

УДК 544.478.1

DOI: 10.15372/KhUR2023500

EDN: GMWDIO

Разработка нанесенных никель-цериевых катализаторов для ресурсосберегающей конверсии метана в водородсодержащий газ

А. П. НИКИТИН, С. А. СОЗИНОВ, Е. В. МАТУС, З. Р. ИСМАГИЛОВ

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

E-mail: nikitinandreyp@yandex.ru

Аннотация

С целью разработки эффективного катализатора для ресурсосберегающей конверсии угольного метана в водородсодержащий газ проведен синтез серии образцов $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$, исследованы их физико-химические и функциональные свойства в зависимости от природы предшественников активного компонента (гексагидрат нитрата никеля(II), аммиакат никеля(II)) и промотора (гексагидрат нитрата церия(III), нитрат аммония-церия(IV)). Показано, что природа предшественника влияет на текстурные и структурные характеристики образцов, их каталитическую активность в реакции пароуглекислотного риформинга метана и устойчивость к образованию углеродистых отложений. Установлен оптимальный состав предшественников (гексагидрат нитрата никеля(II), гексагидрат нитрата церия(III)), использование которых при синтезе катализатора $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает снижение среднего размера частиц Ni активного компонента ($25 \rightarrow 6.5$ нм) и степени зауглероживания катализатора ($2.9 \rightarrow 0.5$ %), высокий выход водорода (95 %) при 800°C в реакции пароуглекислотного риформинга метана.

Ключевые слова: катализатор, метан, пароуглекислотный риформинг, водород

ВВЕДЕНИЕ

Разработка угольных месторождений сопровождается высвобождением метансодержащего газа. По данным Международного Энергетического Агентства (International Energy Agency, IEA) в 2022 г. угольные предприятия выбросили в атмосферу более 40 млн т (56 млрд м^3) метана (CH_4), около половины которого пришлось на Китай – крупнейшего в мире производителя угля [1]. Согласно методологии оценки летучих выбросов при добыче и транспортировке угля, разработанной Межправительственной группой экспертов по изменению климата (МГЭИК), используется три различных коэффициента выбросов метана на тонну извлеченного угля в зависимости от глубины его добычи закрытым способом [2]: $10 \text{ м}^3/\text{т}$ – для глубин добычи менее

200 м , $18 \text{ м}^3/\text{т}$ – для глубин от 200 до 400 м , $25 \text{ м}^3/\text{т}$ – для шахт глубже 400 м , что соответствует среднему уровню выбросов. Аналогично определены и три коэффициента для среднего уровня выбросов метана при добыче угля открытым способом: $0.3 \text{ м}^3/\text{т}$ – для глубин добычи менее 25 м , $1.2 \text{ м}^3/\text{т}$ – для глубин от 20 до 50 м , $2.0 \text{ м}^3/\text{т}$ – для разрезов глубиной свыше 50 м . Видно, что они различаются на порядок. Для шахт и разрезов, выведенных из эксплуатации, рассматриваются три коэффициента, соответствующих низким (0.9 и $0.0 \text{ м}^3/\text{т}$), средним (2.5 и $0.1 \text{ м}^3/\text{т}$) и высоким (4.0 и $0.2 \text{ м}^3/\text{т}$) выбросам соответственно. При современных темпах развития прогнозируется дальнейший рост поступления метана в атмосферу вне зависимости от модели развития угольной отрасли [3, 4]. Прогнозные значения выбросов метана дей-

ствующих шахт имеют тренд, аналогичный траектории добычи угля, в то время как выбросы от закрытых шахт растут или остаются неизменными даже при резком сокращении добычи угля. Без учета влияния климатической политики (сценарий SSP2-Baseline, Shared Socioeconomic Pathways), направленной на сокращение выбросов парниковых газов, прогнозируется, что к 2100 г. подземная добыча угля увеличится в 2.8 раза по сравнению с 2010 г., в то время как выбросы метана от действующих подземных шахт возрастут в 4.2 раза, а от закрытых – в 7.5 раз [4]. В случае реализации мягких (сценарий SSP2-6.0) или жестких (SSP2-2.6) мер по сокращению выбросов парниковых газов, выбросы метана угольной отрасли будут на уровне ~300 и ~100 млрд м³ соответственно.

Применение передовых методов для предварительной и попутной дегазации угольных пластов, улавливания и переработки метана имеет решающее значение для снижения количества связанных со взрывами метана аварий на шахтах, а также способствует защите окружающей среды за счет сокращения выбросов парниковых газов. Отмечено, что внедрение системы отвода угольного газа или повышение ее эффективности часто представляет собой более дешевый вариант, чем увеличение объемов вентилируемого воздуха [5]. Поскольку состав метаносодержащего газа (угольного метана) зависит от этапа угольного производства, при переработке необходимо учитывать его концентрационные особенности, а также его неоднородность и непостоянство состава. В угольной отрасли выделяют четыре типа метаносодержащего газа, различающихся содержанием метана:

1) VAM – Ventilation Air Methane. Метан, содержащийся в вентиляционном газе шахты (вентиляционный метан). Концентрация метана – менее 1 %;

2) CMM – Coal Mine Methane. Метан из угольных шахт, извлекаемый за счет попутной дегазации (шахтный/дегазационный метан). Концентрация метана – 25–60 %;

3) AMM – Abandoned Mine Methane. Метан из закрытых угольных шахт. При извлечении его путем дегазации концентрация метана может составлять 60–80 %;

4) CBM – Coal Bed Methane. Метан из неразгруженных угольных пластов, извлекаемый в ходе предварительной дегазации через скважины, пробуренные с поверхности. Концентрация метана – более 80 %.

При рассмотрении основных направлений каталитической переработки метана в ценные продукты выделяют непрямые методы, которые являются многостадийными и включают получение синтез-газа, и прямые, которые позволяют получить нужный продукт в одну стадию. Применительно к угольному метану: для каталитической переработки метана с концентрацией 30–80 % наиболее подходят процессы риформинга, а для более концентрированных по метану смесей – процессы окислительной конденсации и дегидроароматизации метана [6, 7]. Общим при разработке высокоэффективных каталитических систем для различных процессов конверсии метана является систематический подход и целенаправленное регулирование физико-химических свойств материалов (текстуры, структурные, окислительно-восстановительные) для достижения высоких функциональных характеристик (конверсия сырья, выход целевых продуктов, устойчивость к дезактивации).

Нанесенные на различные оксидные носители (Al_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , MgO , ZrO_2) никельсодержащие катализаторы находят широкое применение в процессах конверсии метана [8–10]. Однако из-за склонности к зауглероживанию актуальны разработка их усовершенствованной формулы и оптимизация метода их приготовления. Так, например, установлено, что скорость зауглероживания Ni-катализаторов снижается при модифицировании катализатора добавками церия или лантана [11–13]. Одним из подходов, позволяющим регулировать формы стабилизации активного компонента, его дисперсность и распределение в матрице носителя и, соответственно, показатели каталитического процесса, является варьирование природы предшественников активного компонента и промотора [14–17]. Показано [16], что более высокая дисперсность Ni-частиц достигается в случае использования нитрата или ацетата никеля в сравнении с его хлоридом или формиатом.

Цель работы – синтез и исследование физико-химических и функциональных свойств образцов $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$, различающихся природой предшественников активного компонента (гексагидрат нитрата никеля(II), аммиакат никеля) и промотора (гексагидрат нитрата церия(III), нитрат аммония-церия(IV)), для создания эффективного катализатора для ресурсосберегающей конверсии угольного метана методом парового риформинга (ПВР).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза катализатора

Синтез образцов катализаторов $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ проводили методом совместной пропитки по влагеомкости носителя $(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ (сферические гранулы размером 0.3–0.8 мм) водным раствором смеси предшественников активного компонента и промотора: 1) образец NN (гексагидрат нитрата никеля(II) + гексагидрат нитрата церия(III)); 2) образец NA (гексагидрат нитрата никеля(II) + нитрат аммония-церия(IV)); 3) образец AN (аммиакат никеля(II) + гексагидрат нитрата никеля(II)). После пропитки образцы сушили под ИК-лампой и прокаливали в муфельной печи при 500 °С в течение 4 ч. Далее катализатор активировали путем восстановления *in situ* в токе смеси, состоящей из 30 об. % H_2 и 70 об. % Ar, при 800 °С в течение 1 ч. Содержание никеля в полученных катализаторах составляло ~10 мас. %, церия – ~6 мас. %.

Методы исследований

Катализаторы исследовали следующими методами:

- синхронного термического анализа (термогравиметрический анализ (ТГ), дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГ), дифференциальный термический анализ (ДТА)) на термоанализаторе Netzsch STA 449 C (Netzsch-Geratebau GmbH, Германия);

- низкотемпературной адсорбции азота на автоматизированной волюметрической установке ASAP 2400 (Micromeritics, США) путем измерения и обработки изотерм низкотемпературной адсорбции азота при 77 К;

- рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре HZG-4C (Freiburger Präzisionsmechanik, Германия) в монохроматизированном $\text{CoK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$);

- спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на КР-спектрометре Renishaw Invia (Renishaw PLC, Великобритания);

- сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JSM-6390LA (JEOL, Япония);

- температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ- H_2) по ранее описанным методикам [18].

Методика проведения каталитических тестов

Каталитическую активность образцов исследовали в реакции ПУР CH_4 . Реакцию осуществ-

ляли в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 11 мм) при атмосферном давлении, температуре (Т) от 600 до 850 °С, объемной скорости 200 мл/мин и молярном соотношении реагентов $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 1 : 0.8 : 0.4 : 2.8$. Продолжительность испытаний составляла 6 ч.

Состав реакционной смеси анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе “Кристалл 2000М” (Россия), после чего рассчитывали значения показателей процесса – конверсии метана (X_{CH_4} , %), конверсии диоксида углерода (X_{CO_2} , %), выхода водорода (Y_{H_2} , %) и выхода монооксида углерода (Y_{CO} , %) [18]. Разделение H_2 , He, CO, CO_2 , CH_4 проводили на стальной насадочной колонке длиной 2 м, диаметром 3 мм с углем СКТ (детектор по теплопроводности, газ-носитель – Ar, скорость газаносителя – 30 мл/мин, температура 165 °С).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства

На рис. 1 представлены данные термического анализа высушенных образцов $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$, демонстрирующие особенности термического генезиса материалов в зависимости от природы предшественников активного компонента и промотора. Видно, что при взаимодействии воздуха с высушенными образцами при повышенной температуре происходит ряд процессов: 1) десорбция воды ($T < 125 \text{ }^\circ\text{C}$), сопровождающаяся потерей массы образца ($\Delta m = 9\text{--}18 \text{ мас. \%}$) и эндотермическим эффектом ($70 \text{ }^\circ\text{C} < T < 115 \text{ }^\circ\text{C}$); 2) разложение солей-предшественников Ni и Ce ($200 \text{ }^\circ\text{C} < T < 300 \text{ }^\circ\text{C}$), сопровождающееся потерей массы образца ($\Delta m = 16\text{--}23 \text{ мас. \%}$) и эндотермическими (образец NN, $200 \text{ }^\circ\text{C} < T < 300 \text{ }^\circ\text{C}$) или экзотермическими эффектами (образцы AN и NA, $T = (265 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$). Присутствие аммиака в составе предшественников металлов приводит к тому, что предшественники Ni и Ce разлагаются в более узком температурном диапазоне (одновременно) и процесс разложения характеризуется наличием экзотермических эффектов (см. рис. 1, б, в), обусловленных окислительно-восстановительными реакциями, происходящими между восстановителем (NH_3) и окислителем (NO_3^-) [19]. Напротив, в отсутствии аммиака, разложение предшественников металлов протекает последовательно и с эндотермическими эффектами. На кривой ДТГ отчетливо наблюдаются минимумы при 209 и 286 °С (см. рис. 1, а), связанные с разложением

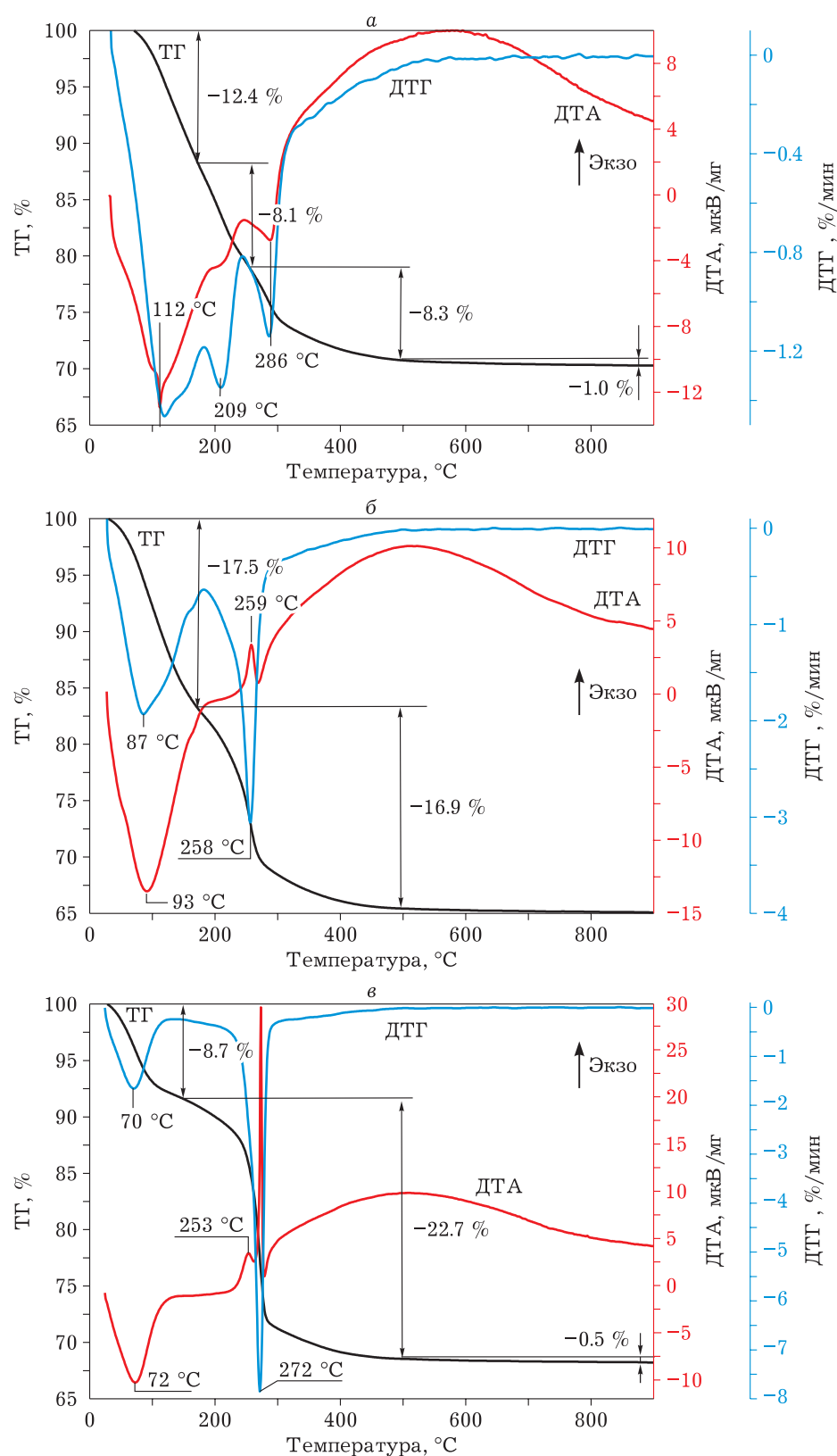


Рис. 1. Термический анализ высушенных образцов катализаторов $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Образцы: NN (а), NA (б), AN (в).

ТАБЛИЦА 1

Текстульные и структурные свойства^а исходных (1), активированных (2) и отработанных (3) катализаторов $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	Условия обработки ^б	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{п}}$, см ³ /г	$D_{\text{п}}$, нм	Фазовый состав	Параметр элементарной ячейки ^в , Å	ОКР, нм	I_{570}/I_{465}
NN	1	76	0.29	15.5	($\gamma + \delta$)- Al_2O_3	7.913	—	1.31
					CeO_2	5.410	7.5	
					NiO	—	10.0	
	2	71	0.31	18.0	($\gamma + \delta$)- Al_2O_3	7.907	—	—
					CeO_2	—	6.5	
					Ni	—	6.5	
	3	81	0.32	15.8	($\gamma + \delta$)- Al_2O_3	7.913	—	—
					CeAlO_3	—	—	
					Ni	—	6.5	
NA	1	95	0.31	13.2	($\gamma + \delta$)- Al_2O_3	7.913	—	0.95
					CeO_2	5.396	8.1	
					NiO	—	15.5	
	2	—	—	—	($\gamma + \delta$)- Al_2O_3	7.907	—	—
					Ni	—	25.0	
					($\gamma + \delta$)- Al_2O_3	7.997	—	
AN	1	89	0.32	14.6	($\gamma + \delta$)- Al_2O_3	7.913	—	0.96
					CeO_2	5.422	4.0	
					NiO	—	15.5	
	2	—	—	—	($\gamma + \delta$)- Al_2O_3	7.915	—	—
					Ni	—	8.0	
					($\gamma + \delta$)- Al_2O_3	7.915	—	
	3	80	0.32	16.1	CeO_2	—	15.0	—
					Ni	—	15.0	
					($\gamma + \delta$)- Al_2O_3	7.915	—	

^а $S_{\text{БЭТ}}$ — удельная поверхность, $V_{\text{п}}$ — общий объем пор, $D_{\text{п}}$ — средний размер пор, ОКР — область когерентного рассеяния, I_{570}/I_{465} — соотношение интенсивностей полос при 570 и 465 см⁻¹ в спектрах комбинационного рассеяния. Прочерк — отсутствие данных.

^б 1 — после прокаливания при 500 °С на воздухе; 2 — после активации при 800 °С в H_2/Ar ; 3 — после каталитической реакции пароуглекислотного риформинга CH_4 (продолжительность испытаний 6 ч).

^в Точность определения параметра ячейки ± 0.004 Å.

нитрата церия и нитрата никеля соответственно [20, 21]. Независимо от природы предшественников, процессы разложения завершаются при температуре менее 500 °С, что делает ее достаточной для прокаливания катализаторов в ходе их синтеза.

В табл. 1 представлены основные физико-химические свойства катализаторов: 1) после прокаливания при 500 °С на воздухе; 2) после активации при 800 °С в H_2/Ar ; 3) после каталитической реакции ПУР CH_4 .

Удельная поверхность катализаторов $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет (85 ± 10) м²/г, общий объем пор (0.31 ± 0.02) см³/г, средний диаметр пор (15.0 ± 3.0) нм (см. табл. 1). Текстульные характеристики исходных катализаторов зависят от природы используемых предшественников и улучшаются в ряду образцов $\text{NN} < \text{AN} < \text{NA}$. Для отработанных катализаторов удельная поверхность практически не изменяется (образец NN) или незначительно снижается (образ-

цы AN, NA) по сравнению с исходными значениями, а различия между образцами становятся менее существенными. Высокая термическая стабильность полученных катализаторов в ходе активации и последующей реакции обеспечивается термостойкостью используемого носителя ($\gamma + \delta$)- Al_2O_3 , температура прокаливания которого составляла 850 °С.

Согласно данным СЭМ (рис. 2), катализаторы представляют собой агломераты частиц неправильной формы. Морфология образцов не изменяется при варьировании природы предшественников металлов.

После прокаливания на воздухе при 500 °С образцы катализатора $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ включают в свой состав фазы носителя ($(\gamma + \delta)$ - Al_2O_3), активного компонента (NiO) и промотора (CeO_2). Фаза оксида алюминия имеет значение формального параметра ячейки (a), равное 7.913 Å, что соответствует смеси фаз γ - Al_2O_3 (~80 мас. %) и δ - Al_2O_3 (20 мас. %). Уменьшение этого параметра

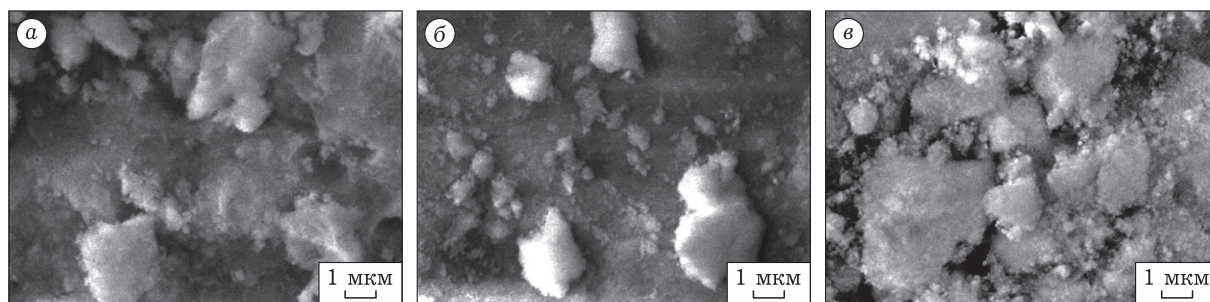


Рис. 2. СЭМ-изображения катализаторов $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$, прокаленных при 500 °C на воздухе. Образцы: NN (а), NA (б), AN (в).

тра указывает на рост доли высокотемпературной формы ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), а увеличение – на взаимодействие оксида алюминия с компонентами системы с образованием твердых растворов на основе шпинельной структуры (например, Ni-Al-O) [22]. После активации и реакции значение a изменяется, как правило, в диапазоне 7.907–7.915 Å, лежащем в пределах точности измерения. Исключение составляет образец NA (см. табл. 1), для которого a существенно возрастает (7.913 → 7.997 Å), что свидетельствует о формировании твердого раствора Ni-Al-O . Область когерентного рассеяния (ОКР) фазы оксида никеля (NiO) составляет 10 нм в случае образца NN и 15 нм для образцов NA и AN. Более высокие значения ОКР NiO для образцов, содержащих в составе предшественников NH_3 -группу, могут быть обусловлены спеканием активной фазы за счет локальных перегревов, связанных с экзотермическими эффектами разложения предшественников металлов. Активация образцов приводит к восстановлению NiO и образованию частиц металлического никеля, средний размер которых снижается от 25 до 6.5 нм в ряду образцов $\text{NA} > \text{AN} > \text{NN}$. После реакции состав и дисперсность Ni -содержащей фазы сохраняется, за исключением образца NA, где данные свидетельствуют о формировании твердого раствора Ni-Al-O . Фаза Ce -содержащего промотора (CeO_2) характеризуется размером ОКР 4.0–15.0 нм и параметром ячейки, варьирующимся в широком диапазоне (5.396–5.422 Å). Уменьшение параметра ячейки по сравнению с табличным значением (5.414 Å) может свидетельствовать о допировании диоксида церия катионами Ni^{2+} , ионный радиус которых меньше (0.69 Å), чем у катионов Ce^{4+} (0.97 Å), и образовании твердого раствора Ni-Ce-O . Более высокие значения параметра ячейки CeO_2 наблюдаются при значительном снижении размера кристаллитов и сопровождающем его возрастании

молярной доли катионов Ce^{3+} [23], обладающих большим, чем у катионов Ce^{4+} , ионным радиусом – 1.14 Å. После активации фаза CeO_2 сохраняется в составе образцов NN и AN, а после реакции – только в образце AN. Отсутствие по данным РФА фазы CeO_2 может свидетельствовать о ее высокой дисперсности или, что наиболее вероятно, взаимодействии с оксидом алюминия и образовании в восстановительной среде или в условиях реакции фазы CeAlO_3 . Этот эффект в большей степени проявляется после реакции для образца NN, в составе которого наблюдается фаза CeAlO_3 .

На рис. 3 приведены КР-спектры катализаторов $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после прокалывания на воздухе при 500 °C. Видно, что в отличие от спектра для диоксида церия, в спектрах Ce -содержащей фазы присутствуют полосы комбинационного рассеяния в области 220–230 cm^{-1} , обусловленные поперечными акустическими колебаниями, и 550–650 cm^{-1} , возникающие при

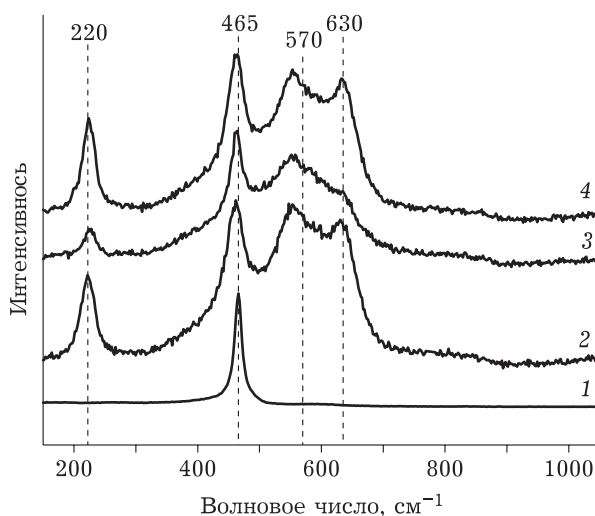


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния CeO_2 (1) и катализаторов $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$, прокаленных при 500 °C на воздухе. Образцы: NN (2), NA (3), AN (4).

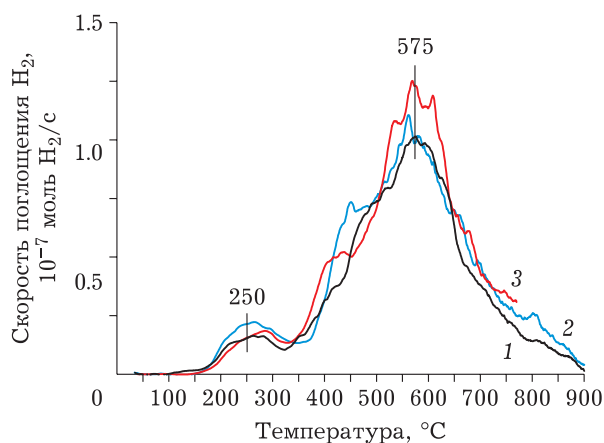


Рис. 4. Данные ТПВ- H_2 для катализаторов $Ce_{0.2}Ni_{0.8}O_{1.2}/Al_2O_3$, прокаленных при 500 °C на воздухе. Образцы: NN (1), NA (2), AN (3).

допировании диоксида церия катионами металла другого радиуса и валентности [24]. Значение соотношения интенсивности полос I_{570}/I_{465} , используемого для оценки дефектности структуры CeO_2 , варьирует 0.95–1.31 и максимально для образца NN.

Исследование катализаторов $Ce_{0.2}Ni_{0.8}O_{1.2}/Al_2O_3$ методом ТПВ- H_2 показало, что поглощение водорода наблюдается в широкой температурной области 200–900 °C и составляет 1.64, 1.85 и 1.99 ммоль/г катализатора для образцов NN, NA и AN соответственно. Рассчитанные значения молярного соотношения $H_2/Ni \geq 1$ (1.0 для образца NN, 1.1 – NA и 1.2 – AN) могут свидетельствовать о почти полном восстановлении катионов Ni^{2+} и частичном восстановлении катионов Ce^{4+} . Профили кривых поглощения образцов практически не отличаются друг от друга и имеют два максимума при 250 и 575 °C

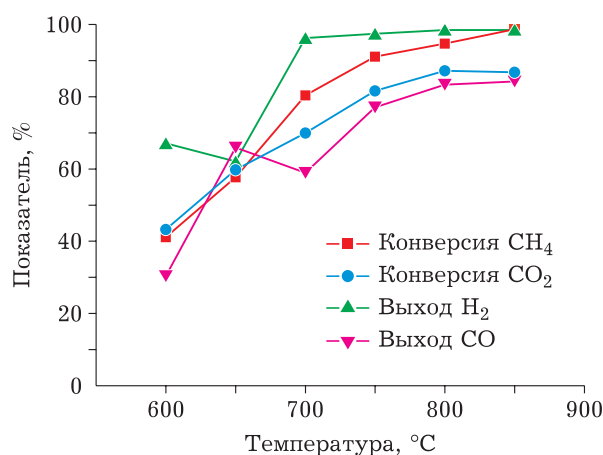


Рис. 5. Температурная зависимость показателей реакции паровуглекислотного риформинга CH_4 в присутствии катализатора $Ce_{0.2}Ni_{0.8}O_{1.2}/Al_2O_3$ для образца NN.

(рис. 4), которые можно отнести к восстановлению катионов Ni^{2+} в составе структур $Ni-Ce-O$ и оксида никеля [18, 25].

Функциональные свойства

На рис. 5 и в табл. 2 представлены результаты исследования каталитической активности образцов $Ce_{0.2}Ni_{0.8}O_{1.2}/Al_2O_3$ в реакции ПУР CH_4 . Из температурных зависимостей показателей реакции видно (см. рис. 5), что с увеличением температуры реакции (T_p) от 600 до 800 °C они возрастают, а при дальнейшем повышении T_p выходят на плато. Исследованные катализаторы обеспечивают высокие показатели процесса ПУР CH_4 . В частности, при 750 °C в присутствии образца NN конверсия метана составляет 90 %, конверсия CO_2 – 78 %, выход водорода – 95 %, что находится на уровне значений, опи-

ТАБЛИЦА 2

Активность катализаторов $Ce_{0.2}Ni_{0.8}O_{1.2}/Al_2O_3$ в реакции паровуглекислотного риформинга CH_4 и степень их зауглероживания*

Образец	Температура реакции, °C	Показатель реакции, %				Степень зауглероживания, %
		X_{CH_4}	X_{CO_2}	Y_{H_2}	Y_{CO}	
NN	600	41	31	66	43	0.5
	700	80	60	70	70	0.5
	800	95	84	100	87	0.5
NA	600	52	44	66	41	0.6
	700	83	71	89	71	0.6
	800	98	86	100	81	0.6
AN	600	34	26	71	43	2.9
	700	74	72	98	75	2.9
	800	92	98	100	94	2.9

Примечание. X – конверсия, %; Y – выход, %.

ПП* Продолжительность испытаний 6 ч.

санных в литературе, или превышает их. Например, конверсия метана при 800 °C в присутствии Ni/CeO₂ составляла 80 % [26], Ni/SBA-15 – 70 % [27], Ni/MgAl₂O₄ – 90 % [28], Ni/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ – 60 % [29].

Исследование отработанных образцов методом термического анализа показало, что степень зауглероживания катализаторов Ce_{0.2}Ni_{0.8}O_{1.2}/Al₂O₃ зависит от природы предшественников металлов и уменьшается (2.9 → 0.5 %) в ряду образцов AN > NA ≈ NN (см. табл. 2). По сравнению с литературными данными разработанные катализаторы достаточно устойчивы к образованию углеродистых отложений. В частности, степень зауглероживания катализатора 12Ni/Al₂O₃ составляет 50 % [30], 12Ni–5Ce–5Fe/Al₂O₃ – 2 % [30], 5Ni/MgAl₂O₄ – 3 % [28], 10Ni/SBA-15 – 6.4 % и 3В–10Ni/SBA-15 – 1.5 % [27]. Наибольшей устойчивостью к зауглероживанию отличается катализатор Ce_{0.2}Ni_{0.8}O_{1.2}/Al₂O₃, полученный из азотнокислых солей-предшественников металлов и характеризующийся наибольшей разупорядоченностью кислородной подрешетки твердого раствора Ni–Ce–O ($I_{570}/I_{465} = 1.31$) и наименьшим средним размером частиц активного компонента Ni⁰ (см. табл. 1). Можно предположить, что высокие функциональные свойства данного образца обеспечиваются высокодисперсным состоянием активного компонента и формированием протяженной границы раздела фаз Ni–CeO₂, что способствует эффективному окислению промежуточных углеродсодержащих интермедиатов и низкой степени зауглероживания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом совместной пропитки по влагеомкости с последующей активацией в восстановительной среде проведен синтез серии катализаторов Ce_{0.2}Ni_{0.8}O_{1.2}/Al₂O₃ с использованием различных солей-предшественников активного компонента (гексагидрат нитрата никеля(II), аммиакат никеля(II)) и промотора (гексагидрат нитрата церия(III), нитрат аммония-церия(IV)). Комплексом методов (термический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, сканирующая электронная микроскопия, температурно-программируемое восстановление водородом) исследованы физико-химические свойства образцов после прокаливании, активации и каталитической реакции. Катализа-

торы протестированы в реакции пароуглекислотного риформинга метана, определена степень их зауглероживания. Выявлены предшественники солей металлов (гексагидрат нитрата никеля(II), гексагидрат нитрата церия(III)), применение которых для синтеза катализаторов Ce_{0.2}Ni_{0.8}O_{1.2}/Al₂O₃ обеспечивает высокую активность (выход водорода 95 %) и устойчивость к образованию углеродистых отложений (степень зауглероживания 0.5 %). Достигнутые показатели указывают на перспективность применения разработанного катализатора в ресурсосберегающих технологиях конверсии угольного метана в водородсодержащий газ.

Исследование выполнено за счет грантов Российского научного фонда № 22-13-20040, <https://rscf.ru/project/22-13-20040/> и Региона Кемеровская область – Кузбасс.

Авторы благодарят О. Б. Сухову, А. А. Почтарь, А. А. Леонову, В. А. Ушакова и С. А. Яшник за помощь в исследовании образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Global Methane Tracker 2023, IEA, Paris [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.iea.org/reports/global-methane-tracker-2023/overview> (дата обращения: 10.05.2023).
- 2 IPCC. 2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Vol. 2. Energy. Chapter 4: Fugitive Emissions [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2019rf/pdf/2_Volume2/19R_V2_4_Ch04_Fugitive_Emissions.pdf (дата обращения: 10.05.2023).
- 3 Global Non-CO₂ Greenhouse Gas Emission Projections & Mitigation [Электронный ресурс]. Режим доступа https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-09/documents/epa_non-co2_greenhouse_gases_rpt-epa430r19010.pdf (дата обращения: 10.05.2023).
- 4 Kholod N., Evans M., Pilcher R. C., Roshchanka V., Ruiz F., Coté M., Ron Collings R. Global methane emissions from coal mining to continue growing even with declining coal production // J. Clean. Prod. 2020. Vol. 256. Art. 120489.
- 5 Best Practice Guidance for Effective Methane Drainage and Use in Coal Mines [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://unece.org/DAM/energy/se/pdfs/cmm/pub/BestPractGuide_MethDrain_es31.pdf (дата обращения: 10.05.2023).
- 6 Matus E. V., Ismagilov I. Z., Mikhaylova E. S., Ismagilov Z. R. Hydrogen production from coal industry methane // Eurasian Chem. Technol. J. 2022. Vol. 24, No. 2. P. 69–91.
- 7 Ismagilov I. Z., Vosmerikov A. V., Korobitsyna L. L., Matus E. V., Kerzhentsev M. A., Stepanov A. A., Mikhaylova E. S., Ismagilov Z. R. Promoters for improvement of the catalyst performance in methane valorization processes // Eurasian Chem. Technol. J. 2021. Vol. 23, No. 3. P. 147–168.
- 8 Seo H. O. Recent scientific progress on developing supported Ni catalysts for dry (CO₂) reforming of methane // Catalysts. 2018. Vol. 8. P. 16–22.

- 9 Gao X., Li J., Zheng M., Cai S., Zhang J., Askari S., Dewangan N., Ashok J., Kawi S. Recent progress in anti-coking Ni catalysts for thermo-catalytic conversion of greenhouse gases // *Process Saf. Environ. Prot.* 2021. Vol. 156. P. 598–616.
- 10 Zhang H., Sun Z., Hu Y. H. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. Vol. 149. Art. 111330.
- 11 Greluk M., Rotko M., Turczyniak-Surdacka S. Enhanced catalytic performance of La_2O_3 promoted Co/CeO₂ and Ni/CeO₂ catalysts for effective hydrogen production by ethanol steam reforming: La_2O_3 promoted Co(Ni)/CeO₂ catalysts in SRE // *Renew. Energy.* 2020. Vol. 155. P. 378–395.
- 12 Marinho A. L. A., Toniolo F. S., Noronha F. B., Epron F., Duprez D., Bion N. Highly active and stable Ni dispersed on mesoporous CeO₂-Al₂O₃ catalysts for production of syngas by dry reforming of methane // *Appl. Catal., B.* 2021. Vol. 281. Art. 119459.
- 13 Damyanova S., Pawelec B., Palcheva R., Karakirova Y., Capel-Sanchez M. C., Tyuliev G., Gaigneaux E., Fierro J. L. G. Structure and surface properties of ceria-modified Ni-based catalysts for hydrogen production // *Appl. Catal., B.* 2018. Vol. 225. P. 340–353.
- 14 Yashnik S. A., Urzhuntsev G. A., Stadnichenko A. I., Svinitskiy D. A., Ishchenko A. V., Boronin A. I., Ismagilov Z. R. Effect of Pd-precursor and support acid properties on the Pd electronic state and the hydrosulfurization activity of Pd-zeolite catalysts // *Catal. Today.* 2019. Vol. 323. P. 257–270.
- 15 Buyan-Ulzii B., Daariimaa O., Munkhdelger C., Oyunbileg G., Enkhsaruul B. Effect of nickel precursor and catalyst activation temperature on methanation performance // *Mong. J. Chem.* 2018. Vol. 19. P. 12–18.
- 16 Urasaki K., Tanpo Y., Nagashima Y., Kikuchi R., Satokawa S. Effects of preparation conditions of Ni/TiO₂ catalysts for selective CO methanation in the reformat gas // *Appl. Catal., A.* 2013. Vol. 452. P. 174–178.
- 17 Aggett K., Davies T. E., Morgan D. J., Hewes D., Taylor S. H. The influence of precursor on the preparation of CeO₂ catalysts for the total oxidation of the volatile organic compound propane // *Catalysts.* 2021. Vol. 11. Art. 1461.
- 18 Matus E., Sukhova O., Kerzhentsev M., Ismagilov I., Yashnik S., Ushakov V., Stonkus O., Gerasimov E., Nikitin A., Bharali P., Ismagilov Z. Hydrogen production through Bi-reforming of methane: Improving Ni catalyst performance via an exsolution approach // *Catalysts.* 2022. Vol. 12. Art. 1493.
- 19 Mikuli E., Migdał-Mikuli A., Majda D. Thermal decomposition of polycrystalline $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. Vol. 112. P. 1191–1198.
- 20 Strydom C. A., van Vuuren C. P. J. The thermal decomposition of cerium(III) nitrate // *J. Therm. Anal.* 1987. Vol. 32. P. 157–160.
- 21 Małecka B., Łącz A., Drozd E., Małecki A. Thermal decomposition of d-metal nitrates supported on alumina // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. Vol. 119. P. 1053–1061.
- 22 Koryabkina N. A., Ismagilov Z. R., Shkrabina R. A., Moroz E. M., Ushakov V. A. Influence of the method of alumina modification on formation of low-temperature solid solutions in magnesia-alumina systems // *Appl. Catal.* 1991. Vol. 72. P. 63–69.
- 23 Wu L., Wiesmann H. J., Moodenbaugh A. R., Klie R. F., Zhu Y., Welch D. O., Suenaga M. Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 69. Art. 125415.
- 24 Li L., Chen F., Lu J.-Q., Luo M.-F. Study of defect sites in Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} ($x = 0.2$) solid solutions using Raman spectroscopy // *J. Phys. Chem. A.* 2011. Vol. 115. p. 7972–7977.
- 25 Matus E., Kerzhentsev M., Ismagilov I., Nikitin A., Sozinov S., Ismagilov Z. Hydrogen production from biogas: Development of an efficient nickel catalyst by the exsolution approach // *Energies.* 2023. Vol. 16. Art. 2993.
- 26 Roh H. S., Koo K. Y., Yoon W. L. Combined reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO₂, Ni-ZrO₂ and Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts to produce synthesis gas for gas to liquid (GTL) process // *Catal. Today.* 2009. Vol. 146. P. 71–75.
- 27 Siang T. J., Pham T. L. M., Cuong N. V., Phuong P. T. T., Phuc N. H. H., Truong Q. D., Vo D.-V. N. Combined steam and CO₂ reforming of methane for syngas production over carbon-resistant boron-promoted Ni/SBA-15 catalysts // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. Vol. 262. P. 122–132.
- 28 Wysocka I., Mielewczyk-Gryń A., Łapiński M., Cieślak B., Rogala A. Effect of small quantities of potassium promoter and steam on the catalytic properties of nickel catalysts in dry/combined methane reforming // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. Vol. 46. P. 3847–3864.
- 29 Sukonket T., Khan A., Saha B., Ibrahim H., Tantayanon S., Kumar P., Idem R. Influence of the catalyst preparation method, surfactant amount, and steam on CO₂ reforming of CH₄ over 5Ni/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalysts // *Energy Fuels.* 2011. Vol. 25. P. 864–877.
- 30 Li P., Park Y. H., Moon D. J., Park N. C., Kim Y. C. Carbon deposition onto Ni-based catalysts for combined steam/CO₂ reforming of methane // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. Vol. 16. P. 1562–1566.