способности Ni-содержащих катализаторов к самоактивации находится в хорошей корреляции со способностью катализатора к восстановлению [14].

Известно, что состав оксидной матрицы влияет как на свойства активного компонента, так и на характер участия носителя в каталитическом процессе. Добавки $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ оказывают положительное воздействие на активность катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе АТР CH_4 : 1) катализатор приобретает способность к самоактивации за счет улучшения восстанавливаемости активного компонента из-за снижения степени взаимодействия металл-носитель; 2) Ce-содержащие системы характеризуются наличием центров активации $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ и являются источником активного кислорода, который участвует в окислении углерода (С) на границе раздела металл-носитель. Окисление углерода сопровождается удалением атомов кислорода с образованием кислородных вакансий ($\text{Vo}^{\bullet\bullet}$) и, как следствие, снижением эффективной степени окисления церия:



Сравнение значений конверсии метана и выхода водорода показало (табл. 2, рис. 4), что наи-

ТАБЛИЦА 2

Активность катализаторов $\text{Ni}/\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции автотермического риформинга CH_4 при 850 °C (продолжительность реакции 6 ч)

Образец	X_{CH_4} , %	X_{O_2} , %	Y_{H_2} , %	Y_{CO} , %	H_2/CO
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	44	99	2	4	0.5
$\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	100	100	77	56	3.7
$\text{Ni}/\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100	100	79	64	3.4
$\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_{1.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100	100	65	59	2.9
$\text{Ni}/\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_{1.6}/\text{Al}_2\text{O}_3$	99	100	72	60	3.2
$\text{Ni}/\text{GdO}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$	99	100	57	57	2.6
$\text{Ni}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100	100	76	67	3.0
$\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{1.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100	100	80	65	3.4
$\text{Ni}/\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{1.6}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100	100	75	64	3.2
$\text{Ni}/\text{LaO}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$	98	100	72	55	3.4
$\text{Ni}/\text{Ce}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{1.8}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100	100	71	46	4.1
$\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100	100	67	52	3.5
$\text{Ni}/\text{Ce}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	98	98	66	53	3.3
$\text{Ni}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	40	98	4	16	0.6

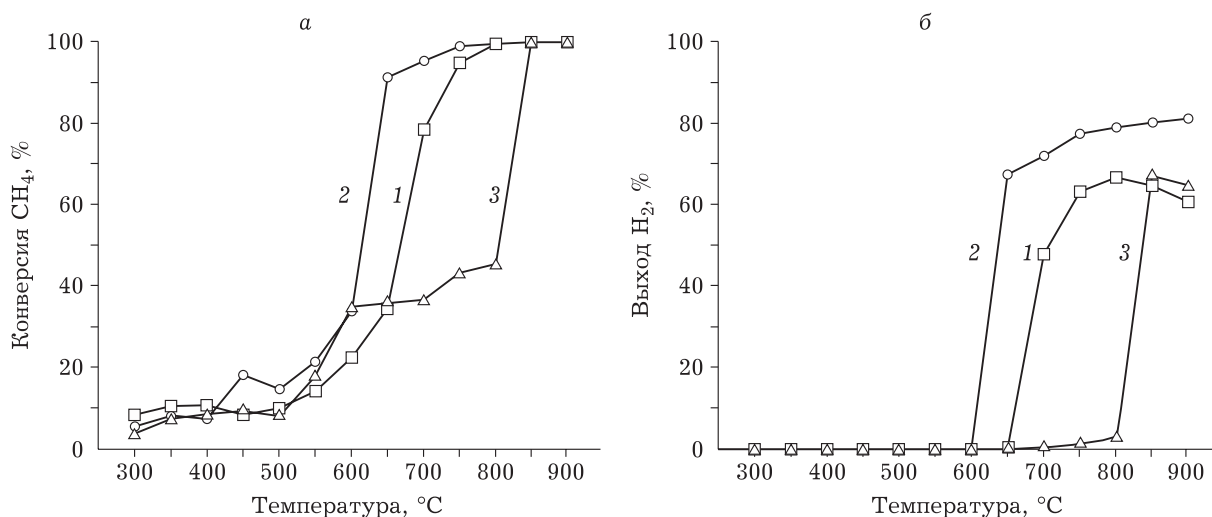


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии метана (а) и выхода водорода (б) в реакции автотермического реформинга CH_4 в присутствии катализаторов $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_{1.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1), $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{1.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) и $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{1.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3).

более эффективным катализатором для АТР CH_4 является $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{1.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$, в присутствии которого при 850°C выход водорода равен 80 % при 100 % конверсии метана. Достигнутые показатели процесса близки к равновесным значениям [29], сопоставимы или выше тех, что описаны в литературе [10, 13, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом пропитки по влагоемкости синтезирована серия никелевых катализаторов $\text{Ni}/\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ при варьировании состава модифицирующей добавки ($\text{M} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Mg}; x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$ и $1; 1 \leq y \leq 2$). С помощью физико-химических методов исследования (низкотемпературная адсорбция азота и рентгенофазовый анализ) проведен сравнительный анализ текстурных и структурных свойств образцов. Выявлено, что модифицирующая добавка представляет собой флюоритоподобный твердый раствор на основе CeO_2 со средним размером кристаллитов 9.0 ± 1.5 нм. Состав модифицирующей добавки не оказывает существенного влияния на текстурные свойства катализаторов, но определяет дисперсность активного компонента, стабилизированного преимущественно в форме NiO со средним размером частиц, варьируемом в диапазоне 6–13 нм. Средний размер частиц NiO уменьшается с увеличением значения x в модифицирующей добавке $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$, а также в следующем ряду оксидов: $\text{CeO}_2 > \text{MgO} > \text{Gd}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3$. Катализаторы проявляют высокую активность в реакции АТР CH_4 без предварительной активации в восстановительной среде. Способность к

самоактивации в условиях реакции усиливается в следующем ряду M : $\text{Mg} < \text{Gd} < \text{La}$, что обусловлено улучшением восстанавливаемости образцов. Определен наиболее эффективный катализатор $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{1.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$, в присутствии которого при 850°C выход водорода равен 80 % при 100 % конверсии метана. Применение катализаторов серии $\text{Ni}/\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ при развитии технологии переработки природного и попутного нефтяного газов может позволить получить ценную химическую продукцию и улучшить экологическую ситуацию, в первую очередь, в регионах, богатых природными ресурсами.

Авторы выражают благодарность Краевской И. Л. и Ефименко Т. Я. за помощь в исследовании образцов физико-химическими методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00882).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. 640 с.
- 2 Ismagilov Z. R., Matus E. V., Kerzhentsev M. A., Tsikozza L. T., Ismagilov I. Z., Dosumov K. D., Mustafin A. G. Methane conversion to valuable chemicals over nanostructured Mo/ZSM-5 catalysts // *Pet. Chem.* 2011. Vol. 51, No. 3. P. 174–186.
- 3 Исследование состояния и перспектив направлений переработки нефти и газа, нефте- и газохимии в РФ. М.: Эконинформ, 2011. 806 с. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.insor-russia.ru/files/Neftegas.pdf> (дата обращения: 04.12.2019).
- 4 Усачев Н. Я., Харламов В. В., Беланова Е. П., Старостина Т. С., Круковский И. М. Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы // *Рос. хим. журн.* 2008. Т. 52, №. 4. С. 22–31.

- 5 Автотермический риформинг (ATR) – Производство синтез-газа [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.engineering-airliquide.com/ru/avtotermicheskiy-riforming-atr-proizvodstvo-sintez-gaza> (дата обращения: 04.12.2019).
- 6 Mueller V. H., Dudukovic M. P., Lo C. S. The role of metal-support interaction on catalytic methane activation // *Appl. Catal. A*. 2014. Vol. 488. P. 138–147.
- 7 Penner S., Armbruster M. Formation of intermetallic compounds by reactive metal-support interaction: a frequently encountered phenomenon in catalysis // *ChemCatChem*. 2015. Vol. 7. P. 374–392.
- 8 Cao A., Lu R., Vesper G. Stabilizing metal nanoparticles for heterogeneous catalysis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. Vol. 12. P. 13499–13510.
- 9 Gao X. X., Huang C. J., Zhang N. W., Li J. H., Wan H. L. Partial oxidation of methane to synthesis gas over Co/Ca/Al₂O₃ catalysts // *Catal. Today*. 2008. Vol. 131, No. 1–4. P. 211–218.
- 10 Cai X., Dong X., Lin W. Effect of CeO₂ on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ for autothermal reforming of methane // *J. Nat. Gas Chem.* 2008. Vol. 17. P. 98–102.
- 11 Al-Fatesh A. S., Naeem M. F., Fakeeha A. H., Abasaheed A. E. Role of La₂O₃ as promoter and support in Ni/γ-Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane // *Chin. J. Chem. Eng.* 2014. Vol. 22. P. 28–37.
- 12 Guo J. J., Lou H., Zhao H., Zheng X. Improvement of stability of out-layer MgAl₂O₄ spinel for a Ni/MgAl₂O₄/Al₂O₃ catalyst in dry reforming of methane // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2005. Vol. 84. P. 93–100.
- 13 Dantas S. C., Escritori J. C., Soares R. R., Hori C. E. Ni/CeZrO₂-based catalysts for H₂ production // *Proc. 8th Natural Gas Conversion Symposium*, May 27–31, 2007, Natal, Brazil. P. 487–492.
- 14 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.
- 15 Matus E. V., Shlyakhtina A. S., Sukhova O. B., Ismagilov I. Z., Ushakov V. A., Yashnik S. A., Nikitin A. P., Bharali P., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R. Effect of preparation methods on the physicochemical and functional properties of Ni/CeO₂ catalysts // *Kinet. Catal.* 2019. Vol. 60, No. 2. P. 221–230.
- 16 Matus E. V., Nefedova D. V., Sukhova O. B., Ismagilov I. Z., Ushakov V. A., Yashnik S. A., Nikitin A. P., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R. Formation and properties of Ni–Ce–La–O catalysts of reforming // *Kinet. Catal.* 2019. Vol. 60, No. 4. P. 496–507.
- 17 Matus E. V., Nefedova D. V., Kuznetsov V. V., Ushakov V. A., Stonkus O. A., Ismagilov I. Z., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R. Effect of the support composition on the physicochemical properties of Ni/Ce_{1-x}La_xO_y catalysts and their activity in an autothermal methane reforming reaction // *Kinet. Catal.* 2017. Vol. 58, No. 5. P. 610–621.
- 18 Mota N., Ismagilov I. Z., Matus E. V., Kuznetsov V. V., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R., Navarro R. M., Fierro J. L. G. Hydrogen production by autothermal reforming of methane over lanthanum chromites modified with Ru and Sr // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41, No. 42. P. 19373–19381.
- 19 Ismagilov I. Z., Matus E. V., Nefedova D. V., Kuznetsov V. V., Yashnik S. A., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R. Effect of support modification on the physicochemical properties of a NiPd/Al₂O₃ catalyst for the autothermal reforming of methane // *Kinet. Catal.* 2015. Vol. 56, No. 3. P. 394–402.
- 20 Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2002. 413 с.
- 21 Anushree K. S., Sharma C. Ce_{1-x}Co_xO_y nanocatalysts: synthesis, characterization and environmental application // *Catal. Sci. Technol.* 2016. Vol. 6. P. 2101–2111.
- 22 Fawzi Abdelkader Abdellatier Elrefaie. Thermodynamic properties of Na–Al–O, Ni–Al–O, and Fe–Al–O systems (Doctor's of Philosophy Dissertation), Hamilton, Ontario, 1979. 293 p. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://macsphere.mcmaster.ca/bitstream/11375/8014/1/fulltext.pdf> (дата обращения: 04.12.2019).
- 23 Wei Y., Wang H., Li K., Zhu X., Du Y. Preparation and characterization of Ce_{1-x}Ni_xO₂ as oxygen carrier for selective oxidation methane to syngas in absence of gaseous oxygen // *J. Rare Earths*. 2010. Vol. 28. P. 357–361.
- 24 Zinkevich M., Aldinger F. Thermodynamic analysis of the ternary La–Ni–O system // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 375, No. 1–2. P. 147–161.
- 25 Zinkevich M., Geupel S., Aldinger F. Thermodynamic assessment of the ternary systems Ga–Mg–O, Ga–Ni–O, Mg–Ni–O and extrapolation to the Ga–Mg–Ni–O phase diagram // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 393, No. 1–2. P. 154–166.
- 26 Lee S. H. D., Applegate D. V., Ahmed S., Calderone S. G., Harvey T. L. Hydrogen from natural gas: Part I – Autothermal reforming in an integrated fuel processor // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2005. Vol. 30, No. 8. P. 829–842.
- 27 Li D., Nakagawa Y., Tomishige K. Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals // *Appl. Catal. A*. 2011. Vol. 408, No. 1–2. P. 1–24.
- 28 Ji H., Cho S. Steam-to-carbon ratio control strategy for start-up and operation of a fuel processor // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, No. 15. P. 9696–9706.
- 29 Ismagilov I. Z., Matus E. V., Kuznetsov V. V., Kerzhentsev M. A., Yashnik S. A., Prosvirin I. P., Mota N., Navarro R. M., Fierro J. L. G., Ismagilov Z. R. Hydrogen production by autothermal reforming of methane over NiPd catalysts: Effect of support composition and preparation mode // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, No. 36. P. 20969–20983.
- 30 Sepehria S., Rezaei M. Ce promoting effect on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ-Al₂O₃ in autothermal reforming of methane // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, No. 16. P. 11130–11138.