Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Конищева Маргарита Вячеславовна

Избирательное метанирование CO в присутствии CO_2 на нанесенных Fe-, Co- и Ni/CeO_2 катализаторах

02.00.15 «Кинетика и катализ»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Собянин Владимир Александрович

Новосибирск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 9

1. Методы очистки реформата от CO для питания топливных элементов 9

2. Катализаторы и условия протекания реакции избирательного метанирования CO в присутсвии CO_2 водородсодержащих смесях 11

2.1. Катализаторы на основе металлов платиновой группы 12

2.2. Катализаторы на основе металлов триады железа 16

2.3. Структурированные блочные катализаторы 22

3. Механизм реакций метанирования CO и CO_2 24

4. Выводы из литературного обзора 26

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 28

1. Каталитические эксперименты 28

1.1. Схема каталитической установки 28

1.2. Предобработка катализаторов и условия проведения экспериментов 30

1.3. Анализ состава реакционной смеси и обработка результатов 30

2. Методики приготовления катализаторов 33

2.1. Fe-, Co- и Ni/CeO_2 катализаторы, приготовленные из нитратов и хлоридов металлов 33

2.2. Ni/CeO_2 катализаторы с добавоками галогенов (F, Cl, Br) 33

2.3. Структурированный Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl катализатор 34

3. Физико-химические методы исследования катализаторов 34

ГЛАВА III. ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ МЕТАНИРОВАНИЕ CO В РЕФОРМАТЕ НА КАТАЛИЗАТОРАХ Fe-, Co- И Ni/CeO_2, ПРИГОТОВЛЕННЫХ ИЗ НИТРАТОВ И ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ 39

1. Катализаторы, их химический состав и удельная поверхность 39

2. Активность и селективность катализаторов 41

3. Физико-химические характеристики и интерпретация каталитических данных 43

4. Механизм протекания реакции метанирования CO и CO_2 на Ni/CeO_2 и Ni(Cl)/CeO_2 51

4.1. Кинетика реакций раздельного метанирования CO и CO_2 51

4.2. Природа поверхностных соединений по данным ИКС in situ 54
4.3. Совместное метанирование CO и CO_2 58
5. Промежуточные выводы и дальнейшие направления исследований 60
ГЛАВА IV. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ni/CeO_2, ДОПИРОВАННОГО ГАЛОГЕНАМИ (F, Cl, Br), В ИЗБИРАТЕЛЬНОМ МЕТАНИРОВАНИИ CO 61
1. Температурные зависимости активности и селективности 61
2. Физико-химические характеристики и интерпритация каталитических данных 63
3. Сопоставление свойств Ni/CeO_2 с другими катализаторами в реакции избирательного метанирования 67
ГЛАВА V. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО МЕТАНИРОВАНИЯ CO В РЕФОРМАТЕ НА ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ Ni/CeO_2 КАТАЛИЗАТОРАХ 69
1. Физико-химические свойства Cl-содержащих Ni/CeO_2 катализаторов 69
2. Модель хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов 76
3. Каталитические свойства хлорсодержащих Ni/CeO_2 систем 76
4. О влиянии добавок хлора на каталитические свойства Ni/CeO_2 80
5. Промежуточные выводы 83
ГЛАВА VI. ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ МЕТАНИРОВАНИЕ CO НА СТРУКТУРИРОВАННОМ БЛОЧНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ $Ni(Cl)/CeO_2/\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$ 84
1. Структура и физико-химические характеристики катализатора 84
2. Свойства структурированного блочного катализатора в избирательном метанировании CO: сопоставление с фракцией Ni/CeO_2 с добавкой хлора 87
3. Оценка возможности применения структурированного блочного катализатора для очистки реформата от CO с целью его использования для питания топливных элементов 89
ВЫВОДЫ 92
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 94
БЛАГОДАРНОСТИ 107
ПРИЛОЖЕНИЕ 108

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует большой интерес к исследованию, разработке и коммерциализации топливных элементов (ТЭ). Энергоустановки на основе низкотемпературных топливных элементов с полимерной протонообменной мембраной (ПОМТЭ) считаются перспективными источниками электроэнергии благодаря высокой эффективности, экологичности и компактности [1]. Низкотемпературные ПОМТЭ способны работать при температурах >80°С, что позволяет использовать данные ТЭ в качестве основы для мобильных, портативных и стационарных энергоустановок [2,3]. Топливом для ПОМТЭ является водород или газовые смеси с высоким содержанием водорода. Водородсодержащую смесь (реформат) получают в процессе окислительной конверсии углеводородов или кислородсодержащих органических соединений с последующим проведением реакции паровой конверсии CO [4]. Помимо водорода, реформат содержит (об.%): 0.5−2 CO, 15-25 CO_2 и 5-15 об.% H_2O. Присутствующий в реформате оксид углерода в таком количестве является ядом для анода топливного элемента. Поэтому водородсодержащую смесь необходимо дополнительно очищать от CO, снижая его концентрацию до уровня менее, чем 10^{-3} об.% (10 ppm) [3,5]. Среди существующих методов столь глубокой очистки реформата от CO одним из наиболее перспективных считается очистка при помощи реакции каталитического метанирования оксида углерода.

Реакция избирательного (или селективного) метанирования CO в присутствии избытка CO_2 как способ глубокой очистки реформата от CO является весьма *актуальной темой исследования*. Данный процесс не требует введения дополнительных реагентов, а присутствующие в реформате CO_2, пары H_2O и образующийся в ходе реакции метан не влияют на эффективность работы ПОМТЭ [6].

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на то, что реакция метанирования CO известна уже достаточно давно [7], процесс избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 и паров воды все еще мало изучен. В литературе часто приводятся данные по активности и селективности катализаторов в модельных смесях, содержащих недостаточное количество CO, CO_2 или воды, что не позволяет достоверно и обоснованно оценить их работу в реальной водородсодержащей смеси (реформате). При этом, нет достаточной информации о влиянии предшественников активного компонента и природы нанесенного металла на свойства катализаторов избирательного метанирования CO. Согласно литературным данным активными катализаторами метанирования являются нанесенные на оксидные носители металлы VIII группы (преимущественно Ru и Ni). Присутствие хлора в катализаторах способно оказывать влияние на избирательность (селективность) протекания процесса метанирования оксидов углерода.

Цель работы – систематическое исследование закономерностей протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате на Fe-, Co- и Ni/CeO_2 катализаторах, направленное на поиск эффективных катализаторов и определение условий, обеспечивающих глубокую очистку водородсодержащей смеси от CO.

Для достижения данной цели были поставлены следующие *задачи:*

1. Синтез и исследование Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторов, нанесенных на CeO_2, в реакции избирательного метанирования CO в реформате. Определение влияния природы металла и предшественника на свойства катализаторов.

2. Изучение влияния галогенов (F, Cl и Br) на активность, селективность и структурные характеристики Ni/CeO_2 катализаторов. Оптимизация способа приготовления хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов.

3. Исследование механизма и кинетических параметров реакций метанирования оксидов углерода и установление закономерностей протекания реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 на наиболее эффективных хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторах.

4. Приготовление и исследование блочного структурированного Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl катализатора для глубокой очистки водородсодержащего газа от CO, используемого для питания ПОМТЭ.

Научная новизна работы

В настоящей работе впервые систематически исследовано протекание реакции избирательного метанирования CO в реформате на Fe-, Co- и Ni/CeO_2 катализаторах приготовленных из нитратов и хлоридов металлов. Обнаружено, что Cl-содержащие Ni/CeO_2 катализаторы являются наиболее эффективными для глубокой очистки реформата от CO. В частности, установлено, что из галогенов (F, Cl и Br) только введение хлора способствует увеличению селективности по отношению к метанированию CO. Cl-содержащие Ni/CeO_2 катализаторы обеспечивают снижение концентрации CO в присутствии CO_2 (20 об.%) и паров воды (10 об.%) в водородсодержащих смесях с 1.0 об.% до менее 10 ppm в широком интервале температур 240 – 285°C при селективности по CO выше 70%. При помощи комплекса физико-химических методов показано, что хлор приводит к образованию фазы и устойчивых поверхностных оксихлоридов церия (CeOCl), которые препятствуют активации CO_2 на поверхности CeO_2, тем самым уменьшая активность в метанировании CO_2 и увеличивая селективность по CO. Впервые были получены структурированные каталитические системы на основе покрытий из Cl-содержащих Ni/CeO_2 катализаторов, нанесенных на блоки из сетки FeCrAl сплава. Процедура приготовления позволяет сохранить высокие каталитические характеристики фракции Cl-содержащих Ni/CeO_2 катализаторов при их нанесении на блочный

носитель. Полученный катализатор является перспективным для глубокой очистки реформата от CO для дальнейшего питания низкотемпературных ПОМТЭ.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Исследование закономерностей протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате позволило получить новые как фундаментальные, так и прикладные знания. Детальное изучение влияния природы металла, добавок галогенов, условий протекания, механизма и кинетики реакции метанирования оксидов углерода дало возможность создать эффективный катализатор избирательного метанирования CO. Полученные в ходе исследования хлорсодержащие Ni/CeO_2 катализаторы были способны снижать содержание CO в реформате до уровня ниже 10 ppm. Присутствие на поверхности катализатора хлора или фазы оксохлорида церия, препятствующих активации CO_2, позволяло проводить глубокую очистку водородсодержащей смеси от CO при селективности выше 70% в широком температурном диапазоне. Данные, полученные в этой работе, позволили разработать эффективный блочный структурированный катализатор для глубокой очистки реформата от CO для практического применения.

Методология и методы исследования

Методология исследования включала в себя этапы синтеза катализаторов методом пропитки по влагоемкости носителя водными растворами предшественника. Все полученные образцы были охарактеризованы с помощью стандартизованных методов на современном оборудовании.

Приготовленные катализаторы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, элементного анализа, рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и хемосорбции CO. Для изучения механизма протекания реакции метанирования оксидов углерода были определены кинетические параметры из экспериментальных данных. Природу поверхностных соединений на катализаторах при протекании метанирования CO и CO_2 исследовали методом ИК-спектроскопии in situ.

Положения, выносимые на защиту

- Результаты исследования влияния природы металла и предшественника активного компонента (металла) на каталитические и физико-химические свойства Fe-, Co- и Ni/CeO_2 катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в реформате.

- Основные закономерности и механизм протекания реакции метанирования оксида углерода на Ni/CeO_2 и Cl-содержащих Ni/CeO_2 катализаторах в реакции избирательного метанирования CO.

- Результаты исследования влияния добавок галогенов (F, Cl и Br) на активность и селективность Ni/CeO_2 катализаторов в реакции избирательного метанирования CO.

- Результаты исследования структурированного $Ni(Cl)/CeO_2/\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$ катализатора, оценка его эффективности для практического применения.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса общепринятых каталитических и физико-химических методов и подходов исследования свойств катализаторов. Полученные экспериментальные результаты воспроизводятся и согласуются с литературными результатами.

По данным диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых международных научных журналах.

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на российских и международных конференциях: II Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, Россия 2014), III и IV Международной научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, Россия, 2014 и 2016), XII Европейском каталитическом конгрессе EUROPACAT XII (Казань, Россия, 2015), 1-ой Французской конференции по катализу FCCat 1 (Фрежус, Франция, 2016), X Международной конференции «Механизмы каталитической реакции» MCR-X (Светлогорск, Россия, 2017), III Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, Россия 2017), XIII Европейском каталитическом конгрессе EUROPACAT XIII (Флоренция, Италия, 2017), 9-ой Международной конференции по получению водорода ICH2P-18 (Загреб, Хорватия, 2018), 8-ой Токийской конференции по передовой каталитической науке и технике TOCAT8 (Йокогама, Япония, 2018).

Личный вклад соискателя

Соискатель участвовала в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, синтезировала катализаторы и проводила каталитические эксперименты. Также автор принимала участие в обработке и интерпретации данных каталитических экспериментов и физико-химических методов, представляла полученные результаты в форме устных докладов и осуществляла подготовку статей к публикации в научных журналах.

Объём и структура работы

Настоящая работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 114 страницах, содержит 25 рисунков, 6 таблиц, списка использованной литературы из 168 наименований и 5 приложений.

Глава I посвящена литературному обзору, в котором представлены способы очистки реформата от CO и рассмотрено современное состояние исследований в области разработки

катализаторов и условий проведения реакции избирательного метанирования CO в реформате. Выбраны наиболее перспективные каталитические системы. На основании литературного обзора поставлены задачи работы. В Главе II описаны использованные в работе экспериментальные методики каталитических экспериментов, синтеза катализаторов и исследования их физико-химических свойств. Главе III посвящена результатам исследования протекания реакций избирательного метанирования CO в реформате на Fe-, Co- и Ni/CeO_2 катализаторах приготовленных из нитратов и хлоридов металлов. В этой главе представлены физико-химические характеристики и каталитические свойства полученных образцов. По результатам исследований устанавливается зависимость свойств катализаторов от природы металла и предшественника. Также обсуждаются закономерности, механизм и кинетическая схема протекания реакций метанирования оксидов углерода; роль каждого компонента катализатора в проведении реакции. В Главе IV приведены данные по влиянию добавок галогенов (F, Cl и Br) на свойства Ni/CeO_2 катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в реформате. В Главе V подробно рассмотрены способы приготовления, каталитические и физико-химические свойства Cl-содержащих Ni/CeO_2 катализаторов. В Главе VI обсуждается перспектива использования блочного структурированного катализатора $Ni(Cl)/CeO_2/\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$ для глубокой очистки реформата от CO.

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В этой главе кратко представлены методы очистки реформата от CO, литературные данные по исследованию закономерностей протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате. Суммированы сведения о протекании реакций избирательного метанирования CO на нанесенных катализаторах содержащих благородные металлы и металлах триады железа. Рассмотрены основные представления о механизме протекания реакции гидрирования оксидов углерода.

1. Методы очистки реформата от CO для питания топливных элементов

Топливные элементы преобразуют химическую энергию топлива напрямую в электричество [8]. Тип топливных элементов классифицируется по рабочей температуре и используемому электролиту [9,10]. ПОМТЭ как и любой другой топливный элемент состоит из анода, катода и электролита. Электролит ПОМТЭ представляет из себя полимерную протообменную мембрану (тонкая полимерная пленка). Электроды – на аноде и катоде обычно представляют собой платину, нанесенную на углеродный носитель. Топливом для ПОМТЭ является водород или водородсодержащий газ. Водород поступает на анод, а кислород (воздух) на катод. На аноде протекает реакция $H_2 = 2H^+ + 2e^-$. Электроны переносятся в ТЭ по внешней электрической цепи, создавая постоянный ток. Протоны переносятся через электролит к катоду. На катоде протекает реакция $2H^+ + 0.5\ O_2 = H_2O + 2e^-$.

ПОМТЭ с полимерной мембраной на основе перфторированной полимерной сульфокислоты (Нафион) работают при температуре 40–80°C [11]. Низкая температура ПОМТЭ открывает ряд преимуществ, таких как простота конструкции и возможность быстрого запуска и остановки. ПОМТЭ являются наиболее перспективными для мобильных, портативных и стационарных энергоустановок [1–3,12].

Для промышленного применения водород получают путем реакций паровой, кислородной или автотермической конверсии углеводородов (в основном, метана) и последующей реакции паровой конверсии CO. Полученная водородсодержащая смесь содержит ~10 об.% CO и 10-15% CO_2. Затем проводят высокотемпературную паровую конверсию CO при 300-500°C на железохромовом катализаторе для снижения концентрации CO до уровня 3–4 об.%. После этого проводится низкотемпературная конверсия CO на медно-цинковом катализаторе при 200–250°C. В итоге получают реформат, содержащий (об.%): 40-70 H_2, 15-20 об.% CO_2, ~ 10 об.% H_2O, 0-25 об.% N_2, 0.5-2 об.% CO. Концентрация CO в смеси зависит от сырья (углеводороды, спирты, эфиры, биомасса и др.) и способа получения H_2-содержащей смеси [13–16]. При получении водорода путем паровой конверсии метана и последующей стадий паровой конверсии CO, смесь будет содержать 1.0-2.0 об.% CO [17]. В случае паровой конверсии кислородсодержащих органических соединений (метанол, диметиловый эфир, диметоксиметан)

в одну стадию реформат содержит около 1.0 об.% CO [14,18]. Каталитическое разложение муравьиной кислоты позволяет получить смесь, содержащую водород, CO_2 и небольшое количество CO [19,20]. Однако, во всех случаях для дальнейшего использования реформата в качестве топлива для ПОМТЭ содержание CO должно быть менее 10 ppm, так как CO является ядом для анода ПОМТЭ.

Методы очистки водородсодержащей газовой смеси от CO (до уровня ~ 10–100 ppm) можно разделить на физические (короткоцикловая адсорбция, диффузия через мембраны) и каталитические (избирательное метанирование и окисление CO).

Физические способы очистки водорода от CO сложно реализовать для компактных стационарных и мобильных установок. Адсорбционная очистка - это циклический процесс адсорбции (при повышенном давлении) и десорбции (при пониженном давлении) [21]. Для глубокой очистки водорода от CO требуется три или четыре адсорбера. Такой метод имеет недостатки, связанные с габаритами установки, поэтому этот способ используется только в промышленности и позволяет получить водород высокой чистоты (99.99%).

Очистка водородсодержащей смеси от CO и CO_2 с помощью палладиевых мембран основана на диффузии водородсодержащего газа через палладиевую мембрану с выделением чистого водорода [22]. Палладиевые мембраны являются нестабильными и могут разрушаться [23,24]. Этот метод является слишком дорогим за счет использования Pd. Степень извлечения водорода может достигать 98%, при чистоте 99.9%.

Поэтому использование каталитических методов очистки реформата от CO для питания ПОМТЭ считается наиболее целесообразным.

Одним из известных каталитических методов очистки водородсодержащей смеси от CO является реакция окисления CO.

Этот метод требует добавления кислорода (воздуха) в реформат, что приводит к разбавлению водородсодержащего газа азотом. В ходе такой очистки реформата одновременно протекают две высокоэкзотермические каталитические реакции: окисление CO (1) и окисление H_2 (2):

$$2CO+O_2=CO_2 \qquad \Delta_rH°=-566 \text{ кДж/моль } O_2 \qquad (1)$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad \Delta_rH°=-484 \text{ кДж/моль } O_2 \qquad (2)$$

Реакция избирательного окисление CO до CO_2 является эффективным каталитическим методом удаления CO из реформата [25–29].

Однако, в последнее время значительное внимание уделяется изучению альтернативного процесса очистки реформата от CO, а именно избирательному (или селективному) метанированию CO. В отличие от реакции избирательного окисления CO, в данном случае нет необходимости вводить дополнительный реагент – воздух (кислород), соответственно, не

происходит разбавления реформата азотом. При очистки реформата от CO при помощи реакции избирательного метанирования CO протекает наряду с целевой реакцией метанирования CO (3) две побочные реакции метанирование CO_2 (4) и обратная паравой конверсии CO (5):

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O \qquad \Delta_rH° = -206 \text{ кДж/моль} \qquad (3)$$

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta_rH° = -165 \text{ кДж/моль} \qquad (4)$$

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \qquad \Delta_rH° = 41 \text{ кДж/моль} \qquad (5)$$

Отметим, что полученный метан и содержащиеся в реформате CO_2 и пары H_2O являются инертными для ПОМТЭ. Однако, чтобы этот метод был эффективным, катализатор должен обладать высокой активностью и селективностью в метанировании CO. Очевидно, что поскольку реформат содержит значительное количество CO_2, то протекание побочных реакций 4 и 5 будут приводить к значительной потери водорода и увеличению концентрации CO.

Протекание реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 принято характеризовать степенями конверсии CO (X_{CO}), CO_2 (X_{CO_2}) и селективностью по CO (S_{CO}), которая равна отношению количества метана, полученному из CO к суммарному количеству метана образующегося при метанировании оксидов углерода. Очевидно, чем выше X_{CO} и S_{CO}, тем лучше катализатор и эффективнее процесс очистки. Так, при типичной начальной концентрации CO ~ 1 об.% в реформате, X_{CO} должна быть ~ 99.9%, чтобы обеспечить требуемое содержание CO (≤ 10 ppm) в водородсодержащей смеси, подаваемой в ПОМТЭ.

Также важными характеристиками глубокой очистки водородсодержащей смеси от CO являются данные о концентрации CO на выходе из реактора ($[CO]_{вых}$) (что непосредственно позволяет судить о глубине очистки) и о интервале температур (температурном окне ΔT_{10}) при котором достигается концентрация CO на выходе из реактора ≤ 10 ppm.

Таким образом эффективный катализатор избирательного метанирования CO в реформате должен обеспечивать высокую очистку реформата от CO до уровня менее 10 ppm в широком температурном диапазоне при высокой селективности по CO.

Ниже будут кратко рассмотрены основные типы катализаторов избирательного метанирования CO в присутствии CO_2, условия проведения этой реакции и представления о механизме их протекания.

2. Катализаторы и условия протекания реакции избирательного метанирования CO в присутсвии CO_2 водородсодержащих смесях

Реакция гидрирования оксидов углерода была открыта Сабатье и Сандераном в 1902 году [7]. Катализаторы гидрирования оксидов углерода представляют собой металлы VIII группы, нанесенные на оксидные носители [30–33]. Активным компонентом в реакции гидрирования выступает металл. Носитель обеспечивает термическую и механическую стабильность металлических катализаторов, и позволяет получить катализатор с более высокой удельной

поверхностью [34]. Не смотря на значительное количество работ посвященных исследованию реакции гидрирования оксидов углерода, в литературе имеется не так много работ относящихся к изучению протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате.

Далее будут рассмотрены основные типы катализаторов для реакции избирательного метанирования монооксида углерода, закономерности, влияющие на активность и селективность, условия проведения этой реакции и представления о механизме ее протекания.

2.1. Катализаторы на основе металлов платиновой группы

В первых работах середины XX века [35,36], посвященных изучению протекания реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 в водородсодержащих смесях, были исследованы катализаторы, содержащие металлы платиновой группы. В работе [35] изучены катализаторы 0.01–5 мас.% Ru-, Rh-, Pd-, Pt/Al_2O_3. Было обнаружено, что Pd- и Pt-содержащие катализаторы не эффективны в избирательном метанировании CO. Наибольшей активностью и селективностью по CO обладали Ru- и Rh-содержащие катализаторы. В частности, катализатор 0.5 мас.% Ru/Al_2O_3 был способен снижать выходную концентрацию CO до ~ 100 ppm при 157°C в исходной смеси (об.%): ~0.30 CO, ~16.7 CO_2, 68 H_2, 15 H_2O при скорости потока 500 $ч^{-1}$. При увеличении скорости потока до 900 $ч^{-1}$ минимальная $[CO]_{вых}$ составляла величину 160 ppm в температурном диапазоне 188–200°C. В работе [36] было показано, что катализатор 0.5 мас.% Ru/α-Al_2O_3 снижает концентрацию CO до 50 ppm при 250°C в смеси (об.%): ~0.3 CO, 20 CO_2, 80 H_2 при скорости потока 9000 $ч^{-1}$ катализатор. При 300°C наблюдается увеличение $[CO]_{вых}$ до ~600 ppm за счет протекания реакции обратной паровой конверсии CO.

Дальнейшие исследования реакции избирательного метанирования CO возобновились в начале 2000-х годов в связи с возросшим интересом к получению водородсодержащего газа для питания низкотемпературным топливным элементам [37]. Современные исследования избирательного метанирования CO также были начаты с изучения свойств катализаторов содержащих металлы платиновой группы [38–40].

В работе [38] были исследованы Ru-, Pt- и Pd-содержащие катализаторы, нанесенные на MgO, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 и ZrO_2 в отношении реакции избирательного метанирования CO. Катализаторы были получены методом пропитки носителей по влагоемкости водными растворами $RuCl_3$, $PdCl_2$ и H_2PtCl_6. Содержание Pt и Pd в катализаторах было 10 мас.%, а Ru-5 мас.%. Эксперименты проводили в газовой смеси, содержащей (об.%): 0.5 CO, 15 CO_2, 60 H_2, 0.9 H_2O, 24.9 He, при скорости потока 151.5 $л \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$. Было показано, что Pt- и Pd-содержащие катализаторы в отличие от Ru-содержащего катализатора были неэффективными в реакции избирательного метанирования CO. Наиболее активным и эффективным в реакции избирательного метанирования CO был катализатор Ru/TiO_2, который снижал $[CO]_{вых}$ до

уровня 20 ppm при 220°C. Этот факт авторы связывают с высокой дисперсностью рутения в катализаторе Ru/TiO_2.

Авторы [39,41,42] изучали влияние природы носителя на свойства катализатора при протекании реакции избирательного метанирования CO. Катализаторы Ru/TiO_2, Ru/ZrO_2, Ru/CeO_2 и Ru/Al_2O_3 были получены пропиткой по влагоемкости носителей TiO_2, ZrO_2, CeO_2 и Al_2O_3 водным раствором $RuCl_3$. Далее образцы сушили на воздухе при 200°C и прокаливали при 350°C в потоке кислорода, затем восстанавливали при 350°C в атмосфере водорода. Образцы содержали 5 мас.% Ru. Эксперименты проводили в реакционной смеси, содержащей (об.%): 0.5 CO, 18 CO_2, 40 H_2, 15 H_2O, 26.5 He и скорости потока 27 $л \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$. Все катализаторы обеспечивали снижение $[CO]_{вых}$ до уровня 10 ppm. Наиболее активным в реакции метанирования CO был катализатор Ru/TiO_2, однако, он обладал низкой S_{CO} за счет активности в реакции метанирования CO_2. Высокая активность катализатора Ru/TiO_2 связана с более высокой дисперсностью рутения по сравнению с катализаторами Ru/ZrO_2, Ru/CeO_2 и Ru/Al_2O_3. В работах [39,41,42] не приводятся данные по селективности катализаторов, однако по нашим оценкам снижение $[CO]_{вых}$ до 10 ppm при S_{CO} ~ 70% достигалось при 250-260°C на Ru/CeO_2, при 265–280°C на Ru/ZrO_2 и при 280-315°C на Ru/Al_2O_3.

В работах [43,44] в реакции избирательного метанирования CO исследовались Ru-содержащие катализаторы и влияние природы предшественника активного компонента. Были приготовлены Ru-содержащие катализаторы, нанесенные на CeO_2 и Al_2O_3 методом пропитки по влагоемкости водными растворами $RuCl_3$ и $Ru(NO)(NO_3)_3$ (в дальнейшем обозначены как $Ru(Cl)/CeO_2$, Ru/CeO_2, $Ru(Cl)/Al_2O_3$ и Ru/Al_2O_3). Эксперименты были проведены при составе реакционной смеси, содержащей (об.%): 0.56 CO, 21.7 CO_2, 42.2 H_2, N_2-баланс при скорости потока 20 $л \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$. Удельная поверхность Ru/CeO_2 катализаторов была значительно ниже (примерно в 10 раз), чем у катализаторов Ru/Al_2O_3. Катализаторы Ru/CeO_2 и Ru/Al_2O_3 были активными в метанировании CO, но обладали низкой S_{CO} за счет одновременного протекания метанирования CO_2. Катализаторы полученные из хлорида Ru^{3+} были наиболее эффективными в реакции избирательного метанирования CO в присутсвии CO_2. На катализаторе 5 мас.% $Ru(Cl)/CeO_2$ полная конверсия CO, по нашим оценкам, при S_{CO} >70% наблюдалась при 213–217°C. При этом катализатор 5 мас.% $Ru(Cl)/Al_2O_3$ был наиболее эффективным в реакции избирательного метанирования CO. Данный катализатор обеспечивал полное метанирование CO (X_{CO}=100%) при селективности >70% в температурном диапазоне 210−244°C. Стоит отметить, что обработка катализатора 3 мас.% Ru/Al_2O_3 водным раствором NH_4Cl позволила получить активный и селективный катализатор [44]. Полная конверсия CO при S_{CO} > 65% на этом катализаторе в широком температурном диапазоне 219–281°C. Очевидно, что природа предшественника активного компонента влияет на свойства катализатора в реакции

избирательного метанирования CO. Таким образом использование $RuCl_3$ при приготовление катализаторов или обработки катализатора Ru/Al_2O_3 водным раствором NH_4Cl позволяет приготовить высокоэффективные системы для избирательного метанирования CO. По мнению авторов [43,44] хлор фиксируется на поверхности катализаторов и тем самым оказывает положительный эффект на S_{CO}.

В работе [40] были исследованы Ru-, Rh-, Pt- и Pd-содержащие катализаторы, нанесенные на γ-Al_2O_3. Катализаторы были получены методом пропитки по влагоемкости носителя водными растворами $Ru(NO)(NO_3)_3$, $Rh(NO_3)_3$, $(NH_3)_2Pt(NO_2)_2$, $(NH_3)_2Pd(NO_2)_2$. Затем образцы сушили на воздухе и восстанавливали в потоке H_2. Содержание металла в катализаторах было 0.5 вес.%. Эксперименты проводили в модельной газовой смеси, содержащей (об.%) 1 CO, 15 CO_2, 50 H_2, He-баланс при скорости потока 80 $л \cdot г^{-1}_{кат}$ $ч^{-1}$. Катализаторы Pt/Al_2O_3 и Pd/Al_2O_3 были практически неактивны в реакции избирательного метанирования. В целом эффективность (активность катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 снижалась в ряду Rh/γ-Al_2O_3 > Ru/γ-Al_2O_3 >> Pt/γ-Al_2O_3 > Pd/γ-Al_2O_3. Этот ряд активности металлов близок к установленным ранее [35,38].

В работе [45] проведено исследование свойств 0.5–5.0 мас.% Ru-содержащих катализаторов, нанесенных на TiO_2, Al_2O_3, YSZ ($ZrO_2 \cdot Y_2O_3$), CeO_2 и SiO_2. Все катализаторы готовили методом пропитки носителя водным раствором $Ru(NO)(NO_3)_3$. Эксперименты проводили в газовой смеси, содержащей (об.%) 1 CO, 15 CO_2, 50 H_2, 0-30 H_2O и He-баланс при скорости потока 80 $л \cdot г^{-1}_{кат}$ $ч^{-1}$. Было обнаружено, что природа носителя влияет на свойства катализатора. Показано, что активность катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 убывает в ряду Ru/TiO_2 > Ru/Al_2O_3 ~ Ru/CeO_2 > Ru/YSZ > Ru/SiO_2. Катализатор Ru/SiO_2 проявлял высокую активность в реакции обратной паровой конверсии оксида углерода. На катализаторе 5.0 мас.% Ru/TiO_2 X_{CO} ~100% достигалась уже при 230°C. Однако увеличение температуры приводило к метанированию CO_2. К сожалению, в статье не приведены данные о глубине очистки и селективности по CO. Авторы [45] связывают высокую активность катализатора Ru/TiO_2 с возможным сильным взаимодействием металл-носитель.

В работах [46–48] были исследованы катализаторы Ru/TiO_2 и Ru/Al_2O_3, содержащие 0.5 мас.% Ru. Образцы были получены пропиткой TiO_2 и Al_2O_3 водным раствором $Ru(NO_3)_3$, просушены при 100°C и прокалены при 500°C на воздухе. Эксперименты проводились при составе реакционной смеси (об.%): 0.154 CO, 15.5 CO_2, 62.3 H_2, 22.0 H_2O и скорости потока 12 $л \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$. Показано [46], что катализатор Ru/TiO_2 способен снижать CO в смеси до 500 ppm в температурном диапазоне 210–285°C при селективности по CO ≥ 30%. Катализатор Ru/Al_2O_3 был менее эффективен и обеспечивал более узкий температурный диапазон очистку смеси от

CO до 500 ppm при $S_{CO} \geq 30\%$. Катализаторов 2 мас.% Ru/TiO_2 [48], полученный методом осаждения в присутствии NH_3 обладал высокой дисперсностью рутениевых частиц (1.2 нм). Этот катализатор обеспечивал снижение концентрации CO до уровня 100 ppm при 150°C, однако, увеличение температуры до 200°C приводило к значительному метанированию CO_2 и падению S_{CO}, по нашим оценкам, до ~20%. Катализатор Ru/TiO_2 полученный методом осаждения в присутствии NaOH, обладал низкой селективностью по CO. Натрий присутствующий в катализаторе способствовал протеканию реакции обратной паровой конверсии CO.

Помимо способа приготовления и природы носителя свойства катализаторов в реакции избирательного метанирования зависят и от природы добавок [49,50]. В работе [49] были исследованы катализаторы: Ru/TiO_2, $Ru\text{-}Ni/TiO_2$, $Ru\text{-}Co/TiO_2$, $Ru\text{-}Fe/TiO_2$, $Ru\text{-}La/TiO_2$, $Ru\text{-}K/TiO_2$ и $Ru\text{-}Ni\text{-}La/TiO_2$, полученные методом пропитки. Во всех случаях использовались растворы нитратов металлов. Содержание Ru составило 0.5 мас.%, Fe, Co и Ni – 5 мас.%, La и K – 0.1 мас.%. Эксперименты проводились при скорости потока 12 $л \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$ и составе реакционной смеси (об.%): 0.154 CO, 15.5 CO_2, 62.3 H_2, 22.0 H_2O. Катализатор Ru/TiO_2 снижал концентрацию CO до уровня <100 ppm в температурном диапазоне 210-285°C при $S_{CO} \geq 30\%$. Наиболее эффективной добавкой к Ru-содержащим катализаторам оказались Ni и La. При добавлении никеля температурный диапазон, при котором концентрация CO снижалась до <100 ppm, увеличивалась до 90°C (200–290°C). В случае биметаллического $Ru\text{-}Ni/TiO_2$ катализатора введение Ni приводило к увеличению активной поверхности, на которой происходило метанирование CO. Добавка La по мнению авторов [49], приводила к взаимодействию между Ru и La_2O_3, и увеличению электронной плотности на Ru, что способствовало диссоциации связи C-O. Катализатор $Ru\text{-}Ni\text{-}La/TiO_2$ при 185–265°C был способен проводить глубокую очистку водородсодержащей смеси от CO до <100 ppm при $S_{CO} > 30\%$.

Влияние содержания Ru и Ni на свойства биметаллических $Ru\text{-}Ni/TiO_2$ катализаторов было изучено подробно в работе [50]. Содержание рутения варьировали в диапазоне 0-0.5 мас.%, никеля 0-9 мас.%. Эксперименты проводились при составе реакционной смеси (об.%): 0.49 CO, 15.8 CO_2, 65.6 H_2, 18.1 H_2O и скорости потока 10000 $ч^{-1}$. Образец 0.2 мас.% Ru–9 мас.% Ni/TiO_2 обеспечил снижение $[CO]_{вых}$ до < 100 ppm при $S_{CO} > 30\%$ в температурном диапазоне 186–290°C. Этот катализатор был активен в метанировании CO при низкой температуре > 200°C за счет высокой дисперсности металлических частиц и проявлял низкую активность в реакции обратной паровой конверсии CO за счет низкого содержания Ru.

Приведенные выше данные позволяют заключить, что среди катализаторов, содержащих благородные металлы наиболее эффективными в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 являются Ru-содержащие катализаторы. Активность и селективность по CO

может регулироваться с помощью выбора природы предшественника, природы носителя и введения добавок. Добавка хлора в катализаторы оказывает положительный эффект на протекание избирательного метанирования CO в частности увеличивает S_{CO} и глубину очистки реформата от CO.

2.2. Катализаторы на основе металлов триады железа

Рассмотренные выше катализаторы реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 содержат благородные металлы, и, естественно, их стоимость высока. Поэтому последние 10 лет предпринимаются серьезные попытки, направленные на поиск более дешевых каталитических систем, не содержащих благородные металлы. На сегодняшний момент, согласно литературным данным, наибольший интерес представляют катализаторы на основе металлов триады железа.

В первой работе, посвященной исследованию катализаторов селективного метанирования CO, помимо Ru-содержащего катализатора также исследовали и никельсодержащие системы [36]. В этой работе были изучены никелевые катализаторы Ренея, Ni/кизельгур, Ni/Al_2O_3 и $NiO/\alpha\text{-}Al_2O_3$. Среди исследованных катализаторов в смеси, содержащей (об.%): ~0.3 CO, 20 CO_2, 80 H_2 при скорости потока 9000 $ч^{-1}$, эффективным в избирательном метанировании CO был только Ni – Ренея. Этот катализатор снижал $[CO]_{вых}$ до 100 ppm при 225°C. Он обладал высокой дисперсностью никелевых частиц и высокой удельной поверхностью.

В работе [38] были систематически исследованы Fe-, Co- и Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на MgO, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 и ZrO_2 в реакции избирательного метанирования CO. Катализаторы были получены методом пропитки носителей по влагоемкости водными растворами $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$. Содержание металла в образцах составило 10 мас.%. Эксперименты проводили в газовой смеси, содержащей (об.%): 0.5 CO, 15 CO_2, 60 H_2, 0.9 H_2O, 24.9 He, при скорости потока 151.5 $л \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$. Катализатор Ni/ZrO_2 при протекании реакции избирательного метанирования CO оказался наиболее эффективным. Он снижал концентрацию CO до уровня 20 ppm при 280°C и селективности по CO, по нашим расчетам, около 40%. Однако, дальнейшее увеличение температуры приводило к метанированию CO_2 и протеканию реакции обратной паровой конверсии CO.

Авторы [51] исследовали свойства Ni-, Co- и Fe-содержащих катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 и TiO_2 в реакции избирательного метанирования CO. Образцы были получены методом пропитки носителей водными растворами нитратов металлов. Эксперименты проводили в смеси, содержащей (об.%): 0.2 CO, 16.1 CO_2, 65.3 H_2, 18.4 H_2O, при скорости потока 10000 $ч^{-1}$. Содержание металла во всех образцах составило ~10 мас.%. Катализаторы Fe/Al_2O_3 и Fe/TiO_2 были не активны в избирательном метанировании CO и обеспечивали протекание реакции обратной паровой конверсии CO. Кобальтсодержащие катализаторы были

способны снижать концентрацию CO до 500 ppm при 200°C. Катализатор Ni/Al_2O_3 снижал концентрацию CO до <500 ppm при 200–250°C и S_{CO}, по нашим оценкам, ~ 20%. В реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 катализатор Ni/TiO_2 обеспечивал снижение $[CO]_{вых}$ до уровня < 500 ppm при 180–300°C и S_{CO}, по нашим оценкам, ≥ 30%. Эффективность катализатора Ni/TiO_2 при протекании реакции избирательного метанирования CO, по мнению авторов работы [51], обеспечивалась низкой активностью в реакции метанирования CO_2 и реакции обратной паровой конверсии CO.

В работе [52] были исследованы катализаторы $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$ в реакции избирательного метанирования CO. Носитель представлял собой мезопористый нанокристаллический $\gamma\text{-}Al_2O_3$ и имел удельную поверхность 328 $м^2 \cdot г^{-1}$. Никель (5-50 мас.%) в катализатор был введен методом пропитки $\gamma\text{-}Al_2O_3$. Эксперименты проводили с использованием смеси, содержащей (об.%): 5 CO, 10 CO_2, 80 H_2, $5H_2O$, при скорости потока 60 $л \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$. Наиболее активным в метанировании CO был катализатор 25 мас.% $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализатор. Максимальная X_{CO} составила около 90% при 320°C, при этом также наблюдалось метанирование CO_2. К сожалению, авторы статьи не приводят данные по S_{CO}. Однако, очевидно, что из-за высокой активности как в метанировании CO, так и в метанировании CO_2, данный катализатор будет обладать низкой селективностью по CO.

Далее рассмотрим свойства нанесенных на Al_2O_3 Ni-содержащих катализаторов с различными добавками в реакции избирательного метанирования CO.

В работе [53] были исследованы мезопористые катализаторы Ni/Al_2O_3 с добавками Ru. Эксперименты проводили с использованием газовой смеси, содержащей (об.%): 1 CO, 20 CO_2, 69 H_2. Было показано, что катализаторы 1 мас.% Ru/20-40 мас.% Ni/Al_2O_3 способны снижать концентрацию CO с 1 об. % до менее 10 ppm. В частности, катализаторы, содержащие 33 и 40 мас.% никеля, обеспечивали глубокую очистку смеси от CO в температурном диапазоне 190–250°C при S_{CO} > 50%. Стоит отметить, что катализатор 1 мас.% Ru/40 мас.% Ni/Al_2O_3 проявлял стабильность в течение 200 ч - не наблюдалось изменений выходных концентраций CO и CH_4.

Каталитические свойства $Ni\text{-}MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ систем с добавками благородных металлов (Ru, Rh, Pt и Ir) были исследованы в реакции избирательного метанирования CO [54]. Катализатор $Ni\text{-}MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ был получен методом наосаждения Ni и Mg из растворов нитрата Ni^{2+} и Mg^{2+} раствором KOH на $\gamma\text{-}Al_2O_3$. Допирование катализатора благородными металлами осуществляли методом пропитки водными растворами $Ru(NO)(NO_3)_x(OH)_y$, $Rh(NO_3)_3$, $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ и $Cl_3Ir \cdot xH_2O$. Содержание благородных металлов во всех образцах составило 1 мас.%. При проведении каталитических экспериментов использовали смесь, содержащую (об.%): 1 CO, 20 CO_2, 57 H_2, 22 N_2, при скорости потока 2400 $ч^{-1}$. Было показано, что минимальная $[CO]_{вых}$ на катализаторе $Ni\text{-}MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ составляла 200 ppm. Среди исследованных катализаторов Ir/Ni-

$MgO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ проявлял самую низкую активности в реакции метанирования CO_2 и был наиболее эффективным в избирательном метанировании CO. Он снижал $[CO]_{вых}$ до <10 ppm при 190 – 230°C и селективность по CO, по нашим оценкам, > 40%.

В работе [55] было исследовано влияние хлора на свойства катализатора $NiAl_xO_y$, полученного методом плазменного распыления, в отношении реакции избирательного метанирования CO. $NiAl_xO_y$ представлял собой смесь шпинели $NiAl_2O_4$, оксидов никеля и алюминия. Введение хлора в $NiAl_xO_y$ осуществлялось методом пропитки водным раствором $RuCl_3$, NH_4Cl или HCl. Расчетное содержание введенного Cl из NH_4Cl и HCl составляло 1 мас.%, содержание $RuCl_3$ варьировали в диапазоне 1-3 мас.%. Исследование каталитических свойств проводили в смеси, содержащей (об.%): 0.87 CO, 17.4 CO_2, 15 H_2O, H_2 – баланс. Наиболее активным, но не селективным катализатором оказался $NiAl_xO_y$ без добавок хлора. Данный образец обеспечивал при 210°C минимальное значение $[CO]_{вых} \geq 100$ ppm и $S_{CO} = 55\%$. Хлорсодержащие катализаторы обладали более низкой активностью, но высокой S_{CO}. Так катализатор $NiAl_xO_y$ обработанный раствором NH_4Cl снижал $[CO]_{вых}$ до ~ 40 ppm при $S_{CO} > 85\%$ в диапазоне температур 250–290°C. Детальное исследование реакций раздельного гидрирования CO и CO_2 методом ИК-спектроскопии позволило авторам [55] сделать вывод, что введение хлора ингибирует диссоциацию CO_2 на поверхности катализатора.

В работах [56,57] был изучен катализатор SiO_2/Ni/AlVOx. Он представлял из себя пленку мезопористого оксида кремния, которая содержала Ni и AlVOx в дисперсном состоянии. Этот катализатор снижал $[CO]_{вых}$ до значения менее 10 ppm в смеси, содержащей (об.%): 0.5 CO, 20 CO_2, 17 H_2O, H_2 - баланс. По мнению авторов работ [56,57] именно мезопористый SiO_2 обеспечивал эффективность в глубокой очистки смеси от CO и высокую стабильность работы этого катализатора.

В работе [58] были изучены нанесенные на мезопористый оксид ZrO_2 никельсодержащие (1-7 мас.%) катализаторы в реакции избирательного метанирования CO. Среди этих катализаторов наиболее эффективным был катализатор 5 мас.% Ni/ZrO_2. Он обеспечивал в смеси, содержащей (об.%):0.5 CO, 20 CO_2, 7.5 H_2O, 5 N_2, H_2 – баланс, при скорости потока 10000 $ч^{-1}$ минимальную $[CO]_{вых}$ на уровне ~ 10 ppm в температурном интервале 235–307°C при и $S_{CO} > 70\%$ по крайне мере в течение 140 ч . Авторы [58] связывают высокую эффективность Ni/ZrO_2 с тем, что в носителе (мезопористый ZrO_2) присутствовал хлор.

В работе [59] исследовали наноструктурированный катализатор $Zr_{1-x}Ni_xO_2$ (где x=0.0-0.7), полученный осаждением раствора $ZrO(NO_3)_2$ и $Ni(NO_3)_3$ в присутствии мочевины. В смеси, содержащей (об.%): 1.15 CO, 23 CO_2, 15 H_2O, 72 H_2, N_2 – баланс, при скорости потока 2400 $ч^{-1}$ максимальной активностью в реакции избирательного метанирования CO обладали катализаторы $Zr_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ и $Zr_{0.3}Ni_{0.7}O_2$. Было обнаружено, что при 170°C, минимальная $[CO]_{вых}$

достигала 10 ppm при увеличении температуры до 250°C - $[CO]_{вых}$ составила величину ~ 100 ppm. Это по мнению авторов было обусловлено протеканием метанирования CO_2 и реакции обратной паровой конверсии CO. Катализатор $Zr_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ обладал высокой стабильностью при 170°C в течение 20 ч, значение $[CO]_{вых}$ не изменялось и составляло ~10 ppm. Высокая эффективность наноструктурированных катализаторов $Zr_{1-x}Ni_xO_2$ обусловлена по мнению авторов высокой дисперсностью частиц Ni.

В работах [60–62] были исследованы промотированные бором и рутением Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на ZrO_2. Катализатор Ni/ZrO_2 был способен снижать $[CO]_{вых}$ до 20 ppm в смеси, содержащей (об.%): 1.14 CO, 21.43 CO_2, 1.8 H_2O, 74.8 H_2, 0.83 N_2 при скорости потока 10000 $ч^{-1}$ и T=260–280°C [60]. Введение бора и рутения увеличивало эффективность катализаторов в реакции избирательного метанирования CO [61,62]. Было показано, что катализатор $Ni_{61}Ru_9B_{30}/ZrO_2$ обеспечивал практически 100% конверсию CO при 230-250°C, и конверсии CO_2 менее 1% [62].

Катализаторы Co/ZrO_2, Ni/ZrO_2 и Ni/ZrO_2-Sm_2O_3 были исследованы в смеси, содержащей (об.%): 14.4 CO, 13.3 CO_2, 5.4 N_2, 2.1 CH_4, 64.8 H_2 при скорости потока 5.4 $л{\cdot}г^{-1}_{кат}{\cdot}ч^{-1}$ [63]. Каталитическая активность в реакции избирательного метанирования CO уменьшалась в ряду Ni/ZrO_2-Sm_2O_3 > Co/ZrO_2 > Ni/ZrO_2. Полная конверсия CO на Ni/ZrO_2-Sm_2O_3 и Co/ZrO_2 достигалась при 200 и 245°C, соответственно. При этом катализатор Co/ZrO_2 обладал низкой активностью в метанировании CO_2. Sm_2O_3 оказывал промотирующее действие и увеличивал активность катализатора Ni/ZrO_2.

Авторы [64] исследовали влияние добавок хлора на свойства катализатора Ni/ZrO_2 в глубокой очистке реформата от CO. Хлорсодержащие катализаторы 15мас.% $Ni(Cl_x)/ZrO_2$ были получены методом пропитки носителя ZrO_2 водным раствором нитрата никеля и хлорида аммония. Атомное соотношение Cl/Zr варьировалось в диапазоне x = 0.0–0.6. Было показано, что катализатор $Ni(Cl_{0.1})/ZrO_2$ снижал $[CO]_{вых}$ до < 10 ppm в смеси, содержащей (об.%): 1.0 CO, 18 CO_2, 70 H_2, 11 N_2 и скорости потока 15 $л{\cdot}г^{-1}_{кат}{\cdot}ч^{-1}$ в температурном интервале 220–300°C при S_{CO} > 50%. Авторы [64] установили, что увеличение содержания хлора приводило к уменьшению дисперсности никелевых частиц и снижению активности катализаторов. Однако, присутствие атомов хлора значительно препятствовало метанированию CO_2.

В работае [65] были исследованы свойства механических смесей Ni-α-Al_2O_3, Ni-SiO_2, Ni-γ-Al_2O_3, Ni-TiO_2 и Ni-ZrO_2 в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2. Катализаторы были получены механическим смешиванием (растиранием в порошок) оксидов и пористого никеля (губки) в небольшом количестве этанола. Показано, что в смеси, содержащей (об.%): 0.2 CO, 16.4 CO_2, 18.6 H_2O, 64.8 H_2, и скорости потока 10000 $ч^{-1}$ все образцы, кроме Ni-α-Al_2O_3, снижали $[CO]_{вых}$ до < 100 ppm в интервале температур 220–230°C. При этом только на

Ni-TiO_2 наблюдалось снижение $[CO]_{вых}$ до 10 ppm при 225–300°C и S_{CO} ~ 15%. Стоит отметить, что физическая смесь Ni-TiO_2 обладала самой низкой активностью в метанировании CO_2. Авторы [65] связывают эффективность Ni-TiO_2 в избирательном метанировании CO с взаимодействием Ni и TiO_2, которое приводит к увеличению дисперсности никеля.

В работе [66] проведено сопоставительное исследование свойств катализаторов 10 мас. % Ni/TiO_2 в зависимости от предшественника никеля. Катализаторы были получены методом пропитки носителя водными растворами солей никеля (II): нитрата – Ni(н)/TiO_2, ацетата – Ni(а)/TiO_2, формиата – Ni(ф)/TiO_2, хлорида – Ni(х)/TiO_2 и сульфата – Ni(с)/TiO_2. Образцы были исследованы в смеси, содержащей (об.%): 0.2 CO, 16.1 CO_2, 18.4 H_2O, 65.3 H_2 и скорости потока 10000 $ч^{-1}$. Каталитическая активность в реакции избирательного метанирования CO в смеси уменьшается в ряду Ni(а)/TiO_2 > Ni(н)/TiO_2 > Ni(ф)/TiO_2 >> Ni(х)/TiO_2 > Ni(с)/TiO_2. Катализаторы Ni(а)/TiO_2 и Ni(н)/TiO_2 обеспечивали снижение $[CO]_{вых}$ до менее 10 ppm при 200°C. Низкую активность катализаторов Ni(х)/TiO_2 и Ni(с)/TiO_2 авторы [66] связывают с низкой дисперсностью никелевых частиц в образцах.

Авторы [67] попытались определить влияние Cl на свойства катализатора Ni/TiO_2 в реакции избирательного метанирования CO в реформате. Для сравнения были приготовлены катализаторы 10 мас.% Ni/TiO_2 методом пропитки носителя водным раствором смеси нитрата и хлорида никеля (II). Было установлено, что катализатор, полученный пропиткой TiO_2 раствором хлорида никеля, имел существенно меньшую дисперсность никеля по сравнению с дисперсностью Ni для катализатора, полученного с использованием раствора нитрата никеля. Однако, хлор присутствующий в катализаторе оказывал положительный эффект на селективность по CO поскольку подавлял метанирование CO_2 и реакцию обратной паровой конверсии CO.

В работе [68] был проведен скрининг в отношении реакции избирательного метанирования CO промышленных Ni-содержащих (8-30 мас.%) катализаторов глубокой очистки водорода от оксидов углерода производства ООО «НИАП» [69,70], а также нанесенных на γ-Al_2O_3, CeO_2/γ-Al_2O_3, CeO_2 и ZrO_2 Ni-содержащих (2 мас.%) катализаторов, приготовленных методом пропитки. Эксперименты выполняли при атмосферном давлении, составе реакционной смеси (об.%): 1.5 CO, 20 CO_2, 10 H_2O, H_2 – баланс и скорость потока 26 $л \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$. Было обнаружено, что промышленные катализаторы обладают низкой эффективностью в избирательном метанировании CO. Так катализатор НИАП-07-02 (он оказался самым эффективным) снижал концентрацию CO в реформате лишь до 570 ppm при 250°C и S_{CO} ~ 70%. Среди нанесенных катализаторов наиболее эффективным оказался катализатор 2 мас.% Ni/CeO_2. Он обеспечивал глубокую очистку реформата от CO до уровня 10 ppm при 300°C и $S_{CO} \geq 80\%$. По-видимому, работа [68] является одной из первых, в которой установлена

перспективность катализаторов Ni/CeO_2 для проведения реакции избирательного метанирования CO.

В работе [71] реакция избирательного метанирования CO была изучена на хлорсодержащих $Ni(Cl_x)/CeO_2$ катализаторах. Катализаторы были получены методом пропитки по влагоемкости носителя CeO_2 водным раствором смеси солей $NiCl_2$ и $Ni(NO_3)_2$, затем высушены на воздухе при 110°C и восстановлены в потоке 5 об.% H_2/He при 400°C. Катализаторы $Ni(Cl_x)/CeO_2$ содержали от 2 до 50 мас.% Ni, а значение x (рассчитанное мольное отношение хлора, введенного в катализатор с солью $NiCl_2$, к носителю CeO_2) варьировалось в интервале 0.06-0.5. Эксперименты проводили при атмосферном давлении, составе реакционной смеси (об.%) 1.5 CO, 20 CO_2, 10 H_2O, H_2 – баланс и скорости потока 26 $л \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$. Было обнаружено, что все катализаторы обеспечивают глубокую очистку реформата от CO, однако в разных температурных интервалах и при разных значениях селективности по CO. Наиболее эффективными среди изученных катализаторов оказался 9 мас.% $Ni(Cl_{0.12})/CeO_2$. Он обеспечивал снижение $[CO]_{вых}$ в реформате до уровня <10 ppm в интервале температур 250-320 °C при селективности по CO ~90-50 %.

По мнению авторов работы [71] высокая эффективность катализаторов $Ni(Cl_x)/CeO_2$ обусловлена следующими факторами:

- высокой дисперсностью нанесенных частиц Ni (2-8 нм), которые по-видимому ответственны за высокую активность катализаторов в метанировании CO;
- присутствием хлора в катализаторах, что приводит к образованию поверхностных оксихлоридов ($Ce^{3+}OCl$), которые вероятно препятствуют активации CO_2 на поверхности носителя и естественно уменьшают активность в реакции его метанирования.

С нашей точки зрения работа [71] является первой, где систематически изучено и убедительно показано положительное влияние хлора на свойства катализаторов Ni/CeO_2 в реакции избирательного метанирования CO.

Авторы [72,73] исследовали катализаторы 5-70 мас.% Ni/CeO_2 в реакции избирательного метанирования CO. Катализаторы были получены методом осаждения Ni и Ce из раствора нитратов Ni^{2+}, Ce^{3+} в присутствии бромида цетилтриметиламмония раствором NaOH. Было установлено, что в смеси, содержащей (об.%): 5 CO, 10 CO_2, 5 H_2O, 80 H_2, при скорости потока 60 $л \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$ наиболее активным в избирательном метанировании CO был катализатор 50 мас.% Ni/CeO_2. Стоит, отметить что этот катализатор был активен как в метанировании CO, так и в метанировании CO_2. К сожалению авторы не приводят данных о глубине очистки и селективности по CO. Наши оценки показывают, что Ni/CeO_2 катализаторы изученные в [72,73] не эффективны в избирательном метанировании CO.

В работе [74] исследовали влияние способа приготовления катализаторов 20 мас.%

Ni/CeO_2 на их свойства в реакции избирательного метанирования CO. Катализаторы Ni/CeO_2 готовили методами осаждения Ni и Ce из раствора нитратов Ni^{2+}, Ce^{3+}: водным раствором аммиака; раствором мочевины; раствором лимонной кислоты; водным раствором карбоната аммония. Было установлено, что метод приготовления катализатора путем осаждения водным раствором аммиака наиболее успешный. Катализатор полученный данным методом имел более высокие $S_{БЭТ}$ и дисперсность никелевых частиц, что обеспечивало его высокую активность в реакции избирательного метанирования CO и $[CO]_{вых}$ до уровня 100 ppm. Обработка катализатора Ni/CeO_2 водным раствором NH_4Cl позволила увеличит селективность по CO и глубину очистки реформата от CO [74,75]. Содержание введенного хлора к носителю CeO_2 (атомное соотношение Cl/Ce) варьировали в диапазоне 0.0–0.50. Катализатор $Ni(Cl_{0.3})/CeO_2$ в смеси содержащей (об.%): 1 CO, 18 CO_2, 70 H_2, 11 N_2, и скорости потока 60 $л \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$ снижал $[CO]_{вых}$ до менее 10 ppm в температурном диапазоне 217–290°C при $S_{CO} > 50\%$ [75]. Он был стабилен при 220°C в течение 40 ч, лишь после 50 ч наблюдалось снижение S_{CO} при $[CO]_{вых}$ менее 10 ppm за счет уменьшения количества хлора в катализаторе. Авторы [75] связывают эффективность хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов в реакции избирательного метанирования с присутствием хлора на поверхности (возможно даже в виде $NiCl_2$), что препятствует активации CO_2.

К сожалению, в литературе не достаточно данных о свойствах Fe- и Co-содержащих катализаторах в избирательном метанировании CO в реформате [38,51,63,76,77]. Однако, известно что Fe [78–81] и Co [82,83] могут служить эффективной добавкой для катализаторов метанирования. Помимо этого железо- и кобальтсодержащие катализаторы, нанесенные на оксидные носители, используются в синтезе Фишера-Тропша [84–89].

По-видимому наряду с Ni-содержащими катализаторами, Fe-, Co-содержащие катализаторы могут являться эффективными в избирательном метанировании CO в реформате. Использование ZrO_2, CeO_2 и TiO_2 в качестве носителей или промоторов способно оказывать влияние на каталитические свойства [65,66,90–94], а именно увеличивать активность катализаторов за счет сильного взаимодействия металл-носитель, что приводит к увеличению дисперсности металлических частиц. Одним из наиболее перспективных носителей для катализаторов реакции избирательного метанирования CO в реформате является CeO_2 [71,77] . Добавка хлора в катализаторы способна оказывать положительный эффект на селективность по CO за счет ингибирования реакции метанирования CO_2 в реформате [55,67,71,75].

2.3. Структурированные блочные катализаторы

Поскольку реакции метанирования оксидов углерода (уравнения 3, 4) являются сильно экзотермичными процессами, конструкция компактной системы (реактора) каталитической очистки реформата от CO должна обеспечивать достаточную теплоотдачу из реакционной зоны

и надежный контроль температуры слоя катализатора. Использование катализаторов в виде порошка в масштабных процессах с большой загрузкой катализатора является крайне затруднительным, за счет увеличения гидравлического давления и проблем с тепло- и массопереносом. Решением данной проблемы является использование катализаторов нанесенных на структурированные (блочные) высокотеплопроводных носителей (металлические сетки, пенометаллы и т.п.) или микроканальных реакторов с катализаторами нанесенными на стенки каналов [95–97]. Ниже рассмотрены литературные результаты, полученные в этой области.

В работе [98] в отношении реакции избирательного метанирования CO в смеси, содержащей (об.%): 1.0 CO, 20 CO_2, 79 H_2, при скорость потока 250·ч$^{-1}$ был исследован катализатор 3 мас.% Ru/50 мас.% Ni-Al_2O_3/Ni-пена. Этот катализатор представляет из себя блок из никелевой пены (30×20×2 мм) покрытый мезопористым оксидом Ni-Al на поверхности которого равномерно распределены частиц Ru. Было обнаружено, что этот катализатор снижал $[CO]_{вых}$ до менее 10 ppm в температурном диапазоне 180 – 280°C при S_{CO} > 50% в течении 120 ч.

Для очистки реформата от CO в работе [99] был предложен реактор состоящий из 6 микроканальных пластин (из сплава Fe-Cr-Ni (5 см×5 см×0.1 см)) на поверхность которых методом осаждения был нанесен катализатор 3 мас.% Ru/γ–Al_2O_3. Было показано, что этот реактор в смеси, содержащей (об.%) 0.5 CO, 40 H_2, 18 CO_2 и N_2-баланс обеспечивал $[CO]_{вых}$ до 100-150 ppm при 310°C, и в целом был не эффективным для глубокой очистки реформата от CO.

В работе [100] был исследован микроканальный реактор состоящий из 27 пластин из нержавеющей стали с микроканалами, на стенки которых были нанесены катализаторы Ru/Al_2O_3 и Ru/SiO_2. Нанесение активного компонента на стенки каналов микрореактора было последовательным: на первой стадии наносили Al_2O_3 и SiO_2 затем пропиткой водным раствором $RuCl_3$ наносили Ru. В реакционной смеси, содержащей (об.%): 1 CO, 25 H_2, 0/1 O_2, 4.5 CO_2, N_2 – баланс, оба катализатора при 300°C практически полностью удаляли CO. Присутствие кислорода в смеси приводило к окислению водорода и CO. При добавлении в реакционную смесь 25 об.% H_2O наблюдалось снижение активности метанирования CO, что авторы [100] связывают с конкуренцией воды и CO за активные участки на поверхности Ru. К сожалению, в статье не приводятся данные о глубине очистки смеси от CO и селективности по CO.

Авторы [101] провели скрининг катализаторов 5 мас.% Ru/Al_2O_3, 35 мас.% Ni/Al_2O_3, 5 мас.% Ru/Y/ZrO_2, 35 мас.% Ni/ 4 мас.% MgO/Al_2O_3, 43 мас.% Ni/ 6 мас.% CaO/Al_2O_3, 35 мас.% Ni/TiO_2, нанесенных на стенки каналов микроканального стального реактора. Было

показано, что наиболее эффективным катализатором в избирательном метанировании CO в смеси, содержащей (об.%): 1.6 CO, 37.5 H_2, 12.5 CO_2, 25 H_2O, N_2 – баланс при скорости потока 3.6 л·г$^{-1}_{кат}$·ч$^{-1}$является катализатор Ni/CaO/Al_2O_3. При 300°C на этом катализаторе наблюдалась максимальная X_{CO}=89%, при селективность по CO ~ 65%.

В работе [102] был исследован блочный катализатор состоящий из 5 плоских и 4 гофрированных сеток из нержавеющей стали (25×25 мм) с нанесенным активным компонентом Ni/CeO_2. Активный компонент был нанесен методом пропитки на предварительно обезжиренные и отожжённые сетки. В реакционной смеси (об.%): 1 CO, 20 CO_2, 10 H_2O, 60 H_2, He – баланс, при скорость подачи 25 л·г$^{-1}_{кат}$·ч$^{-1}$ этот катализатор уменьшал $[CO]_{вых}$ до 10 ppm при 260–300°C и S_{CO} > 65%. Однако, после 70 ч работы эффективность катализатора снижалась, возрастала активность в реакции метанирования CO_2 и в реакции обратной паровой конверсии CO. Это авторы [102] связывают с низкой механической прочностью катализатора (отслаивание Ni/CeO_2).

Рассмотренные в этом разделе литературные данные свидетельствуют о том, что до сих пор опубликовано немного работ, в которых реакция избирательного метанирования CO исследовалась с использованием катализаторов Ni- или Ru-содержащих систем, нанесенных на структурированные (блочные) высокотеплопроводные носители или на стенки каналов микрореакторов. В некоторых работах было показано, что этот подход позволяет весьма эффективно реализовать метанирование CO в присутствии CO_2. Учитывая, это дальнейшие исследования закономерностей протекания реакции избирательного метанирования CO с использованием структурированных блочных катализаторов и микрореакторов представляются целесообразными.

3. Механизм реакций метанирования CO и CO_2

Механизмы гетерогенно-каталитических реакций метанирования оксидов углерода, как и любых других, включают несколько стадий – адсорбцию реагентов с образованием поверхностных промежуточных соединений, превращения этих соединений в продукты и десорбцию продуктов [33,103]. На настоящий момент, несмотря на значительное число работ направленных на поиск и разработку эффективных катализаторов избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 (см. раздел 2 этой Главы), отсутствуют целенаправленные исследования механизма протекания этой реакции.

Для интерпретации свойств катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 часто используются представления о механизме протекания реакций раздельного метанирования CO и CO_2. Исследованию механизма этих реакций на массивных и нанесенных металлических катализаторах посвящено большое число работ, критический анализ

которых приведен в недавнем обзоре [104]. Ниже рассмотрены представления о механизме протекания реакций.

На Рис. 1 схематически представлены основные стадии механизмов протекания раздельного метанирования CO и CO2 [104]. Видно, что метанирование CO может протекать по двум механизмам: через стадию диссоциативной адсорбции CO на атомы $O_{адс}$ и $C_{адс}$, которые затем гидрируются до воды и метана (Механизм 1) [105–108]; или через стадию молекулярной адсорбции CO, который сначала гидрируется до поверхностных соединений $(COH_X)_{адс}$ и затем до метана и воды (Механизм 2) [92,105,109–115].

Для реакции метанирования CO_2 также предположены два механизма её протекания: через стадию диссоциативной адсорбции CO_2 на $CO_{адс}$ и $O_{адс}$ и последующего гидрирования $CO_{адс}$ по механизмам 1 или 2 до метана и воды (Механизм 3) [116,117]; или через стадию молекулярной адсорбции CO_2, который сначала гидрируется до поверхностных соединений $(CO_2H_X)_{адс}$ и затем до метана и воды (Механизм 4) [93,94,118,119].

Согласно [104] протекание реакций по тому или другому механизму зависит от природы катализатора и условий протекания реакции. Для нанесенных металлических катализаторов в качестве активных центров могут быть центры, расположенные на поверхности металлических частиц [110,120–122], носителя и границе металл-носитель [123–125].

Так, метанирование CO на $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$ [126], Ni/CeO_2 [127–129] и Ru/TiO_2 [108] весьма вероятно протекает по Механизму 1 на активных центрах, расположенных на поверхности металла [108,126] или на границе раздела металл-носитель [127–129]. В работах [117,130–134] напротив, были получены аргументы в пользу протекания реакции метанирования CO на катализаторах Ni/кизельгур, Ni/SiO_2, Ru/Al_2O_3, Ni/TiO_2, $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и Ru/цеолит по механизму 2. Кроме того, хотя и не вполне обоснованно, в [117,132,134] полагают, что реакция по этому механизму протекает на поверхности металлических частиц.

Метанирование CO_2 на катализаторах $Ni/\ \gamma\text{-}Al_2O_3$ [135], Ni/ZrO_2 [93], Ni/SiO_2 [118,136,137], Ru/TiO_2 [138], Ru/цеолит и Ru/Al_2O_3 [117], Rh/CeO_2, Ir/CeO_2, $Ru/\ CeO_2$, Pt/CeO_2, Pd/CeO_2 [139] протекает по механизму 3. Предполагается, что активные центры обеспечивающие протекание реакции могут быть расположены как на поверхности металлических частиц, так и на границе металл-носитель. в тоже время в работах [118,140] было, с нашей точки зрения, достаточно убедительно показано, что метанирование CO_2 на катализаторах $Ni/CeO_2\text{-}ZrO_2$ и $Ni/Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ протекает по механизму 4, причем с участием активных центров Ce^{3+} на поверхности носителя. Рассмотренные в данном разделе результаты свидетельствуют о том, что в литературе нет работ, направленных на изучение механизма реакции избирательного метанирования CO в реформате. Вместе с тем известно большое количество исследований посвященных изучению механизма раздельного метанирования CO и

CO_2, которые могут быть полезны для описания механизма реакции избирательного метанирования CO в реформате.

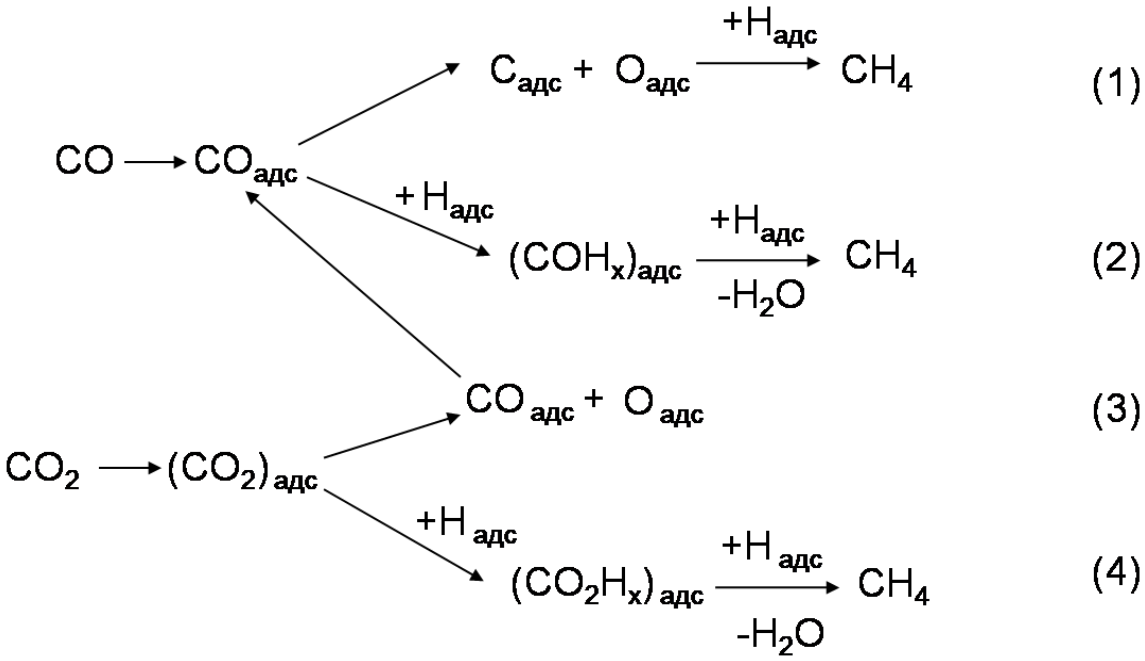


Рисунок 1 – Основные стадии механизмов протекания реакций метанирования CO и CO_2 [104].

4. Выводы из литературного обзора

Таким образом, анализ литературный данных показал что:

- Реакция избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 является перспективным методом глубокой очистки реформата от CO с целью его дальнейшего использования для питания ПОМТЭ. Исследования последних 10 лет в основном были направлены на разработку и изучение катализаторов на основе металлов 8 группы, а именно Ru- и Ni- содержащих катализаторов.

- Свойства катализаторов избирательного метанирования CO зависят от природы носителя, предшественника активного компонента, метода приготовления и условий протекания реакции. В частности, CeO_2 является весьма перспективным носителем и приготовления катализаторов для этой реакции. Использование хлорсодержащих предшественников при приготовлении катализаторов или введение хлора в катализатор обычно позволяет увеличить эффективность катализаторов в избирательном метанировании CO присутствии CO_2.

- В литературе значительное внимание уделяется изучению закономерностей протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате на катализаторах в виде порошков,

использование которых в реакторах для практических применений нецелесообразно из-за проблем с гидравлическим давлением и тепло- и массообмена. Эти проблемы возможно решить с использованием катализаторов нанесенных на структурированные (блочные) высокотеплопроводные носители или микроканальных реакторов с катализаторами нанесенными на стенки каналов. Однако, до сих пор в этой области опубликовано немного работ.

- В литературе отсутствуют работы, посвященные изучению механизма протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате. Использование в некоторых работах представлений о механизмах протекания реакций раздельного метанирования CO и CO_2 для интерпретации данных по метанированию CO в присутствии CO_2, конечно, полезно, но вряд ли достаточно. В итоге часто, оказываются неустановленными даже причины высокой эффективности одних катализаторов по сравнению с другими в реакции избирательного метанирования CO.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В этой главе описаны методические вопросы работы. Представлены методики определения каталитических свойств и синтеза катализаторов. Приведены сведения о приборах и физико-химических методах, примененных для исследования катализаторов.

1. Каталитические эксперименты

1.1. Схема каталитической установки

Исследование реакций избирательного метанирования CO в реформате и раздельного метанирования оксидов углерода проводили с использованием проточной каталитической установке при атмосферном давлении (Рис. 2). Установка состояла из системы подачи и регулирования газовых потоков; системы приводящих и отводящих капилляров, расположенных в обогреваемом термостате; каталитического реактора, помещенного в электрическую печь; системы отбора проб и анализа газовой смеси с последующей количественной компьютерной обработкой.

Для проведения каталитических экспериментов, обработки катализаторов и обеспечения работы хроматографа использовались газы промышленного производства: гелий (объёмная доля гелия не менее 99.99%), оксид углерода (~ 99%), водород (≥ 99.95%), углекислый газ (~ 99.8%). Газы из баллонов (1) при помощи редукторов давления (2), вентилей (3) и регуляторов потока газа (6) по системе подводящих капилляров подавались в каталитический реактор (11). Моно- и диоксид углерода перед подачей предварительно очищали (4,5). Расход газовой смеси измеряли мыльно-пленочным расходомером. В случае исследования смесей, содержащих пары воды, газовую смесь пропускали через сатуратор (10).

Катализатор загружался в кварцевый трубчатый реактор (11) U-образной формы. Исследование свойств фракции катализаторов проводили в реакторе длиной 30 см с внутренним диаметром 3 мм и толщиной стенок ~1 мм. Навеска катализатора составляла 0.25 г. (диаметр гранул 0.1-0.2 мм). Длина каталитического слоя составляла 2.8 см. Для изучения свойств структурированных катализаторов использовали реактор длиной 30 см, с внутренним диаметром 8 мм и толщиной стенок ~1 мм. В реактор помещали стопку из 20 дисков диаметром ~ 8 мм и общей массой 0.87 г. Длина слоя катализатора составляла 17 мм. На выходе из реактора ставили фильтр для предотвращения попадания мелких частиц катализатора с потоком газа в систему отходящих капилляров. Температуру катализатора измеряли хромель-алюмелевой термопарой (14), помещенной в центр слоя катализатора, с помощью «Термодат-19М6» с точностью ±1°C. Реактор (11) нагревали в электрической печи (12). Контроль и измерение температуры печи осуществляли второй хромель-алюмелевой термопарой (14), которая находилась снаружи у стенки каталитического реактора.

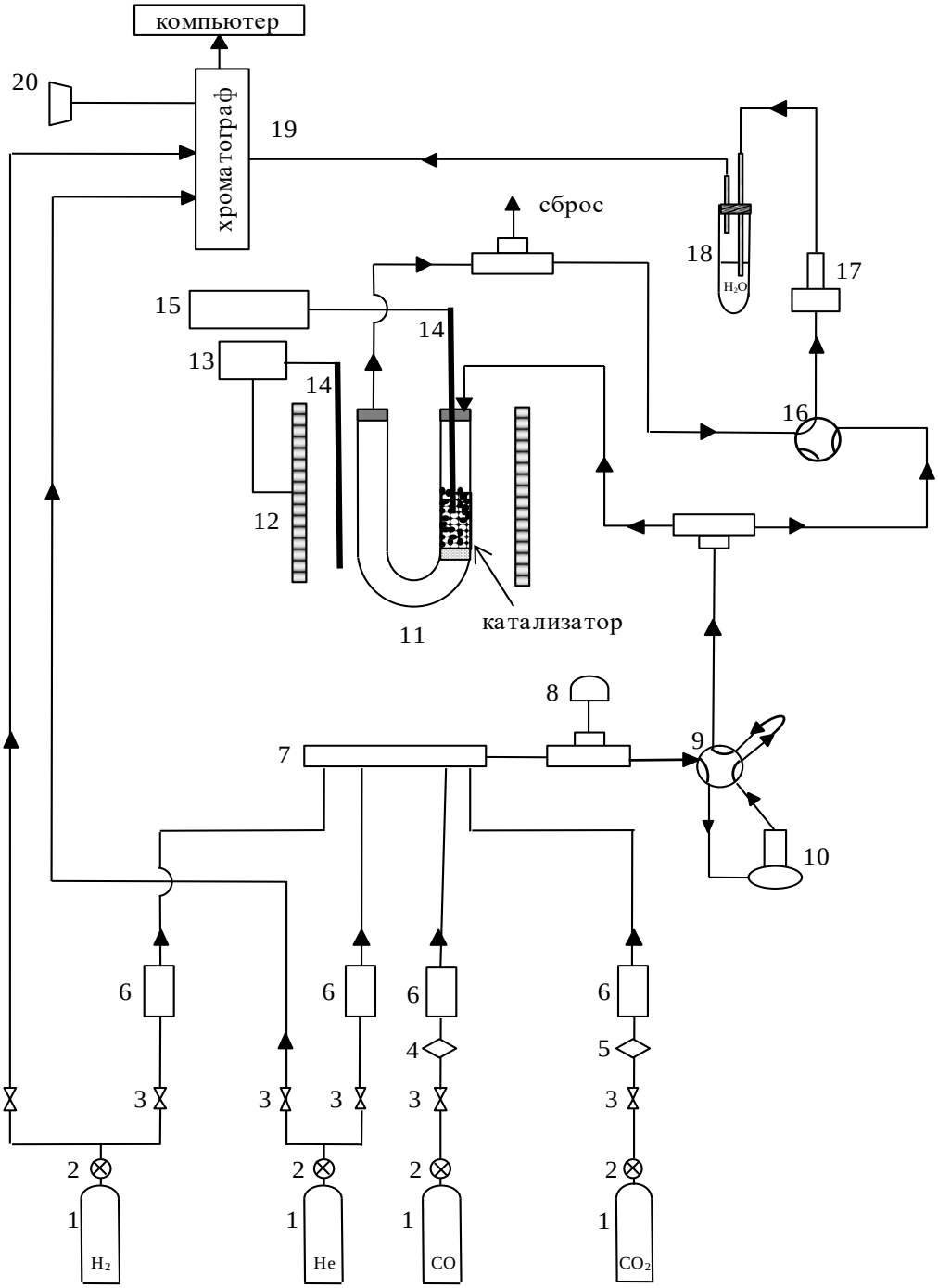


Рисунок 2 – Схема каталитической установки. 1 - баллоны с газами; 2 - редукторы давления; 3 - запорные вентили; 4 - блок для очистки CO; 5 - блок для очистки CO_2; 6 - регуляторы потока газа; 7 - смеситель; 8 - манометр; 9 - шестиходовой кран; 10 - сатуратор; 11 - каталитический реактор; 12 - электрическая печь; 13 - регулятор температуры; 14 - термопары; 15 - измеритель температуры реактора; 16 - шестиходовой кран; 17 - дроссель; 18 - холодильник для конденсации паров воды; 19 - хроматограф; 20 - подача воздуха.

Температуру печи задавали терморегулятором «Термодат» (Россия) (13). Во время проведения экспериментов все газовые линии находились в термостатируемом шкафу при 100°C для исключения возможности конденсации воды.

1.2. Предобработка катализаторов и условия проведения экспериментов

Исследование реакций метанирования оксидов углерода проводили на Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторах. Для предотвращения образования летучих карбонилов $Ni(CO)_4$ и $Co_2(CO)_8$, которое возможно при T <150°C, эксперименты проводили в диапазоне температур 170–360°C. Перед проведением экспериментов катализатор нагревали сначала до 170°C в токе He; затем подавали водородсодержащую реакционную смесь и продолжали нагрев до 400°C; выдерживали 1 ч при 400°C; после этого снижали температуру до 170–180°C и начинали эксперимент. Каталитические эксперименты проводили в несколько циклов подъема/снижения температуры для получения воспроизводимых данных. Время проведения таких экспериментов составляло обычно 40 ч, а полученные каталитические характеристики совпадали, что свидетельствовало о стабильной работе катализаторов.

Реакцию избирательного метанирования CO в реформате на всех катализаторах проводили в смеси, содержащей (об.%): 1 CO, 10 H_2O, 20 CO_2, 65 H_2, He-баланс при скорости потока 29 $л \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$. Кроме того для понимания закономерностей протекания реакции избирательного метанирования CO были проведены исследования при помощи методов химической кинетики и инфракрасной спектроскопии in situ по метанированию оксидов углерода в модельных смесях, содержащих (об.%): 0.25-2.0 CO, 65 H_2, He-баланс; 0.25-2.0 CO_2, 65 H_2, He-баланс.

Принимая во внимание, что исследованные катализаторы могут проявлять пирофорные свойства, по окончанию эксперимента снижение температуры с рабочей до ~ 170°C проводили в потоке реакционной смеси (или 5 об.% H_2/He), и затем до комнатной проводили в потоке He. После этого катализатор либо использовался в последующих каталитических экспериментах, повторяя описанную выше процедуру их проведения, либо реактор открывали, предоставляя доступ воздуху. В этом случае выгрузку катализатора из реактора осуществляли через 1 ч.

1.3. Анализ состава реакционной смеси и обработка результатов

Состав и концентрации компонентов газовой фазы до и после реактора определяли с помощью хроматографа «ХромосГХ-1000» (Россия), снабженного метанатором, содержащим никелевый катализатор NKM-4, и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Для разделения газовой смеси использовали колонку Porapak Q. Проба поступала из колонки в метанатор, а затем в ПИД. Состав пробы определяли по временам удерживания. Расчет концентраций реагентов и продуктов реакции выполняли с использованием калибровочных

графиков. Предел обнаружения CO, CO_2 и углеводородов составлял 1 ppm. Относительная погрешность в измерении концентраций не превышала 1%.

Также в ходе реакции метанирования оксидов углерода контролировали баланс по углероду:

$$F_{CO}^{in} + F_{CO_2}^{in} = F_{CO}^{out} + F_{CO_2}^{out} + F_{CH_4}^{out},$$

где F_{CO}^{in} и $F_{CO_2}^{in}$ – мольные скорости потока CO и CO_2, соответственно, на входе в реактор, F_{CO}^{out}, $F_{CO_2}^{out}$ и $F_{CH_4}^{out}$ – мольные скорости потока CO, CO_2 и CH_4, соответственно, на выходе из реактора. Отметим, что во время экспериментов (при X_{CO_2} <10 %) разбаланс по углероду составлял ±2%.

Основным продуктом реакции был метан. Более тяжелые углеводороды были обнаружены в незначительных количествах (~100 ppm), при этом кислородсодержащие соединения (метанол, формальдегид, муравьиная кислота) не наблюдались.

Протекание реакций избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 характеризовали выходной концентрацией CO ($[CO]_{вых}$), степенями конверсии CO (X_{CO}), CO_2 (X_{CO_2}) и селективностью по CO (S_{CO}), которая равна отношению количества метана, полученному из CO, к суммарному количеству метана, образующегося при метанировании оксидов углерода. X_{CO}, X_{CO_2} и S_{CO} рассчитывались по следующим уравнениям:

$$X_{CO}(\%) = \frac{F_{CO}^{in} - F_{CO}^{out}}{F_{CO}^{in}} \cdot 100 \qquad (6)$$

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{F_{CH_4}^{out} - X_{CO} \cdot F_{CO}^{in}}{F_{CO_2}^{in}} \cdot 100 \qquad (7)$$

$$S_{CO}(\%) = \frac{F_{CO}^{in} - F_{CO}^{out}}{F_{CH_4}^{out}} \cdot 100 \qquad (8)$$

где F_{CO}^{in} и $F_{CO_2}^{in}$ – мольные скорости потока CO и CO_2, соответственно, на входе в реактор, F_{CO}^{out} и $F_{CH_4}^{out}$ – мольные скорости потока CO и CH_4, соответственно, на выходе из реактора.

Атомную каталитическую активность катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в реформате по отношению к CO и CO_2 (т.е. скоростью образования метана из CO или CO_2 в расчете на один поверхностный атом металла), рассчитывали по следующем уравнениям:

$$АКА_{CO}(c^{-1}) = \frac{F_{CH_4}^{out} \cdot N_A}{m \cdot S_{Me} \cdot N} \qquad (9)$$

$$АКА_{CO_2}^{Реф}(с^{-1}) = \frac{F_{CH_4}^{out} \cdot (1 - S_{CO}/100) \cdot N_A}{m \cdot S_{Me} \cdot N} \qquad (10)$$

где $F_{CH_4}^{out}$ – мольная скорость потока CH_4 на выходе из реактора (мольCH_4/с); N_A - число Авогадро (моль$^{-1}$); m - масса катализатора (г); S_{CO}-селективность по CO; S_{Me}- удельная поверхность металла (м^2/г$_{кат}$), рассчитанная из данных по хемосорбции CO; N – число поверхностных атомов металла в расчете на S_{Me}=1 м^2.

Заметим, что $АКА_{CO}$ были рассчитаны из данных полученных при X_{CO} < 15% и S_{CO} ~100%. $АКА_{CO_2}$ в реакции избирательного метанирования CO в реформате была определена также при низкой конверсии CO_2 (X_{CO_2}<10%).

Протекание реакций раздельного метанирования оксидов углерода в модельных смесях характеризовали также конверсией оксидов углерода и атомной каталитической активностью. Для расчета X_{CO} и $АКА_{CO}$ при метанировании CO использовали уравнение 6 и 9. $АКА_{CO_2}$ были определены из экспериментальных данных, полученных при низкой конверсии CO_2 (X_{CO_2} <15%). X_{CO_2} и $АКА_{CO_2}$ были рассчитаны по следующим уравнениям:

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out}}{F_{CO_2}^{in}} \cdot 100 \qquad (11)$$

$$АКА_{CO_2}(с^{-1}) = \frac{F_{CH_4}^{out} \cdot N_a}{m \cdot S_{Me} \cdot N} \qquad (12)$$

где $F_{CO_2}^{in}$ – мольная скорость потока CO_2 на входе в реактор, $F_{CO_2}^{out}$ и $F_{CH_4}^{out}$ – мольные скорости потока CO_2 и CH_4, соответственно, на выходе из реактора; N_A - число Авогадро (моль$^{-1}$); m - масса катализатора (г); S_{CO}-селективность по CO; S_{Me}- удельная поверхность металла (м^2/г$_{кат}$), рассчитанная из данных по хемосорбции CO; N – число поверхностных атомов металла в расчете на S_{Me}=1 м^2.

Изучение кинетических параметров протекания реакции метанирования оксидов углерода проводили на модельных смесях в избытке водорода (65 об.%) при содержании CO или CO_2 0.5-2.0 об.%, остальное He. Скорость подачи реакционных смесей в реактор составляла 29-43 л·г$^{-1}$·ч$^{-1}$. Кинетические параметры реакций раздельного метанирования CO и CO_2, а именно наблюдаемые энергии активации (E_a) и порядки реакций по CO (n_{CO}) и CO_2 (m_{CO_2}) определяли из экспериментальных данных, полученных при X_{CO} и X_{CO_2} < 15%. В этом случае скорость реакций метанирования CO и CO_2 рассчитывали, соответственно, по следующим уравнениям:

$$W_{CO} = \frac{F_0 \cdot [CH_4]}{m} \quad (13)$$

$$W_{CO_2} = \frac{F_0 \cdot [CH_4]}{m} \quad (14)$$

где F_0 – скорость потока реакционной смеси на входе в реактор, $[CH_4]$- концентрация метана в реакционной смеси на выходе из реактора, m - масса катализатора. Отметим, что влияние H_2 на скорость реакций не исследовали, так как он находится в реакционной смеси в большом избытке.

2. Методики приготовления катализаторов

При выполнении работы были приготовлены и изучены: Fe-, Co- и Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на CeO_2; Ni/CeO_2 катализаторы с добавками галогенов (F, Cl, Br); структурированный Ni/CeO_2 катализатор с добавками Cl, нанесенный на фехралевую сетку.

Ниже описаны методики приготовления этих катализаторов. Отметим, что для приготовления катализаторов были использованы реактивы марки ХЧ.

2.1. Fe-, Co- и Ni/CeO_2 катализаторы, приготовленные из нитратов и хлоридов металлов

Все эти катализаторы были получены методом пропитки CeO_2 по влагоемкости. Оксид церия (IV) был получен разложением $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ на воздухе, при нагревании от комнатной температуры до 400°C со скоростью 2°C/мин с последующим прокаливанием при 400°C в течение 2 ч. Данная процедура позволяла воспроизводимо получать CeO_2 с удельной поверхностью ~100 $м^2/г$.

CeO_2 пропитывали водными растворами солей $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Образцы сушили на воздухе при 110°C в течение 2 ч. Далее их восстанавливали в потоке 5 об.% H_2/He при нагревании (20°C/мин) от 25 до 400°C и выдерживали при 400°C в течение 2-х ч. Затем в потоке 5 об.% H_2/He температуру снижали до комнатной после чего смесь заменяли на He и после на воздух. В результате были получены катализаторы с рассчитанным содержанием металла 10 мас.% и 12 мас.% хлора при использовании хлоридов металлов. Катализаторы, приготовленные из нитратов металлов, далее обозначены как Ni/CeO_2, Co/CeO_2 и Fe/CeO_2, а из хлоридов металлов – $Fe(Cl)/CeO_2$, $Co(Cl)/CeO_2$ и $Ni(Cl)/CeO_2$. Полученные порошки для исследования их каталитических свойств прессовали в таблетки, которые затем дробили и отбирали фракцию с размером частиц 0.1-0.2 мм.

2.2. Ni/CeO_2 катализаторы с добавоками галогенов (F, Cl, Br)

Катализаторы Ni/CeO_2 с добавками галогенов (F, Cl, Br) были приготовлены однотипно. На первой стадии был получен катализатор 10 мас.% Ni/CeO_2, на второй – вводили добавки

галогенов. Катализатор Ni/CeO_2 был приготовлен по описанной в предыдущем разделе методике – пропиткой порошка CeO_2 раствором нитрата Ni (II) с последующей сушкой на воздухе и восстановлением образца в потоке H_2/He. Затем порошок катализатора Ni/CeO_2 был пропитан водными растворами NH_4F, NH_4Cl, NH_4Br с последующими операциями сушки на воздухе и восстановления образцов в потоке 5 об.% H_2/He, соответственно, при 110 и 400°C. Полученные катализаторы далее обозначены как $Ni(F^*)/CeO_2$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Br^*)/CeO_2$.

Помимо этого был приготовлен образец $Ni/CeO_2(Cl^*)$, который был получен обработкой порошка CeO_2 водным раствором NH_4Cl с последующей сушкой на воздухе при 110°C и восстановлением в потоке 5 об.% H_2/He при 400°C. Затем модифицированный хлором CeO_2, обозначенный как $CeO_2(Cl^*)$, пропитали по влагоемкости водным раствором нитрата Ni (II), далее образец был просушен на воздухе при 110°C и восстановлен в потоке 5 об.% H_2/He при 400°C.

Во всех образцах рассчитанное содержание никеля составило ~10 мас.%, и мольное отношение галоген/Ni=2. Таким образом, содержание фтора могло составлять 6 мас.%, хлора– 12 мас.%, брома – 25 мас%.

Полученные в виде порошков образцы для исследования их каталитических свойств прессовали в таблетки, дробили и отбирали фракцию с размером частиц 0.1-0.2 мм.

2.3. Структурированный $Ni(Cl)/CeO_2/\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$ катализатор

Для приготовления этого катализатора использовали металлическую сетку из фехралевой стали (далее FeCrAl) производства ЗАО «НПО Союзнихром» (Россия). Сетка с размером ячейки 0.5 мм была изготовлена из проволоки диаметром 0.25 мм. Сталь содержала (мас.%): Cr – 22.15, Al – 5.1, сумма C, Ni, S, P, Ti, Mn, Si – 1.0, остальное – Fe. Для увеличения адгезии и площади поверхности на сетку из FeCrAl наносили слой $\eta\text{-}Al_2O_3$ (6 мас.%) по методике описанной [141].

Затем образец $\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$ был пропитан водным раствором $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$; высушен на воздухе при 110°C и прокален в течение 2 ч при 400°C. В результате был получен образец $CeO_2/\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$, содержащий 10 мас.% CeO_2 относительно $\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$. Окончательно катализатор $Ni(Cl)/CeO_2/\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$ был получен пропиткой $CeO_2/\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$ водным раствором смеси никелевых солей ($NiCl_2$:$Ni(NO_3)_2$ = 1:4) с последующей сушкой на воздухе при 110°C и восстановлением в потоке 5 об.% H_2/He в течение 2 ч при 400 °C. Суммарное количество активного компонента (Ni, Cl и CeO_2) составляло около ~ 11 мас.% относительно структурированного носителя $\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$.

3. Физико-химические методы исследования катализаторов

Полученные образцы катализаторов до и после реакции были исследованы комплексом физико-химических методов.

Содержание металлов в катализаторах определяли с помощью атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой на приборе «Optima» (фирма «PerkinElmer Inc.», США). Методика аналитического анализа включала несколько стадий: перевод твердых образцов в раствор; разбавление полученных растворов до концентраций, необходимых для спектрометрического анализа; фотометрические измерения с использованием калибровочных графиков. Погрешность определения содержания металлов составила 10 %.

Определение содержания хлора в катализаторах проводили при помощи атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)[1] на спектрометре Z-8000 (фирмы Hitachi, Япония) по методике описанной в [142]. Образцы катализаторов растворяли в смеси HNO_3 и H_2SO_4, затем добавляли раствор $AgNO_3$ в азотной кислоте и ждали формирования осадка AgCl. По калибровочному графику, используя ААС определяли содержание Ag^+ в растворе, после образования осадка AgCl и из этих данных рассчитывали массовую долю хлора в катализаторах.

Удельную поверхность ($S_{БЭТ}$) всех образцов определяли по полным изотермам низкотемпературной адсорбции N_2 при – 196°C. Измерения проводили на приборе ASAP-2400 (фирма «Micromeritics», США). Относительная ошибка определения удельной поверхности составляла 5%.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов[2] проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (фирма Bruker, Германия) с использованием CuK_α - излучения (λ=1,5418 Å). Съёмка проводилась с фокусировкой по Брэггу-Брентано. Дифрактограммы регистрировали в интервале углов 2θ от 10 до 90° с шагом 0.05º и временем накопления в точке – 3 с (детектор LynxEye). Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных пиков, при этом учитывали инструментальное уширение дифракционных линий, которое фиксировали по дифракционной картине от международного стандарта – α-Al_2O_3 (SRM 1976). Фазовый анализ проводили с использованием базы данных JCPDS-ICDD [143]. Полученные дифракционные данные обрабатывали по программе TOPAS v4.2, которая позволяла проводить расчет параметров решетки и размера областей когерентного рассеяния исследуемых образцов. Количество окристаллизованных фаз было определено в ходе полнопрофильного анализа дифракционных картин методом Ритвельда. Погрешность определения размера ОКР составила около 10%.

[1] Автор благодарна сотрудникам аналитической лаборатории ИНХ СО РАН и д.т.н. Сапрыкин А.И. за помощь в проведении этого исследования.

[2] Автор благодарна сотруднику ИК СО РАН к.х.н. Пахаруковой В.П. за помощь в проведении этого исследования.

Поверхность и средний размер частиц металлов в нанесенных катализаторах определяли методом импульсной адсорбции CO.[3] Образец помещали в реактор, в котором восстанавливали катализатор в токе H_2 при 350°C в течение 30 мин. Затем снижали температуру до 20°C и импульсами подавали заданное количество монооксида углерода, отслеживая момент его появления на выходе из реактора. Из этих данных определяли количество адсорбированного CO. Предполагая, что на один поверхностный атом металла адсорбируется одна молекула CO [144], размер нанесенных металлических частиц (D_{Me}) рассчитывали по уравнению:

$$D_{Me}(\text{нм}) = \frac{6 \cdot 10^8 \cdot m_{кат} \cdot X_{Me}}{\rho_{Me} \cdot \alpha \cdot N_A \cdot N_{CO} \cdot 100\%} \qquad (15)$$

где $m_{кат}$ – масса катализатора (г), X_{Me} – массовая доля метала в образце (%), ρ_{Me} – плотность металла (кг/м^3), α - средняя эффективная площадка атома металла на поверхности (м^2), N_A - число Авогадро (моль$^{-1}$), N_{CO} – количество поглощенного CO (моль).

Отметим, что носитель CeO_2 не поглощал CO при 20°C, поэтому поглощение монооксида углерода на нанесенных катализаторах происходило только за счет хемосорбции CO на металле. Ошибка определения дисперсности составляла 10%. Из данных хемосорбции CO рассчитывали удельную поверхность нанесенного металла (S_{Me}) по уравнению (16):

$$S_{Me}\left(\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}\right) = \frac{6 \cdot 10^6 \cdot X_{Me}}{\rho_{Me} \cdot D_{Me} \cdot 100\%} \qquad (16)$$

где X_{Me} – массовая доля метала в образце (%), ρ_{Me} – плотность металла (кг/м^3), D_{Me} – размер металлической частицы по данным хемосорбции CO (м).

Изучение структуры катализаторов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)[4] на микроскопе JEM-2010 (фирмы JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Электронный микроскоп был оснащен энерго-дисперсионным EDX спектрометром с разрешением по энергиям 130 эВ и локальностью до 10 нм. Для проведения анализа образцы катализаторов подвергали ультразвуковому диспергированию, наносили на стандартные медные сетки и помещали в держатель. Для исследования структурированного Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl катализатора методом ПЭМ слой активного компонента (Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3) механически отделяли от поверхности фехралевой сетки (FeCrAl).

Данные о распределении нанесенных частиц и химический состав поверхности катализаторов были получены методом сканирующей электронной микроскопии в режиме темного поля на больших углах (HAADF–STEM)[5] и энерго-дисперсионной рентгеновской

[3] Автор благодарна сотруднику ИК СО РАН к.х.н. Симонову П.А. за помощь в проведении этого исследования.
[4] Автор благодарна сотруднику ИК СО РАН к.х.н. Ищенко А.В. за помощь в проведении этого исследования.
[5] Автор благодарна сотруднику ИК СО РАН к.х.н. Стонкус О.А. за помощь в проведении этого исследования.

спектроскопии (EDX). Эксперименты проводили на электронном микроскопе JEM-2200 FC (фирмы JEOL, Япония), оснащенном HAADF – детектором для получения микрофотографий и EDX-анализатором для локального химического анализа и картирования.

Состав и состояние поверхности катализаторов были исследованы с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Отметим, что образцы из реактора в спектрометр переносились через воздух. Исследования проводились с использованием фотоэлектронного спектрометра KRATOS ES 300 (Kratos Analitical, Великобритания), с использованием излучения MgKα (1253,6 эВ). Регистрация спектров производилась при пониженной мощности рентгеновского источника (65Вт) во избежание фотоиндуцированного восстановления оксида церия. Калибровка спектров производилась по U‴ компоненте линии Ce3d, энергия связи которой принималась равной 916,7 эВ. Для определения валентного состояния элементов регистрировали спектры высокого разрешения (шаг по энергии 0,1 эВ, энергия пропускания анализатора HV = 25 эВ). Химический состав поверхности определяли по интегральным площадям отдельных линий или их компонент с учетом атомных факторов чувствительности. Анализ РФЭ спектров, разложение линий на индивидуальные компоненты и расчет площадей пиков проводили с использованием программного обеспечения WinCalc. Отметим, что при разложении на компоненты пики аппроксимировали суммой функций Лоренца-Гаусса с учетом фона по Ширли.

Морфология и микроструктура поверхности структурированного катализатора Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl была исследована с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ)[6] JSM-6460 LV фирмы JEOL (Япония). Микроснимки получали в режиме вторичных электронов (ВЭ) при увеличении до 1000. Химический состав поверхности определили при помощи энерго-дисперсионного микроанализа (EDS) с использованием приставки INCAEnergy-350.

Природу поверхностных соединений на катализаторах при протекании реакции раздельного метанирования CO и CO_2 исследовали методом ИК спектроскопии in situ[7]. Спектры регистрировали на приборе Shimadzu IRAffinity-1 (Япония) с разрешением 4 $см^{-1}$, спектры усредняли по 64 сканам. В экспериментах использовали ячейку Harrick High Temperature Cell, оснащенную окнами из KBr. Образцы катализаторов прессовались без связующего в диски диаметром 13 мм и массой 25 мг. Перед проведением экспериментов катализаторы восстанавливали в токе H_2/He при 350°C около 1ч. Затем смесь заменяли на гелий, снижали температуру до 225 или 250°C и регистрировали фоновые спектры. Далее подавали

[6] Автор благодарна сотруднику ИК СО РАН к.х.н. Саланову А.Н. за помощь в проведении этого исследования.
[7] Автор благодарна сотрудникам ИК СО РАН к.х.н. Бадмаеву С.Д. и д.х.н. Паукштису Е.А. за помощь в проведении этого исследования.

реакционную смесь, содержащую (об.%): 1 CO, 65 H_2, He-баланс или 1 CO_2, 65 H_2, He-баланс и записывали спектры при протекании реакции. Скорость подачи реакционной смеси была равна 168 л·г$^{-1}_{кат}$·ч$^{-1}$, конверсия оксидов углерода не превышала 30%. Спектры снимали с интервалом 2–3 мин в течение ~ 30 мин до прекращения изменений. Результирующие спектры приведены после вычитания фоновых спектров и спектров от CO или CO_2 в газовой фазе.

ГЛАВА III. ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ МЕТАНИРОВАНИЕ CO В РЕФОРМАТЕ НА КАТАЛИЗАТОРАХ Fe-, Co- И Ni/CeO_2, ПРИГОТОВЛЕННЫХ ИЗ НИТРАТОВ И ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

В этой главе приведены результаты сопоставительного исследования протекания реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 и паров воды в водородсодержащем газе (реформате) на Fe-, Co- и Ni/CeO_2 катализаторах, приготовленных с использованием нитратов и хлоридов Ni (II), Co (II) и Fe (III). Эти катализаторы далее обозначены, соответственно, как Ni/CeO_2, Co/CeO_2, Fe/CeO_2, Ni(Cl)/CeO_2, Co(Cl)/CeO_2 и Fe(Cl)/CeO_2. Методика приготовления катализаторов приведена в Главе II, раздел 2.1. С учетом данных полученных при помощи физико-химических методов по этим катализаторам обсуждаются: влияние природы металла и предшественника активного компонента (металла) на протекание реакции избирательного метанирования CO. Кроме того при помощи методов химической кинетики и инфракрасной спектроскопии (ИКС) in situ (Глава II, раздел 1.3 и 3) проведено сопоставительное исследование закономерностей протекания реакций метанирования CO и CO_2 в модельным смесях на Ni/CeO_2 катализаторах, приготовленных из нитратного и хлоридного предшественников. На основании полученных данных обсуждаются некоторые вопросы механизма метанирования оксидов углерода и причины влияния хлора на гидрирование оксидов углерода.

Основные результаты, представленные в этой главе, опубликованы в статьях [145,146].

1. Катализаторы, их химический состав и удельная поверхность

В Таблице 1 приведен перечень исследованных катализаторов, содержание в них металла по данным химического анализа и их общая удельная поверхность ($S_{БЭТ}$). Эти характеристики были измерены при помощи методик, описанных в Главе II, раздел 3.

Видно, что содержание металла (7.4–11.4 мас.%) во всех катализаторах близко к рассчитанному значению ~10 мас.% (см. Главе II, раздел 2.1). Удельная поверхность катализаторов Ni/CeO_2, Co/CeO_2 и Fe/CeO_2 (88–71 $м^2 \cdot г^{-1}$), приготовленных из нитратов металлов, с учетом нанесенного металла близка к $S_{БЭТ}$ чистого CeO_2 (100 $м^2 \cdot г^{-1}$). $S_{БЭТ}$ для катализаторов Ni(Cl)/CeO_2, Co(Cl)/CeO_2 и Fe(Cl)/CeO_2 (56–46 $м^2 \cdot г^{-1}$), приготовленных из хлоридов металлов, значительно ниже чем $S_{БЭТ}$ CeO_2. Заметим, что эти характеристики были идентичны для катализаторов до и после реакции.

Таблица 1. Катализаторы, содержание металла и удельная поверхность

Катализаторы	Предшественник активного компонента (раствор)	Me[а], мас.%	$S_{БЭТ}$[б], $м^2/г$
CeO_2	–	–	100
Ni/CeO_2	$Ni(NO_3)_2$	7.4	88
$Ni(Cl)/CeO_2$	$NiCl_2$	9.7	56
Co/CeO_2	$Co(NO_3)_2$	10.2	75
$Co(Cl)/CeO_2$	$CoCl_2$	9.6	46
Fe/CeO_2	$Fe(NO_3)_2$	8.4	71
$Fe(Cl)/CeO_2$	$FeCl_3$	11.4	46

[а] данные атомно-эмиссионой спектрометрии с индуктивно связанной плазмой;
[б] данные изотерм низкотемпературной адсорбции азота.

2. Активность и селективность катализаторов

На Рис. 3 сопоставлены температурные зависимости концентраций CO ($[CO]_{вых}$) и метана ($[CH_4]_{вых}$) на выходе из реактора, селективности по CO (S_{CO}) и конверсии CO_2 (X_{CO2}) в реакции

избирательного метанирования CO в реформате на катализаторах Ni/CeO_2, Co/CeO_2, Fe/CeO_2, $Ni(Cl)/CeO_2$, $Co(Cl)/CeO_2$ и $Fe(Cl)/CeO_2$.

Выходные концентрации оксида углерода и метана характеризуют активность катализаторов в реакции избирательного метанировании CO в реформате. Видно (Рис. 3 а, б), что катализаторы $Co(Cl)/CeO_2$, $Fe(Cl)/CeO_2$ и Fe/CeO_2 по существу были не активны в реакции избирательного метанирования CO: образование метана не наблюдалось вплоть до 360°C (Рис. 3 б). Катализатор Fe/CeO_2 проявлял активность в реакции обратной паровой конверсии CO при температуре выше 300°C, что приводило к увеличению $[CO]_{вых}$ (Рис. 3 а), при этом X_{CO2} достигала ~1.3% при 360°C (Рис. 3 г). Катализаторы Ni/CeO_2 и Co/CeO_2 обладали высокой активностью в реакции избирательного метанирования CO и имели схожие температурные зависимости $[CO]_{вых}$, $[CH_4]_{вых}$, X_{CO2}, и S_{CO} (Рис. 3 а-г). С повышением температуры $[CO]_{вых}$ сначала уменьшалась, достигала минимума, а затем увеличивалась; $[CH_4]_{вых}$ увеличивалась; S_{CO} уменьшались, а X_{CO2} увеличивалась. Возрастание $[CO]_{вых}$ после достижения минимального значения было вызвано протеканием реакции обратной паровой конверсией CO. Катализаторы Ni/CeO_2 и Co/CeO_2 показали близкие свойства: они были активны при низких температурах в реакции избирательного метанирования CO, но не селективны из-за протекания реакции метанирования CO_2 при температуре выше 230°C. (Рис. 3 г).

Выходная концентрация CO объективно характеризует эффективность катализаторов в реакции избирательного метанирования CO и глубину очистки реформата от CO. Минимальная $[CO]_{вых}$ при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на катализаторе Co/CeO_2 составила 2200 ppm при 237°C и $S_{CO} \sim 80\%$. Катализатор Ni/CeO_2 был более эффективным, минимальная $[CO]_{вых}$ составила 130 ppm при 249°C и $S_{CO} \sim 65\%$. Среди исследованных катализаторов $Ni(Cl)/CeO_2$ был наиболее эффективен в реакции избирательного метанирования CO. Он был менее активным, чем Ni/CeO_2 и Co/CeO_2 (Рис. 3 а, б), но значительно более селективным (Рис. 5 в). $Ni(Cl)/CeO_2$ обеспечил снижение $[CO]_{вых}$ до уровня ~ 10 ppm при $S_{CO} > 70\%$ в температурном интервале 310-340 °C.

Таким образом, катализаторы Fe/CeO_2, $Fe(Cl)/CeO_2$ и $Co(Cl)/CeO_2$ были не активны в реакции метанирования CO и CO_2. Катализаторы Ni/CeO_2 и Co/CeO_2 проявляли высокую активность как в реакции метанирования CO, так и в реакции метанирования CO_2, поэтому обладали низкой селективностью по CO. Только катализатор $Ni(Cl)/CeO_2$ обеспечивал глубокую очистку реформата от CO до уровня 10 ppm при $S_{CO} > 70\%$ в температурном интервале 310-340°C.

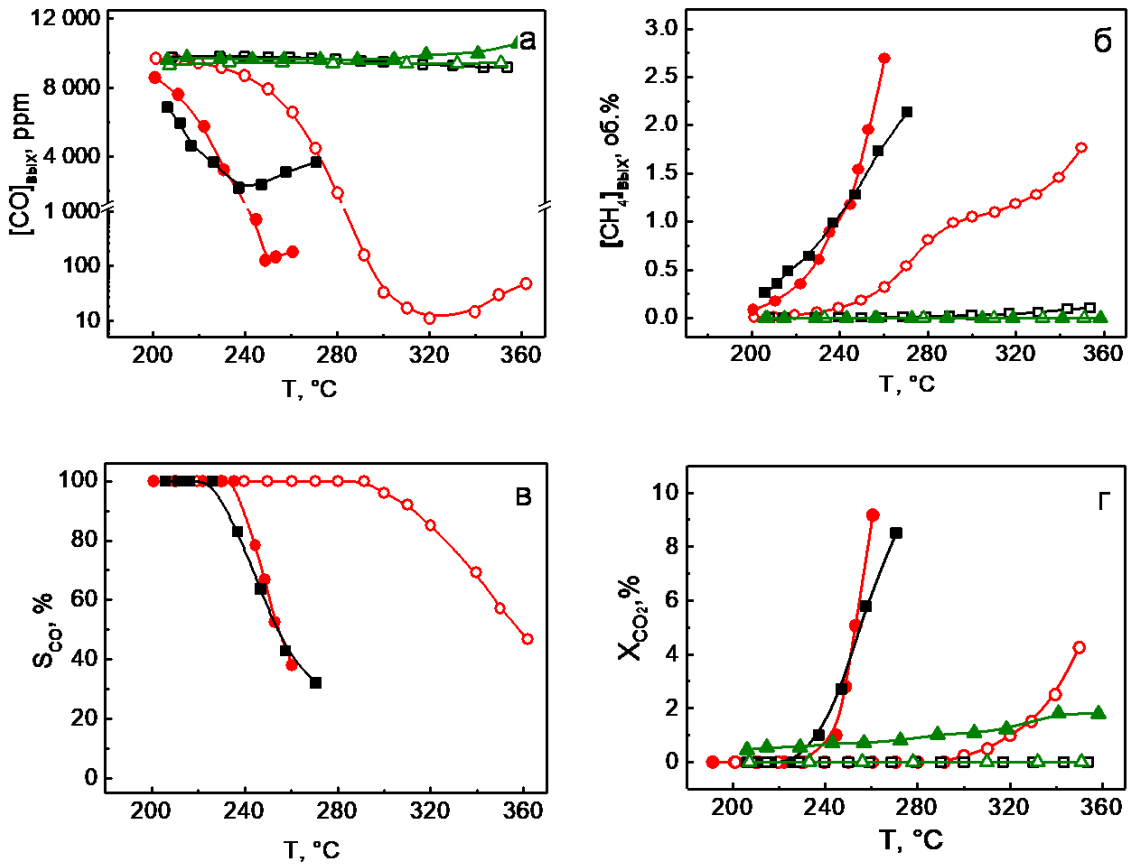


Рисунок 3 – Температурные зависимости выходных концентраций CO (а) и метана (б), селективности по CO (в) и конверсии CO_2 (г) при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на Ni/CeO_2 (●), $Ni(Cl)/CeO_2$ (○), Co/CeO_2 (■), $Co(Cl)/CeO_2$ (□), Fe/CeO_2 (▲) и $Fe(Cl)/CeO_2$ (Δ) катализаторах. Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 29 $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot ч^{-1}$, входной состав смесей (об.%): 1 CO, 10 H_2O, 20 CO_2, 65 H_2, He-баланс.

3. Физико-химические характеристики и интерпретация каталитических данных

Согласно литературным данным (Глава I) Ni-, Co- и Fe- содержащие катализаторы являются активными в реакциях метанирования оксидов углерода. Однако, в случае реакции избирательного метанирования CO в реформате свойства катализаторов значительно различаются (см. предыдущий раздел).

Ниже с учетом физико-химических характеристик обсудим причины столь различных каталитических свойств Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторов, нанесенных на CeO_2, в реакции избирательного метанирования CO.

На Рис. 4 представлены дифрактограммы носителя CeO_2 и катализаторов Ni/CeO_2, Co/CeO_2, Fe/CeO_2, $Ni(Cl)/CeO_2$, $Co(Cl)/CeO_2$ и $Fe(Cl)/CeO_2$ после проведения реакции, а также дифрактограмма фазы CeOCl (из базы данных [143]). Результаты анализа этих дифрактограмм (фазовый состав, содержание фаз и область когерентного рассеяния ($D_{РФА}$)) приведены в Таблице 2. Кроме того в этой таблице приведены размер (D_{Me}) и удельная поверхность нанесенных частиц металла (S_{Me}), полученные из данных хемосорбции CO. Обсудим полученные данные более детально.

Видно (Таблица 2), что размер частиц оксида церия во всех образцах был близок к исходному оксиду церия (~10 нм), использовавшемуся в качестве носителя для катализаторов. Для катализаторов Ni/CeO_2 и Co/CeO_2, полученных из нитратов металлов, помимо фазы CeO_2 были обнаружены пики, соответствующие металлическому никелю (Рис. 4 а) и кобальту (Рис. 4 б). Содержание металлов по данным химического анализа для катализаторов Ni/CeO_2 и Co/CeO_2, составляло 7.4 и 10.2 мас.% (см. Таблица 1), что существенно больше, чем детектируется методом РФА 4 и 3 мас.%, соответственно. Вероятно, частицы Ni и Co в этих катализаторах находились, в том числе и в высокодисперсном состоянии (< 3 нм), которое не определяется методом РФА.

В катализаторах $Ni(Cl)/CeO_2$ и $Co(Cl)/CeO_2$ помимо фазы CeO_2, наблюдалось значительное количество фазы CeOCl (Рис. 6 а,б) с размером частиц 19 и 21 нм, соответственно (Таблица 2). Таким образом, снижение $S_{БЭТ}$ для катализаторов, полученных из хлоридов металлов (Таблица 1), по сравнению с $S_{БЭТ}$ CeO_2 по всей видимости связано с образованием фазы CeOCl, которая имеет больший размер кристаллитов. Размер металлических частиц Ni и Co в этих катализаторах был больше (~ 100 и ~ 90 нм), чем в катализаторах Ni/CeO_2 и Co/CeO_2 (Таблица 2). Содержание металлов по данным химического анализа и РФА для катализаторов $Ni(Cl)/CeO_2$ и $Co(Cl)/CeO_2$ близко, что указывает на отсутствие высокодисперсных частиц на поверхности носителя.

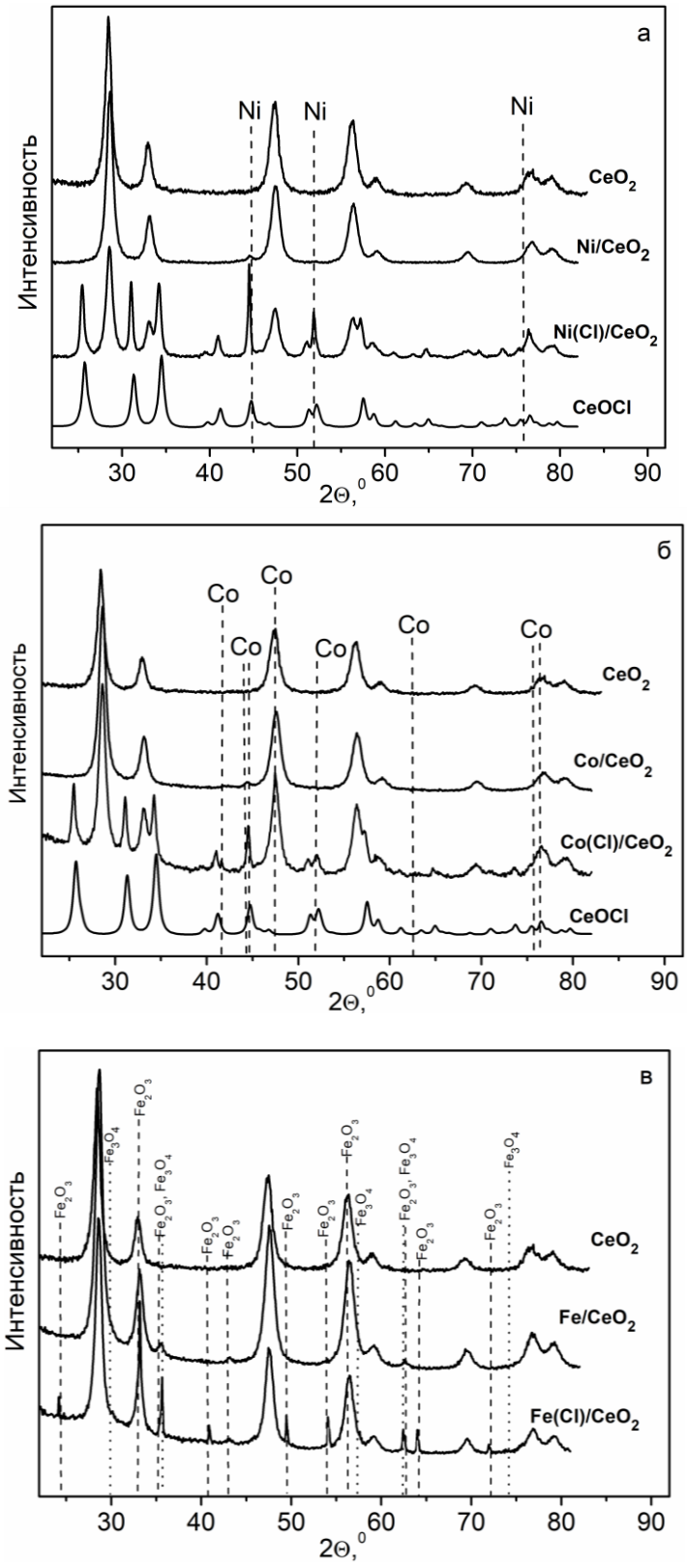


Рисунок 4 – Дифрактограммы Ni/CeO_2 и $Ni(Cl)/CeO_2$ (а), Co/CeO_2 и $Co(Cl)/CeO_2$ (б), Fe/CeO_2 и $Fe(Cl)/CeO_2$ (с) катализаторов, носителя CeO_2 и CeOCl.

Таблица 2. Физико-химические характеристики катализаторов

Катализаторы	Фазовый состав[а]	Оценка количества фаз[б], мас.%	$D_{РФА}$[в], нм	D_{Me}[г], нм	S_{Me}[д], $м^2/г_{кат}$
CeO_2	CeO_2	100	9	–	–
Ni/CeO_2	Ni CeO_2	4 96	10 9	13	3.8
$Ni(Cl)/CeO_2$	Ni CeO_2 CeOCl	10 48 42	>100 9.5 19	120	0.5
Co/CeO_2	Co CeO_2	3 97	15 9	16	4.3
$Co(Cl)/CeO_2$	Co CeO_2 CeOCl	9 60 31	>90 10 21	–	–
Fe/CeO_2	Fe_3O_4 CeO_2	10 90	14[е] 9	16[ж]	4.0
$Fe(Cl)/CeO_2$	α-Fe_2O_3 CeO_2	15 85	80[е] 9	–	–

[а]Фазовый состав согласно данным РФА;[б]Оценка количества фаз по данным РФА;
[в]Размер частиц по данным РФА;
[г]Размер частиц нанесенного металла по данным хемосорбции CO;
[д]Удельная поверхность нанесенных металлических частиц, по данным хемосорбции CO;
[е]Размер оксидов железа;
[ж]Размер частиц Fe^0.

По данным РФА для железосодержащих катализаторов Fe/CeO_2 и $Fe(Cl)/CeO_2$ наблюдались фазы оксида церия и оксидов железа (Рис. 4, Таблица 2). Фаза CeOCl не обнаружена для $Fe(Cl)/CeO_2$. Размер частиц оксидов железа составил 14 нм (Fe_3O_4) и 80 нм (Fe_2O_3) нм для катализаторов Fe/CeO_2 и $Fe(Cl)/CeO_2$, соответственно. Содержание Fe в этих катализаторах было близко к данным химического анализа (Таблица 1 и 2).

По-видимому, перенос этих катализаторов из реактора в дифрактометр через воздух приводил к окислению Fe^0 в оксиды железа. Действительно, согласно данным in situ РФА (Рис. 5 а), при восстановлении образца $Fe(Cl)/CeO_2$ в атмосфере водорода в интервале температур от 25–400°C происходит восстановление оксида Fe_2O_3 до Fe^0. Вынос этого восстановленного образца из ячейки дифрактометра на воздух и выдержки на воздухе в течение нескольких часов, приводил к окислению фазы Fe^0 до оксида железа Fe_2O_3 (Рис. 5 б). По всей видимости, аналогичная картина наблюдается и для катализатора Fe/CeO_2. Так как процедура приготовления и предобработки катализатора предполагала длительное восстановление железосодержащих образцов в водородсодержащих смесях, можно считать, что все образы находятся в металлическом состоянии при протекании реакции метанирования оксидов углерода.

Как видно из Таблицы 2, размеры нанесенных металлических частиц для катализаторов Ni/CeO_2, $Ni(Cl)/CeO_2$, Co/CeO_2 и Fe/CeO_2, полученный из данных по хемосорбции CO, находились в хорошем согласии с данными РФА. Обратим внимание на то, что в случае $Co(Cl)/CeO_2$ и $Fe(Cl)/CeO_2$ образцов адсорбция CO не наблюдалась и они были не активны в реакции избирательного метанирования CO (Рис. 3 а-г). Это, наиболее вероятно, связано с блокировкой поверхности металла атомами хлора.

Размер частиц Fe в катализаторе Fe/CeO_2 (Таблица 2) были близки к размеру частиц Ni и Co в катализаторах Ni/CeO_2 и Co/CeO_2 Однако Fe/CeO_2 был неактивен в избирательном метанировании CO и обладал низкой активностью в реакции обратной паровой конверсии CO.

Размер нанесенных частиц металла (Таблица 2) увеличивается в ряду $Ni/CeO_2 \sim Co/CeO_2 >> Ni(Cl)/CeO_2$, что, очевидно, обеспечивает более низкую активность $Ni(Cl)/CeO_2$ по сравнению с другими катализаторами (Рис. 3 а, б). Вместе с тем $Ni(Cl)/CeO_2$ оказался наиболее эффективным катализатором для глубокой очистки реформата от CO.

Наиболее эффективный $Ni(Cl)/CeO_2$ и активный Ni/CeO_2 катализаторы в избирательном метанировании CO были изучены более подробно методами ПЭМ и EDX.

Микрофотографии и EDX спектры образцов Ni/CeO_2 и $Ni(Cl)/CeO_2$ после реакции представлены на Рис. 6. Видно, что для Ni/CeO_2 катализатора регистрируются мелкие частицы оксида церия (~10 нм) и никеля (~10 нм) (Рис. 6 а).

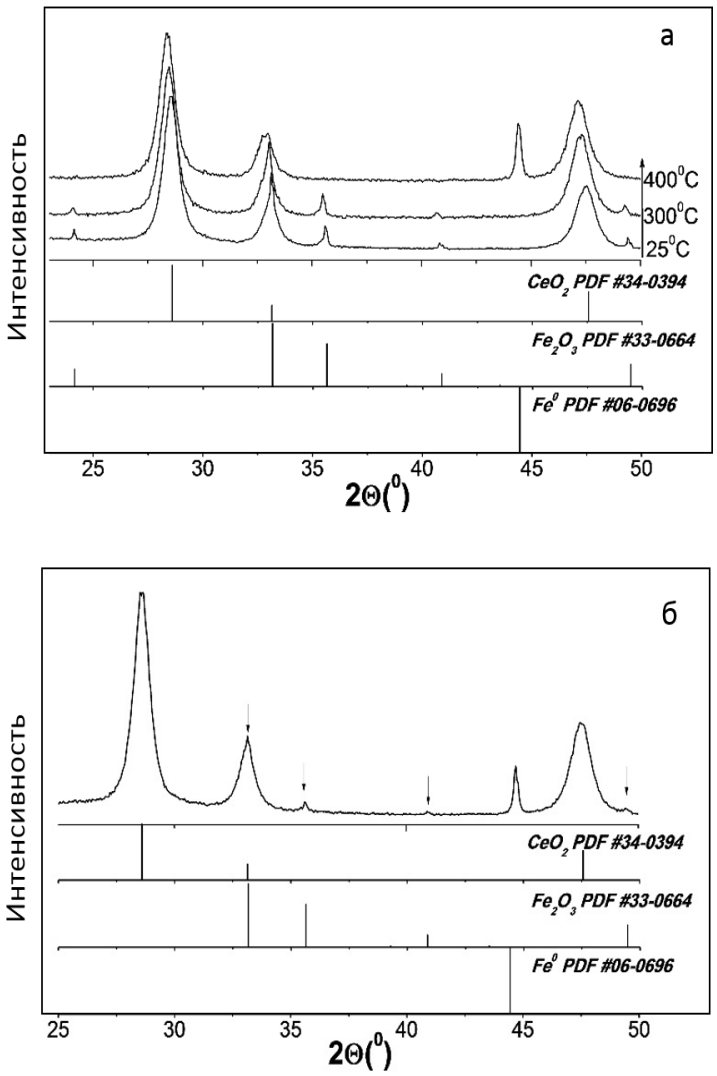


Рисунок 5 – Дифрактограммы in situ РФА при восстановлении катализатора Fe(Cl)/CeO_2 в потоке H_2 в температурном диапазоне 25-400°C (а); дифрактограмма восстановленного катализатора Fe(Cl)/CeO_2 после контакта с воздухом (б).

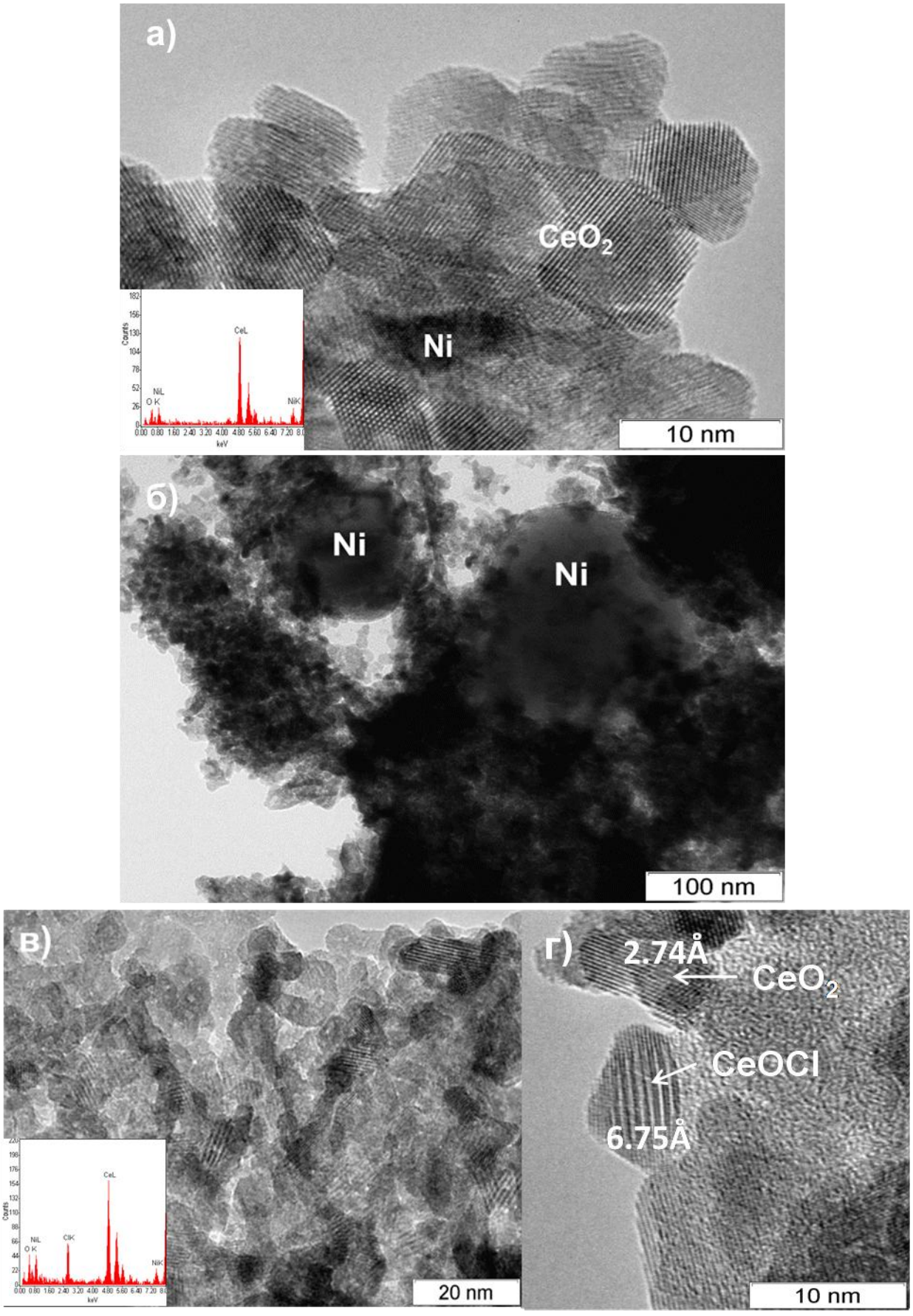


Рисунок 6 – Микрофотографии и EDX спектры катализаторов Ni/CeO_2 (а) и $Ni(Cl)/CeO_2$ (б-г) после реакции.

Для катализатора Ni(Cl)/CeO_2 наблюдается крупные частицы или агломераты Ni ≥ 100 нм (Рис. 6 б), мелкие частицы CeO_2 ~10 нм и частицы фазы CeOCl ~10–20 нм (Рис. 6 в, г). Кроме того, методом EDX-спектроскопии (Рис. 6 в) помимо никеля и церия регистрируется хлор. В целом данные полученные методами ПЭМ и EDX коррелируют с данными РФА, приведенными в Таблице 2.

Как отмечалось выше, для Ni/CeO_2 удельная поверхность Ni (S_{Ni} =3.8 $м^2 \cdot г^{-1}$) была значительно выше S_{Ni} (0.5 $м^2 \cdot г^{-1}$) для Ni(Cl)/CeO_2 (Таблица 2). С нашей точки зрения этот факт обеспечивает более высокую активность Ni/CeO_2 по сравнению с Ni(Cl)/CeO_2.

На Рис. 7 представлена температурная зависимость атомной каталитической активности ($АКА_{CO}$) никеля в избирательном метанировании CO в реформате на катализаторах Ni/CeO_2 и Ni(Cl)/CeO_2. Видно, что $АКА_{CO}$ и энергия активации реакции (~140 $кДж \cdot моль^{-1}$) для обоих катализаторов близки. Эти данные означают, что катализаторы Ni/CeO_2 и Ni(Cl)/CeO_2 проявляют одинаковую АКА при метанировании CO. Другими словами, присутствие хлора несущественно влияют на АКА никеля в метанировании CO, но ингибирует метанирование CO_2 (Рис. 3 г), тем самым увеличивая селективность в реакции избирательного метанирования CO в реформате. (Рис. 3 в).

Таким образом, можно предположить, что на Ni/CeO_2 катализаторах активация CO и H_2 и реакция метанирования CO происходит на поверхности Ni, в то время как активация CO_2 и его метанирование атомами водорода, поступающими за счет спиловера с поверхности частиц никеля, происходит на поверхность оксида церия (носителя). В случае Ni(Cl)/CeO_2 катализатора происходит блокировка поверхность CeO_2 хлором за счет образования поверхностных соединений или фазы CeOCl, что приводит к ингибированию реакции метанирования CO_2 и сохраняет активность в метанировании CO.

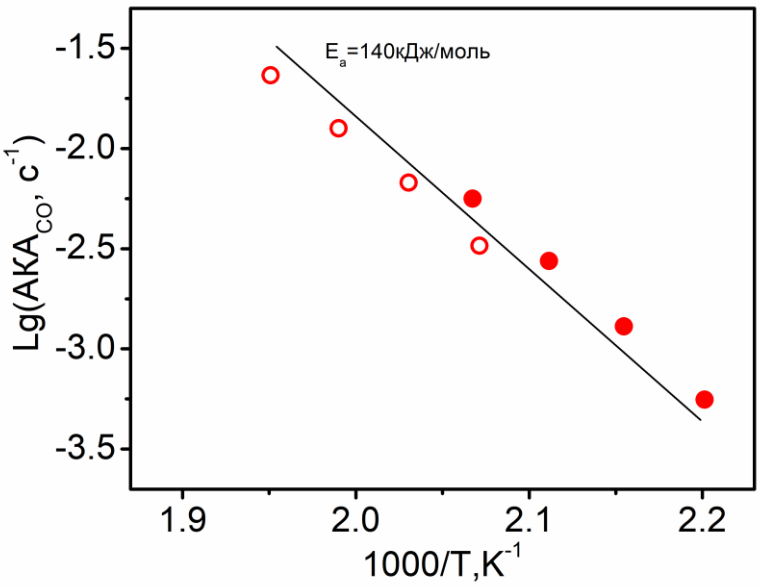


Рисунок 7 – Аррениусовская зависимость атомной каталитической активности Ni ($АКА_{CO}$) в метанировании CO на катализаторах Ni/CeO_2 (●), $Ni(Cl)/CeO_2$ (○). Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 29 л·г$_{кат}^{-1}$·ч$^{-1}$, входной состав смесей (об.%): 1 CO, 10 H_2O, 20 CO_2, 65 H_2, He-баланс.

4. Механизм протекания реакции метанирования CO и CO_2 на Ni/CeO_2 и $Ni(Cl)/CeO_2$

В данном разделе при помощи методов химической кинетики и инфракрасной спектроскопии (ИКС) in situ проведено сопоставительное исследование закономерностей протекания реакций метанирования CO и CO_2 на Ni/CeO_2 и $Ni(Cl)/CeO_2$ катализаторах с использованием модельных смесей (см. Главу II, раздел 1.3). На основании полученных данных обсуждаются некоторые вопросы механизма метанирования оксидов углерода и причины влияния хлора на гидрирование оксидов углерода.

4.1. Кинетика реакций раздельного метанирования CO и CO_2

На Рис. 8 приведены температурные зависимости конверсий CO (X_{CO}) и CO_2 (X_{CO2}) при метанировании CO и CO_2 в модельных смесях на катализаторах Ni/CeO_2 и $Ni(Cl)/CeO_2$. Видно, что зависимости X_{CO} и X_{CO2} для $Ni(Cl)/CeO_2$, по сравнению с Ni/CeO_2, смещены в область более высоких температур. Это указывает на то, что каталитическая активность (в расчете на массу катализатора) $Ni(Cl)/CeO_2$ в обеих реакциях меньше, чем для Ni/CeO_2.

Катализатор Ni/CeO_2 является активным в реакциях метанирования как CO так и CO_2, которые начинают протекать при 180 °C и уже при 250 °C X_{CO} и X_{CO2} достигают 100%. В этом температурном интервале зависимости X_{CO} и X_{CO2} не слишком сильно отличаются друг от друга, свидетельствуя тем самым о сопоставимой активности катализатора в этих реакциях. Катализатор $Ni(Cl)/CeO_2$ является активным в реакции метанирования CO, протекание которой наблюдается при ~200 °C, и уже при 280 °C X_{CO} достигает 100%, и практически неактивным в реакции метанирования CO_2 (X_{CO2} даже при 300 °C ~5%).

Столь различные каталитические свойства Ni/CeO_2 и $Ni(Cl)/CeO_2$ в отношении реакций метанирования оксидов углерода естественно связать с тем, что их физико-химические характеристики значительно отличаются друг от друга (Таблица 1, 2). Для более детального понимания происхождения различий в каталитических свойствах была исследована кинетика метанирования CO и CO_2 на этих катализаторах.

Изучение кинетических параметров реакции раздельного метанирования CO и CO_2 в модельных смесях проводилось по методике описанной в Главе II, раздел 1.3, подробное описание представлено в Приложении 1.

Исследование кинетики реакций метанирования CO и CO_2 позволило установить следующие выражения для скоростей метанирования CO (W_{CO}) и CO_2 (W_{CO_2}):

для катализатора Ni/CeO_2

$$W_{CO}\left(\text{моль}\cdot c^{-1}\cdot г_{кат}^{-1}\right) = 1.8\cdot 10^{8}\cdot \exp\left(-\frac{130000}{RT}\right)\cdot P_{CO}^{-0.8} \qquad (17)$$

$$W_{CO_2}\left(\text{моль}\cdot c^{-1}\cdot г_{кат}^{-1}\right)=7.4\cdot10^{3}\cdot\exp\left(-\frac{90000}{RT}\right)\cdot P_{CO_2}^{0} \qquad (18)$$

для катализатора Ni(Cl)/CeO_2

$$W_{CO}\left(\text{моль}\cdot c^{-1}\cdot г_{кат}^{-1}\right)=1.2\cdot10^{8}\cdot\exp\left(-\frac{140000}{RT}\right)\cdot P_{CO}^{-0.7} \qquad (19)$$

$$W_{CO_2}\left(\text{моль}\cdot c^{-1}\cdot г_{кат}^{-1}\right)=2.5\cdot10^{2}\cdot\exp\left(-\frac{100000}{RT}\right)\cdot P_{CO_2}^{0.7} \qquad (20)$$

где P_{CO} и P_{CO_2} давления CO и CO_2, кПа; R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; T – температура, К.

С учетом этих данных в рамках стационарной квазигомогенной модели изотермичного реактора идеального вытеснения (см. Приложение 1) были рассчитаны температурные зависимости конверсии CO и CO_2 (Рис. 8) при метанировании CO и CO_2 на катализаторах Ni/CeO_2 и Ni(Cl)/CeO_2. Видно, что расчеты хорошо описывают экспериментальные результаты (Рис. 8). Это свидетельствует о том, что полученные выражения для W_{CO} и W_{CO_2} являются весьма точными и описывают протекание реакций метанирования оксидов углерода на обоих катализаторах во всем исследованном интервале температур. Рассмотрим кинетические данные более подробно.

Для реакции метанирования CO на катализаторах Ni/CeO_2 и Ni(Cl)/CeO_2 n_{CO} (-0.8 и -0.7) и Ea (130 и 140 кДж/моль) были близки (уравнения 17 и 19). Вероятно, это связано с тем, что реакция метанирования CO на катализаторах протекает по одинаковому механизму, и по всей видимости, преимущественно на поверхности нанесенных частиц Ni, заполненной молекулами CO, так как n_{CO} ~ -1. Согласно экспериментальным данным носитель CeO_2 был неактивным в отношении этой реакции вплоть до T ~ 360 °C. Вместе с тем атомная каталитическая активность (АКА) Ni в отношении этой реакции, рассчитанная из прямых экспериментальных данных, либо из выражений для W_{CO} (17, 19), была незначительно выше для Ni/CeO_2 по сравнению с Ni(Cl)/CeO_2 (Рис. 9). Наблюдаемые различия в АКА, могут быть обусловлены эффектом сильного взаимодействия металл-носитель [129], или разным вкладом в реакцию стадий с участием адсорбированных частиц на поверхности носителя.

Кинетика метанирования CO_2 на Ni/CeO_2 и Ni(Cl)/CeO_2 различалась существенно (уравнение 18 и 20). Если Ea (90 и 100 кДж/моль) были близки, то порядки реакции по CO_2 составляли ~0 для Ni/CeO_2 и 0.7 для Ni(Cl)/CeO_2. Более того, как видно из Рис. 8, катализатор Ni(Cl)/CeO_2 был по существу неактивным в этой реакции по сравнению с Ni/CeO_2. Эти факты можно связать с тем, что для Ni/CeO_2 активация CO_2, вероятно, происходит на поверхности

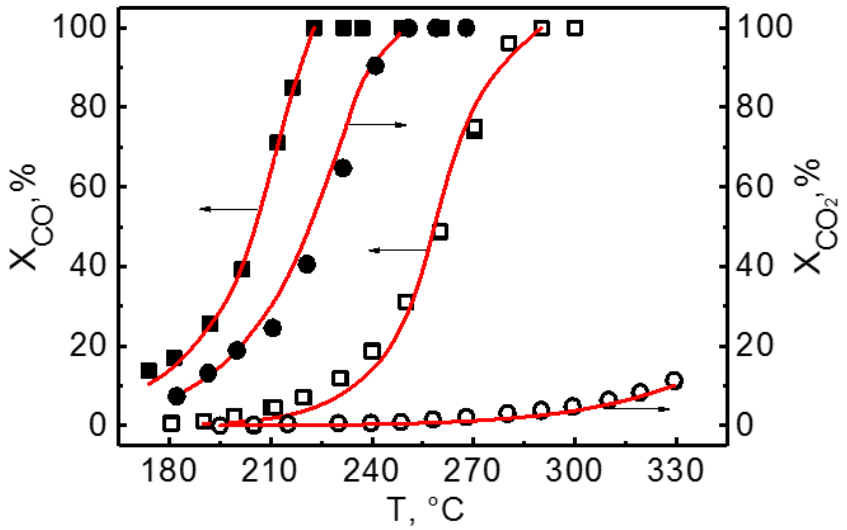


Рисунок 8 – Температурные зависимости конверсии CO (■, □) и CO_2 (●, ○) при протекании реакций метанирования CO и CO_2 на катализаторах Ni/CeO_2 (■, ●) и $Ni(Cl)/CeO_2$ (□, ○). Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 29 $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot ч^{-1}$, входной состав смесей (об.%): 1 CO, 65 H_2, He-баланс, 1 CO_2, 65 H_2, He-баланс. Точки – эксперимент, линии – расчет.

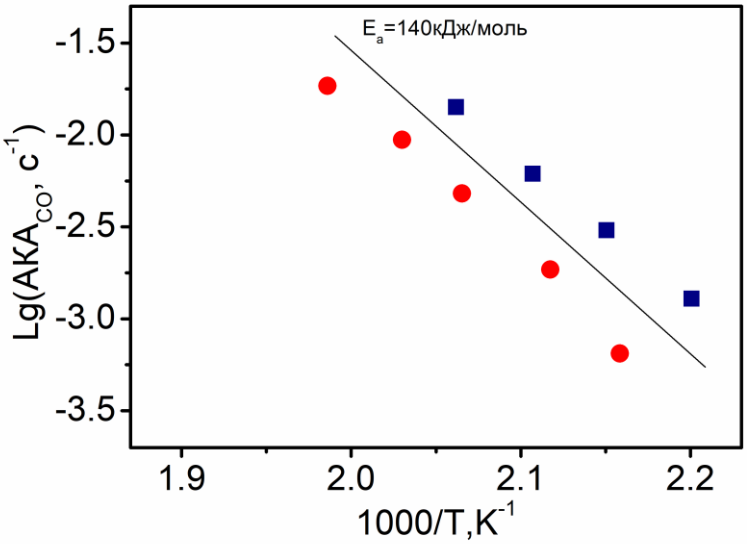


Рисунок 9 – Аррениусовская зависимость атомной каталитической активности Ni (АКА) в метанировании CO на Ni/CeO_2 (■) и $Ni(Cl)/CeO_2$ (●) катализаторах. Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 29 $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot ч^{-1}$, входной состав смесей (об.%): 1 CO, 65 H_2, He-баланс.

носителя CeO_2, затем образовавшиеся поверхностные частицы гидрируются в метан атомами водорода поступающими за счет спиловера с поверхности частиц Ni. В ходе реакции при этом заполнение поверхности носителя реакционноспособными формами CO_2 было близко к предельному, так как $m_{CO_2} \sim 0$. Предположение о спиловере атомов водорода с поверхности Ni на носитель при протекании этой реакции признано в литературе [118,147] и представляется вполне закономерным, учитывая что носитель CeO_2 был неактивен в реакции метанирования CO_2 вплоть до T~360 °C.

Для неактивного катализатора $Ni(Cl)/CeO_2$, активация CO_2 на поверхности носителя ингибируется за счет блокировки поверхности CeO_2 атомами хлора с образованием фазы CeOCl (Таблица 2). В итоге это приводит к $n_{CO_2} \sim 1$ и низкой каталитической активности $Ni(Cl)/CeO_2$ в реакции метанирования CO_2. Стоит отметить, что активация CO_2 и протекание реакции метанирования CO_2 на поверхности частиц Ni, по-видимому, не вносит значительного вклада в активность Ni/CeO_2 и $Ni(Cl)/CeO_2$. В противном случае, сопоставимая активность катализаторов в метанировании CO и крайне низкая активность $Ni(Cl)/CeO_2$, по сравнению с Ni/CeO_2, в метанировании CO_2 представляется взаимоисключающими фактами.

4.2. Природа поверхностных соединений по данным ИКС in situ

Некоторые аргументы в поддержку высказанных соображений о протекании реакций метанирования оксидов углерода на этих катализаторах получены при помощи метода ИК спектроскопии in situ и приведены ниже.

На Рис. 10 представлены ИК спектры катализаторов Ni/CeO_2 и $Ni(Cl)/CeO_2$ при метанировании оксидов углерода. Отметим, что отнесение наблюдаемых полос поглощения к соответствующим поверхностным частицам проводилось на основании данных, полученных в работах [118,140,148,149]. В ИК-спектрах также наблюдались полосы поглощения (1305, 3015 $см^{-1}$) от метана в газовой фазе при метанировании CO на $Ni(Cl)/CeO_2$ и метанировании на CO и CO_2 на Ni/CeO_2. Интенсивность этих полос увеличивалась с увеличением температуры, что закономерно, поскольку с ростом температуры увеличивается скорость метанирования оксидов углерода. Отсутствие полос поглощения от CH_4 в газовой фазе при метанировании CO_2 на $Ni(Cl)/CeO_2$ даже при ~300 °C подтверждает его крайне низкую каталитическую активность (Рис. 8 и 10).

На Рис. 10 а приведены ИК спектры Ni/CeO_2 и $Ni(Cl)/CeO_2$ при протекании метанирования CO. В спектрах Ni/CeO_2 наблюдались полосы поглощения, которые были отнесены к терминальным (2050 $см^{-1}$, 2030 $см^{-1}$, 2000 $см^{-1}$) и мостиковым (1800 − 1900 $см^{-1}$) карбонилам Ni; монодентатным (1445, 1472, 1505 $см^{-1}$), бидентатным (1290, 1574 $см^{-1}$) карбонатам; гидрокарбонатам (1417, 1590 $см^{-1}$) и формиатам (1332, 1355, 1370, 1567, 2843 $см^{-1}$) на поверхности CeO_2.

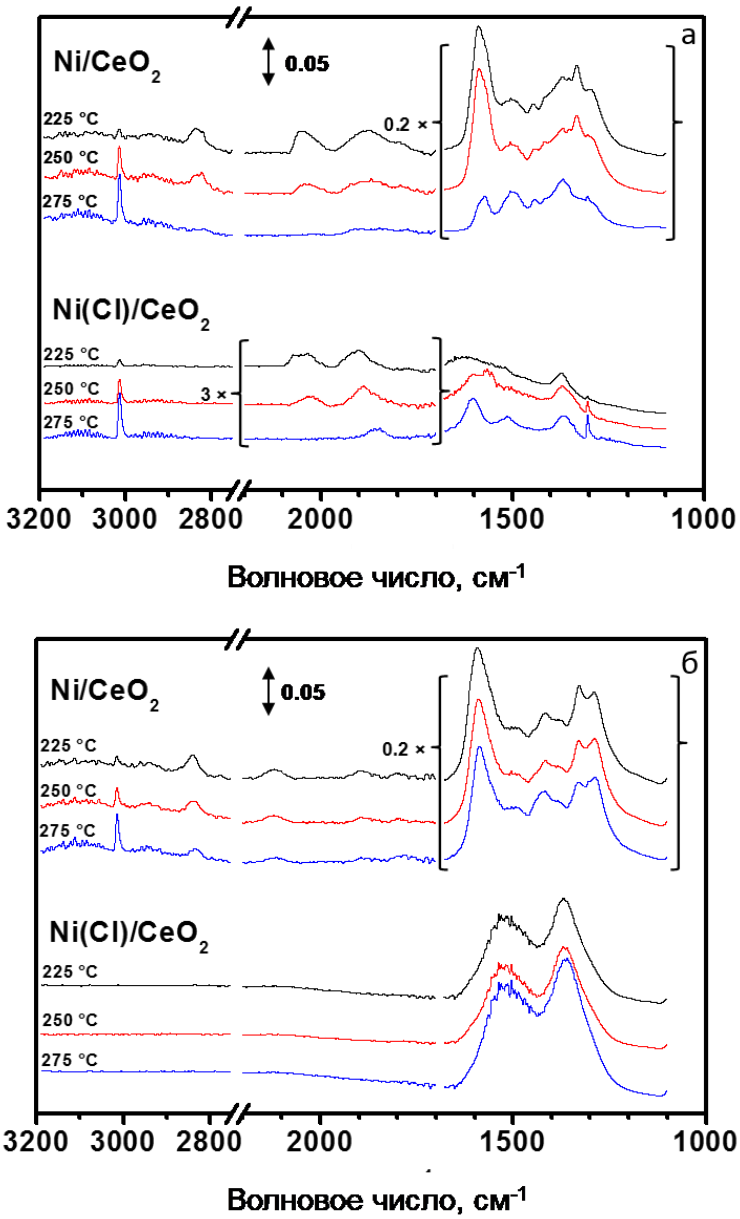


Рисунок 10 – ИК спектры in situ при метанировании CO (а) и CO_2 (б) на катализаторах Ni/CeO_2 и $Ni(Cl)/CeO_2$. Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 168 $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot ч^{-1}$, состав реакционной смеси (об.%): 1 CO, 65 H_2, Не-баланс и 1 CO_2, 65 H_2, Не-баланс.

В спектрах от Ni(Cl)/CeO_2 регистрировались полосы поглощения, относящиеся к терминальным (2070, 2034, 1995 $см^{-1}$) и мостиковым (1800 − 1900 $см^{-1}$) карбонилам Ni; монодентатным карбонатам (1372, 1509 $см^{-1}$), и возможно гидрокарбонатам (1600 $см^{-1}$) на поверхности оксида церия.

Таким образом, в ходе реакции метанирования CO на обоих катализаторах в спектрах регистрируются полосы поглощения от терминальных и мостиковых карбонилов Ni. Их интенсивность (Рис. 10 а) для Ni(Cl)/CeO_2 примерно на порядок меньше, чем для Ni/CeO_2, что обусловлено (Таблица 2) более низкой S_{Ni} для Ni(Cl)/CeO_2 (0.5 $м^2/г$), по сравнению с Ni/CeO_2 (3.8 $м^2/г$). Заполнение поверхности карбонилами Ni (оценка проведена из ИК спектров) для обоих катализаторов весьма значительно и составляет 0.4 – 0.8 от предельного значения.

Учитывая литературные данные о механизме метанирования CO на массивных и нанесенных на инертные носители Ni катализаторах [150,151], вероятно, реакция на Ni(Cl)/CeO_2 и Ni/CeO_2 протекает с участием карбонилов Ni через стадию их диссоциации и последующие стадии гидрирования адсорбированных атомов C и O до CH_4 и H_2O, соответственно. При этом активация H_2 через стадию диссоциативной адсорбции так же протекает на поверхности никеля, что приводит к наблюдаемому отрицательному порядку по CO ~ -1.

Наряду с карбонилами Ni, в ходе реакции метанирования CO на обоих катализаторах в спектрах регистрируются полосы поглощения от карбонатов и гидрокарбонатов на поверхности носителя (Рис. 10 а). Их интенсивность для Ni(Cl)/CeO_2 значительно меньше (примерно на два порядка), чем для Ni/CeO_2. Это свидетельствует об ингибировании активации CO на Ni(Cl)/CeO_2 и обусловлено блокировкой поверхности оксида церия хлором с образованием фазы CeOCl (Таблица 2). Формиаты и значительное количество гидрокарбонатов на поверхности носителя наблюдаются только для Ni/CeO_2, что указывает на возможное протекание метанирования CO на этом катализаторе с участием адсорбированных частиц на оксиде церия. Например, за счет их прямого гидрирования в метан атомами водорода, поступающими с поверхности частиц Ni. По-видимому, наблюдаемые более высокие значения АКА для Ni/CeO_2 по сравнению с Ni(Cl)/CeO_2 (Рис. 9) обусловлены этим дополнительным маршрутом реакции образования CH_4 на катализаторе Ni/CeO_2.

На Рис. 10 б представлены ИК спектры для Ni/CeO_2 и Ni(Cl)/CeO_2 при протекании метанирования CO_2. В спектрах для Ni/CeO_2 наблюдаются полосы поглощения, которые отнесены к: мостиковым (1800 − 1900 $см^{-1}$) карбонилам Ni; терминальной форме CO (2117 $см^{-1}$), по-видимому, на поверхности носителя; монодентатным (1445, 1472, 1488 − 1505 $см^{-1}$) и бидентатным (1290, 1574 $см^{-1}$) карбонатам; гидрокарбонатам (1417, 1592 $см^{-1}$) и формиатам (1330, 1353, 1370, 1560, 2841 $см^{-1}$) на поверхности CeO_2.

Стоит отметить, что для катализатора Ni/CeO_2 при протекании метанирования CO и CO_2 в спектрах регистрируются одни и те же поверхностные частицы на носителе. Это обусловлено тем, что на поверхности CeO_2 в восстановительной атмосфере присутствует как окисленные, так и восстановленные центры [118,129,140,147,148], адсорбция, соответственно, CO и CO_2 на которых приводит к образованию одинаковых по природе поверхностных частиц.

Наличие формиатов и гидрокарбонатов на поверхности CeO_2 при метанировании CO_2 на Ni/CeO_2 указывает на протекание этой реакции с участием адсорбированных частиц CO_2 на оксиде церия. Например, за счет их прямого гидрирования в метан атомами водорода, поступающими с поверхности частиц Ni. Стоит заметить, что заполнение поверхности носителя карбонатами и гидрокарбонатами при протекании метанирования CO_2 на Ni/CeO_2 было близко к предельному (оценка приведена из ИК спектров). Это соответствует в рамках предложенного механизма наблюдаемому порядку по CO_2 ~0. Более того такой механизм реакции был предложен в работах [118,140] для метанирования CO_2 на катализаторе $Ni/Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$.

В работе [152] предполагалось, что метанирование CO_2 протекает через стадию образования CO и его последующего гидрирования до CH_4. В данном случае этот маршрут имеет право на существование, так как в ИК спектрах (Рис. 12 б) наблюдались полосы поглощения адсорбированных молекул CO. Вместе с тем крайне низкая интенсивность этих полос поглощения (< 0.05 от предельного) и отсутствие в продуктах реакции CO позволяет считать, что вклад этого маршрута в образовании метана при метанировании CO_2 на Ni/CeO_2 незначительный.

В спектрах $Ni(Cl)/CeO_2$ при метанировании CO_2 (Рис. 10 б) наблюдаются лишь две полосы поглощения (1470 и 1520 $см^{-1}$), которые отнесены к монодентатным карбонатам на поверхности носителя. Их интенсивность значительно меньше (примерно на два порядка) по сравнению с Ni/CeO_2, что объясняется блокировкой поверхности оксида церия атомами хлора с образованием фазы CeOCl, которая ингибирует активацию CO_2. Этот факт и отсутствие в спектрах каких-либо других полос поглощения (Рис. 10 б) свидетельствует о том, что как Ni, так и носитель для катализатора $Ni(Cl)/CeO_2$ обладают, в соответствии с экспериментальными данными (Рис. 8), крайне низкой активностью в реакции метанирования CO_2. Наблюдаемый первый порядок по CO_2 на этом катализаторе, свидетельствует о том, что заполнение поверхности реакционноспособными формами CO_2 мало, стадии их образования лимитируют скорость реакции.

Таким образом, полученные результаты дают основание считать, что метанирование CO на катализаторе Ni/CeO_2 протекает как на поверхности частиц Ni с участием адсорбированных молекул CO и атомов водорода, так и на поверхности носителя с участием адсорбированных молекул в виде карбонатов и гидрокарбонатов, которые гидрируются атомами водорода,

поступающими с поверхности частиц Ni. На катализаторе Ni(Cl)/CeO_2 эта реакция преимущественно протекает на поверхности частиц Ni, так как хлор, присутствующий в катализаторе ингибирует адсорбцию CO в виде карбонатов и гидрокарбонатов на поверхности носителя.

Метанирование CO_2 на Ni/CeO_2 протекает на поверхности носителя с участием адсорбированных молекул CO_2 в виде карбонатов и гидрокарбонатов, которые гидрируются атомами водорода поступающими с поверхности частиц Ni. На практически неактивном катализаторе Ni(Cl)/CeO_2 этот маршрут не реализуется поскольку хлор, присутствующий в катализаторе, ингибирует активацию CO_2 на поверхности носителя. Протекание реакции метанирования CO_2 на поверхности частиц Ni для обоих катализаторов незначительно.

4.3. Совместное метанирование CO и CO_2

В заключении обратим внимание на то, что приведенные выше представления о механизме реакций раздельного метанирования CO и CO_2 на этих катализаторах позволяют объяснить их свойства в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2, а именно существенно более высокую избирательность метанирования CO на Ni(Cl)/CeO_2 по сравнению с Ni/CeO_2. На Рис. 11 приведены температурные зависимости конверсий CO и CO_2 при их метанировании в реакционной смеси одновременно содержащей как CO, так и CO_2. Видно, что катализатор Ni(Cl)/CeO_2, также как и при раздельном метанировании CO и CO_2 (Рис. 8), является активным в метанировании CO и практически неактивным в метанировании CO_2. Так например, при 280 – 330°C X_{CO} ~100 %, тогда как $X_{CO2} < 6$ %. По существу, это свидетельствует о высокой избирательности метанирования CO в присутствии CO_2. Более того, температурные зависимости X_{CO} и X_{CO2} при совместном метанировании оксидов углерода (Рис. 11) совпадают на количественном уровне с данными по их раздельному метанированию (Рис. 8). Такое положение дел естественно связать с тем, что механизм реакций раздельного и совместного метанирования оксидов углерода на Ni(Cl)/CeO_2 является одинаковым. В частности, высокую избирательность метанирования CO можно объяснить присутствием хлора, который модифицирует поверхность CeO_2 и тем самым ингибирует активацию CO_2 на носителе и, следовательно, реакцию его метанирования.

Катализатор Ni/CeO_2 при совместном метанировании оксидов углерода (Рис. 11), также как и при их раздельном метанировании (Рис. 8) является активным в метанировании CO и CO_2. При этом, если температурные зависимости X_{CO} практически совпадают при раздельном метанировании CO и совместном метанировании оксидов углерода, то зависимость X_{CO_2} при совместном метанировании оксидов углерода смещена в область более высоких температур, по сравнению с зависимостью при раздельном метанировании CO_2. Иначе говоря, при совместном

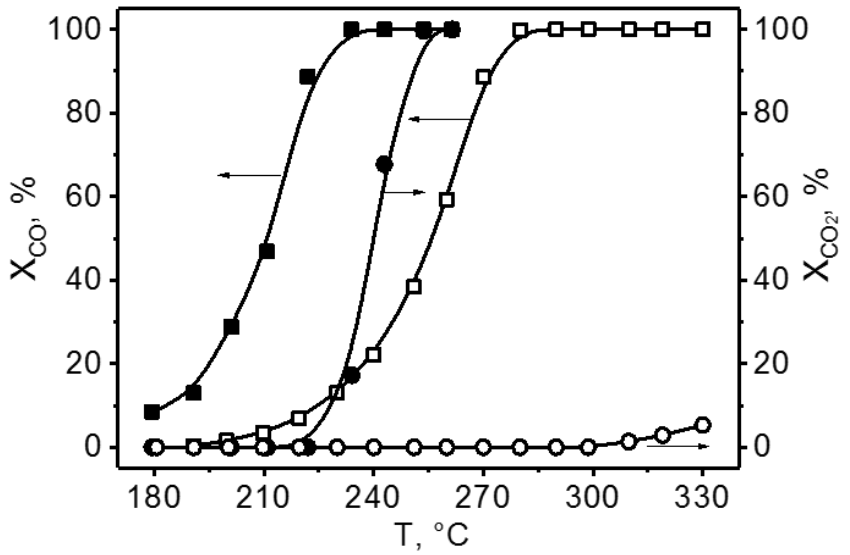


Рисунок 11 – Температурные зависимости конверсии CO (■, □) и CO_2 (●, ○) при протекании реакций метанирования CO и CO_2 на катализаторах Ni/CeO_2 (■, ●) и $Ni(Cl)/CeO_2$ (□, ○). Условия экспериментов: давление 1 бар, скорость подачи реакционной смеси 29 $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot ч^{-1}$, входной состав смеси (об.%): 1 CO +1 CO_2 + 65 H_2 + He-баланс.

метанировании оксидов углерода активность метанирования CO не изменяется, тогда как активность метанирования CO_2 уменьшается, свидетельствуя тем самым о предпочтительном метанировании CO в присутствии CO_2. Вместе с тем, катализатор Ni/CeO_2 оказывается существенно менее эффективным в избирательном метанировании CO, по сравнению с $Ni(Cl)/CeO_2$. Так на катализаторе Ni/CeO_2 предпочтительное метанирование CO наблюдается при T < 220°C: при этом $X_{CO} \leq 70\%$ и $X_{CO2} \leq 5\%$; при повышении температуры до 250 °C катализатор теряет избирательность в метанировании оксидов углерода X_{CO} и X_{CO2} приближаются к 100%. Эти факты представляются вполне закономерными в рамках предложенных механизмов метанирования CO и CO_2 на Ni/CeO_2.

Действительно, на этом катализаторе наблюдается активация как CO, так и CO_2. Активация CO протекает на поверхности носителя CeO_2 и поверхности частиц Ni, тогда как CO_2 – на поверхности носителя CeO_2. Поэтому при совместном метанировании оксидов углерода адсорбированные формы CO и CO_2 конкурируют за атомы водорода, которые образуются за счет диссоциативной адсорбции H_2 на поверхности частиц Ni. В области протекания избирательного метанирования CO (низкие температуры, невысокие X_{CO}) поверхность Ni заполнена адсорбированными молекулами CO, что с одной стороны, блокирует диссоциативную адсорбцию H_2 и, с другой – обеспечивает преимущественное метанирование адсорбированных форм CO адсорбированными атомами водорода. При более высоких

температурах и, соответственно, более высокой X_{CO} заполнение поверхности Ni молекулами CO уменьшается, адсорбированные атомы водорода на никеле, мигрируют на носитель, где происходит метанирование адсорбированных форм CO_2. Это, в итоге, приводит к потере избирательности в метанировании оксидов углерода.

5. Промежуточные выводы и дальнейшие направления исследований

Согласно полученным результатам в данной главе, катализаторы Fe/CeO_2, $Fe(Cl)/CeO_2$ и $Co(Cl)/CeO_2$ были не активны в реакции метанирования CO и CO_2. Катализаторы Ni/CeO_2 и Co/CeO_2 проявляли высокую активность как в реакции метанирования CO, так и в реакции метанирования CO_2, поэтому обладали низкой селективностью по CO. Только катализатор $Ni(Cl)/CeO_2$ обеспечивал глубокую очистку реформата от CO до уровня 10 ppm при $S_{CO} > 70\%$ в температурном интервале 310-340°C. Высокая избирательность катализатора $Ni(Cl)/CeO_2$ по сравнению с Ni/CeO_2 связана с присутствием хлора, который модифицирует поверхность CeO_2 и тем самым ингибирует активацию CO_2 на носителе и, следовательно, реакцию его метанирования.

Комплексное исследование кинетики и природы поверхностных соединений методом ИК-спектроскопии раздельного метанирования CO и CO_2 показало, что метанирование CO на катализаторах Ni/CeO_2 и $Ni(Cl)/CeO_2$, протекает одинаково с участием карбонилов Ni через стадию их диссоциации и последующие стадией гидрирования адсорбированных атомов C и O до CH_4 и H_2O. Метанирование CO_2 на Ni/CeO_2 протекает на поверхности носителя с участием адсорбированных молекул CO_2 в виде карбонатов и гидрокарбонатов, которые гидрируются атомами водорода поступающими с поверхности частиц Ni. На практически неактивном катализаторе $Ni(Cl)/CeO_2$ этот маршрут не реализуется, поскольку хлор, присутствующий в катализаторе, ингибирует активацию CO_2 на поверхности носителя.

Полученные данные позволяют объяснить механизм протекания избирательного метанирования CO в реформате на катализаторах Ni/CeO_2 и $Ni(Cl)/CeO_2$. Очевидно, что катализатор Ni/CeO_2 как в раздельном метанировании оксидов углерода, так и в избирательном метанировании CO в смеси реформата активен в метанировании CO и CO_2 и поэтому облазает низкой селективностью по CO. В то время как высокая избирательность в метанировании CO катализатора $Ni(Cl)/CeO_2$ во всех случаях связана присутствием хлора, который модифицирует поверхность CeO_2 и тем самым ингибирует активацию CO_2 на носителе и, следовательно, реакцию его метанирования.

Учитывая, что в литературе отсутствуют данные о влиянии других галогенов на свойства катализаторов реакции избирательного метанирования CO в реформате ниже в Главе IV будет рассмотрено влияние добавок F и Br на каталитические свойства Ni/CeO_2 в этой реакции.

ГЛАВА IV. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ni/CeO_2, ДОПИРОВАННОГО ГАЛОГЕНАМИ (F, Cl, Br), В ИЗБИРАТЕЛЬНОМ МЕТАНИРОВАНИИ CO

В этой главе приведены результаты исследования протекания реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 и паров воды в водородсодержащем газе (реформате) на Ni/CeO_2 катализаторах с добавками галогенов (F, Cl, Br). Далее обозначенных как $Ni(F^*)/CeO_2$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Br^*)/CeO_2$. Методика приготовления катализаторов подробно приведена в Главе II, разделе 2.2. С учетом полученных физико-химических характеристик этих катализаторов обсуждается влияние природы добавок на их свойства в отношении реакции избирательного метанирования CO.

Основные результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работе [153].

1. Температурные зависимости активности и селективности

Согласно данным в представленным Главах I и III присутствие хлора в катализаторах оказывает положительный эффект на их свойства в реакции избирательного метанирования CO в реформате. Однако, нет данных о влиянии других галогенов на свойства Ni/CeO_2 катализаторов. Поэтому представляется целесообразным изучить влияние F и Br на свойства Ni-содержащих катализаторов в реакции избирательного метанирования CO. Для этого были приготовлены галоген содержащие катализаторы $Ni(F^*)/CeO_2$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Br^*)/CeO_2$ путем пропитки Ni/CeO_2 соответствующими солями аммония. Методика приготовления Ni/CeO_2 катализатора была описана в Главе II, разделе 2.1, его каталитические и физико-химические свойства подробно обсуждались в Главе III. В данной главе характеристики Ni/CeO_2 представлены для сопоставительного анализа свойств Ni/CeO_2 катализаторов с добавками галогенов F, Cl и Br.

На Рис. 12 приведены температурные зависимости концентраций CO ($[CO]_{вых}$) и метана ($[CH_4]_{вых}$) на выходе из реактора и селективности по CO (S_{CO}) в реакции избирательного метанирования CO в реформате на Ni/CeO_2, $Ni(F^*)/CeO_2$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Br^*)/CeO_2$ катализаторах. $Ni(Br^*)/CeO_2$ был не активен в метанировании CO и CO_2, даже при 330°C не наблюдалось образование метана и уменьшение $[CO]_{вых}$ (Рис. 12 а, б). Катализаторы Ni/CeO_2, $Ni(F^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl^*)/CeO_2$ были активны в метанировании CO и демонстрировали схожие температурные зависимости $[CO]_{вых}$, $[CH_4]_{вых}$ и S_{CO} (Рис. 12 а-в). При увеличении температуры $[CO]_{вых}$ снижалась, достигала минимума, а затем возрастала; выходная концентрация CH_4 увеличивалась, тогда как селективность уменьшалась. Увеличение концентрации CO на выходе из реактора при высоких температурах было вызвано протеканием реакции обратной паровой конверсии CO.

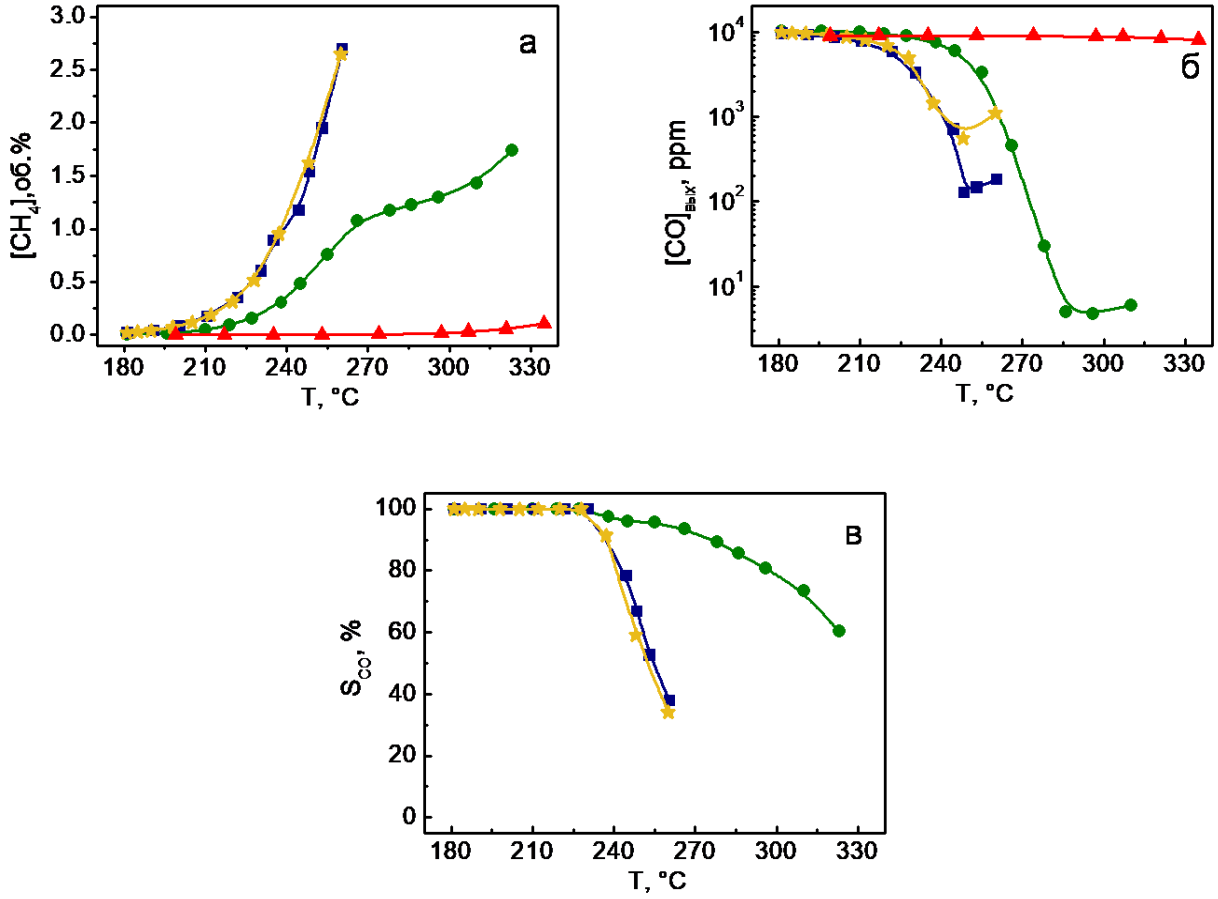


Рисунок 12 – Температурные зависимости выходных концентраций CO (а) и метана (б) и селективности по CO (в) при протекании реакции избирательного метанирования CO на Ni/CeO_2 (■), $Ni(F^*)/CeO_2$ (★), $Ni(Cl^*)/CeO_2$ (●) и $Ni(Br^*)/CeO_2$ (▲) катализаторах. Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 29 л·$г_{кат}^{-1}$·$ч^{-1}$, входной состав смесей (об.%): 1 CO, 10 H_2O, 20 CO_2, 65 H_2, He-баланс.

Катализаторы Ni/CeO_2 и $Ni(F^*)/CeO_2$ имели аналогичные свойства: при низких температурах они были активны, но не селективны и при температуре выше 230°C наблюдалось метанирование CO_2 (Рис. 12 б, в). Минимальное значение $[CO]_{вых}$ в ходе избирательного метанирования CO в реформате на катализаторах $Ni(F^*)/CeO_2$ и Ni/CeO_2 наблюдаемое при T ~ 250°C составило 557 ppm и 130 ppm, соответственно (Рис. 12 а).

Среди исследованных катализаторов $Ni(Cl^*)/CeO_2$, не смотря на более низкую активность по сравнению с Ni/CeO_2 и $Ni(F^*)/CeO_2$, оказался наиболее эффективным в реакции избирательного метанирования CO. Катализатор $Ni(Cl^*)/CeO_2$ снижал $[CO]_{вых}$ до уровня ~5 ppm при S_{CO} > 70% в температурном диапазоне 280-310°C (Рис. 12 а, в). Столь высокая селективность была связана с низкой активностью $Ni(Cl^*)/CeO_2$ в метанировании CO_2, что подтверждается также наличием плато на температурной зависимости $[CH_4]_{вых}$ (Рис. 12 б).

Таким образом, катализатор $Ni(Br^*)/CeO_2$ был неактивен как в метанировании CO, так и в метанировании CO_2. $Ni(F^*)/CeO_2$ и не содержащий добавок галогенов Ni/CeO_2 были активены как в метанировании CO, так и в метанировании CO_2, что приводило к низкой S_{CO}. Только $Ni(Cl^*)/CeO_2$ катализатор был эффективен в очистке реформата от CO.

2. Физико-химические характеристики и интерпритация каталитических данных

В Таблице 3 приведены физико-химические характеристики исследованных катализаторов, а именно содержание металла по данным химического анализа, общая удельная поверхность ($S_{БЭТ}$), фазовый состав, содержание фаз и размер нанесенных металлических частиц по данным РФА, размер и удельная поверхность нанесенных частиц металла по данным хемосорбции CO. Заметим, что эти характеристики катализаторов были идентичны для катализаторов до и после реакции.

Для сопоставительного анализа в таблице также приведены данные по носителю CeO_2 и катализатору Ni/CeO_2 без добавок галогенов. Согласно химическому анализу (Таблица 3), все Ni-содержащие катализаторы, содержали ~8 мас.% никеля. Для катализатора Ni/CeO_2 без добавок галогенов $S_{БЭТ}$ была близка к чистому CeO_2. В то время как для галогенсодержащих катализаторов $S_{БЭТ}$ была значительно ниже, чем у CeO_2, и уменьшалась в ряду $Ni(F^*)/CeO_2$, $Ni(Br^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl^*)/CeO_2$ с 68 до 48 $м^2 \cdot г^{-1}$.

На Рис. 13 представлены дифрактограммы катализаторов Ni/CeO_2, $Ni(F^*)/CeO_2$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Br^*)/CeO_2$ после проведения реакции, а также дифрактограмма носителя CeO_2. Стоит отметить, что дифрактограммы до и после проведения реакции близки. Результаты анализа этих дифрактограмм приведены в таблице 3.

По данным РФА Ni/CeO_2, $Ni(F^*)/CeO_2$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Br^*)/CeO_2$ катализаторы содержали фазы CeO_2 и никеля. Размер частиц CeO_2 был одинаковым (~10 нм) для всех

Таблица 3. Физико-химические характеристики катализаторов

Катализатор	Me[а], мас.%	$S_{БЭТ}$[б], $м^2/г$	Фазовый состав[в]	Оценка количества фаз[г], мас.%	$D_{РФА}$[е], нм	D_{Me}[ё], нм	S_{Me}[ж], $м^2/г_{кат}$
CeO_2	-	100	CeO_2	100	9	-	-
Ni/CeO_2	8.4	88	Ni CeO_2	4 96	10 9	13	3.8
$Ni(F*)/CeO_2$	8.2	68	Ni CeO_2 CeOF	8 78.5 13.5	11.5 9.5 9.5	12	4.5
$Ni(Cl*)/CeO_2$	8.4	48	Ni CeO_2 CeOCl	8 57 35	22 9.5 14.5	30	1.7
$Ni(Br*)/CeO_2$	8.5	58	Ni CeO_2 CeOBr	-[д]	>100 9.5 -[д]	–	–

[а]Содержание металла в образцах, данные атомно-эмиссионой спектрометрии с индуктивно связанной плазмой;
[б]Удельная поверхность катализаторов по данным изотерм низкотемпературной адсорбции азота;
[в]Фазовый состав катализаторов по данным РФА;
[г]Оценка количества фаз по данным РФА.
[д]В базе данных отсутствуют данные по фазе CeOBr;
[е]Размер частиц по данным РФА;
[ё]Размер частиц нанесенного металла по данным импульсной хемосорбции CO;
[ж]Удельная металлическая поверхность нанесенных металлических частиц, рассчитанная по данным хемосорбции CO.

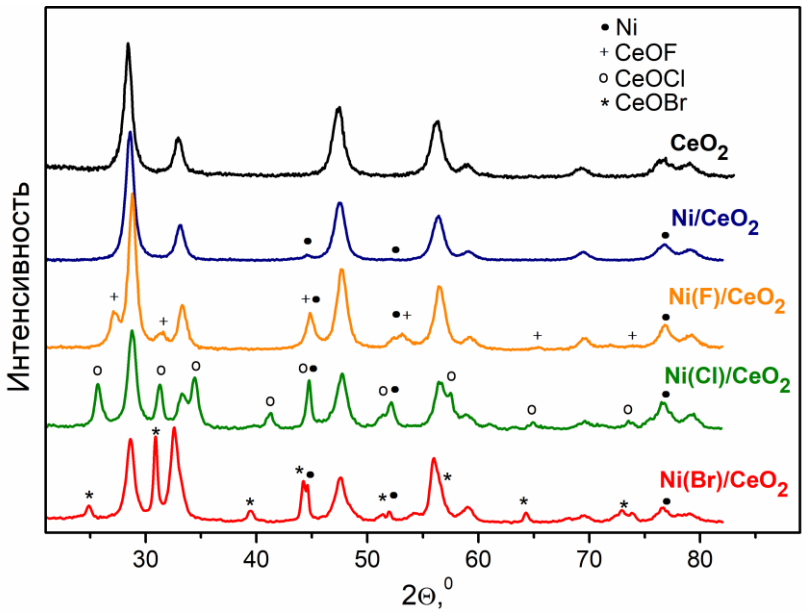


Рисунок 13 – Дифрактограммы носителя CeO_2 и катализаторов Ni/CeO_2, $Ni(F^*)/CeO_2$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Br^*)/CeO_2$.

катализаторов. Размер частиц Ni существенно различался для образцов: размер частиц Ni менялся от 10 нм для Ni/CeO_2 и $Ni(F^*)/CeO_2$, до ~30 нм для $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и даже до >100 нм для $Ni(Br^*)/CeO_2$. Помимо фазы Ni и CeO_2 катализаторы $Ni(F^*)/CeO_2$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Br^*)/CeO_2$ содержали значительное количество оксигалогенидных фаз: CeOF ($D_{РФА}$ = 9.5 нм), CeOCl ($D_{РФА}$ = 14.5 нм) и CeOBr, соответственно (Таблица 3, Рис. 13). По-видимому, уменьшение $S_{БЭТ}$ галогенсодержащих образцов по сравнению с исходным CeO_2 и Ni/CeO_2, связано с образованием оксигалогенидных фаз с большими размерами кристаллитов.

Средний размер частиц Ni в катализаторах Ni/CeO_2, $Ni(F^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl^*)/CeO_2$ по данным хемосорбции CO, хорошо согласуется с данными РФА (Таблица 3). Катализатор $Ni(Br^*)/CeO_2$ не адсорбирует CO и был неактивным в реакции метанирования, возможно за счет блокировки поверхности Ni атомами брома. К сожалению, из-за отсутствия параметров фазы CeOBr в базе данных [143], невозможно оценить содержание фаз в образце $Ni(Br^*)/CeO_2$.

Активность катализаторов в реакции избирательного метанирования CO уменьшалась в ряду $Ni/CeO_2 > Ni(F^*)/CeO_2 > Ni(Cl^*)/CeO_2$ (Рис. 12 а, б) и соответствовала уменьшению дисперсности частиц Ni (Таблица 3). Данный факт подтверждает, что метанирование CO преимущественно протекает на поверхности Ni.

На Рис. 14 представлена температурная зависимость атомной каталитической активности ($АКА_{CO}$) никеля в избирательном метанировании CO в реформате на Ni/CeO_2, $Ni(F^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl^*)/CeO_2$. АКА была рассчитана при конверсии CO менее 15% и S ~ 100%. Видно, что $АКА_{CO}$ и энергия активации (~140 кДж·моль$^{-1}$) для всех катализаторов были близки. Другими словами, наличие фтора и хлора не оказывает существенного влияния на метанирование CO.

При этом присутствие хлора ингибирует метанирование CO_2, тем самым увеличивая селективность в реакции избирательного метанирования CO в реформате. (Рис. 12 в).

Согласно термодинамическим расчетам, (программf HSC Thermochemical Database), способность к восстановлению галогенидов NiX_2, где X-F, Cl, Br, уменьшается в ряду $NiF_2 > NiCl_2 > NiBr_2$, в то время как стабильность оксигалогенидных фаз увеличивается в ряду CeOF < CeOCl < CeOBr. Учитывая описанные выше каталитические свойства Ni/CeO_2, $Ni(F^*)/CeO_2$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Br^*)/CeO_2$ в избирательном метанировании CO можно полагать, что фтор не блокирует поверхности Ni и CeO_2, хлор блокирует поверхность только CeO_2, а бром блокирует поверхности Ni и CeO_2. Поэтому свойства катализатору $Ni(F^*)/CeO_2$ были близкими к Ni/CeO_2 без добавок галогенов. $Ni(F^*)/CeO_2$ также как Ni/CeO_2 активен как в метанирование CO, так и в метанирование CO_2. $Ni(Cl^*)/CeO_2$ обеспечивал избирательное метанирование CO в реформате, тогда как $Ni(Br^*)/CeO_2$ был практически неактивен в метанировании CO и CO_2.

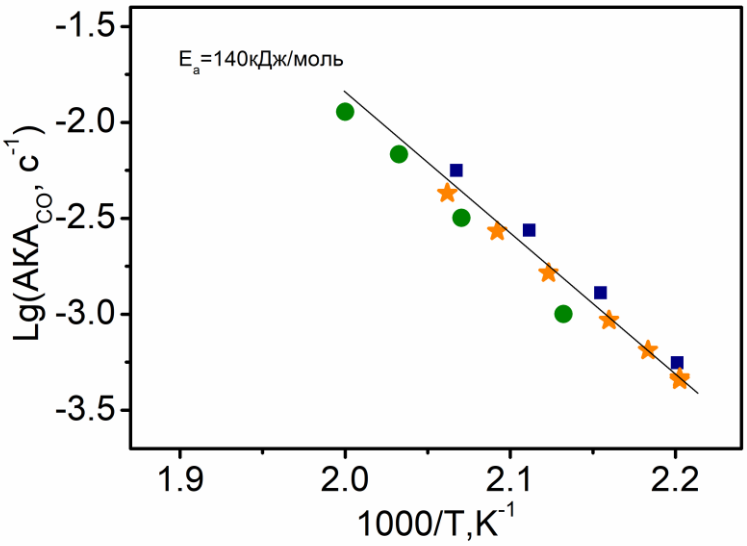


Рисунок 14 – Аррениусовская зависимость атомной каталитической активности Ni ($АКА_{CO}$) в избирательном метанировании CO на Ni/CeO_2 (■), $Ni(F^*)/CeO_2$ (★) и $Ni(Cl^*)/CeO_2$ (●) катализаторах. Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 29 $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot ч^{-1}$, входной состав смесей (об.%): 1 CO, 10 H_2O, 20 CO_2, 65 H_2, He-баланс.

Таким образом, по сравнению с добавками F и Br, добавка Cl предоставляет уникальную возможность улучшить селективность Ni/CeO_2 катализаторов благодаря ингибированию метанирования CO_2 путем блокировки поверхности оксида церия атомами хлора. При этом введение хлора не влияет на метанирование CO протекает на поверхности Ni.

Очевидно, что хлор-это уникальная добавка, способная увеличивать селективность Ni/CeO_2 катализатора в избирательном метанировании CO в присутствии CO_2 и паров воды (в реформате).

3. Сопоставление свойств Ni/CeO_2 с другими катализаторами в реакции избирательного метанирования

Согласно литературным данным (Глава I) в реакции избирательного метанирования CO Ni- и Ru-содержащие катализаторы являются весьма эффективными. Результаты, описанные в Главе III и данной главе, также свидетельствуют о высокой эффективности хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторах ($Ni(Cl)/CeO_2$ и $Ni(Cl^*)/CeO_2$) в реакции избирательного метанирования CO в реформате. Поэтому представляется целесообразным сопоставить каталитические свойства этих катализаторов с наиболее эффективными (лучшими) катализаторами, предложенными в литературе.

Несмотря на значительное число работ (Глава I), посвященных изучению каталитической реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2, сопоставление результатов, полученных разными группами исследователей является затруднительным. Это прежде всего обусловлено тем, что либо данных недостаточно, либо эксперименты выполнялись при различных условиях. В этой связи мы ограничились рассмотрением работ, в которых предложены катализаторы обеспечивающие очистку водородсодержащего газа от CO в присутствии CO_2 до уровня $\leq$ 10 ppm при селективности по CO $\geq$ 70%, а очищаемая водородсодержащая смесь была близка по составу к реформату (содержание (об.%) 0.5-1.5 % CO, ~20 % CO_2 и ~10 % H_2O). Здесь уместно заметить, что присутствие паров воды в реформате могут резко снижать эффективность катализаторов очистки от CO за счет конкурентной адсорбции CO и H_2O при протекании реакции [154–156].

В Таблице 4 приведены катализаторы, состав реакционной смеси (реформат), скорость подачи реакционной смеси и интервал температур (ΔT_{10}) в котором достигалось уменьшение концентрации CO в реформате до ~10 ppm. Видно, что $Ni(Cl)/CeO_2$ и $Ni(Cl^*)/CeO_2$ катализаторы являются эффективными и имеют сопоставимые характеристики с лучшими катализаторами, предложенными в литературе для реакции избирательного метанирования CO в реформате.

Таблица 4. Сопоставление свойств катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в реформате*

Катализатор	Состав реакционной смеси (об.%)	Скорость подачи реакционной смеси ($л \cdot г^{-1} \cdot ч^{-1}$) / ($ч^{-1}$)	ΔT_{10}, °C	Ссылка
$Ni(Cl^*)/CeO_2$	1.0 CO, 20 CO_2, 10 H_2O, 65 H_2,He-баланс	29 / 37000	280-310	Данная работа
$Ni(Cl)/CeO_2$	1.0 CO, 20 CO_2, 10 H_2O, 65 H_2,He-баланс	29 / 37000	310-340	Данная работа
$Ni(Cl_{0.12})/CeO_2$	1.5 CO, 20 CO_2, 10 H_2O, 60 H_2,He-баланс	26 / –	250-290	[71]
Ni/ZrO_2	0.5 CO, 20 CO_2, 7.5 H_2O, 5 N_2, H_2-баланс	– / 10000	240-300	[58]
Ru/ZrO_2	0.5 CO, 18 CO_2, 15 H_2O, 40 H_2, He-баланс	27 / –	265-280	[39]
Ru/CeO_2	0.5 CO, 18 CO_2, 15 H_2O, 40 H_2, He-баланс	27 / –	250-260	[39]
$Ni(Cl_{0.1})/ZrO_2$	1.0 CO, 18 CO_2, 70 H_2, 11 N_2	15 / –	220-270	[64]

*в рассмотрение включены работы, в которых предложены катализаторы обеспечивающие снижение концентрации CO в реформате до уровня <10 ppm при селективности по CO ≥70%.

Таким образом, полученные результаты позволяют считать целесообразным дальнейшее исследования механизма функционирования и свойств хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в реформате с целью оценки возможности их использования в системе подготовки водородсодержащего топлива для питания ПОМТЭ.

ГЛАВА V. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО МЕТАНИРОВАНИЯ CO В РЕФОРМАТЕ НА ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ Ni/CeO_2 КАТАЛИЗАТОРАХ

В этой Главе представлены и сопоставлены физико-химические характеристики и каталитические свойства Ni/CeO_2, $Ni(Cl^*)/CeO_2$, $Ni/CeO_2(Cl^*)$ и $Ni(Cl)/CeO_2$ в реакции избирательного метанирования CO. Во избежание недоразумений отметим, что некоторые свойства катализаторов Ni/CeO_2 (полученного пропиткой CeO_2 раствором $Ni(NO_3)_2$), $Ni(Cl^*)/CeO_2$ (получен пропиткой катализатора Ni/CeO_2 раствором NH_4Cl), $Ni(Cl)/CeO_2$ (полученного пропиткой CeO_2 раствором $NiCl_2$) уже обсуждались в Главах III и IV; свойства катализатора $Ni/CeO_2(Cl^*)$ (получен пропиткой CeO_2 сначала NH_4Cl и затем $Ni(NO_3)_2$ обсуждаются впервые. Более подробно методики приготовления катализаторов приведены в Главе II, разделе 2.1и 2.1.

На основании сопоставительного анализа полученных результатов обсуждаются следующие вопросы:

- влияние метода введения хлора в катализатор на структурные характеристики и каталитические свойства в отношении реакции избирательного метанирования CO;
- влияние дисперсности нанесенных частиц Ni и содержание хлора (роль хлора) на свойства катализаторов в реакции избирательного метанирования CO;
- возможные механизмы протекания реакции метанирования CO и CO_2 в ходе избирательного метанирования CO в реформате.

Основные результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работе [157].

1. Физико-химические свойства Cl-содержащих Ni/CeO_2 катализаторов

В Таблице 5 приведены основные физико-химические характеристики катализаторов Ni/CeO_2, $Ni(Cl^*)/CeO_2$, $Ni/CeO_2(Cl^*)$ и $Ni(Cl)/CeO_2$, а именно содержание Ni и хлора, общая удельная поверхность ($S_{БЭТ}$), фазовый состав, содержание фаз и размер нанесенных частиц Ni по данным РФА, размер и удельная поверхность частиц Ni металла по данным хемосорбции CO.

Химический состав и общая удельная поверхность катализаторов

Согласно химическому анализу (Таблица 5) содержание никеля (7.4–9.7 мас.%) во всех катализаторах было близко к расчетному значению (10 мас.%). Фактическое содержание хлора было значительно ниже расчетного значения (~ 12 мас.%) для Cl-содержащих катализаторов. Содержание хлора в $Ni(Cl)/CeO_2$ и $Ni(Cl^*)/CeO_2$ образцах составило 8.5 и 8.0 мас.%, соответственно. Образец $Ni/CeO_2(Cl^*)$ содержал ~ 1.5 мас.% хлора. По всей видимости,

Таблица 5. Физико-химические характеристики катализаторов

Катализаторы	Ni/Cl[а], мас.%	$S_{БЭТ}$[б], $м^2/г$	Фазовый состав[в]	Оценка количества фаз[г], мас.%	$D_{РФА}$[д], нм	D_{Ni}[е], нм	S_{Ni}[ж], $м^2/г_{кат}$
Ni/CeO_2	7.4/0	88	Ni CeO_2	4 10	10 9	13	3.8
Ni/CeO_2(Cl*)	7.8/1.5	70	Ni CeO_2	~5 ~95	21 9	17	3.1
$Ni(Cl^*)/CeO_2$	8.4/8.0	48	Ni CeO_2 CeOCl	8 57 35	22 9.5 14.5	30	1.7
$Ni(Cl)/CeO_2$	9.7/8.5	56	Ni CeO_2 CeOCl	10 48 42	>100 9.5 19	120	0.5

[а]Содержание Ni и Cl;
[б]Удельная поверхность катализаторов по данным изотерм низкотемпературной адсорбции азота;
[в-д]Фазовый состав, оценка количества фаз и размер частиц по данным РФА;
[е, ж]Размер частиц Ni и удельная поверхность частиц Ni по данным хемосорбции CO

значительное количество хлора в процессе приготовления катализатора выделяется в газовую фазу.

Удельная поверхность Ni/CeO_2 (88 $м^2 \cdot г^{-1}$) была близка к $S_{БЭТ}$ чистого CeO_2 (100 $м^2 \cdot г^{-1}$). Удельная поверхность Cl-содержащих катализаторов $Ni(Cl)/CeO_2$ (56 $м^2 \cdot г^{-1}$), $Ni(Cl^*)/CeO_2$ (46 $м^2 \cdot г^{-1}$) и Ni/CeO_2(Cl*) (70 $м^2 \cdot г^{-1}$) была значительно ниже, чем $S_{БЭТ}$ для CeO_2 и Ni/CeO_2 (Таблица 5). Возможные причины этого факта обсуждаются в следующем разделе.

Фазовый состав, размер кристаллитов фаз по данным РФА и хемосорбции CO

На Рис. 15 представлены дифрактограммы носителя CeO_2, катализаторов Ni/CeO_2, Ni/CeO_2(Cl*), $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl)/CeO_2$ после проведения реакции, а также дифрактограмма CeOCl из базы данных [143]. Результаты анализа этих дифрактограмм приведены в Таблице 5. Видно (Рис. 15), что дифрактограммы всех образцов катализаторов содержали фазы CeO_2 и Ni. Размер частиц CeO_2 был одинаковым (~10 нм) для всех катализаторов (Таблица 5). Содержание никеля в катализаторах $Ni(Cl)/CeO_2$ и $Ni(Cl^*)/CeO_2$ по данным химического анализа и РФА было близко, что указывает на отсутствие высокодисперсных частиц на поверхности носителя. Содержание Ni, по данным методом РФА в катализаторах Ni/CeO_2 и Ni/CeO_2(Cl*) было ниже (~4-5 мас.%), чем его фактическое (7.4-7.8 мас.%) содержание. Этот факт означает, что Ni в этих катализаторах присутствует не только в виде хорошо окристаллизованных частиц, но и в виде высокодисперсных или аморфных частиц.

Размер частиц Ni ($D_{РФА}$) для катализаторов изменяется в пределах 10 ÷ 100 нм (Таблица 5) и увеличивался в ряду:

$Ni/CeO_2 < Ni/CeO_2(Cl^*) < Ni(Cl^*)/CeO_2 < Ni(Cl)/CeO_2$

Этот ряд изменения размера нанесенных частиц Ni для катализаторов полностью подтверждаются данными по хемосорбции CO (D_{Ni}, Таблица 5).

Удельная поверхности Ni (S_{Ni}, Таблица 5) для катализаторов уменьшалась в диапазоне от 3.8 до 0.5 $м^2 \cdot г^{-1}$ в ряду:

$Ni/CeO_2 > Ni/CeO_2(Cl^*) > Ni(Cl^*)/CeO_2 > Ni(Cl)/CeO_2$

Это согласуется с данными по размеру частиц Ni ($D_{РФА}$ и D_{Ni}) в этих катализаторах. Хлорсодержащие катализаторы $Ni(Cl)/CeO_2$ и $Ni(Cl^*)/CeO_2$ кроме фаз оксида церия и никеля содержали фазу CeOCl (Таблица 5) с размером частиц $D_{РФА}$ 19.0 и 14.5 нм, соответственно. Образование фазы CeOCl в этих катализаторах было вполне естественным, учитывая результаты работ [158–162], в которых было показано, что использование хлоридов Pd и Rh для приготовления катализаторов Pd/CeO_2 и Rh/CeO_2 приводило при восстановлении в атмосфере H_2 к образованию фазы CeOCl.

Содержание фазы CeOCl по данным РФА для $Ni(Cl)/CeO_2$ и $Ni(Cl^*)/CeO_2$ было равно ~ 40 мас.%, что соответствует содержанию хлора ~8 мас.% и оказывается близким к фактическому содержанию хлора в образцах (Таблица 5). Таким образом, снижение $S_{БЭТ}$ для образцов

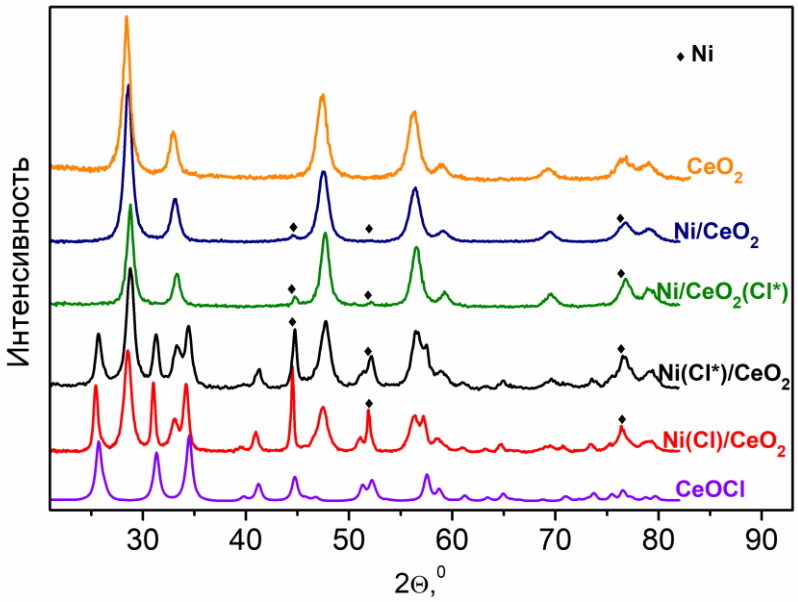


Рисунок 15 – Дифрактограммы катализаторов Ni/CeO_2, $Ni(Cl)/CeO_2$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni/CeO_2(Cl^*)$, CeO_2 и CeOCl.

Ni(Cl)/CeO_2 и Ni(Cl*)/CeO_2 по сравнению с $S_{БЭТ}$ CeO_2 и Ni/CeO_2 связано с образованием значительного количества фазы CeOCl, которая имеет больший размер кристаллитов, чем их размер для CeO_2. В катализаторе Ni/CeO_2(Cl*) содержание хлора было лишь 1.5 мас.%, что значительно меньше, чем в Ni(Cl)/CeO_2 и Ni(Cl*)/CeO_2 и отсутствовала фаза CeOCl (Рис.15 и Таблица 5). Низкое содержание хлора и отсутствие фазы CeOCl в катализаторе Ni/CeO_2(Cl*) по-видимому, связано с методом его приготовления. Этот катализатор был получен пропиткой чистого носителя CeO_2 раствором NH_4Cl (Глава II, раздел 2.2). Согласно [160–162] образование фазы CeOCl в восстановительной атмосфере обусловлено присутствием нанесенных на CeO_2 частиц металла, которые способствуют диссоциации водорода и восстановлению Ce^{4+} до Ce^{3+}. В отсутствие частиц металла на поверхности CeO_2, хлор закрепляется лишь на центрах Ce^{3+} на поверхности носителя. При этом образование фазы CeOCl становится затруднительным, поскольку чистый CeO_2 не восстанавливается в водороде при температуре до 350°C [162], в то время как NH_4Cl полностью разлагается до 350°C.

Распределение Ni, Ce и Cl в катализаторах по данным HAADF-STEM и EDX-картирования

Методом HAADF-STEM-микроскопии были получены микроснимки катализаторов Ni(Cl*)/CeO_2 (Рис. 16 а), Ni/CeO_2(Cl*) (Приложение 2) и Ni/CeO_2 (Приложение 3) после проведения реакции. Снимки до и после реакции избирательного метанирования CO в реформате были близки. Микроснимки HAADF-STEM оказались малоинформативными для идентификации нанесенных частиц Ni, из-за низкой контрастности Ni на оксиде церия. По этой причине был применен метод EDX- картирования позволяющий определить распределение элементов в катализаторе.

На Рис.16 б-г представлено EDX-картирование Ni, Ce и Cl для катализатора Ni(Cl*)/CeO_2. Видно, что Ce и Cl равномерно распределены по образцу; карты распределения Cl и Ce совпадают. Это указывает на наличие химического взаимодействия хлор-церий и вероятно на образование соединений CeOCl. В отличие от Cl и Ce, Ni распределен неравномерно, он представлен агломератами размером 20-200 нм и более мелких частиц Ni. Видно, что между картами распределения Ni и Cl нет соответствия. Это позволяет заключить, что между Ni и Cl не наблюдается какого-либо специфического взаимодействия и хлор находится преимущественно на поверхности оксида церия. Аналогичная картина наблюдается для катализаторов Ni/CeO_2(Cl*) (см. Приложение 2) и Ni(Cl)/CeO_2 (см. Глава III, Рис. 6). Отметим, что в катализаторе Ni/CeO_2 (см. Приложение 3), никель представляет собой агломераты размером 20-50 нм и более мелких частиц Ni.

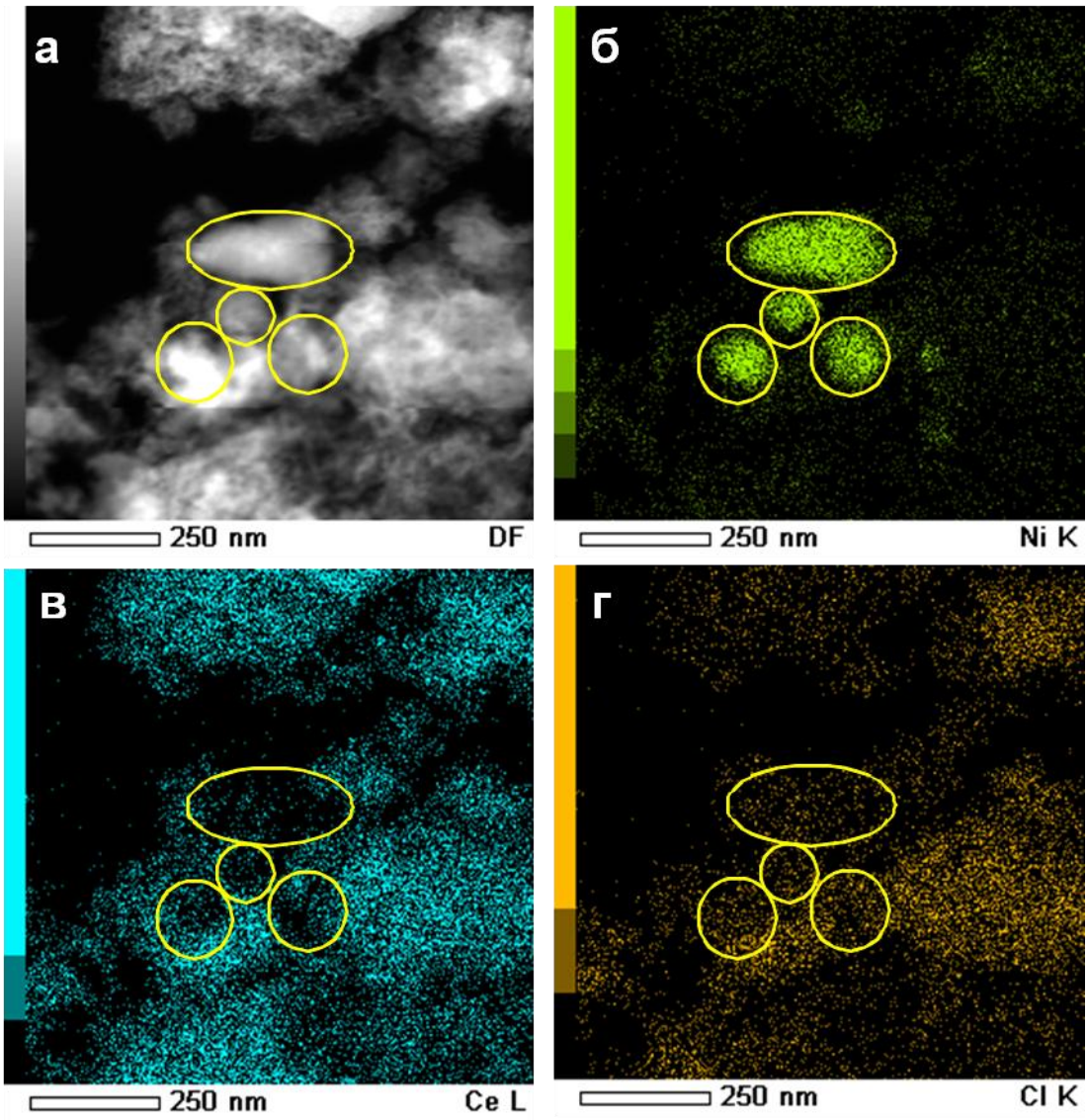


Рисунок 16 – Микроснимок HAADF-STEM (а), EDX-картирование (распределение) Ni (б), Ce (в) и Cl (г) катализатора Ni(Cl*)/CeO_2. Желтые круги обозначают области расположения агрегатов Ni частиц.

Химический состав поверхности по данным РФЭС

В приложении 4 приведены РФЭ-спектры Ce3d, Ni2p и Cl2p. Обзорный РФЭ-спектр показал, что на поверхности всех катализаторов присутствуют церий, кислород, никель и в незначительном количестве углерод, а также хлор в хлорсодержащих катализаторах. Для катализаторов Ni/CeO_2, $Ni/CeO_2(Cl^*)$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl)/CeO_2$ после реакции результаты анализа этих спектров, а именно атомные отношения Cl/Ce и Ce^{3+}/Ce (где $Ce = Ce^{3+} + Ce^{4+}$) в поверхностном слое катализаторов приведены в Таблице 6. Кроме того в этой таблице приведены атомные отношения Cl/Ce в катализаторах по данным химического анализа. Видно, что для Cl-содержащих катализаторов отношение Cl/Ce (для поверхности) составляет величину 0.61 для $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и 0.23 для $Ni(Cl)/CeO_2$ и $Ni/CeO_2(Cl^*)$. Для катализаторов $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl)/CeO_2$ высокое значение атомных отношений Cl/Ce (для поверхности) вполне ожидаемы, учитывая высокие атомные отношения Cl/Ce в объеме катализаторов (Таблица 6) и образование фазы CeOCl (Таблица 5). Для катализатора $Ni/CeO_2(Cl^*)$ атомное отношение Cl/Ce (0.23) на поверхности значительно выше, чем в объеме(0.08). Это свидетельствует о том, почти весь хлор находится на поверхности этого катализатора.

Мы считаем, что хлор в катализаторах находится в виде фазы CeOCl или, по крайней мере, в виде поверхностных соединений CeOCl. Обратим внимание на то, что для катализаторов $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl)/CeO_2$ атомное отношение Ce^{3+}/Ce (Таблица 6) на поверхности выше, чем типичное значение (0.2) для чистой фазы CeO_2 [71]. Этот факт объясняется присутствием фазы CeOCl в этих катализаторы (Таблица 5). Для катализаторов Ni/CeO_2 и $Ni/CeO_2(Cl^*)$ атомное отношение Ce^{3+}/Ce на поверхности близко к 0.2 (типичному значению для чистой фазы CeO_2). Это ожидаемо, так как катализатор Ni/CeO_2 не содержит добавок хлора, которые приводят к увеличению доли Ce^{3+} за счет образования фазы CeOCl; а в катализаторе $Ni/CeO_2(Cl^*)$ фаза CeOCl не наблюдалась, и хлор наиболее вероятно закрепляется на центрах Ce^{3+}, на поверхности носителя в виде поверхностных соединений CeOCl.

Таблица 6. Атомное отношение Cl/Ce и Ce^{3+}/Ce на поверхности катализаторов

Катализатор	Cl/Ce		Ce^{3+}/Ce на поверхности[а]
	На поверхности[а]	В объеме[б]	
Ni/CeO_2	–	–	0.22
$Ni(Cl^*)/CeO_2$	0.61	0.46	0.50
$Ni(Cl)/CeO_2$	0.23	0.5	0.31
$Ni/CeO_2(Cl^*)$	0.23	0.08	0.20

[а] данные РФЭС;

[б] данные химического анализа.

2. Модель хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов

Приведенный в предыдущем разделе анализ физико-химических характеристик катализаторов Ni/CeO_2, $Ni/CeO_2(Cl^*)$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl)/CeO_2$, позволяет сделать следующие выводы:

- Все катализаторы содержат фазу CeO_2 с размером кристаллитов ~10 нм, что соответствует размеру кристаллитов чистого носителя CeO_2;

- Содержание Ni во всех катализаторах было практически одинаковым и составило 7.4–9.7 мас.%. Средний размер частиц никеля, который на поверхности носителя представлял собой агломераты частиц, зависел от метода приготовления катализаторов и увеличивался на порядок (от ~ 10 до 100 нм) ряду:

$Ni/CeO_2 \sim Ni/CeO_2(Cl^*) < Ni(Cl^*)/CeO_2 < Ni(Cl)/CeO_2$;

- Удельная поверхность нанесенных частиц Ni уменьшилась в том же ряду на порядок (от 3.8 для Ni/CeO_2 до 0.5 $м^2 \cdot г^{-1}$ в для $Ni(Cl)/CeO_2$);

- Содержание хлора в катализаторах зависело от метода приготовления и составляло ~ 8 мас.% для $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl)/CeO_2$ и ~1.5 мас.% для $Ni/CeO_2(Cl^*)$. В этих катализаторах хлор присутствует преимущественно на поверхности носителя в виде фазы CeOCl (размер кристаллитов 15-19 нм) и/или аморфных поверхностных CeOCl.

3. Каталитические свойства хлорсодержащих Ni/CeO_2 систем

На Рис. 17 приведены температурные зависимости конверсии CO (X_{CO}) и CO_2 (X_{CO2}), концентрации CO на выходе из реактора ($[CO]_{вых}$) и селективности по CO (S_{CO}) при протекании реакции избирательного метанирования CO на Ni/CeO_2, $Ni/CeO_2(Cl^*)$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl)/CeO_2$. Видно, что все катализаторы были активны в метанировании CO и CO_2 и демонстрировали схожие температурные зависимости X_{CO}, X_{CO2}, $[CO]_{вых}$ и S_{CO}. При увеличении температуры X_{CO} и X_{CO2} увеличивались; концентрация $[CO]_{вых}$ снижалась, достигала минимума, а затем возрастала; S_{CO} – уменьшалась. Заметим, что температурная зависимость (Рис. 17) являются типичными при протекании реакции избирательного метанирования CO и наблюдались в большом числе работ (см. Глава). Считается, что увеличение $[CO]_{вых}$ после достижения минимума обусловлено протеканием реакции обратной паровой конверсии CO, а уменьшение S_{CO} –одновременным протеканием реакции метанирования CO_2.

Рассмотрим данные, представленные на Рис. 17, более подробно. Видно (Рис. 17 а), что X_{CO} для всех катализаторов возрастает с повышением температуры и достигает ~100%. В случае Ni/CeO_2, максимальная величина X_{CO} достигала 98.7% при 245°C. Все хлорсодержащие катализаторы ($Ni/CeO_2(Cl^*)$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$, $Ni(Cl)/CeO_2$) обеспечивали конверсию CO ≥ 99.9 % при ≥ 240°C, ≥ 285°C и ~320°C, соответственно. Температурные зависимости X_{CO} для Ni/CeO_2 и

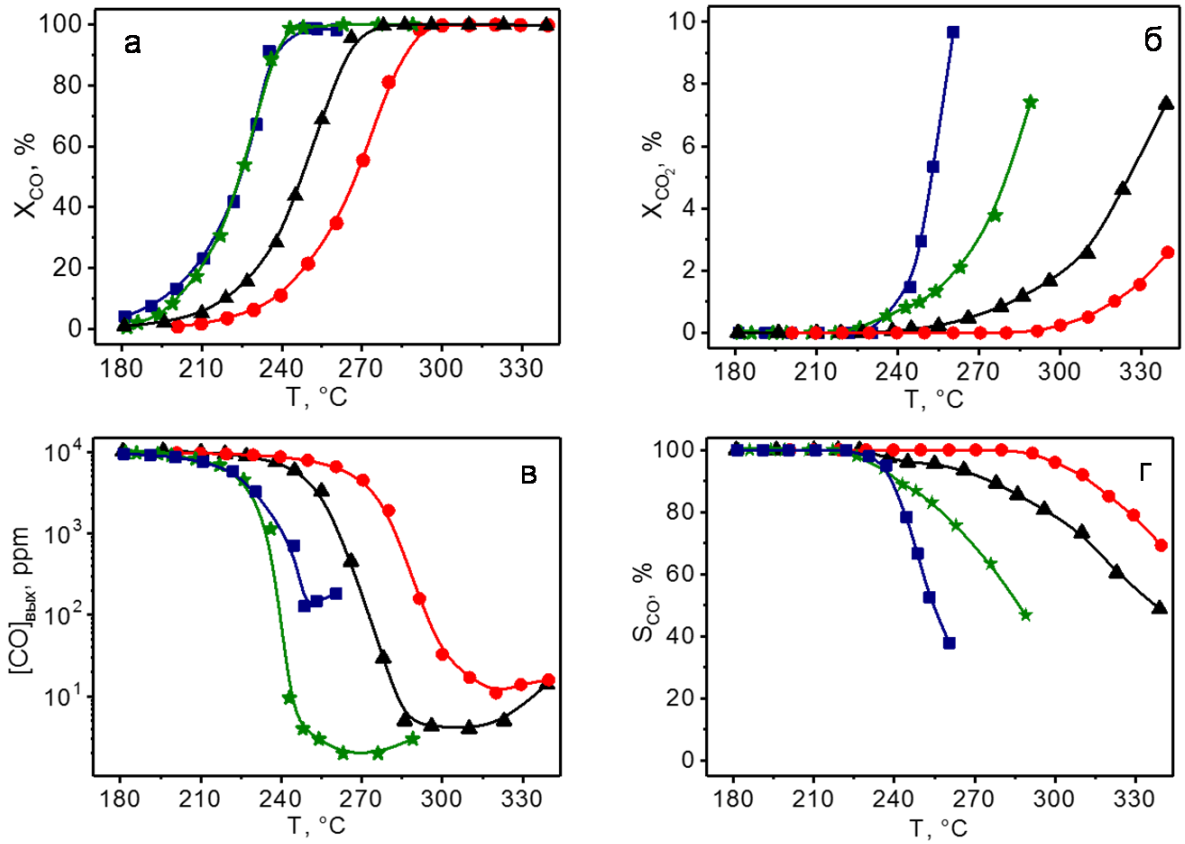


Рисунок 17 – Температурные зависимости конверсии CO (а) и CO_2 (б), выходной концентрации CO (в) и селективности по CO (г) при протекании реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 на Ni/CeO_2 (■), $Ni/CeO_2(Cl^*)$ (★), $Ni(Cl^*)/CeO_2$ (▲) и $Ni(Cl)/CeO_2$ (●) катализаторах. Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 29 $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot ч^{-1}$, входной состав смесей (об.%): 1 CO, 10 H_2O, 20 CO_2, 65 H_2, He-баланс.

$Ni/CeO_2(Cl^*)$ практически совпадали, а температурные зависимости X_{CO} для $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl)/CeO_2$ были сдвинуты в сторону более высоких температур. Это означает что, активность катализаторов в реакции метанирования CO (в расчете на массу катализатора) уменьшается в ряду:

$Ni/CeO_2 \geq Ni/CeO_2(Cl^*) > Ni(Cl^*)/CeO_2 > Ni(Cl)/CeO_2$

Наблюдаемый ряд активности, с учетом данных приведенных в Главе III, позволяет заключить, что метанирование CO на Ni/CeO_2 и на хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторах преимущественно протекает на поверхности частиц никеля, с участием хемосорбированных молекул CO и атомов H_2. Если это так, то естественным представляется наблюдаемый ряд каталитической активности в метанировании CO, поскольку удельная поверхность Ni для изученных катализаторов уменьшается в том же направлении (Таблица 6).

Конверсия CO_2 (Рис. 17 б) также увеличивалась с повышением температуры для всех катализаторов и не превышала 10% в исследованных температурных интервалах. При более высоких значениях X_{CO2} происходит неконтролируемое увеличение температуры катализатора из-за адиабатического разогрева при протекании реакции метанирования CO_2. Температурные зависимости X_{CO2} для всех катализаторов смещены в сторону более высоких температур по сравнению с температурными зависимостями X_{CO}; метанирование CO_2 на всех катализаторах происходит после того, как почти весь CO прореагирует, то есть при низком содержании CO на выходе из реактора. Действительно, катализаторы Ni/CeO_2 и $Ni/CeO_2(Cl^*)$ обеспечивали заметную конверсию CO_2 при $\geq 230°C$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl)/CeO_2$ при ≥ 280 и $\geq 320°C$, соответственно. Таким образом, каталитическая активность в реакции метанирования CO_2 (в расчете на массу катализатора) уменьшается в ряду:

$Ni/CeO_2 \geq Ni/CeO_2(Cl^*) > Ni(Cl^*)/CeO_2 > Ni(Cl)/CeO_2$

Отметим, что аналогичный ряд каталитической активности наблюдали также и в метанировании CO. По-видимому, при протекании реакции избирательного метанирования оксида углерода в реформате CO ингибирует метанирование CO_2.

Анализ данных приведенных на Рис. 17 а-г, свидетельствует о том, что все катализаторы способны избирательно метанировать CO в реформате в различных температурных интервалах. Однако, по сравнению с хлорсодержащими катализаторами, Ni/CeO_2 оказывается неэффективным в глубокой очистке реформата от CO. Минимальное значение $[CO]_{вых}$ на катализаторе Ni/CeO_2 достигало ~130 ppm при 245–260°C и S_{CO} 60–35% (Рис. 17 в, г). Все Cl-содержащие катализаторы показали гораздо более высокую эффективность в очистки реформата от CO. В частности, снижение $[CO]_{вых}$ до 10 ppm при S_{CO} 90 ÷ 50% достигалось при 240-285°C на $Ni/CeO_2(Cl^*)$, при 285-335°C на $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и при 310-330°C на $Ni(Cl)/CeO_2$ (Рис. 17 в, г). Полученные данные согласуются с литературными результатами [43,55,64,67]

которые подтверждают положительный эффект добавок хлора в катализаторы Ru/Al_2O_3, Ni/ZrO_2, Ni/TiO_2 и Ni/Al_2O_3 на их свойства в реакции избирательного метанирования CO.

Все Cl-содержащие катализаторы были стабильны в условиях протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате. В качестве примера на Рис. 18 приведены зависимости концентрации CO ($[CO]_{вых}$) на выходе из реактора и селективности по CO (S_{CO}) от времени при протекании реакции на катализаторе $Ni/CeO_2(Cl^*)$ при 263°C, когда наблюдается высокая эффективность катализатора $[CO]_{вых}$ <10 ppm и $S_{CO} > 70$ %. Видно, что в течение первых 20 ч $Ni/CeO_2(Cl^*)$ обеспечивал глубокую очистку реформата от CO ($[CO]_{вых}$ <10 ppm) при $S_{CO} > 70$ %. Далее в течение ~80 ч катализатор был испытан в различных условиях (раздельное и совместное метанирование CO и CO_2 в модельных смесях; кинетические исследования). Затем (после 100 ч) для проверки стабильности условия эксперимента возвращались к первоначальным. Видно, что катализатор $Ni/CeO_2(Cl^*)$ демонстрирует стабильную работу в условиях реакции избирательного метанирования CO в реформате через 100 ч. Это позволяет заключить, что катализатор обеспечивал воспроизводимые и стабильные характеристики не менее 40 ч в условиях избирательного метанирования CO в реформате при 263°C и скорости потока 29 $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot ч^{-1}$.

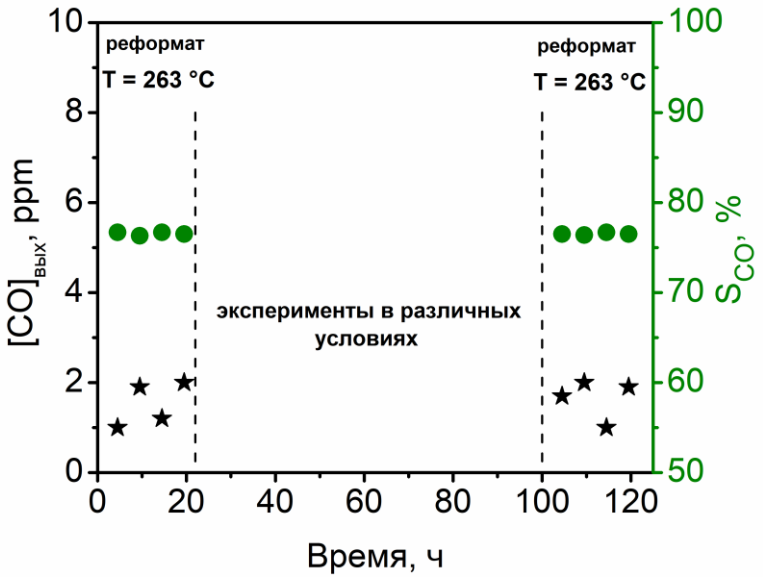


Рисунок 18 – Зависимости концентрации CO на выходе из реактора (★) и селективности по CO (●) от времени при протекании реакции на катализаторе $Ni/CeO_2(Cl^*)$ при 263°C. Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 29 $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot ч^{-1}$, входной состав смесей (об.%): 1 CO, 10 H_2O, 20 CO_2, 65 H_2, He-баланс.

Согласно данным, приведенным в Главах III и IV можно аргументированно полагать, что метанирование CO_2 на Ni/CeO_2 катализаторе происходит на поверхности носителя CeO_2 с участием адсорбированных молекул CO_2 в виде карбонатов и гидрокарбонатов, которые гидрируются атомами водорода, поступающими с поверхности частиц Ni. На Cl-содержащих катализаторах $Ni/CeO_2(Cl^*)$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl)/CeO_2$ этот маршрут не реализуется, поскольку хлор, за счет образования поверхностных соединений или фазы CeOCl, ингибирует адсорбцию и метанирование CO_2 на поверхности носителя. В результате Cl-содержащие катализаторы демонстрируют более высокую эффективность в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2.

Для подтверждения этих заключений мы сравнили атомную каталитическую активность Ni в отношении CO и CO_2 при протекании реакции избирательного метанирования CO. Более того при помощи метода ИКС in situ для модельной смеси, содержащей 1 об.% CO_2, 65 об.% H_2, Не-баланс изучили природу поверхностных частиц в ходе метанирования CO_2 на всех хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторах. Полученные результаты приведены ниже.

4. О влиянии добавок хлора на каталитические свойства Ni/CeO_2

Активность катализаторов (данная Глава, раздел 3, Рис. 17) в реакции метанирования CO в реформате уменьшается в ряду:

$Ni/CeO_2 \geq Ni/CeO_2(Cl^*) > Ni(Cl^*)/CeO_2 > Ni(Cl)/CeO_2$

Эта тенденция, наиболее вероятно обусловлена уменьшением удельной поверхности никеля в том же порядке от 3.8 $м^2 \cdot г^{-1}_{кат}$ для Ni/CeO_2 до 0.5 $м^2 \cdot г^{-1}_{кат}$ для $Ni(Cl)/CeO_2$ (Таблица 5). В то же время для всех изученных катализаторов атомная каталитическая активность Ni в реакции метанирования CO не зависела от размера нанесенных частиц Ni, содержание хлора и метода его введения в катализатор (Рис. 19). Видно, что $АКА_{CO}$ для всех катализаторов практически одинакова (максимальное различие ~ 2 раза). Более того, величина энергии активации метанирования CO на всех катализаторах, рассчитанные из наклона зависимости $lgАКА_{CO} - 10^3/T$ (Рис. 19), была также одинаковой и составила 140 ± 15 кДж/моль.

Эти факты и данные представленные в Главах I и III о механизме метанирования CO на никелевых катализаторах позволяют считать, что метанирование CO при избирательном метанировании CO протекает преимущественно на поверхности частиц Ni для всех исследованных катализаторов, а присутствие хлора в катализаторах не влияет на активность в метанировании CO.

Атомная каталитическая активность никеля в реакции метанирования CO_2 ($АКА_{CO2}$) в реформате рассчитанная при 250°C (из данных, приведенных на Рис. 17 б) составила: 0 для $Ni(Cl)/CeO_2$, $2 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$ для $Ni(Cl^*)/CeO_2$, $6 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$ для $Ni/CeO_2(Cl^*)$ и $2 \cdot 10^{-2}$ $с^{-1}$ для Ni/CeO_2.

Видно, что значение $АКА_{CO2}$ значительно отличаются для катализаторов и увеличивается с уменьшением в них содержания хлора (Таблица 5), что находится в соответствии (см. раздел 3 этой Главы) с рядом активности (в расчете на массу катализатора).

Установленные тенденции активности катализаторов в отношении метанирования CO_2 в реформате можно объяснить, полагая, что активация CO_2 протекает на поверхности носителя, а его гидрирование до метана за счет спиловера атомов водорода с поверхности частиц Ni. Этот механизм реализуется на катализаторе Ni/CeO_2 (см. более подробно Главу III, раздел 4).

Для хлорсодержащих катализаторов Ni/CeO_2 этот маршрут метанирования CO_2 не реализуется за счет блокировки центров Ce^{3+} на поверхности носителя с образованием фазы или поверхностных соединений CeOCl.

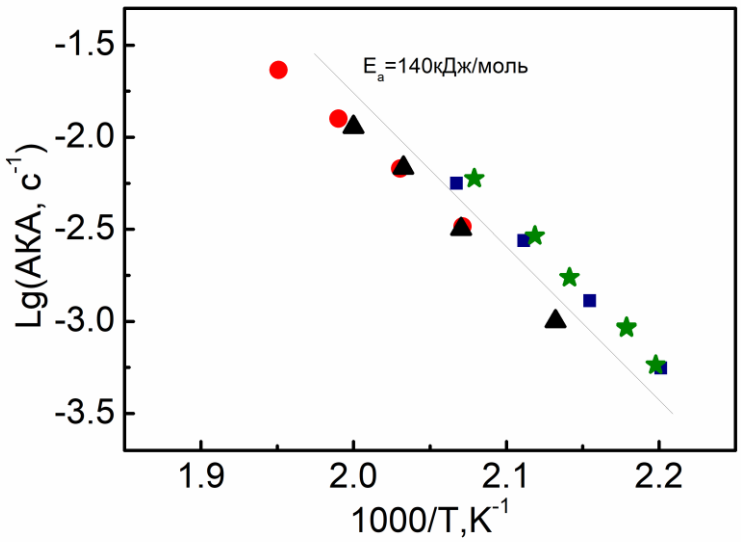


Рисунок 19 – Аррениусовская зависимость атомной каталитической активности Ni ($АКА_{CO}$)в метанировании CO на Ni/CeO_2 (■), Ni/CeO_2(Cl*) (★), Ni(Cl*)/CeO_2 (▲) и Ni(Cl)/CeO_2 (●) катализаторах. Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 29 л·$г_{кат}^{-1}$·$ч^{-1}$, входной состав смесей (об.%): 1 CO, 10 H_2O, 20 CO_2, 65 H_2, He-баланс.

Некоторые аргументы в поддержку высказанных соображений о протекании реакций метанирования CO_2 на катализаторах Ni/CeO_2, Ni/CeO_2(Cl*), Ni(Cl*)/CeO_2 и Ni(Cl)/CeO_2 получены при помощи метода ИК спектроскопии in situ в модельной смеси, содержащей 1 об.% CO_2, 65 об.% H_2, He-баланс, приведены ниже. На Рис. 20 представлены ИК-спектры при метанировании CO_2 при 250°C (X_{CO2} < 30%) на катализаторах Ni/CeO_2, Ni/CeO_2(Cl*), Ni(Cl*)/CeO_2 и Ni(Cl)/CeO_2. Сразу же отметим, что данные [118,140,148,149] были использованы для отнесения наблюдаемых полос.

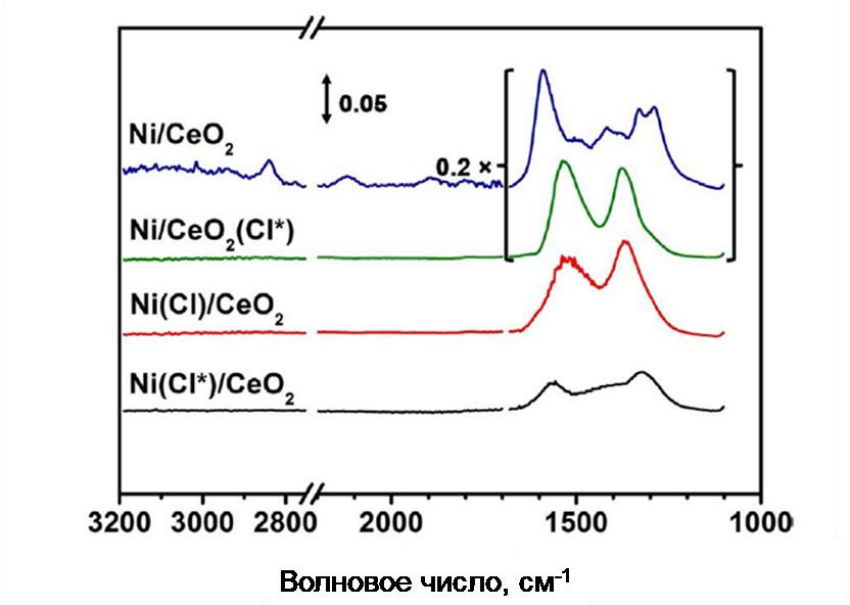


Рисунок 20 – ИК спектры in situ при метанировании CO_2 на катализаторах Ni/CeO_2, $Ni/CeO_2(Cl^*)$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$, $Ni(Cl)/CeO_2$ при 250°C. Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 168 $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot ч^{-1}$, состав реакционной смеси (об.%): 1 CO_2, 65 H_2, He-баланс.

В спектре для Ni/CeO_2 наблюдаются полосы поглощения, которые отнесены к мостиковым (1800 − 1900 $см^{-1}$) карбонилам Ni; терминальной форме CO (2117 $см^{-1}$) на поверхности носителя; монодентатным (1370, 1480-1530 $см^{-1}$) и бидентатным (1290, 1574 $см^{-1}$) карбонатам; гидрокарбонатам (1417, 1592 $см^{-1}$) и формиатам (1330, 2841 $см^{-1}$) на поверхности CeO_2 (более подробно см. Главу III, раздел 4). Отметим, что этот ИК-спектр содержит полосы поглощения (1305, 3015 $см^{-1}$) от метана в газовой фазе, подтверждая высокую активность катализатора в метанировании CO_2. С нашей точки зрения, присутствие гидрокарбонатов и формиатов на поверхности носителя указывают на то, что адсорбированные молекулы CO_2 на носителе гидрируются до метана за счет спиловера водорода с поверхности частиц Ni.

В тоже время ИК-спектры при протекании метанирования CO_2 на Cl-содержащих катализаторов содержали только две полосы поглощения при 1330–1370 и 1530–1560 $см^{-1}$, которые относятся к адсорбированным монодентатным карбонатам на поверхности носителя. Эти полосы примерно на порядок имели более низкую интенсивность по сравнению с катализатором Ni/CeO_2. Таким образом, добавка хлора сильно подавляла адсорбцию CO_2 и более того на всех Cl-содержащих катализаторах отсутствуют полосы поглощения характерные для формиатов или гидрокарбонатов, в том числе и при увеличении температуры (см. Приложение 5). Это указывает на ингибирование активации CO_2 и естественно метанирования CO_2 на хлорсодержащих катализаторах $Ni/CeO_2(Cl^*)$, $Ni(Cl^*)/CeO_2$ и $Ni(Cl)/CeO_2$. В результате

все Cl-содержащие Ni/CeO_2 катализаторы демонстрируют высокую эффективность при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате (Рис. 17).

Согласно данным [119], метанирование CO_2 на катализаторе Ru/CeO_2 протекает на центрах Ce^{3+} на поверхности носителя. По мнению авторов этой работы центры Ce^{3+} являются Льюисовскими основными центами и имеют ключевое значение при активации CO_2. Важность присутствия центров Ce^{3+} на поверхности CeO_2 для активации CO_2 также особо отмечено в обзоре [163]. Очевидно, что для хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов центры Ce^{3+} блокируются хлором и носитель CeO_2 становится неактивным в метанировании CO_2. Таким образом для всех хлорсодержащих катализаторов хлор блокирует поверхностные центры Ce^{3+} за счет образования фазы или поверхностных соединений CeOCl, что приводит к высокой эффективности хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в реформате.

5. Промежуточные выводы

Таким образом данные, представленные в Главах III-V, свидетельствуют о том, что все Cl-содержащие катализаторы обеспечивали глубокую очистку реформата от CO до 10 ppm при селективности по CO >70% в широком температурном диапазоне. Высокая эффективность Cl-содержащих катализаторов обусловлена ингибированием нежелательной реакции метанирования CO_2, которая в основном протекает на поверхности носителя. Уменьшение содержания хлора в катализаторах приводит к увеличению дисперсности частиц Ni и высокой активности в реакции избирательного метанирования CO в реформате. При этом атомная каталитическая активность Ni в метанировании CO в реформате и энергия активации реакции метанирования CO были близки для всех катализаторов. Это свидетельствовало о том, что присутствие хлора не влияет на метанирование CO. Положительный эффект влияния хлора на протекание реакции избирательного метанирования CO, заключался в том, что Cl блокирует центры Ce^{3+} на поверхности носителя за счет образования фазы или поверхностных соединений CeOCl. Это в итоге ингибирует активацию CO_2 и естественно метанирование CO_2 в реформате.

В целом полученные данные позволяют заключить, что Cl-содержащие Ni/CeO_2 катализаторы в виде порошков являются весьма эффективными для глубокой очистки реформата от CO и могут служить основой для разработки приемлемых для практического применения структурированных блочных катализаторов. Результаты полученные в этой области приведены в Главе VI.

ГЛАВА VI. ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ МЕТАНИРОВАНИЕ CO НА СТРУКТУРИРОВАННОМ БЛОЧНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ $Ni(Cl)/CeO_2/\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$

В данной главе приведены результаты исследования протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате на структурированном $Ni(Cl)/CeO_2/\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$ катализаторе. Обсуждается возможность использования этого катализатора для глубокой очистки водородсодержащего газа от CO с целью его использования для питания ПОМТЭ.

Основные результаты представленные в этой главе, опубликованы в работах [164,165].

1. Структура и физико-химические характеристики катализатора

В этом разделе представлены данные по исследованию структурированного $Ni(Cl)/CeO_2/\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$ катализатора. Несмотря на эффективность фракции хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов в глубокой очистки реформата от CO (Глава III-V), использование таких катализаторов в реальном реакторе нецелесообразно. Как обсуждалось ранее (Глава I, раздел 3.3), использование катализаторов в виде порошков обычно приводит к проблемам, связанным с увеличением гидравлического давления, с тепло- и массопереносом, теплоотдачей из реакционной зоны и контролем температуры слоя катализатора. Решением данной проблемы является использование блочных или структурированных катализаторов, обладающих высокой теплопроводностью и низким гидравлическим сопротивлением.

Катализатор $Ni(Cl)/CeO_2/\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$ был получен по методике описанной в Главе II, разделе 2.3. Сетка и проволоки сплава FeCrAl, обладает высокотемпературной и механической стойкостью, пластичностью, большой теплопроводностью и малой теплоемкостью [166–168]. Использование проволочной сетки из сплава FeCrAl в качестве носителя для катализатора может предотвратить образование локальных зон перегрева в случае экзотермической реакции метанирования оксидов углерода, снизить диффузионные ограничения, количество используемого катализатора, градиент температур и концентраций, а также размер реактора.

На Рис. 21 представлены изображения РЭМ участков поверхности и поперечного сечение проволоки с нанесенными слоями $\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$ и $Ni(Cl)/CeO_2/\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$. Видно (Рис. 21 а, б), что слой $\eta\text{-}Al_2O_3$, состоит из кристаллов столбчатой или игольчатой формы (толщина 5-10 мкм, длина до 30-50 мкм), равномерно покрывает поверхность проволочной сетки FeCrAl. Толщина нанесенного слоя $\eta\text{-}Al_2O_3$ составляет 30-50 мкм. На Рис. 21 в-г приведены микроскопические изображения поверхности свежеприготовленного слоя $Ni(Cl)/CeO_2/\eta\text{-}Al_2O_3/FeCrAl$. После нанесения $Ni(Cl)/CeO_2$ поверх слоя оксида алюминия микроструктура поверхности образца существенно изменилась. Видно, что поверхность представляет сплошной слой, состоящий из небольших (~1-10 мкм) агломератов частиц. Толщина этого слоя составляет

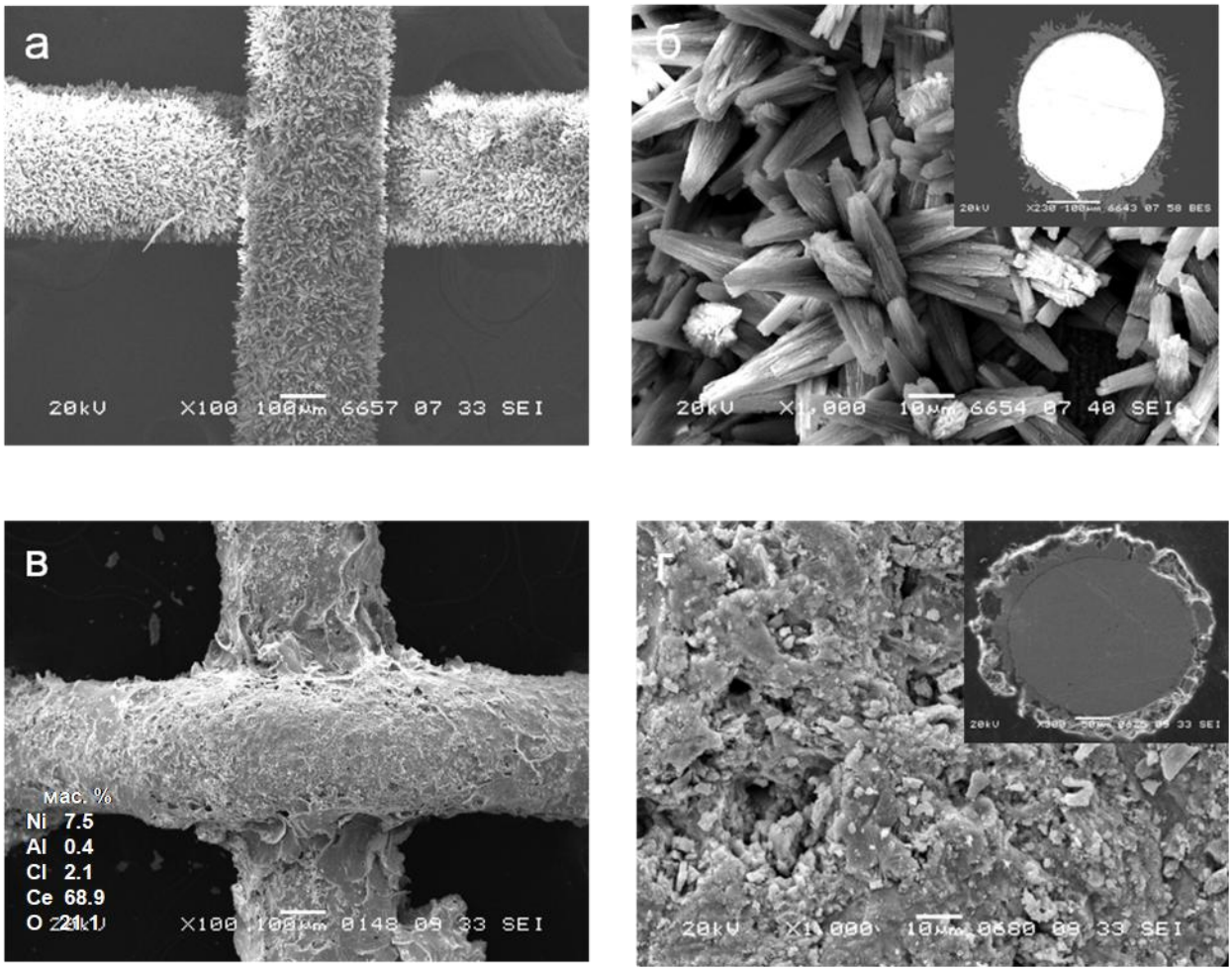


Рисунок 21 – Изображения РЭМ слоя η-Al_2O_3 на сетке FeCrAl (а, б) и катализатора Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl (в,г).

около 90 мкм. Согласно химическому анализу с нескольких участков поверхности размером 100 х 100 мкм, проведенному методом EDX, поверхностный слой образца содержит Ce, Ni, Cl, O и небольшое количество Al. Концентрации этих элементов для всех участков поверхности оказались близкими, что указывает на равномерное распределение Ni, CeO_2 и Cl поверх слоя оксида алюминия, нанесенного на фехралевую сетку.

Таким образом, структурированный Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl катализатор представляет собой композит, в котором активный каталитический слой из Ni(Cl)/CeO_2 «армирован» кристаллами η-Al_2O_3. С одной стороны, химически связанный с металлической подложкой оксид алюминия увеличивает механическую прочность каталитического покрытия, а с другой стороны за счет достаточно рыхлой структуры, увеличивается пластичность [168]. Кроме того, несмотря на разницу в коэффициентах теплового расширения металлической сетки и оксидного слоя, изменение температуры в ходе протекания реакции не приводит к разрушению каталитического покрытия, толщина которого уже сравнима с размерами металлической подложки.

На Рис. 22 представлены микрофотографии ПЭМ катализатора Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl после реакции. По данным EDX анализа (Рис. 22 а) использованный катализатор в основном содержит Ni, Ce, Cl и небольшое количество Fe, Cr и Al, которые попали в образец при отборе пробы покрытия с фехралевой сетки. Более контрастные частицы (Рис. 22 а) относятся к оксиду церия, размер которых составляет около 10 нм. Межплоскостное расстояние d = 3.17Å, определенное из микрофотографий ПЭМ частиц оксида церия, соответствует граням {111} CeO_2. Наблюдаемое межплоскостное расстояние 6.68 Å более чем в два раза превосходит межплоскостное расстояние в CeO_2 и характерно для грани {001} CeOCl. Это находится в полном согласии с результатами, полученными ранее при исследовании фракции хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов (Главы III – V). Мелкие частицы никеля на поверхности оксида церия не наблюдаются из-за низкой контрастности Ni на фоне CeO_2. На Рис. 22 а, видна лишь крупная частица никеля (~20 нм) с межплоскостным расстоянием 2.04 Å, которое характерно для грани {111} Ni. Отметим, что по данным EDX (Рис.22 б) разные участки поверхности катализатора всегда содержали Al, Ce, Ni и Cl. Однако, распределение этих элементов было неоднородным. Так содержание хлора изменялось от 0.8 до 2.1 мас.%.

В целом, данные ПЭМ и РЭМ для Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl катализатора согласуются между собой и свидетельствуют о том, что поверхность и структура этого катализатора подобна структуре поверхности ранее изученных хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов в виде порошка (Главы III – V).

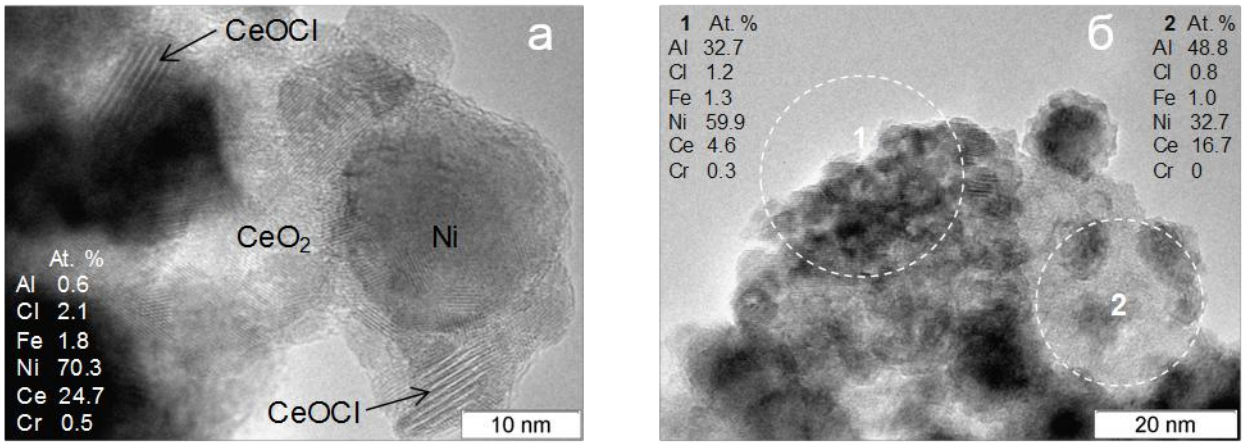


Рисунок 22 – Микрофотографии ПЭМ и данные EDX анализа катализатора Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl после реакции.

2. Свойства структурированного блочного катализатора в избирательном метанировании CO: сопоставление с фракцией Ni/CeO_2 с добавкой хлора

На Рис. 23 сопоставлены температурные зависимости концентраций CO ($[CO]_{вых}$) и CH_4 ($[CH_4]_{вых}$) на выходе из реактора и селективности по CO (S_{CO}) в реакции избирательного метанирования CO в реформате на структурированном Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl и фракции Ni/CeO_2(Cl*) катализатора. Исследование свойств катализаторов проводили в идентичных условиях: состав реакционной смеси (об.%): 1 CO, 10 H_2O, 20 CO_2, 65 H_2, He-баланс; скорость подачи смеси 29 $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot ч^{-1}$ в расчете на активный компонент (хлорсодержащий Ni/CeO_2). Видно, что структурированный Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl катализатор проявляет близкие каталитические свойства к фракции одного из наиболее эффективных Ni/CeO_2(Cl*) катализаторов и имеет схожие температурные зависимости $[CO]_{вых}$, $[CH_4]_{вых}$ и S_{CO}. Оба катализатора обеспечивали $[CO]_{вых}$ на уровне менее 10 ppm при высокой селективности (Рис. 23 а, б). Таким образом, каталитические свойства Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl идентичны фракции хлорсодержащего катализатора Ni/CeO_2. Это означает, что η-Al_2O_3 не оказывал существенного влияния на каталитические свойства Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl и в основном являлся структурным промотором для нанесенного активного слоя Ni(Cl)/CeO_2.

Как видно из Рис. 23 в, для обоих катализаторов реакция метанирования CO_2, была значительно подавлена до температуры 280°C, на что указывает наличие плато на температурных зависимостях выходной концентрации CH_4. Только при температуре выше 280°C наблюдается заметный вклад реакции метанирования CO_2.

Согласно данным представленным в Главах III-V для фракции хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов ингибирование реакции метанирования CO_2 обусловлено блокировкой поверхности носителя CeO_2 хлором с образованием поверхностных соединений или фазы CeOCl. Это заключение в полной мере относится и к структурированному блочному катализатору. Аналогично фракции хлорсодержащего Ni/CeO_2 катализатора структурированный Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl катализатор, также способен проводить глубокую очистку реформата от CO в присутствии 20 об.% CO_2 и 10 об.% паров воды до уровня ниже 10 ppm в интервале температур 230-275°C при S_{CO}> 70% (Рис. 23 а-в).

Заметим, что для реализации реакции избирательного метанирования CO были предложены [99–101] структурированные Ru- и Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на стенки микрореактора. Однако, эти катализаторы оказались менее эффективными, чем предложенный в настоящей работе блочный структурированный Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl катализатор, и обеспечивали очистку реформата от CO лишь до уровня ~100 ppm.

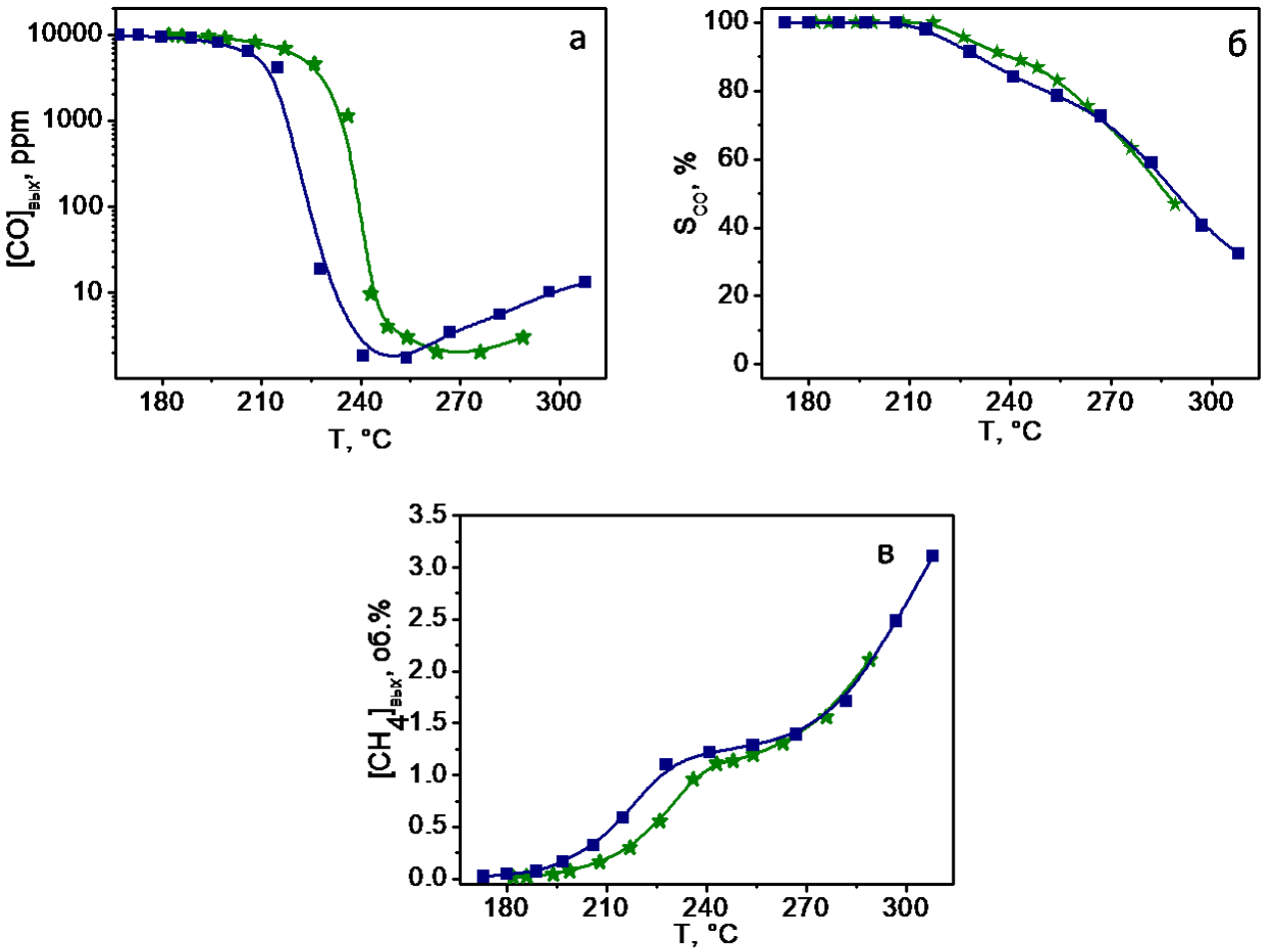


Рисунок 23 – Температурные зависимости выходных концентраций CO (а) и CH_4 (в) и селективности по CO (б) при протекании реакции избирательного метанирования CO на Ni/CeO_2(Cl*) (★) и $Ni(Cl)/CeO_2/\eta$-Al_2O_3/FeCrAl (■)катализаторах. Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 29 л·$г_{кат}^{-1}$·$ч^{-1}$, входной состав смесей (об.%): 1 CO, 10 H_2O, 20 CO_2, 65 H_2, Не-баланс.

Структурированный блочный $Ni(Cl)/CeO_2/\eta$-Al_2O_3/FeCrAl катализатор был стабилен в условиях протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате. В качестве примера на Рис. 24 приведены зависимости концентрации CO ($[CO]_{вых}$) на выходе из реактора и селективности по CO (S_{CO}) от времени при протекании реакции на катализаторе $Ni(Cl)/CeO_2/\eta$-Al_2O_3/FeCrAl при 250°C. Видно, что в течение первых 13 ч $Ni(Cl)/CeO_2/\eta$-Al_2O_3/FeCrAl обеспечивал глубокую очистку реформата от CO ($[CO]_{вых}$ <10 ppm) при $S_{CO} \sim 80\%$. Далее в течение ~60 ч катализатор был испытан в различных условиях (варьировалось содержания CO, температура и скорость потока реакционной смеси). Затем (после 80 ч) для проверки стабильности катализатора условия эксперимента возвращались к первоначальным. Видно, что и через 80 ч катализатор $Ni(Cl)/CeO_2/\eta$-Al_2O_3/FeCrAl обеспечивает $[CO]_{вых} \leq 10$ ppm при

S_{CO} ~ 80%. Это позволяет заключить, что катализатор обеспечивал воспроизводимые и стабильные характеристики не менее 40 ч в условиях избирательного метанирования CO в реформате при 250°C и скорости потока 29 л·$г_{кат}^{-1}$·$ч^{-1}$.

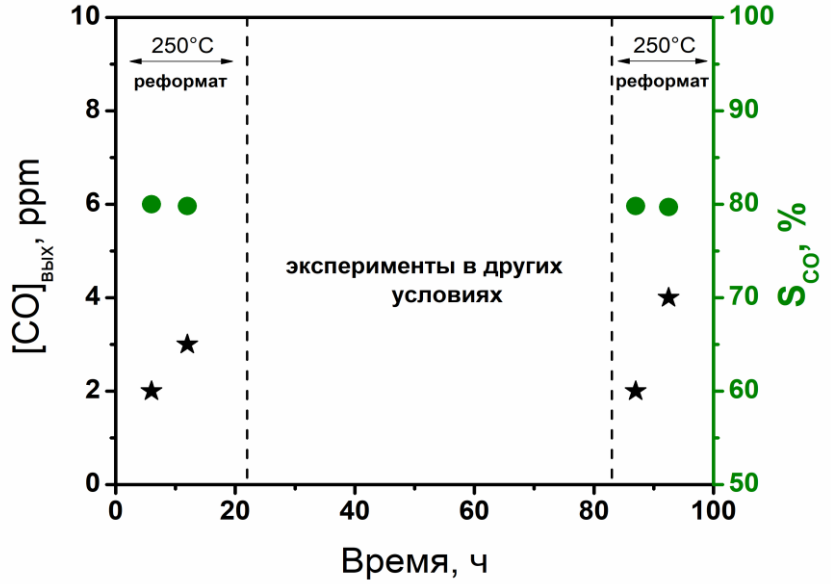


Рисунок 24 – Зависимости концентрации CO (★) на выходе из реактора и селективности (●) от времени при протекании реакции на катализаторе Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl при 250°C. Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 29 л·$г_{кат}^{-1}$·$ч^{-1}$, входной состав смесей (об.%): 1 CO, 10 H_2O, 20 CO_2, 65 H_2, He-баланс.

3. Оценка возможности применения структурированного блочного катализатора для очистки реформата от CO с целью его использования для питания топливных элементов

В предыдущем разделе этой главы было показано, что простая процедура приготовления блочного структурированного Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl катализатора, позволяет практически полностью воспроизвести каталитические свойства фракции Cl-содержащих Ni/CeO_2 катализаторов. Этот блочный структурированный катализатор обеспечивал снижение концентрации CO до уровня менее 10 ppm при высокой селективности (S_{CO} > 70 %) в широком температурном интервале.

Использование металлической FeCrAl сетки в качестве структурного носителя (блока) для активного компонента позволяет изготавливать катализатор Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl для глубокой очистки реформата от CO (Рис. 25).

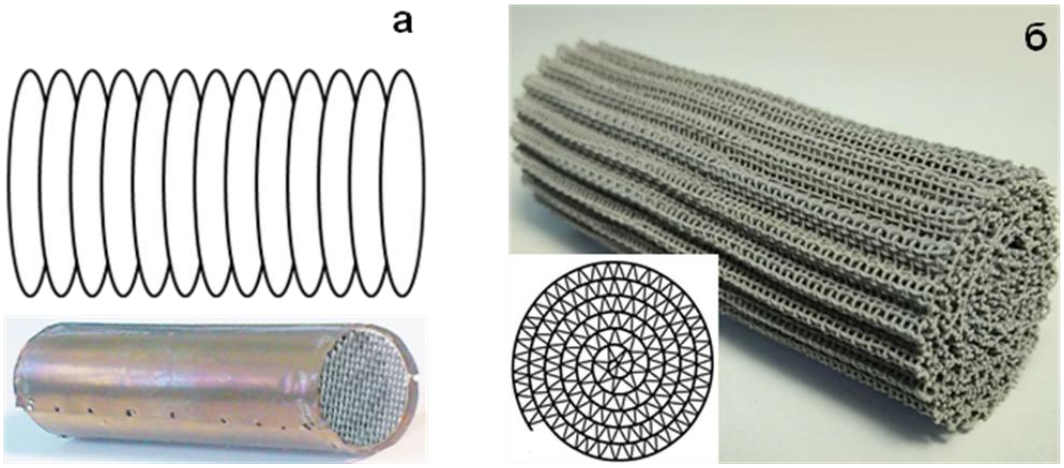


Рисунок 25 –Изображение микроканального каталитического блока из металлической сетки сэндвич-типа (а) и спирального каталитического блока из гофрированной металлической сетки (б).

Для ПОМТЭ мощностью до ~100 Вт целесообразно использовать блочные катализаторы сэдвич-типа (интегральная плотность ~2 г·см$^{-3}$). В данном случае диски катализатора Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl укладываются друг на друга и помещаются в кожух из металлической фольги (Рис. 27 а), что обеспечивает компактность реактора. Согласно оценкам такой блок Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl катализатора со следующими параметрами: объем ~ 25 см^3, масса ~50 г, и массой активного компонента (Ni(Cl)/CeO_2) 4.8 г, способен обеспечить очистку реформата от CO для питания ПОМТЭ мощностью 100 Вт. Однако, при масштабировании блочных катализаторов сэндвич-типа возможны проблемы, связанные с укладкой дисков и увеличением гидравлического давления.

Для ПОМТЭ мощностью более 1 кВт наиболее предпочтительно с нашей точки зрения использовать каталитический блок с открытыми каналами. Такой блок может быть изготовлен из гладкой или гофрированной FeCrAl сетки свернутой в виде спирали Архимеда (Рис. 27 б). Этот каталитический блок с нанесенным активным компонентом имеет интегральную плотность ~0.8 г·см$^{-3}$ и легко масштабируется до любой требуемой длины и диаметра. В частности, согласно оценкам, такой блок из Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl катализатора со следующими параметрами: объем 0.6 л, масса 480 г, и массой активного компонента (Ni(Cl)/CeO_2) 48 г, способен обеспечить очистку реформата от CO для питания ПОМТЭ мощностью 1 кВт.

Таким образом, разработан блочный структурированный Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl катализатор для реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2. Показано, что его каталитические свойства близки к свойствам фракции наиболее эффективных хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов. В частности установлено, что Ni(Cl)/CeO_2/η-

Al_2O_3/FeCrAl обеспечивает глубокую очистку реформата (состав (об.%) 1 CO, 10 H_2O, 20 CO_2, 65 H_2, He-баланс) от CO в интервале температур 230-275°C при скорости потока смеси 29 $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot ч^{-1}$ и селективности по CO выше 70%. Весьма перспективным представляется использование предложенного блочного структурированного катализатора для практических целей, а именно для создания компактных реакторов глубокой очистки водородсодержащего газа (реформата) от CO до уровня менее 10 ppm.

ВЫВОДЫ

1. Приготовлены нанесенные Ni-, Co-, Fe/CeO_2 катализаторы с использованием нитратов и хлоридов металлов. Изучены свойства этих катализаторов в отношении реакции избирательного метанирования CO в реформате. Установлено, что Fe-содержащие катализаторы и Co-содержащий катализатор, приготовленный с использованием хлорида металла, не являются активными в реакциях метанирования CO и CO_2. Катализаторы Ni- и Co/CeO_2, приготовленные из нитратов металлов, были активны как в реакции метанирования CO, так и CO_2, и поэтому обладали низкой селективностью в реакции избирательного метанирования CO в реформате. Лишь катализатор Ni/CeO_2, приготовленный из хлорида Ni (II), обладал высокой эффективностью в отношении избирательного метанирования CO в реформате.

2. Проведено сопоставительное исследование нанесенных катализаторов Ni/CeO_2, приготовленных из нитрата Ni (II) и допированных галогенами (F, Cl, Br). Показано, что катализатор Ni(Br*)/CeO_2 не активен как в метанировании CO, так и CO_2. Катализаторы Ni/CeO_2 и Ni(F*)/CeO_2 обладали низкой эффективностью в избирательном метанировании CO в реформате, поскольку были активны в метанировании CO и CO_2. Допированный хлором Ni(Cl*)/CeO_2 катализатор оказался высокоэффективным в избирательном метанировании CO. Этот катализатор обеспечивал снижение концентрации CO реформате с 1 об.% до 10 ppm при селективности по CO > 70% в температурном диапазоне 280-310°C.

3. С использованием кинетических методов и ИК-спектроскопии *in situ* исследованы катализаторы Ni/CeO_2 и Ni(Cl)/CeO_2, соответственно полученные из нитрата и хлорида Ni(II), в отношении реакций метанирования CO и CO_2 в избытке водорода. Установлено, что метанирование CO на обоих катализаторах в основном протекает на поверхности Ni с близкой атомной каталитической активностью. Метанирование CO_2 на Ni/CeO_2 катализаторе, не содержащем хлор, протекает на поверхности CeO_2 через последовательные стадии адсорбции CO_2 и его гидрирования в гидрокарбонаты и формиаты за счет спиловера атомов водорода с поверхности частиц никеля. Для хлорсодержащего Ni(Cl)/CeO_2 катализатора данный маршрут протекания реакции метанирования CO_2 ингибируются, блокировкой активных центров на поверхности CeO_2 хлором.

4. С использованием различных методик, приготовлены хлорсодержащие Ni/CeO_2 катализаторы и изучены их свойства в отношении реакции избирательного метанирования CO в реформате. Показано, что все хлорсодержащие Ni/CeO_2 катализаторы обладали близкой атомной каталитической активностью никеля в реакции метанировании CO в реформате. Установлено, что высокая эффективность хлорсодержащих катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в реформате связана с ингибированием протекания реакции

метанирования CO_2 на поверхности носителя за счет образования поверхностных форм или фазы CeOCl.

5. Разработан метод приготовления структурированного блочного катализатора избирательного метанирования CO для глубокой очистки реформата. Этот катализатор представлет собой блок цилиндрической формы, изготовленный из фехралевой проволочной сетки с нанесенными на ее поверхность слоями η-Al_2O_3 и хлорсодержащего Ni/CeO_2 катализатора. Он обеспечивал снижение концентрации CO в реформате с 1 об.% до 10 ppm при селективности по CO ≥70% в температурном интервале 230-295°C. Оценки показали, что предложенный блочный катализатор имеющий объем 0.6 л и вес 0.48 кг способен обеспечивать глубокую очистку реформата от CO необходимого для питания ПОМТЭ мощностью 1 кВт.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steele B.C.H., Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies // Nature 2001.– V. 414.– № 6861.– P. 345–352.
2. Costamagna P., Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 // J. Power Sources– 2002.– V. 102.– № 1–2.– P. 242–252.
3. Cheng X., Shi Z., Glass N., Zhang L., Zhang J., Song D., Liu Z.S., Wang H., Shen J. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation // Journal of Power Sources 2007.– V. 165.– № 2.– P. 739–756.
4. Dicks A.L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow // J. Power Sources– 1996.– V. 61.– № 1–2.– P. 113–124.
5. Farrell C.G., Gardner C.L., Ternan M. Experimental and modelling studies of CO poisoning in PEM fuel cells // J. Power Sources– 2007.– V. 171.– № 2.– P. 282–293.
6. Чусов А.Н., Зубкова М.Ю., Кораблев В.В., Масликов В.И., Молодцов Д.В. Технология использования в топливных элементах водородсодержащий смеси на основе биогазов для энергообеспечения автономных потребителей // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета– 2013.– V. 183.– № 4.– P. 78–85.
7. Sabatier P., Senderens J.B. New Synthesis of Methane // Comptes Rendus l'Académie des Sci. Paris– 1902.– V. 134.– P. 1902.
8. Akorede M.F., Hizam H., Pouresmaeil E. Distributed energy resources and benefits to the environment // Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010.– V. 14.– № 2.– P. 724–734.
9. Kirubakaran A., Jain S., Nema R.K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface // Renewable and Sustainable Energy Reviews 2009.– V. 13.– № 9.– P. 2430–2440.
10. Wee J.H. Which type of fuel cell is more competitive for portable application: Direct methanol fuel cells or direct borohydride fuel cells? // Journal of Power Sources 2006.– V. 161.– № 1.– P. 1–10.
11. Галлямов М.О., Хохлов А.Р. Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов. МГУ Москва, 2014.– P.1–72.
12. Song C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century // Catal. today– Elsevier, 2002.– V. 77.– № 1–2.– P. 17–49.
13. Zyryanova M.M., Badmaev S.D., Belyaev V.D., Amosov Y.I., Snytnikov P. V., Kirillov V.A., Sobyanin V.A. Catalytic reforming of hydrocarbon feedstocks into fuel for power generation units // Catal. Ind.– 2013.– V. 5.– № 4.– P. 312–317.
14. Snytnikov P. V., Badmaev S.D., Volkova G.G., Potemkin D.I., Zyryanova M.M., Belyaev

V.D., Sobyanin V.A. Catalysts for hydrogen production in a multifuel processor by methanol, dimethyl ether and bioethanol steam reforming for fuel cell applications // International Journal of Hydrogen Energy 2012.– V. 37.– № 21.– P. 16388–16396.

15. Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water // Nature– 2002.– V. 418.– № 6901.– P. 964–967.

16. Kelly N.A. Hydrogen production by water electrolysis // Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution 2014.– P. 159–185.

17. Ahmed S., Krumpelt M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells // Int. J. Hydrogen Energy– 2001.– V. 26.– № 4.– P. 291–301.

18. Pechenkin A.A., Badmaev S.D., Belyaev V.D., Sobyanin V.A. Performance of bifunctional $CuO\text{-}CeO_2/\gamma\text{-}Al2O_3$ catalyst in dimethoxymethane steam reforming to hydrogen-rich gas for fuel cell feeding // Appl. Catal. B Environ.– 2015.– V. 166–167.– P. 535–543.

19. Sanchez F., Motta D., Roldan A., Hammond C., Villa A., Dimitratos N. Hydrogen Generation from Additive-Free Formic Acid Decomposition Under Mild Conditions by Pd/C: Experimental and DFT Studies // Top. Catal.– 2018.– V. 61.– № 3–4.– P. 254–266.

20. Eppinger J., Huang K.-W. Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier // ACS Energy Lett.– 2017.– V. 2.– № 1.– P. 188–195.

21. Власенко В.М. Каталитическая очистка газов Техника, 1973.– 1–200 p.

22. Лукьянов Б.Н. Получение сверхчистого водорода в реакторах с мембранной сепарацией для топливных элементов // Химия в интересах устойчивого развития– 2012.– № 20.– P. 291–303.

23. Lu G.Q., Diniz da Costa J.C., Duke M., Giessler S., Socolow R., Williams R.H., Kreutz T. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective // J. Colloid Interface Sci.– 2007.– V. 314.– № 2.– P. 589–603.

24. Rahimpour M.R., Samimi F., Babapoor A., Tohidian T., Mohebi S. Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 2017.– V. 121.– P. 24–49.

25. Snytnikov P. V., Sobyanin V.A., Belyaev V.D., Tsyrulnikov P.G., Shitova N.B., Shlyapin D.A. Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported catalysts // Appl. Catal. A Gen.– 2003.– V. 239.– № 1–2.– P. 149–156.

26. Manasilp A., Gulari E. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications // Appl. Catal. B Environ.– 2002.– V. 37.– № 1.– P. 17–25.

27. Martínez-Arias A., Hungría A.B., Munuera G., Gamarra D. Preferential oxidation of CO in rich H2 over CuO/CeO_2: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream // Appl. Catal. B Environ.– 2006.– V. 65.– № 3–4.– P. 207–216.

28. Потемкин Д.И., Снытников П.В., Семитут Е.Ю., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Собянин В.А. Биметаллический Au-Cu/CeO_2 катализатор: синтез, структура и каталитические свойства в избирательном окислении CO // Катализ в промышленности– 2013.– V. 3.– P. 45–53.

29. Park E.D., Lee D., Lee H.C. Recent progress in selective CO removal in a H_2-rich stream // Catal. Today– 2009.– V. 139.– № 4.– P. 280–290.

30. Vannice M.A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H_2 CO mixtures over the group VIII metals. I. The specific activities and product distributions of supported metals // J. Catal.– 1975.– V. 37.– № 3.– P. 449–461.

31. Mills G.A., Steffgen F.W. Catalytic methanation // Catal. Rev.– 1974.– V. 8.– № 1.– P. 159–210.

32. Bligaard T., Nørskov J.K., Dahl S., Matthiesen J., Christensen C.H., Sehested J. The Brønsted-Evans-Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis // J. Catal.– 2004.– V. 224.– № 1.– P. 206–217.

33. Medford A.J., Vojvodic A., Hummelshøj J.S., Voss J., Abild-Pedersen F., Studt F., Bligaard T., Nilsson A., Nørskov J.K. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis // J. Catal.– 2015.– V. 328.– P. 36–42.

34. Навалихина, М.Д. Крылов О.. Гетерогенные катализаторы гидрирования // Успехи химии– 1998.– V. 67.– № 7.– P. 656–687.

35. Baker B.S., Huebler J., Linden H.R., Meek J. Process for Selective Removal by Methanation of Carbon Monoxide from a Mixture of Gases Containing Carbon Dioxide: pat. 3615164 USA United States, 1971.– P. 3–5.

36. Rehmat A., Randhava S.S. Selective Methanation of Carbon Monoxide // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.– 1970.– V. 9.– № 4.– P. 512–515.

37. Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications // Fuel Cells– 2001.– V. 1.– № 1.– P. 5–39.

38. Takenaka S., Shimizu T., Otsuka K. Complete removal of carbon monoxide in hydrogen-rich gas stream through methanation over supported metal catalysts // Int. J. Hydrogen Energy– 2004.– V. 29.– № 10.– P. 1065–1073.

39. Galletti C., Specchia S., Saracco G., Specchia V. CO Methanation as Alternative Refinement Process for CO Abatement in H2-Rich Gas for PEM Applications // Int. J. Chem. React. Eng.– 2007.– V. 5.– № 1.–.

40. Panagiotopoulou P., Kondarides D.I., Verykios X.E. Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance // Appl. Catal. A Gen.– 2008.– V. 344.– № 1–2.– P. 45–54.

41. Specchia S., Galletti C., Saracco G., Specchia V. Final CO Clean-up Step of Reformate Gases

via Methanation Process // ECS Trans.– 2008.– P. 579–587.

42. Galletti C., Specchia S., Saracco G., Specchia V. CO-selective methanation over Ru-γAl_2O_3 catalysts in H_2-rich gas for PEM FC applications // Chem. Eng. Sci.– 2010.– V. 65.– № 1.– P. 590–596.

43. Djinović P., Galletti C., Specchia S., Specchia V. Ru-based catalysts for CO selective methanation reaction in H_2-rich gases // Catalysis Today 2011.– V. 164.– № 1.– P. 282–287.

44. Djinović P., Galletti C., Specchia S., Specchia V. CO methanation over Ru-Al_2O_3 catalysts: Effects of chloride doping on reaction activity and selectivity // Top. Catal.– 2011.– V. 54.– № 16–18.– P. 1042–1053.

45. Panagiotopoulou P., Kondarides D.I., Verykios X.E. Selective methanation of CO over supported Ru catalysts // Appl. Catal. B Environ.– 2009.– V. 88.– № 3–4.– P. 470–478.

46. Tada S., Kikuchi R., Takagaki A., Sugawara T., Oyama S.T., Urasaki K., Satokawa S. Study of RuNi/TiO_2 catalysts for selective CO methanation // Appl. Catal. B Environ.– 2013.– V. 140–141.– P. 258–264.

47. Tada S., Kikuchi R., Urasaki K., Satokawa S. Effect of reduction pretreatment and support materials on selective CO methanation over supported Ru catalysts // Appl. Catal. A Gen.– 2011.– V. 404.– № 1–2.– P. 149–154.

48. Tada S., Kikuchi R. Preparation of Ru nanoparticles on TiO_2 using selective deposition method and their application to selective CO methanation // Catal. Sci. Technol.– 2014.– V. 4.– № 1.– P. 26–29.

49. Tada S., Kikuchi R., Takagaki A., Sugawara T., Ted Oyama S., Satokawa S. Effect of metal addition to Ru/TiO_2 catalyst on selective CO methanation // Catal. Today– 2014.– V. 232.– P. 16–21.

50. Tada S., Minori D., Otsuka F., Kikuchi R., Osada K., Akiyama K., Satokawa S. Effect of Ru and Ni ratio on selective CO methanation over Ru-Ni/TiO_2 // Fuel– 2014.– V. 129.– P. 219–224.

51. Urasaki K., Tanpo Y., Takahiro T., Christopher J., Kikuchi R., Kojima T., Satokawa S. Selective Methanation of CO in Reformate Gas over Ni/TiO_2 Catalyst // Chem. Lett.– 2010.– V. 39.– № 9.– P. 972–973.

52. Alihosseinzadeh A., Nematollahi B., Rezaei M., Lay E.N. CO methanation over Ni catalysts supported on high surface area mesoporous nanocrystalline γ-Al_2O_3 for CO removal in H_2-rich stream // Int. J. Hydrogen Energy– 2015.– V. 40.– № 4.– P. 1809–1819.

53. Chen A., Miyao T., Higashiyama K., Yamashita H., Watanabe M. High catalytic performance of ruthenium-doped mesoporous nickel-aluminum oxides for selective CO methanation // Angew. Chemie - Int. Ed.– 2010.– V. 49.– № 51.– P. 9895–9898.

54. Kim W., Koo K.Y., Lee H.J., Shul Y.G., Yoon W.L. Highly dispersed nickel catalyst promoted by precious metals for CO selective methanation // Int. J. Hydrogen Energy– 2015.– V. 40.– № 32.– P.

10033–10040.

55. Miyao T., Shen W., Chen A., Higashiyama K., Watanabe M. Mechanistic study of the effect of chlorine on selective CO methanation over Ni alumina-based catalysts // Appl. Catal. A Gen.– 2014.– V. 486.– P. 187–192.

56. Miyao T., Tanaka J., Shen W., Hayashi K., Higashiyama K., Watanabe M. Catalytic activity and durability of a mesoporous silica-coated Ni-alumina-based catalyst for selective CO methanation // Catal. Today– 2015.– V. 251.– P. 81–87.

57. Miyao T., Sakurabayashi S., Shen W., Higashiyama K., Watanabe M. Preparation and catalytic activity of a mesoporous silica-coated Ni-alumina-based catalyst for selective CO methanation // Catal. Commun.– 2015.– № 58.– P. 93-96.

58. Chen A., Miyao T., Higashiyama K., Watanabe M. High catalytic performance of mesoporous zirconia supported nickel catalysts for selective CO methanation // Catal. Sci. Technol.– 2014.– V. 4.– № 8.– P. 2508–2511.

59. Mohaideen K.K., Kim W., Yoon W.L. Highly efficient non-noble metal based nanostructured catalysts for selective CO methanation // Catal. Commun.– 2015.– V. 71.– P. 7–12.

60. Liu Q., Dong X., Mo X., Lin W. Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gases over Ni/ZrO2 catalyst // J. Nat. Gas Chem.– 2008.– V. 17.– № 3.– P. 268–272.

61. Liu Q., Liao L., Liu Z., Dong X. Effect of ZrO_2 crystalline phase on the performance of Ni-B/ZrO_2 catalyst for the CO selective methanation // Chinese J. Chem. Eng.– 2011.– V. 19.– № 3.– P. 434–438.

62. Liu Q., Liu Z., Liao L., Dong X. Selective CO methanation over amorphous Ni-Ru-B/ZrO_2 catalyst for hydrogen-rich gas purification // J. Nat. Gas Chem.– 2010.– V. 19.– № 5.– P. 497–502.

63. Habazaki H., Yamasaki M., Zhang B.P., Kawashima A., Kohno S., Takai T., Hashimoto K. Co-methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys // Appl. Catal. A Gen.– 1998.– V. 172.– № 1.– P. 131–140.

64. Gao Z., Wang L., Ma H., Li Z. Durability of catalytic performance of the chlorine-doped catalyst Ni(Clx)/ZrO_2 for selective methanation of CO in H_2-rich gas // Appl. Catal. A Gen.– 2017.– V. 534.– P. 78–84.

65. Tada S., Shoji D., Urasaki K., Shimoda N., Satokawa S. Physical mixing of TiO_2 with sponge nickel creates new active sites for selective CO methanation // Catal. Sci. Technol.– 2016.– V. 6.– № 11.– P. 3713–3717.

66. Urasaki K., Tanpo Y., Nagashima Y., Kikuchi R., Satokawa S. Effects of preparation conditions of Ni/TiO_2 catalysts for selective CO methanation in the reformate gas // Appl. Catal. A Gen.– 2013.– V. 452.– P. 174–178.

67. Shimoda N., Shoji D., Tani K., Fujiwara M., Urasaki K., Kikuchi R., Satokawa S. Role of trace

chlorine in Ni/TiO_2 catalyst for CO selective methanation in reformate gas // Appl. Catal. B Environ.– 2015.– V. 174–175.– P. 486–495.

68. Зырянова М.М., Снытников П.В., Амосов Ю.И., Веньяминов С.А., Голосман Е.З., Собянин В.А. Избирательное метанирование CO в присутствии CO_2 в водородсодержащих смесях на никелевых катлизаторах // Кинетика и катализ– 2010.– V. 51.– № 6.– P. 938–944.

69. Голосман Е.З., Ефремов В.Н. Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода // Катилиз в промышленности– 2012.– № 5.– P. 36–55.

70. Малахова Е.А., Тесакова Г.М., Шарабанова Е.А. Оптимизация состава никелевого катализатора метанирования // Успехи в химии и химической технологии– 2008.– V. 22.– № 2.– P. 24–24.

71. Zyryanova M.M., Snytnikov P. V., Gulyaev R. V., Amosov Y.I., Boronin A.I., Sobyanin V.A. Performance of Ni/CeO_2 catalysts for selective CO methanation in hydrogen-rich gas // Chem. Eng. J.– 2014.– V. 238.– P. 189–197.

72. Nematollahi B., Rezaei M., Lay E.N. Preparation of highly active and stable $NiO–CeO_2$ nanocatalysts for CO selective methanation // Int. J. Hydrogen Energy– 2015.– V. 40.– № 27.– P. 8539–8547.

73. Nematollahi B., Rezaei M., Lay E.N. Selective methanation of carbon monoxide in hydrogen rich stream over Ni/CeO_2 nanocatalysts // J. Rare Earths– 2015.– V. 33.– № 6.– P. 619–628.

74. Gao Z., Dai Q., Ma H., Li Z. Ceria supported nickel catalysts for CO removal from H_2-rich gas // J. Rare Earths– 2016.– V. 34.– № 12.– P. 1213–1220.

75. Gao Z., Zhang S., Ma H., Li Z. Surface composition change of chlorine-doped catalyst $Ni(Clx)/CeO_2$ in methanation reaction // J. Rare Earths– The Chinese Society of Rare Earths, 2017.– V. 35.– № 10.– P. 977–983.

76. Zhang Y., Jacobs G., Sparks D.E., Dry M.E., Davis B.H. CO and CO_2 hydrogenation study on supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts // Catal. Today– 2002.– V. 71.– № 3–4.– P. 411–418.

77. Le T.A., Kim M.S., Lee S.H., Park E.D. CO and CO_2 Methanation Over Supported Cobalt Catalysts // Top. Catal.– 2017.– V. 60.– № 9–11.– P. 714–720.

78. Wang Y., Su Y., Zhu M., Kang L. Mechanism of CO methanation on the $Ni_4/\gamma\text{-}Al_2O_3$ and $Ni_3Fe/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalysts: A density functional theory study // Int. J. Hydrogen Energy– 2015.– V. 40.– № 29.– P. 8864–8876.

79. Kang S.H., Ryu J.H., Kim J.H., Seo S.J., Yoo Y.D., Sai Prasad P.S., Lim H.J., Byun C.D. Co-methanation of CO and CO_2 on the Ni X -Fe 1-X $/Al_2O_3$ catalysts; effect of Fe contents // Korean J. Chem. Eng.– 2011.– V. 28.– № 12.– P. 2282–2286.

80. Kustov A.L., Frey A.M., Larsen K.E., Johannessen T., Nørskov J.K., Christensen C.H. CO

methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization // Appl. Catal. A Gen.– 2007.– V. 320.– P. 98–104.

81. Andersson M.P., Bligaard T., Kustov A., Larsen K.E., Greeley J., Johannessen T., Christensen C.H., Nørskov J.K. Toward computational screening in heterogeneous catalysis: Pareto-optimal methanation catalysts // J. Catal.– 2006.– V. 239.– № 2.– P. 501–506.

82. Yu Y., Jin G., Wang Y., Guo X. Synthesis of natural gas from CO methanation over SiC supported Ni-Co bimetallic catalysts // Catal. Commun.– 2013.– V. 31.– P. 5–10.

83. Razzaq R., Zhu H., Jiang L., Muhammad U., Li C., Zhang S. Catalytic methanation of CO and CO2 in coke oven gas over Ni-Co/ZrO_2-CeO_2 // Ind. Eng. Chem. Res.– 2013.– V. 52.– № 6.– P. 2247–2256.

84. Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity // J. Catal.– 1992.– V. 137.– № 1.– P. 212–224.

85. Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // Applied Catalysis A: General 1997.– V. 161.– № 1–2.– P. 59–78.

86. Johnson G.R., Bell A.T. Effects of Lewis acidity of metal oxide promoters on the activity and selectivity of Co-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // J. Catal.– 2016.– V. 338.– P. 250–264.

87. Visconti C.G., Lietti L., Tronconi E., Forzatti P., Zennaro R., Finocchio E. Fischer-Tropsch synthesis on a Co/Al_2O_3 catalyst with CO_2 containing syngas // Appl. Catal. A Gen.– 2009.– V. 355.– № 1–2.– P. 61–68.

88. Riedel T., Claeys M., Schulz H., Schaub G., Nam S.S., Jun K.W., Choi M.J., Kishan G., Lee K.W. Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H_2/CO and H_2/CO_2 syngas using Fe- and Co-based catalysts // Appl. Catal. A Gen.– 1999.– V. 186.– № 1–2.– P. 201–213.

89. Zhang X., Su H., Zhang Y., Gu X. Effect of CeO_2 promotion on the catalytic performance of Co/ZrO_2 catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // Fuel– 2016.– V. 184.– P. 162–168.

90. Wang Y., Li F., Cheng H., Fan L., Zhao Y. A comparative study on the catalytic properties of high Ni-loading Ni/SiO_2 and low Ni-loading Ni-Ce/SiO_2 for CO methanation // J. Fuel Chem. Technol.– 2013.– V. 41.– № 8.– P. 972–977.

91. Kathiraser Y., Wang Z., Ang M.L., Mo L., Li Z., Oemar U., Kawi S. Highly active and coke resistant Ni/SiO_2 catalysts for oxidative reforming of model biogas: Effect of low ceria loading // J. CO_2 Util.– 2017.– V. 19.– P. 284–295.

92. Gao J., Liu Q., Gu F., Liu B., Zhong Z., Su F. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas // RSC Adv.– 2015.– V. 5.– № 29.– P. 22759–22776.

93. Da Silva D.C.D., Letichevsky S., Borges L.E.P., Appel L.G. The Ni/ZrO_2 catalyst and the methanation of CO and CO_2 // Int. J. Hydrogen Energy– 2012.– V. 37.– № 11.– P. 8923–8928.

94. Zieliński J. Interaction of carbon monoxide with supported nickel catalysts // J. Mol. Catal.– 1993.– V. 79.– № 1–3.– P. 187–198.

95. Kolb G., Hessel V. Micro-structured reactors for gas phase reactions // Chem. Eng. J.– 2004.– V. 98.– № 1–2.– P. 1–38.

96. Kolb G., Schürer J., Tiemann D., Wichert M., Zapf R., Hessel V., Löwe H. Fuel processing in integrated micro-structured heat-exchanger reactors // J. Power Sources– 2007.– V. 171.– № 1.– P. 198–204.

97. Li Y., Zhang Q., Chai R., Zhao G., Cao F., Liu Y., Lu Y. Metal-foam-structured Ni-Al_2O_3 catalysts: Wet chemical etching preparation and syngas methanation performance // Appl. Catal. A Gen.– 2016.– V. 510.– P. 216–226.

98. Wang C., Ping D., Dong X., Dong Y., Zang Y. Construction of Ru/Ni-Al-oxide/Ni-foam monolithic catalyst for deep-removing CO in hydrogen-rich gas via selective methanation // Fuel Process. Technol.– 2016.– V. 148.– P. 367–371.

99. Galletti C., Specchia S., Specchia V. CO selective methanation in H_2-rich gas for fuel cell application: Microchannel reactor performance with Ru-based catalysts // Chem. Eng. J.– 2011.– V. 167.– № 2–3.– P. 616–621.

100. Görke O., Pfeifer P., Schubert K. Highly selective methanation by the use of a microchannel reactor // Catal. Today– 2005.– V. 110.– № 1–2.– P. 132–139.

101. Men Y., Kolb G., Zapf R., Hessel V., Löwe H. Selective methanation of carbon oxides in a microchannel reactor-Primary screening and impact of gas additives // Catal. Today– 2007.–.

102. Zyryanova M.M., Snytnikov P. V., Amosov Y.I., Kuzmin V.A., Kirillov V.A., Sobyanin V.A. Design, scale-out, and operation of a preferential CO methanation reactor with a nickel-ceria catalyst // Chem. Eng. J.– 2011.– V. 176–177.– P. 106–113.

103. Nieuwenhuys B.E. Adsorption and reactions of CO, NO, H_2 and O_2 on group VIII metal surfaces // Surf. Sci.– 1983.– V. 126.– № 1–3.– P. 307–336.

104. Snytnikov P. V, Zyryanova M.M., Sobyanin V.A. CO-Cleanup of Hydrogen-Rich Stream for LT PEM FC Feeding: Catalysts and Their Performance in Selective CO Methanation // Top. Catal.– Springer, 2016.– V. 59.– № 15–16.– P. 1394–1412.

105. Araki M., Ponec V. Methanation of carbon monoxide on nickel and nickel-copper alloys // J. Catal.– 1976.– V. 44.– № 3.– P. 439–448.

106. Ponec V. Some Aspects of the Mechanism of Methanation and Fischer-Tropsch Synthesis // Catal. Rev.– 1978.– V. 18.– № 1.– P. 151–171.

107. Gałuszka J., Chang J.R., Amenomiya Y. Disproportionation of carbon monoxide on supported nickel catalysts // J. Catal.– 1981.– V. 68.– № 1.– P. 172–181.

108. Gupta N.M., Londhe V.P., Kamble V.S. Gas-Uptake, Methanation, and Microcalorimetric

Measurements on the coadsorption of CO and H_2 over polycrystalline Ru and a Ru/TiO_2 catalyst // J. Catal.– Elsevier, 1997.– V. 169.– № 2.– P. 423–437.

109. Kopyscinski J., Schildhauer T.J., Vogel F., Biollaz S.M.A., Wokaun A. Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation // J. Catal.– 2010.– V. 271.– № 2.– P. 262–279.

110. Andersson M.P., Abild-Pedersen F., Remediakis I.N., Bligaard T., Jones G., Engbæk J., Lytken O., Horch S., Nielsen J.H., Sehested J., Rostrup-Nielsen J.R., Nørskov J.K., Chorkendorff I. Structure sensitivity of the methanation reaction: H_2-induced CO dissociation on nickel surfaces // J. Catal.– 2008.– V. 255.– № 1.– P. 6–19.

111. Kummer J.T., DeWitt T.W., Emmett P.H. Some mechanism studies on the Fischer-Tropsch synthesis using C14 // J. Am. Chem. Soc.– ACS Publications, 1948.– V. 70.– № 11.– P. 3632–3643.

112. Biloen P., Sachtler W.M.H. Mechanism of hydrocarbon synthesis over Fischer-Tropsch catalysts // Adv. Catal– 1981.– V. 30.– P. 165–216.

113. Bell A.T. Catalytic Synthesis of Hydrocarbons over Group VIII Metals. A Discussion of the Reaction Mechanism // Catal. Rev.– 1981.– V. 23.– № 1–2.– P. 203–232.

114. Rautavuoma O. The hydrogenation of carbon monoxide on cobalt catalysts Eindhoven University of Technology, 1979.– P. 157.

115. Choi Y., Liu P. Mechanism of ethanol synthesis from syngas on Rh (111) // J. Am. Chem. Soc.– ACS Publications, 2009.– V. 131.– № 36.– P. 13054–13061.

116. Vesselli E., Rizzi M., de Rogatis L., Ding X., Baraldi A., Comelli G., Savio L., Vattuone L., Rocca M., Fornasiero P., Baldereschi A., Peressi M. Hydrogen-assisted transformation of CO_2 on nickel: The role of formate and carbon monoxide // J. Phys. Chem. Lett.– 2010.– V. 1.– № 1.– P. 402–406.

117. Eckle S., Anfang H.-G., Behm R.J. Reaction intermediates and side products in the methanation of CO and CO_2 over supported Ru catalysts in H2-rich reformate gases // J. Phys. Chem. C– ACS Publications, 2010.– V. 115.– № 4.– P. 1361–1367.

118. Aldana P.A.U., Ocampo F., Kobl K., Louis B., Thibault-Starzyk F., Daturi M., Bazin P., Thomas S., Roger A.C. Catalytic CO_2 valorization into CH_4 on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy // Catal. Today– Elsevier, 2013.– V. 215.– P. 201–207.

119. Wang F., He S., Chen H., Wang B., Zheng L., Wei M., Evans D.G., Duan X. Active site dependent reaction mechanism over Ru/CeO_2 catalyst toward CO_2 methanation // J. Am. Chem. Soc.– ACS Publications, 2016.– V. 138.– № 19.– P. 6298–6305.

120. Kaichev V. V, Morkel M., Unterhalt H., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Rupprechter G., Freund H.-J. C–O bond scission on “defect-rich and perfect” Pd (1 1 1)? // Surf. Sci.– Elsevier, 2004.– V. 566.– P. 1024–1029.

121. Rupprechter G., Kaichev V. V, Unterhalt H., Morkel M., Bukhtiyarov V.I. CO dissociation and CO hydrogenation on smooth and ion-bombarded Pd (1 1 1): SFG and XPS spectroscopy at mbar pressures // Appl. Surf. Sci.– Elsevier, 2004.– V. 235.– № 1–2.– P. 26–31.

122. Inderwildi O.R., Jenkins S.J., King D.A. Mechanistic studies of hydrocarbon combustion and synthesis on noble metals // Angew. Chemie Int. Ed.– Wiley Online Library, 2008.– V. 47.– № 28.– P. 5253–5255.

123. Zhang M., Li P., Tian Z., Zhu M., Wang F., Li J., Dai B., Yu F., Qiu H., Gao H. Clarification of Active Sites at Interfaces between Silica Support and Nickel Active Components for Carbon Monoxide Methanation // Catalysts– Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2018.– V. 8.– № 7.– P. 293.

124. Liu B., Yao N., Li S., Wang J., Lv D., Li X. Methanation of CO in hydrogen-rich gas on Ni–Ru/SiO2 catalyst: The type of active sites and Ni–Ru synergistic effect // Chem. Eng. J.– Elsevier, 2016.– V. 304.– P. 476–484.

125. Layman K.A., Bussell M.E. Infrared spectroscopic investigation of thiophene adsorption on silica-supported nickel phosphide catalysts // J. Phys. Chem. B– 2004.– V. 108.– № 40.– P. 15791–15802.

126. Underwood R.P., Bennett C.O. The CO H_2 reaction over nickel-alumina studied by the transient method // J. Catal.– Elsevier, 1984.– V. 86.– № 2.– P. 245–253.

127. Senanayake S.D., Evans J., Agnoli S., Barrio L., Chen T.-L., Hrbek J., Rodriguez J.A. Water–gas shift and CO methanation reactions over Ni–CeO_2 (111) catalysts // Top. Catal.– Springer, 2011.– V. 54.– № 1–4.– P. 34–41.

128. Ramaroson E., Tempere J.F., Guilleux M.F., Vergand F., Roulet H., Dufour G. Spectroscopic characterization and reactivity study of ceria-supported nickel catalysts // J. Chem. Soc. Faraday Trans.– The Royal Society of Chemistry, 1992.– V. 88.– № 8.– P. 1211–1218.

129. Herrmann J.M., Ramaroson E., Tempere J.F., Guilleux M.F. Semiconductivity study of ceria-supported nickel related to its methanation catalytic activity // Appl. Catal.– Elsevier, 1989.– V. 53.– № 2–3.– P. 117–134.

130. Loc L.C., Huan N.M., Gaidai N.A., Thoang H.S., Nekrasov N. V, Agafonov Y.A., Lapidus A.L. Reaction mechanism of CO methanation on nickel catalysts, as studied by isotopic and nonstationary methods // Kinet. Catal.– Springer, 2011.– V. 52.– № 5.– P. 749.

131. Loc L.C., Huan N.M., Gaidai N.A., Thoang H.S., Agafonov Y.A., Nekrasov N. V, Lapidus A.L. Kinetics of carbon monoxide methanation on nickel catalysts // Kinet. Catal.– Springer, 2012.– V. 53.– № 3.– P. 384–394.

132. Mori T., Masuda H., Imai H., Miyamoto A., Baba S., Murakami Y. Kinetics, isotope effects, and mechanism for the hydrogenation of carbon monoxide on supported nickel catalysts // J. Phys.

Chem.– ACS Publications, 1982.– V. 86.– № 14.– P. 2753–2760.

133. Mori T., Miyamoto A., Niizuma H., Takahashi N., Hattori T., Murakami Y. Rate constants of surface reactions in methanation over ruthenium/alumina catalyst as determined by pulse surface reaction rate analysis // J. Phys. Chem.– ACS Publications, 1986.– V. 90.– № 1.– P. 109–113.

134. Huang C.P., Richardson J.T. Alkali promotion of nickel catalysts for carbon monoxide methanation // J. Catal.– Elsevier, 1978.– V. 51.– № 1.– P. 1–8.

135. Legras B., Ordomsky V. V, Dujardin C., Virginie M., Khodakov A.Y. Impact and detailed action of sulfur in syngas on methane synthesis on Ni/γ-Al_2O_3 catalyst // ACS Catal.– ACS Publications, 2014.– V. 4.– № 8.– P. 2785–2791.

136. Falconer J.L., Zağli A.E. Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst // J. Catal.– Elsevier, 1980.– V. 62.– № 2.– P. 280–285.

137. Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. Hydrogenation of CO_2 on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO_2 hydrogenation on nickel // J. Catal.– Elsevier, 1982.– V. 77.– № 2.– P. 460–472.

138. Marwood M., Doepper R., Renken A. In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO_2 // Appl. Catal. A Gen.– Elsevier, 1997.– V. 151.– № 1.– P. 223–246.

139. de Leitenburg C., Trovarelli A., Kašpar J. A Temperature-Programmed and Transient Kinetic Study of CO_2 Activation and Methanation over CeO_2 Supported Noble Metals // J. Catal.– Elsevier, 1997.– V. 166.– № 1.– P. 98–107.

140. Pan Q., Peng J., Wang S.S., Wang S.S. In situ FTIR spectroscopic study of the CO_2 methanation mechanism on Ni/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ // Catal. Sci. Technol.– 2014.– V. 4.– № 2.– P. 502–509.

141. Porsin A. V., Kulikov A. V., Rogozhnikov V.N., Serkova A.N., Salanov A.N., Shefer K.I. Structured reactors on a metal mesh catalyst for various applications // Catal. Today– 2016.– V. 273.– P. 213–220.

142. Петрова Н.И., Троицкий, Д.Ю. Новоселов И.И., Сапрыкин А.. Определение хлора в висмуте и его оксиде методами атомно-абсорбционной спектрометрии и лазерной масс-спектрометрии // Неорганические материалы– 2015.– V. 51.– № 6.– P. 620–624.

143. Картотека JCPDS-ICDD. – 1997.

144. Bergeret G., Gallezot P. Particle size and dispersion measurements // Handb. Heterog. Catal. Online– Wiley Online Library, 2008.– P. 738–765.

145. Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Snytnikov P. V., Zyryanova M.M., Pakharukova V.P., Simonov P.A., Sobyanin V.A. Selective CO methanation in H_2-rich stream over Ni-, Co- and Fe/CeO_2: Effect of metal and precursor nature // Int. J. Hydrogen Energy– 2015.– V. 40.– № 40.– P. 14058–14063.

146. Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Badmaev S.D., Snytnikov P. V., Paukshtis E.A., Sobyanin V.A., Parmon V.N. On the Mechanism of CO and CO_2 Methanation Over Ni/CeO_2 Catalysts // Top. Catal.– 2016.– V. 59.– № 15–16.– P. 1424–1430.

147. Tada S., Shimizu T., Kameyama H., Haneda T., Kikuchi R. Ni/CeO_2 catalysts with high CO_2 methanation activity and high CH_4 selectivity at low temperatures // Int. J. Hydrogen Energy– Elsevier, 2012.– V. 37.– № 7.– P. 5527–5531.

148. Li C., Domen K., Maruya K., Onishi T. An in Situ FT-IR study of CO hydrogenation over cerium oxide // J. Catal.– 1993.– V. 141.– № 2.– P. 540–547.

149. Vayssilov G.N., Mihaylov M., Petkov P.S., Hadjiivanov K.I., Neyman K.M. Reassignment of the vibrational spectra of carbonates, formates, and related surface species on ceria: a combined density functional and infrared spectroscopy investigation // J. Phys. Chem. C– ACS Publications, 2011.– V. 115.– № 47.– P. 23435–23454.

150. Sehested J., Dahl S., Jacobsen J., Rostrup-Nielsen J.R. Methanation of CO over nickel: Mechanism and kinetics at high H_2/CO ratios // J. Phys. Chem. B– 2005.– V. 109.– № 6.– P. 2432–2438.

151. Goodman D.W., Kelley R.D., Madey T.E., Yates Jr J.T. Kinetics of the hydrogenation of CO over a single crystal nickel catalyst // J. Catal.– Elsevier, 1980.– V. 63.– № 1.– P. 226–234.

152. Wei W., Jinlong G. Methanation of carbon dioxide: an overview // Front. Chem. Sci. Eng.– Springer, 2011.– V. 5.– № 1.– P. 2–10.

153. Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Snytnikov P. V., Pakharukova V.P., Sobyanin V.A. Preferential Methanation of CO using Halogen-Doped (F, Cl, Br) Ceria-Supported Nickel Catalysts // Energy Technol.– 2017.– V. 5.– № 9.– P. 1522–1525.

154. Chapovaloff J., Rouillard F., Wolski K., Pijolat M. Kinetics and mechanism of reaction between water vapor, carbon monoxide and a chromia-forming nickel base alloy // Corros. Sci.– 2013.– V. 69.– P. 31–42.

155. Hayes R.E., Thomas W.J., Hayes K.E. A study of the nickel-catalyzed methanation reaction // J. Catal.– 1985.– V. 92.– № 2.– P. 312–326.

156. Aziz M.A.. A., Jalil A.A., Triwahyono S., Saad M.W.A. CO_2 methanation over Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles: Influence of Ni loading and water vapor on activity and response surface methodology studies // Chem. Eng. J.– 2015.– V. 260.– P. 757–764.

157. Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Snytnikov P. V., Stonkus O.A., Belyaev V.D., Sobyanin V.A. The insights into chlorine doping effect on performance of ceria supported nickel catalysts for selective CO methanation // Appl. Catal. B Environ.– 2018.– V. 221.– P. 413–421.

158. Le Normand F., Barrault J., Breault R., Hilaire L., Kiennemann A. Catalysis with palladium deposited on rare earth oxides: influence of the support on reforming and syngas activity and

selectivity // J. Phys. Chem.– ACS Publications, 1991.– V. 95.– № 1.– P. 257–269.

159. Bernal S., Botana F.J., Calvino J.J., Cifredo G.A., Omil J.A.P. HREM study of the phases resulting from the preparation of ceria supported rhodium catalysts // ELECTRON Microsc. Anal. 1993– Iop Publishing Ltd Techno House, Redcliffe Way, Bristol, England BS1 6NX, 1993.– № 138.– P. 485–488.

160. Kondarides D.I., Verykios X.E. Effect of chlorine on the chemisorptive properties of Rh/CeO_2 catalysts studied by XPS and temperature programmed desorption techniques // J. Catal.– 1998.– V. 174.– № 1.– P. 52–64.

161. Kepiński L., Wołcyrz M., Okal J. Effect of chlorine on microstructure and activity of Pd/CeO_2 catalysts // J. Chem. Soc. Faraday Trans.– Royal Society of Chemistry, 1995.– V. 91.– № 3.– P. 507–515.

162. Fajardie F., Manoli J.-M., Djega-Mariadassou G., Blanchard G. Ceria lattice oxygen ion substitution by Cl^- during the reduction of Rh (Cl)/CeO_2 catalysts. Formation and stability of CeOCl // J. Chem. Soc. Faraday Trans.– Royal Society of Chemistry, 1998.– V. 94.– № 24.– P. 3727–3735.

163. Mullins D.R. The surface chemistry of cerium oxide // Surf. Sci. Rep.– Elsevier, 2015.– V. 70.– № 1.– P. 42–85.

164. Konishcheva M. V., Snytnikov P. V., Rogozhnikov V.N., Salanov A.N., Potemkin D.I., Sobyanin V.A. Structured Ni(Cl)/CeO_2/η-Al_2O_3/FeCrAl wire mesh catalyst for selective CO methanation // Catal. Commun.– 2019.– V. 118.– P. 25–29.

165. Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Snytnikov P. V., Sobyanin V.A. The influence of CO, CO_2 and H_2O on selective CO methanation over Ni(Cl)/CeO_2 catalyst: On the way to formic acid derived CO-free hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy– Elsevier, 2019.– V. 44.– № 20.– P. 9978–9986.

166. Groppi G., Tronconi E. Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes // Catalysis Today 2005.– V. 105.– № 3–4.– P. 297–304.

167. Jia J., Zhou J., Zhang J., Yuan Z., Wang S. The influence of preparative parameters on the adhesion of alumina washcoats deposited on metallic supports // Appl. Surf. Sci.– 2007.– V. 253.– № 23.– P. 9099–9104.

168. Lukiyanchuk I. V., Rudnev V.S., Serov M.M., Krit B.L., Lukiyanchuk G.D., Nedozorov P.M. Effect of copper coating on fibers made of aluminum alloy, titanium, and FeCrAl alloy on surface morphology and activity in CO oxidation // Appl. Surf. Sci.– 2018.– V. 436.– P. 1–10.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н, профессору Собянину Владимиру Александровичу за помощь в постановке цели и задач, обсуждении результатов, терпение и непосредственное участие в работе.

Отдельная благодарность коллективу лаборатории каталитических процессов в топливных элементах ИК СО РАН в работе над диссертацией и неоценимую поддержку.

Искренняя благодарность к.х.н. Потемкину Д.И. за помощь в проведении экспериментов и всестороннюю поддержку; к.х.н. Снытникову П.В. за помощь в обработке и интерпретации результатов, к.х.н. Бадмаеву С.Д. и д.х.н. Паукштису Е.А. за помощь в проведении экспериментов ИКС in situ; д.т.н. Сапрыкину А.И. за помощь в определении содержания хлора в образцах при помощи атомно-абсорбционной спектроскопии; к.х.н. Пахаруковой В.П. за анализ образцов методом РФА; к.х.н. Симонову П.А. за помощь в проведении хемосорбции СО; к.х.н. Ищенко А.В. за анализ образцов методом ПЭМ; к.х.н. Стонкус О.А. за анализ образцов методом HAADF–STEM ; к.х.н. Гуляеву Р.В. за анализ образцов методом РФЭС; к.х.н. Рогожникову за предоставление структурированного носителя; В.Н. к.х.н. Саланову А.Н. за анализ образцов методом РЭМ.

И безграничная благодарность моему мужу Кужелеву Андрею Андреевичу, моим родителям Литвиненко Наталье Юрьевне и Конищеву Вячеславу Геннадьевичу, бабушке Литвиненко Нине Давыдовне, Нуштаев Марии Юрьевне и Нуштаев Сергею Сергеевичу за постоянную поддержку, заботу и создание приятной атмосферы для работы и жизни в целом.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1

Для описания кинетики, а именно наблюдаемых скоростей реакций метанирования CO и CO_2 были использованы степенные уравнения с константами скорости в Аррениусовской форме:

$$W_{CO} = -k^0_{CO}\exp\left(-\frac{E_a^{CO}}{RT}\right)P^n_{CO}, \qquad (1)$$

$$W_{CO_2} = -k^0_{CO_2}\exp\left(-\frac{E_a^{CO_2}}{RT}\right)P^m_{CO_2} \qquad (2)$$

Отметим, что влияние концентрации H_2 на скорости реакций метанирования CO и CO_2 не исследовали, так как H_2 присутствует в реакционной смеси в большом избытке и в ходе реакции его концентрация изменяется незначительно. Для определения порядков реакций по реагентам (n, m), энергий активации ($E_a^{CO}, E_a^{CO_2}$) и предэкспоненциальных множителей ($k^0_{CO}, k^0_{CO_2}$) была проведена серия кинетических экспериментов. Эти эксперименты проводили в реакторе с навеской катализатора 250 мг в модельных смесях следующего состава (об.%): 0.5-2.0 об.% CO (или CO_2), 65 об.% H_2 и Не-баланс, варьируя концентрацию CO или CO_2. Порядки реакций метанирования CO и CO_2 определяли в температурных интервалах 160 – 170°C на Ni/CeO_2 и 210 – 220°C (CO) и 310-320°C (CO_2) на $Ni(Cl)/CeO_2$, соответственно, при скорости подачи газовой смеси 29-43 $л\cdot г^{-1}\cdot ч^{-1}$ для поддержания степени превращения реагентов менее 10-15 %. Также из экспериментальных данных при X_{CO} < 15-20% строили график зависимости $\ln W = f(1000/(R\cdot T))$, где из тангенса угла наклона определяли E_a для реакции метанирования CO и CO_2.

Для реакций метанирования CO и CO_2 число Вейс-Пратера составляло величину значительно меньше 1. Это согласно работе [Mears D. E., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1971– V. 10. –P. 541–547] свидетельствует о протекании реакций в кинетической области.

В Таблице приведены полученные значения кинетических параметров. С учетом найденных значений кинетических параметров были получены следующие выражения для скоростей реакций метанирования CO и CO_2 на катализаторах:

для катализатора Ni/CeO_2

$$W_{CO}\left(моль\cdot с^{-1}\cdot г^{-1}_{кат}\right) = 1.8\cdot 10^8\cdot\exp\left(-\frac{130000}{RT}\right)\cdot P^{-0.8}_{CO} \qquad (3)$$

$$W_{CO_2}\left(моль\cdot с^{-1}\cdot г^{-1}_{кат}\right) = 7.4\cdot 10^3\cdot\exp\left(-\frac{90000}{RT}\right)\cdot P^{0}_{CO_2} \qquad (4)$$

для катализатора $Ni(Cl)/CeO_2$

$$W_{CO}\left(\text{моль}\cdot c^{-1}\cdot г_{кат}^{-1}\right)=1.2\cdot10^{8}\cdot\exp\left(-\frac{140000}{RT}\right)\cdot P_{CO}^{-0.7} \qquad (5)$$

$$W_{CO_2}\left(\text{моль}\cdot c^{-1}\cdot г_{кат}^{-1}\right)=2.5\cdot10^{2}\cdot\exp\left(-\frac{100000}{RT}\right)\cdot P_{CO_2}^{0.7} \qquad (6)$$

где P_{CO} и P_{CO_2} давления CO и CO_2, кПа; R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; Т – температура, К.

Таблица 1.1. Кинетические параметры реакций метанирования CO и CO_2

Катализатор	Метанирование CO		Метанирование CO_2	
	n_{CO}	Ea, кДж/моль	m_{CO2}	Ea, кДж/моль
Ni/CeO_2	-0.8	130	0	90
$Ni(Cl)/CeO_2$	-0.7	140	0.7	100

n– порядок реакции по CO;

m– порядки реакций по CO_2.

Для моделирования работы катализаторов в метанировании CO и CO_2 водородсодержащих смесях была использована квазигомогенная модель изотермичного реактора идеального вытеснения, в котором протекает реакция метанирования CO или CO_2. В стационарном режиме работы такого реактора в отсутствии температурных и концентрационных градиентов в слое катализатора уравнения материального баланса по CO и CO_2, можно записать следующим образом:

$$\frac{dP_{CO}}{dx}=-\frac{S}{U(T)}W_{CO} \qquad (7)$$

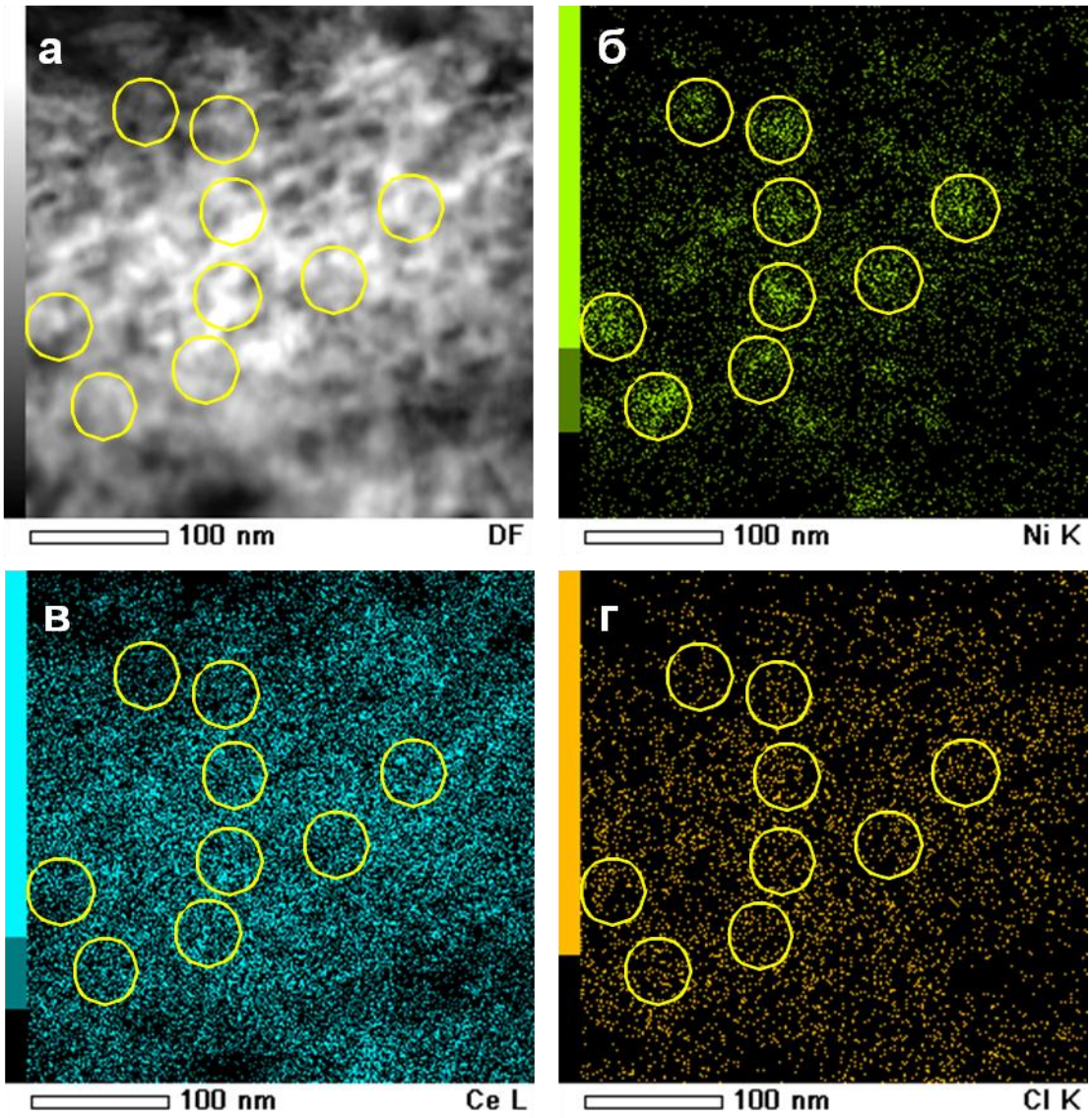
$$\frac{dP_{CO_2}}{dx}=-\frac{S}{U(T)}W_{CO_2} \qquad (8)$$

где W_{CO} и W_{CO_2} – скорости реакций метанирования CO (уравнение 3 или 5) и CO_2 (уравнение 4 или 6); S– суммарная площадь сечения реактора; $U(T)=U_0\frac{T}{298}$ – объемная скорость потока в реакторе, U_0 – объемная скорость потока, измеренная при стандартных условиях; x – координата по длине реактора; P_{CO} и P_{CO_2} – парциальные давления реагентов.

Решения уравнений (7) и (8) были найдены аналитически с помощью программы Exel. Интегрирование проводится по всей длине реактора (2.8 см) при следующих граничных условиях: парциальные давления CO и CO_2 на входе в реактор равны их начальным давлениям. Расчеты проводили для модельных смесей, содержащих (об.%): 1 CO, 65 H_2, He-баланс и 1 CO_2, 65 H_2, He-баланс, при атмосферном давлении в интервале температур 170 – 330 °C.

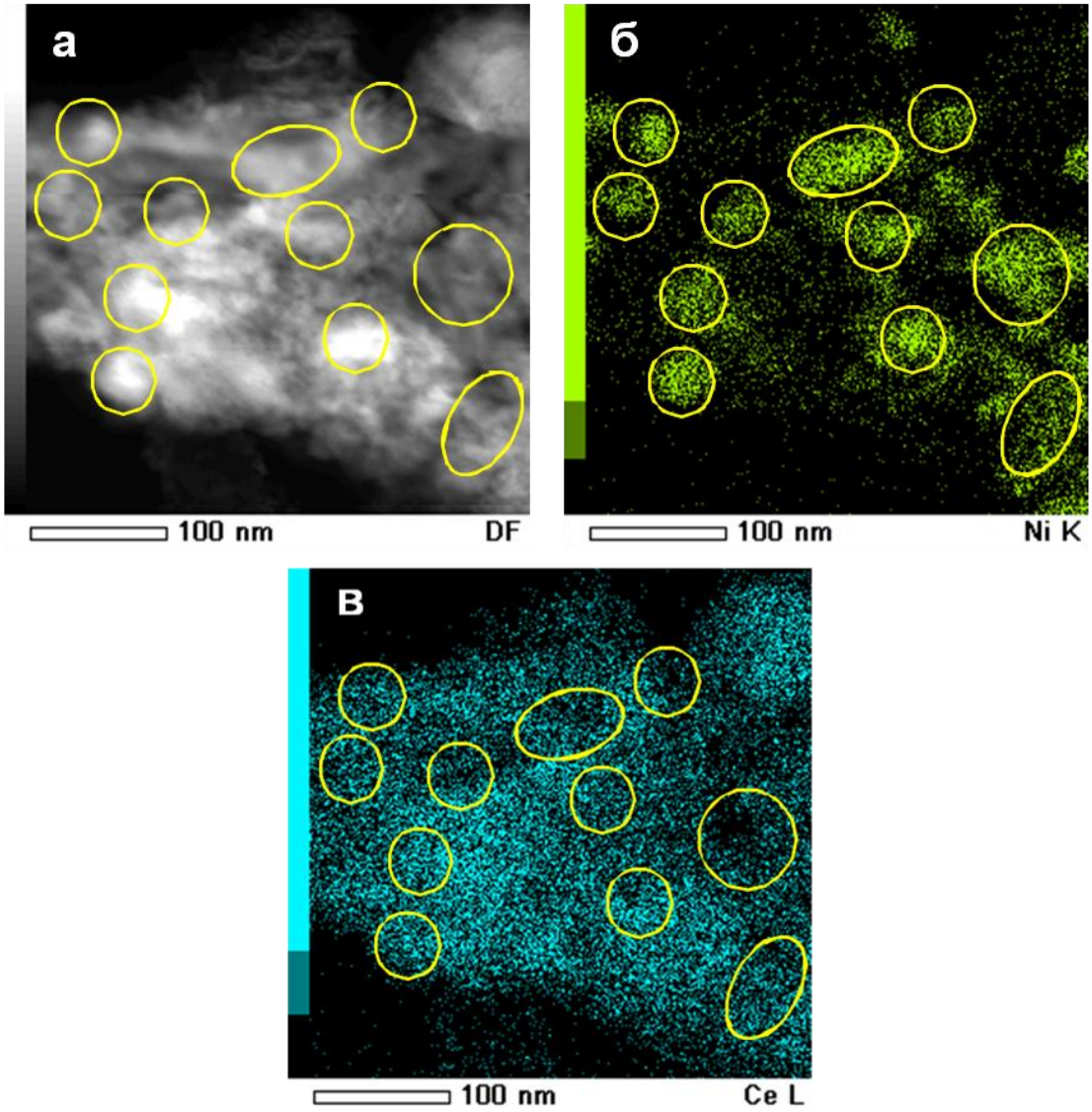
Видно (Глава III, Рис. 8), что полученные расчеты хорошо описывают экспериментальные результаты. Это свидетельствует о том, что полученные выражения для W_{CO} и W_{CO_2} являются весьма точными и описывают протекание реакций метанирования оксидов углерода на обоих катализаторах во всем исследованном интервале температур

Приложение 2



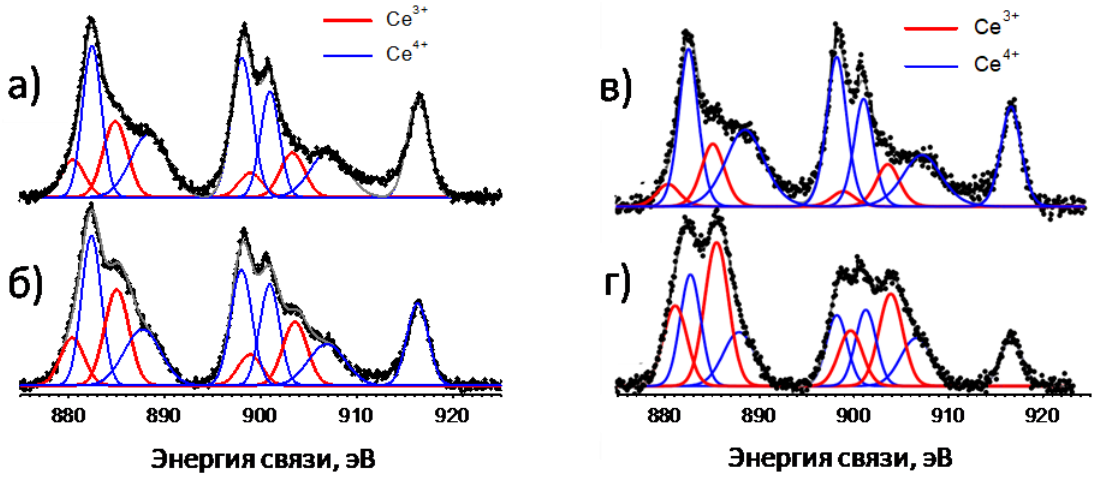
Микроснимок HAADF-STEM (а), EDX-картирование (распределение) Ni (б), Ce (в) и Cl (г) катализатора Ni/CeO_2(Cl*). Желтые круги обозначают области расположения агрегатов Ni частиц.

Приложение 3

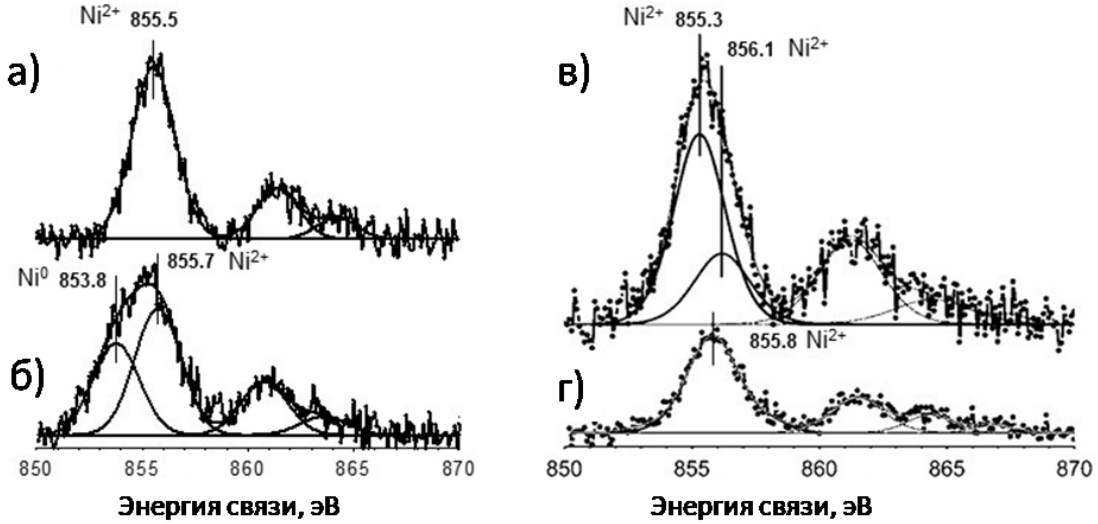


Микроснимок HAADF-STEM (а), EDX-картирование (распределение) Ni (б) и Ce (в) катализатора Ni/CeO_2. Желтые круги обозначают области расположения агрегатов Ni частиц.

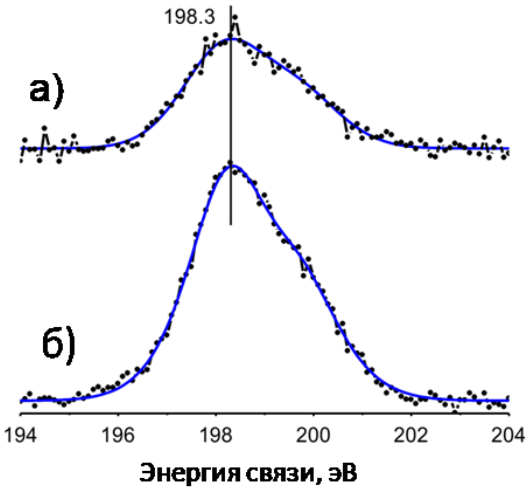
Приложение 4



Спектры линии Ce3d для Ni/CeO_2 (а), $Ni(Cl)/CeO_2$ (б), $Ni/CeO_2(Cl^*)$ (в) и $Ni(Cl^*)/CeO_2$ (г).

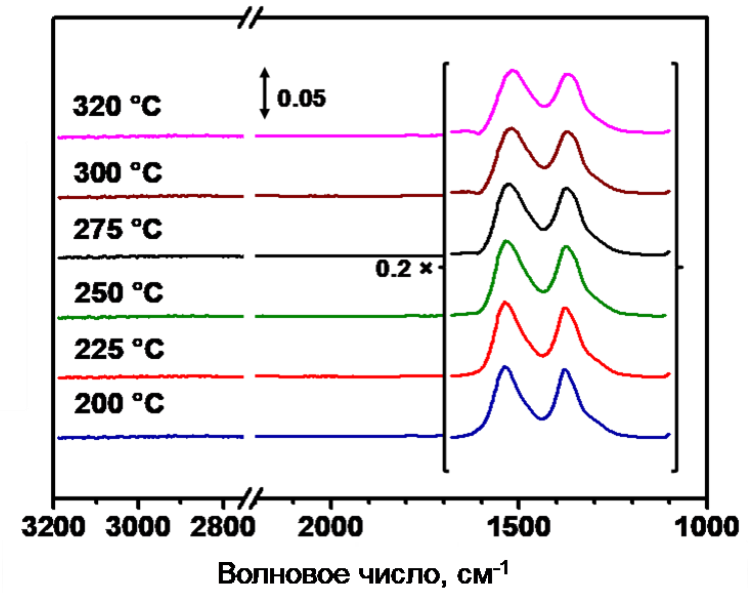


Спектры линии Ni2p для $Ni(Cl)/CeO_2$ (а), Ni/CeO_2 (б), $Ni/CeO_2(Cl^*)$ (в) и $Ni(Cl^*)/CeO_2$ (г). Точки –эксперимент; линии –компоненты о Ni^0 и Ni^{2+}.



Спектры линии Cl2p для $Ni/CeO_2(Cl^*)$ (а) и$Ni(Cl^*)/CeO_2$ (б).

Приложение 5



ИК спектры in situ при метанировании CO_2 на катализаторе Ni/CeO_2(Cl*) при 200-320°C. Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость подачи реакционной смеси 168 $л \cdot г_{кат}^{-1} \cdot ч^{-1}$, состав реакционной смеси (об.%): 1 CO_2, 65 H_2, He-баланс.