

На правах рукописи

КОНИЩЕВА Маргарита Вячеславовна

**Избирательное метанирование CO в присутствии CO₂ на
нанесенных Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторах**

02.00.15 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: **Собянин Владимир Александрович**
доктор химических наук, профессор,
зав.лаб., ЛКПТЭ Институт катализа СО РАН

Официальные оппоненты: **Аншиц Александр Георгиевич**,
доктор химических наук, профессор,
заместитель директора по научной работе
Института химии и химической технологии
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО
РАН

Чистяков Андрей Валерьевич,
кандидат химических наук, ведущий
научный сотрудник лаборатории № 12
ФГБУН Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Ведущая организация: ФГБУН Институт проблем химической
физики Российской академии наук
(г.Черноголовка)

Защита состоится "23" октября 2019 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

16 июля 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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. ПОМТЭ способны работать при температурах $< 80^{\circ}\text{C}$, что позволяет использовать их в портативных мобильных и стационарных энергоустановках. Топливом для ПОМТЭ является водород или газовые смеси с высоким содержанием водорода. Водородсодержащие смеси (реформат) получают в процессах окислительной конверсии углеводородов или кислородсодержащих органических соединений с последующим проведением реакции паровой конверсии СО. Помимо водорода, реформат содержит (об.%): 0.5–2 СО, 15–25 СО₂ и 5–15 Н₂О. Присутствующий в реформате оксид углерода является ядом для анода ПОМТЭ. Поэтому водородсодержащую смесь необходимо дополнительно очищать от СО, снижая его концентрацию от 0.5–2 об.% СО до уровня менее, чем 10^{-3} об.% (10 ppm). Среди существующих методов столь глубокой очистки реформата от СО перспективным считается очистка при помощи реакции каталитического избирательного метанирования оксида углерода.

Реакция избирательного (или селективного) метанирования СО в присутствии СО₂ как способ глубокой очистки реформата от СО является весьма актуальной темой исследования. Этот процесс не требует введения дополнительных реагентов, а присутствующие в реформате СО₂, пары Н₂О и образующийся в ходе реакции СН₄ не влияют на эффективность работы ПОМТЭ.

Степень разработанности темы. Реакция метанирования СО известна в литературе давно, однако, процесс избирательного метанирования СО в присутствии СО₂ и паров воды все еще мало изучен. В качестве

перспективных катализаторов избирательного метанирования CO в основном рассматривают нанесенные Ru- и Ni-содержащие катализаторы. В литературе часто приводятся данные об активности и селективности катализаторов в модельных смесях, содержащих недостаточное количество CO, CO₂ или воды, что не позволяет достоверно и обоснованно оценить их свойства 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.

Цель работы – систематическое исследование закономерностей протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате на Fe-, Co- и Ni/CeO₂ 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 CeO₂, 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/CeO₂ катализаторов. Оптимизация способа приготовления хлорсодержащих Ni/CeO₂ катализаторов.

3. Исследование механизма и кинетических параметров реакций метанирования оксидов углерода и установление закономерностей протекания реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO₂ на наиболее эффективных хлорсодержащих Ni/CeO₂ катализаторах.

4. Приготовление и исследование блочного структурированного Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl катализатора для глубокой очистки водородсодержащего газа от CO, используемого для питания ПОМТЭ.

Научная новизна. В настоящей работе впервые систематически исследовано протекание реакции избирательного метанирования СО в реформате на Fe-, Со- и Ni/CeO₂ катализаторах, приготовленных из нитратов и хлоридов металлов. Исследовано влияние добавок галогенов (F, Cl и Br) на свойства Ni/CeO₂ катализаторов в реакции избирательного метанирования СО. Обнаружено, что Cl-содержащие Ni/CeO₂ катализаторы обеспечивают снижение концентрации СО в присутствии СО₂ (20 об.%) и паров воды (10 об.%) в водородсодержащих смесях с 1 об.% до менее 10 ppm в широком интервале температур при селективности по СО выше 70%. При помощи комплекса физико-химических методов показано, что введение хлора приводит к образованию фазы и устойчивых поверхностных оксихлоридов церия (CeOCl), которые препятствуют активации СО₂ на поверхности CeO₂, тем самым уменьшая активность в метанировании СО₂ и увеличивая селективность по СО. Предложен структурированный блочный катализатор избирательного метанирования СО для глубокой очистки реформата, используемого для питания ПОМТЭ.

Теоретическая и прикладная значимость работы. Исследование закономерностей протекания реакции избирательного метанирования СО 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 СО в реформате с высокой селективностью по СО. Данные, полученные в этой работе, позволили разработать эффективный блочный структурированный катализатор для глубокой очистки реформата от СО для практического применения.

Методология и методы исследования. Методология исследования включала в себя этапы синтеза катализаторов методом пропитки по влагоемкости носителя водными растворами предшественников и тестирование их

каталитической активности в реакции метанирования оксидов углерода. Все полученные образцы были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов на современном оборудовании. Для изучения механизма протекания реакций раздельного метанирования оксидов углерода были определены кажущиеся энергии активации и порядки реакции по CO и CO₂. Природу поверхностных соединений на катализаторах при протекании метанирования CO и CO₂ исследовали методом инфракрасной 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/CeO₂ катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в реформате.

- Основные закономерности и механизм протекания реакции метанирования оксида углерода на Ni/CeO₂ и Cl-содержащих Ni/CeO₂ катализаторах в реакции избирательного метанирования CO.

- Результаты исследования влияния добавок галогенов (F, Cl и Br) на активность и селективность Ni/CeO₂ катализаторов в реакции избирательного метанирования CO.

- Результаты исследования структурированного Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl катализатора, оценка его эффективности для практического применения.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса общепринятых каталитических и физико-химических методов и подходов к исследованию свойств катализаторов. Полученные экспериментальные результаты воспроизводятся и согласуются с литературными данными.

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на российских и международных конференциях: II и III Российском конгрессе

по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014 и Нижний Новгород 2016), III и IV Международной научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2014 и 2016), XII и XIII Европейском каталитическом конгрессе EUROPACAT (Казань, 2015 и Флоренция, 2017), 1-ой Французской конференции по катализу FCCat 1 (Фрежус, 2016), X Международной конференции «Механизмы каталитической реакции» MCR-X (Светлогорск, 2017), 9-ой Международной конференции по получению водорода ICH2P-18 (Загреб, 2018), 8-ой Токийской конференции по передовой каталитической науке и технике TOCAT8 (Йокогама, 2018).

Личный вклад соискателя. Соискатель участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, синтезировал катализаторы и проводил каталитические эксперименты. Также автор принимал участие в обработке и интерпретации данных каталитических экспериментов и физико-химических методов, представлял полученные результаты в форме устных докладов и осуществлял подготовку статей к публикации в научных журналах.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей, индексируемых в системах цитирования Web of Science и Scopus, и 10 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация 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.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложена актуальность темы диссертации, степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, описаны новизна, значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы и дано описание структуры диссертации.

Глава I представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены основные способы очистки водородсодержащей смеси от CO для дальнейшего питания топливных элементов, катализаторы и условия проведения реакции избирательного метанирования CO в реформате, механизмы протекания реакций метанирования оксидов углерода. На основании литературного обзора поставлены задачи работы.

В **Главе II** изложены методические вопросы работы. В частности, приведены методики каталитических экспериментов и синтеза катализаторов. Приведены сведения о приборах и методах (РФА, ПЭМ, HAADF-STEM, EDX-картирование, РФЭС, РЭМ, ИКС, хемосорбция CO и др.), использованных для исследования катализаторов. Изучение реакции избирательного метанирования проводили при атмосферном давлении в интервале температур 170–360 °C с использованием проточной каталитической установки с хроматографическим анализом состава газовой фазы. В экспериментах использовали U-образный кварцевый реактор с внутренним диаметром 3÷8 мм.

При выполнении работы были приготовлены и изучены следующие катализаторы: Fe/CeO₂, Co/CeO₂, Ni/CeO₂, Fe(Cl)/CeO₂, Co(Cl)/CeO₂ и Ni(Cl)/CeO₂, полученные пропиткой CeO₂ растворами солей Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂, соответственно; Ni(F*)/CeO₂, Ni(Cl*)/CeO₂ и Ni(Br*)/CeO₂, полученные пропиткой катализатора Ni/CeO₂ растворами NH₄F, NH₄Cl, NH₄Br; Ni/CeO₂(Cl*), полученный пропиткой CeO₂ сначала раствором NH₄Cl с последующей сушкой и восстановлением в потоке H₂/He и затем пропиткой раствором Ni(NO₃)₂. Структурированный катализатор Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl получен пропиткой сетки из фехралевого сплава с предварительно нанесенным слоем η-Al₂O₃ сначала раствором Ce(NO₃)₃ с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе и затем пропиткой раствором смеси никелевых солей (мольное отношение

$\text{NiCl}_2:\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 = 1:4$). Все катализаторы после пропитки сушили на воздухе при 110 °С и затем восстанавливали в потоке 5 об% H_2/He при 400 °С.

В **Главе III** приведены результаты сопоставительного исследования протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате на Fe/CeO_2 , Co/CeO_2 , Ni/CeO_2 , $\text{Fe}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$, $\text{Co}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ и $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ катализаторах. С учетом данных, полученных при помощи физико-химических методов, обсуждаются: влияние природы металла и предшественника активного компонента (металла) на протекание этой реакции. Кроме того, при помощи методов химической кинетики и ИКС *in situ* проведено сопоставительное исследование закономерностей протекания реакций раздельного метанирования CO и CO_2 на катализаторах Ni/CeO_2 и $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$. На основании полученных данных обсуждаются некоторые вопросы механизма метанирования оксидов углерода.

В Таблице 1 для приготовленных катализаторов приведено содержание металлов в образцах (M_e), удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$), фазовый состав, оценка количества фаз и размер частиц ($D_{\text{РФА}}$) по данным РФА, размер (D_{M_e}) и удельная поверхность нанесенных частиц металла (S_{M_e}), полученные из данных хемосорбции CO . Видно, что содержание металла (7.4–11.4 мас.%) во всех катализаторах близко к рассчитанному значению ≈ 10 мас.%. Удельная поверхность Fe/CeO_2 , Co/CeO_2 и Ni/CeO_2 близка к чистому CeO_2 с учетом нанесенного металла. Удельная поверхность хлорсодержащих катализаторов $\text{Fe}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$, $\text{Co}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ и $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ заметно ниже. По данным РФА фаза CeO_2 наблюдается во всех образцах, размер CeO_2 был близок к исходному оксиду церия ($D_{\text{РФА}} \approx 10$ нм). Для катализаторов Ni/CeO_2 , $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$, Co/CeO_2 и $\text{Co}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ также были обнаружены пики Ni^0 и Co^0 .

В катализаторах $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ и $\text{Co}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ наблюдалось значительное количество фазы CeOCl ($D_{\text{РФА}}$ 19–21 нм). Присутствие фазы CeOCl также регистрируется ПЭМ (Рис. 1). Для $\text{Fe}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ и Fe/CeO_2 наблюдались фазы оксида церия и оксидов железа. По-видимому, перенос этих катализаторов из

Таблица 1 – Физико-химические характеристики катализаторов

Катализаторы	Me, мас.%	S _{БЭТ} , м ² /г	Фазовый состав	Оценка количества фаз, мас.%	D _{рФА} , нм	D _{Ме} , нм	S _{Ме} , м ² /г _{кат}
CeO ₂	–	100	CeO ₂	100	9	–	–
Ni/CeO ₂	7.4	88	Ni CeO ₂	4 96	10 9	13	3.8
Ni(Cl)/CeO ₂	9.7	56	Ni CeO ₂ CeOCl	10 48 42	>100 9.5 19	120	0.5
Co/CeO ₂	10.2	75	Co CeO ₂	3 97	15 9	16	4.3
Co(Cl)/CeO ₂	9.6	46	Co CeO ₂ CeOCl	9 60 31	>90 10 21	–	–
Fe/CeO ₂	8.4	71	Fe ₃ O ₄ CeO ₂	10 90	14 9	16	4.0
Fe(Cl)/CeO ₂	11.4	46	α-Fe ₂ O ₃ CeO ₂	15 85	80 9	–	–

реактора в дифрактометр через воздух приводил к окислению Fe⁰ в оксиды железа. Размер частиц (D_{рФА}) Ni и Co близок к данным по хемосорбции CO (D_{Ме}). Для катализаторов Co(Cl)/CeO₂ и Fe(Cl)/CeO₂ не наблюдается хемосорбции CO, что связано, по-видимому, с блокировкой поверхности катализаторов атомами хлора.

На Рис. 2 представлены температурные зависимости [CO]_{вых}, [CH₄]_{вых}, S_{CO} и X_{CO₂} в реакции избирательного метанирования CO в реформате на катализаторах Ni/CeO₂, Co/CeO₂, Fe/CeO₂, Ni(Cl)/CeO₂, Co(Cl)/CeO₂ и Fe(Cl)/CeO₂. Видно, что катализаторы Fe(Cl)/CeO₂ и Co(Cl)/CeO₂ были не активны в реакции метанирования CO и CO₂ в связи с блокировкой поверхности катализаторов хлором. Fe/CeO₂ был активен в реакции обратной паровой

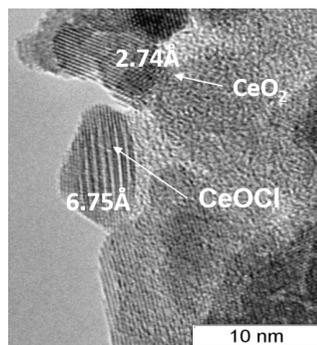


Рис. 1– Микроснимок ПЭМ катализатора Ni(Cl)/CeO₂.

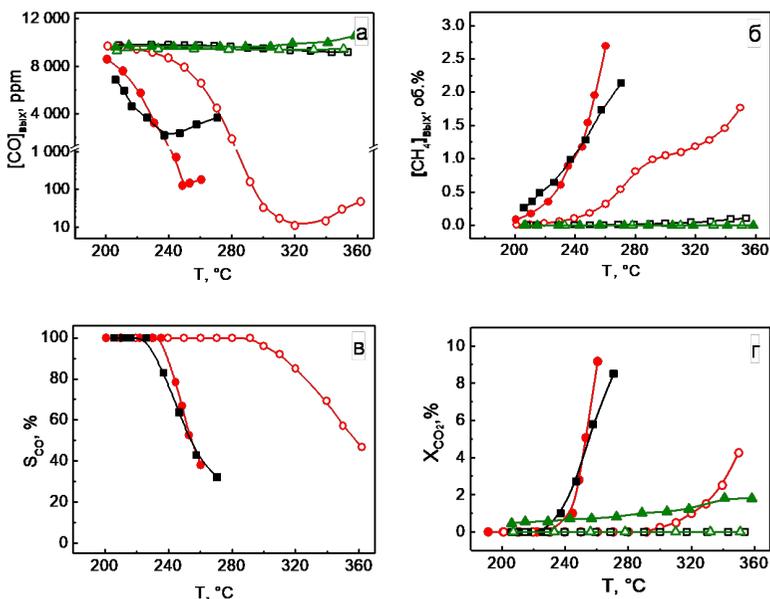


Рис. 2 – Температурные зависимости выходных концентраций CO (а) и метана (б), селективности по CO (в) и конверсии CO₂ (г) при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на Ni/CeO₂ (●), Ni(Cl)/CeO₂ (○), Co/CeO₂ (■), Co(Cl)/CeO₂ (□), Fe/CeO₂ (▲) и Fe(Cl)/CeO₂ (△) катализаторах. Условия экспериментов: 1 атм, объемная скорость 29 л·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹, состав смеси (об.%): 1 CO, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂, He-баланс.

конверсии CO. Катализаторы Ni/CeO₂ и Co/CeO₂ проявляли высокую активность как в реакции метанирования CO, так и в реакции метанирования CO₂, поэтому обладали низкой селективностью по CO. Только катализатор Ni(Cl)/CeO₂ обеспечивал глубокую очистку реформата от CO до 10 ppm при S_{CO} > 70% в температурном интервале 310–340 °C.

Для понимания обнаруженных различий в каталитических свойствах Ni/CeO₂ и Ni(Cl)/CeO₂ эти катализаторы были исследованы в раздельном метанировании CO и CO₂ в избытке водорода (Рис. 3). Видно, что катализатор Ni/CeO₂ активен как в реакции метанирования CO, так и CO₂ уже при 180 °C, Ni(Cl)/CeO₂ активен в реакции метанирования CO при ≈200 °C и практически

неактивен в метанировании CO_2 (X_{CO_2} даже при $300\text{ }^\circ\text{C} \approx 5\%$). Было определено, что при метанировании CO на Ni/CeO_2 и $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ порядок по CO составил -0.8 и -0.7 и $E_a = 130$ и 140 кДж/моль, соответственно; при метанировании CO_2 на Ni/CeO_2 и $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ порядок по CO_2 составил ≈ 0 и 0.7 , $E_a = 90$ и 100 кДж/моль, соответственно. С учетом этих данных в рамках стационарной квазигомогенной модели изотермичного реактора идеального вытеснения были рассчитаны температурные зависимости конверсии CO и CO_2 (Рис. 3) при метанировании CO и CO_2 на катализаторах Ni/CeO_2 и $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$. Видно, что расчеты хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

На Рис. 4 представлены ИК спектры при метанировании CO и CO_2 на катализаторах Ni/CeO_2 и $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$. При метанировании CO на Ni/CeO_2 и $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ (Рис. 4а) наблюдались полосы поглощения, соответствующие терминальным и мостиковым карбонилам Ni , монодентатным и бидентатным карбонатам и гидрокарбонатам на поверхности CeO_2 . Для Ni/CeO_2 также наблюдались формиаты на поверхности CeO_2 . При метанировании CO_2 (Рис. 4б): на катализаторе Ni/CeO_2 наблюдались полосы поглощения, соответствующие мостиковым карбонилам Ni , монодентатным и бидентатным карбонатам, гидрокарбонатам и формиатам на поверхности CeO_2 ; на $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ - только монодентатным карбонатам на поверхности CeO_2 .

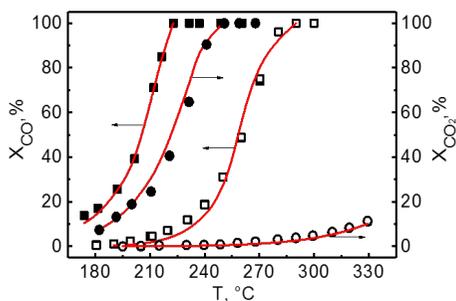


Рис. 3 – Температурные зависимости конверсии CO (■, □) и CO_2 (●, ○) при протекании реакций метанирования CO и CO_2 на катализаторах Ni/CeO_2 (■, ●) и $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ (□, ○), 1 атм, объемная скорость $29 \text{ л} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, состав смесей (об.%): 1 CO , 65 H_2 , He-баланс, 1 CO_2 , 65 H_2 , He-баланс. Точки – эксперимент, линии – расчет.

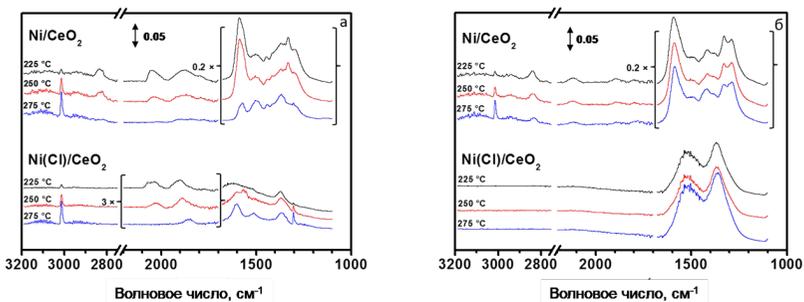


Рис. 4 – ИК спектры *in situ* при метанировании CO (а) и CO₂ (б) на катализаторах Ni/CeO₂ и Ni(Cl)/CeO₂. Условия экспериментов: 1 атм, объемная скорость 168 л·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹, состав смесей (об.%): 1 CO, 65 H₂, Не-баланс и 1 CO₂, 65 H₂, Не-баланс.

Учитывая полученные и литературные данные можно полагать, что метанирование CO на катализаторах Ni/CeO₂ и Ni(Cl)/CeO₂ протекает одинаково с участием карбониллов Ni через стадию их диссоциации и последующие стадией гидрирования адсорбированных атомов C и O до CH₄ и H₂O. При этом активация H₂ через стадию диссоциативной адсорбции также протекает на поверхности никеля, что приводит к наблюдаемому отрицательному порядку по CO ≈ -1 . Метанирование CO₂ на Ni/CeO₂ протекает на поверхности CeO₂ через последовательные стадии адсорбции CO₂ и его гидрирования в гидрокарбонаты и формиаты за счет спilloвера атомов водорода с поверхности частиц Ni. Для Ni(Cl)/CeO₂ данный маршрут протекания реакции метанирования CO₂ ингибируются блокировкой активных центров на поверхности CeO₂ хлором.

В **Главе IV** приведены результаты исследования протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате на Ni/CeO₂ катализаторах с добавками галогенов (F, Cl, Br). С учетом полученных физико-химических характеристик этих катализаторов обсуждается влияние добавок на свойства катализаторов в реакции избирательного метанирования CO.

На Рис. 5 приведены температурные зависимости $[CO]_{\text{вых}}$, $[CH_4]_{\text{вых}}$ и S_{CO} в реакции избирательного метанирования CO в реформате на Ni/CeO₂,

Ni(F^{*})/CeO₂, Ni(Cl^{*})/CeO₂ и Ni(Br^{*})/CeO₂ катализаторах. Видно, что природа галогена влияет на каталитические свойства. Ni(Br^{*})/CeO₂ был не активен в метанировании CO и CO₂. Катализаторы Ni/CeO₂ и Ni(F^{*})/CeO₂ имели близкие свойства: они были активны как в метанировании CO, так и в метанировании CO₂, и обеспечивали минимальное значение [CO]_{вых} на уровне 130 и 560 ppm (Рис. 5а). Только Ni(Cl^{*})/CeO₂ был эффективен в реакции избирательного метанирования CO и снижал [CO]_{вых} до менее 10 ppm при S_{CO} > 70% в температурном диапазоне 280-310°C (Рис. 5 а, в).

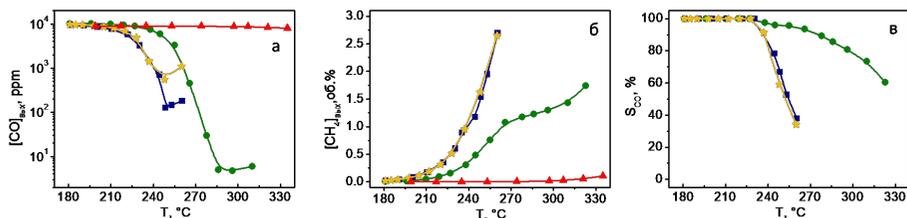


Рис. 5 – Температурные зависимости выходных концентраций CO (а) и CH₄ (б) и селективности по CO (в) при протекании реакции избирательного метанирования CO на Ni/CeO₂ (■), Ni(F^{*})/CeO₂ (★), Ni(Cl^{*})/CeO₂ (●) и Ni(Br^{*})/CeO₂ (▲) катализаторах. Условия экспериментов: 1 атм, объемная скорость 29 л·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹, состав смеси (об.%): 1 CO, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂, Не-баланс.

В Таблице 2 представлены физико-химические характеристики галогенсодержащих Ni/CeO₂ катализаторов. По данным РФА катализаторы Ni(F^{*})/CeO₂, Ni(Cl^{*})/CeO₂ и Ni(Br^{*})/CeO₂ содержали фазы CeO₂, Ni и значительное количество CeOF (D_{РФА} = 9.5 нм), CeOCl (D_{РФА} = 14.5 нм) и CeOBr, соответственно. Хемосорбция CO на Ni(Br^{*})/CeO₂ не наблюдается.

Учитывая каталитические и физико-химические свойства катализаторов Ni/CeO₂, Ni(F^{*})/CeO₂, Ni(Cl^{*})/CeO₂ и Ni(Br^{*})/CeO₂ в избирательном метанировании CO, можно полагать, что фтор не блокирует поверхность Ni и CeO₂, бром полностью блокирует поверхности Ni и CeO₂, а хлор блокирует поверхность только CeO₂.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики катализаторов

Катализатор	Me, мас.%	S _{БЭТ} , м ² /г	Фазовый состав	Оценка количества фаз, мас.%	D _{ДФА} , нм	D _{Ме} , нм	S _{Ме} , м ² /г _{кат}
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	–	>100 9.5 –	–	–

Таким образом, по сравнению с добавками F и Br, добавка Cl предоставляет уникальную возможность улучшить селективность Ni/CeO₂ катализаторов благодаря ингибированию метанирования CO₂ путем блокировки поверхности оксида церия атомами хлора.

В **Главе V** представлены и сопоставлены физико-химические характеристики и каталитические свойства Ni/CeO₂, Ni(Cl^{*})/CeO₂, Ni/CeO₂(Cl^{*}) и Ni(Cl)/CeO₂ в реакции избирательного метанирования CO. На основании анализа полученных результатов обсуждаются: влияние хлора на дисперсность нанесенных частиц Ni и возможные механизмы протекания реакции метанирования CO и CO₂.

Результаты физико-химических методов исследования катализаторов Ni/CeO₂, Ni/CeO₂(Cl^{*}), Ni(Cl^{*})/CeO₂ и Ni(Cl)/CeO₂ позволяют сделать следующие выводы:

- Все катализаторы содержат фазу CeO₂ с размером кристаллитов ≈10 нм, что соответствует размеру кристаллитов чистого носителя CeO₂.
- Содержание Ni во всех катализаторах практически одинаково и составляет 7.4–9.7 мас.%. Размер частиц никеля на поверхности носителя, зависел от метода приготовления катализаторов и увеличивался на порядок (от ≈ 10 до 100 нм) в ряду:



Удельная поверхность нанесенных частиц Ni уменьшается в том же ряду на порядок (от 3.8 для Ni/CeO₂ до 0.5 м²·г⁻¹ для Ni(Cl)/CeO₂).

- Содержание хлора в катализаторах зависит от метода приготовления и составляет 8 мас.% для Ni(Cl^{*})/CeO₂, 8.5 мас.% для Ni(Cl)/CeO₂ и 1.5 мас.% для Ni/CeO₂(Cl^{*}). В этих катализаторах хлор находится в виде фазы CeOCl (размер кристаллитов 15–19 нм) и/или аморфных поверхностных соединений CeOCl.

- Согласно EDX-картированию для хлорсодержащих Ni/CeO₂ катализаторов Ce и Cl равномерно распределены по образцу, Ni распределен неравномерно и представляет собой агломераты, состоящие из мелких частиц Ni.

На Рис.6 приведены температурные зависимости X_{CO}, X_{CO₂} и [CO]_{вых} при протекании реакции избирательного метанирования CO на Ni/CeO₂, Ni/CeO₂(Cl^{*}), Ni(Cl^{*})/CeO₂ и Ni(Cl)/CeO₂. Видно (Рис. 6а), что X_{CO} для всех катализаторов возрастает с повышением температуры и достигает ≈100%.

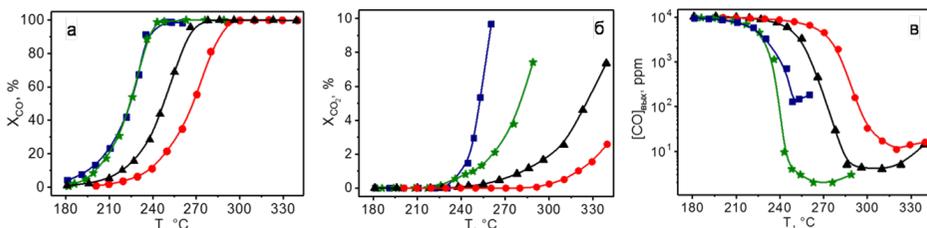


Рис. 6 – Температурные зависимости конверсии CO (а) и CO₂ (б) и выходной концентрации CO (в) при протекании реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO₂ на Ni/CeO₂ (■), Ni/CeO₂(Cl^{*}) (★), Ni(Cl^{*})/CeO₂ (▲) и Ni(Cl)/CeO₂ (●) катализаторах. Условия экспериментов: давление 1 атм, объемная скорость 29 л·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹, состав смеси (об.%): 1 CO, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂, He-баланс.

Активность катализаторов в реакции метанирования CO (в расчете на массу катализатора) уменьшается в ряду:



Наблюдаемый ряд каталитической активности в метанировании CO связан с размером частиц Ni для этих катализаторов, который увеличивается в этом ряду.

При этом для всех катализаторов атомная каталитическая активность Ni в реакции метанирования CO (Рис. 7) была близка и не зависела от размера нанесенных частиц Ni, содержания хлора и метода его введения в катализатор. Полученные результаты и литературные данные позволяют заключить, что, по всей видимости, метанирование CO в реформате протекает преимущественно на поверхности частиц Ni для всех исследованных катализаторов, а присутствие хлора в катализаторах не влияет на активность в метанировании CO.

X_{CO_2} возрастает с повышением температуры и для всех катализаторов не превышает 10% в исследованных температурных интервалах (Рис. 6 б). Температурные зависимости X_{CO_2} смещены в область более высоких температур по сравнению с температурными зависимостями X_{CO} ; метанирование CO_2 на всех катализаторах протекает после того, как почти весь CO прореагирует. Активность катализаторов в реакции метанирования CO_2 (в расчете на массу катализатора) зависит от содержания хлора и уменьшается в ряду:

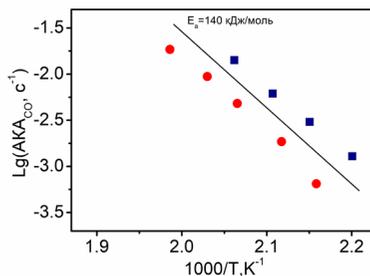


Рис. 7 – Аррениусовская зависимость атомной каталитической активности Ni (AKA_{CO}) в метанировании CO на Ni/CeO₂ (■), Ni/CeO₂(Cl*) (★), Ni(Cl*)/CeO₂ (▲) и Ni(Cl)/CeO₂ (●) катализаторах. Условия экспериментов: 1 атм, объемная скорость 29 л·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹, состав смеси (об.%): 1 CO, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂, He-баланс.

Все хлорсодержащие Ni/CeO₂ катализаторы хотя и в разных температурных интервалах способны проводить глубокую очистку реформата от СО с селективностью по СО выше 70%. Увеличение содержания хлора в катализаторах приводит к уменьшению дисперсности частиц Ni, что, по-видимому, ответственно за смещение температурного диапазона глубокой очистки реформата от СО в область более высоких температур.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что реакция метанирования СО₂ при протекании избирательного метанирования СО в реформате ингибируется как оксидом углерода, так и хлором, присутствующим в катализаторе. Высокая эффективность хлорсодержащих катализаторов преимущественно обусловлена ингибированием нежелательной реакции метанирования СО₂, которая в основном протекает на поверхности носителя. Положительный эффект влияния хлора на протекание реакции избирательного метанирования СО заключался в том, что Cl блокирует поверхность носителя с образованием фазы или поверхностных соединений CeOCl. В итоге присутствие хлора не влияет на метанирование СО, но ингибирует активацию СО₂ и, естественно, метанирование СО₂, что обеспечивает глубокую очистку реформата от СО.

В **Главе VI** приведены результаты исследования протекания реакции избирательного метанирования СО в реформате на структурированном блочном катализаторе Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl. Обсуждается возможность использования этого катализатора для глубокой очистки водородсодержащего газа от СО для питания ПОМТЭ.

Структурированный блочный катализатор Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl представляет собой блок цилиндрической формы, изготовленный из фехральной проволочной сетки с нанесенными на ее поверхность слоями 6 мас. % η-Al₂O₃ и 11 мас.% хлорсодержащего Ni/CeO₂ катализатора.

На Рис. 8 а, б представлены изображения РЭМ участков поверхности и поперечного сечения проволоки с нанесенными слоями η-Al₂O₃/FeCrAl и

Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl. Видно (Рис. 8 а), что слой η-Al₂O₃, состоящий из кристаллов столбчатой или игольчатой формы, равномерно покрывает поверхность проволочной сетки FeCrAl. Толщина нанесенного слоя η-Al₂O₃ составляет 30-50 мкм. На Рис. 8 б приведены изображения РЭМ Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl. После нанесения Ni(Cl)/CeO₂ 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 90 мкм. Согласно EDX, поверхностный слой образца содержит Ce, Ni, Cl, O и небольшое количество Al. По данным ПЭМ (Рис. 8 в), в катализаторе регистрируется фазы CeO₂, CeOCl и Ni. По данным EDX анализа катализатор в основном содержит Ni, Ce, Cl и небольшое количество Fe, Cr и Al, которые попали в образец при отборе пробы покрытия с фехральной сетки.

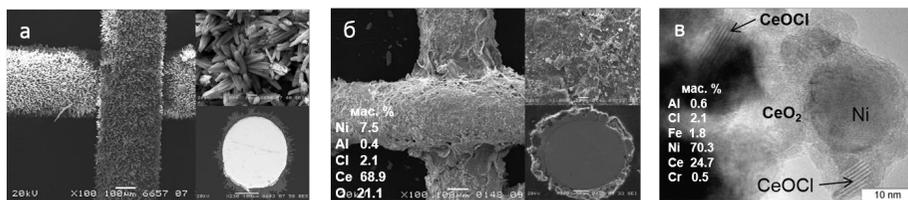


Рис. 8 – Изображение РЭМ образца η-Al₂O₃/FeCrAl (а); Изображения РЭМ (б) и ПЭМ (в) катализатора Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl.

На Рис. 9 сопоставлены температурные зависимости [CO]_{вых}, [CH₄]_{вых} и S_{CO} в реакции избирательного метанирования CO в реформате на Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl и фракции Ni/CeO₂(Cl*) катализатора. Данные были получены в одинаковых условиях, в частности при скорости подачи смеси 29 л·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹ в расчете на массу активного компонента (хлорсодержащего Ni/CeO₂). Видно, что структурированный блочный катализатор проявляет близкие каталитические свойства к фракции катализатора Ni/CeO₂(Cl*) и имеет схожие температурные зависимости [CO]_{вых}, [CH₄]_{вых} и S_{CO}. Оба катализатора обеспечивали [CO]_{вых} менее 10 ppm

при высокой селективности. Катализатор в виде фракции Ni/CeO₂(Cl*) и структурированный катализатор Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl были стабильны по крайней мере в течение 100 ч.

Согласно оценкам, блочный структурированный 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.

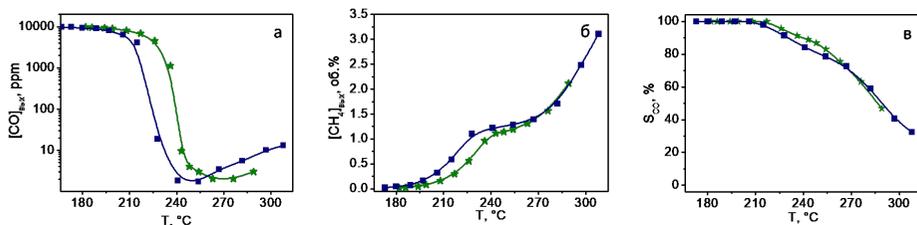


Рис. 9 – Температурные зависимости выходных концентраций CO (а) и CH₄ (б) и селективности по CO (в) при протекании реакции избирательного метанирования CO на Ni/CeO₂(Cl*) (★) и Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl (■) катализаторах. Условия экспериментов: 1 атм, объемная скорость 29 л·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹, состав смеси (об.%): 1 CO, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂, He-баланс.

ВЫВОДЫ

1. Приготовлены нанесенные Ni-, Co-, Fe/CeO₂ 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 CO₂. Катализаторы Ni- и Co/CeO₂, приготовленные из нитратов металлов, были активны как в реакции метанирования CO, так и CO₂, и поэтому обладали низкой селективностью в реакции избирательного метанирования CO в реформате. Лишь катализатор Ni/CeO₂, приготовленный из хлорида Ni (II), обладал высокой эффективностью в отношении избирательного метанирования CO в реформате.

2. Проведено сопоставительное исследование нанесенных катализаторов Ni/CeO₂, приготовленных из нитрата Ni (II) и допированных галогенами (F, Cl, Br). Показано, что катализатор Ni(Br^{*})/CeO₂ не активен как в метанировании CO, так и CO₂. Катализаторы Ni/CeO₂ и Ni(F^{*})/CeO₂ обладали низкой эффективностью в избирательном метанировании CO в реформате, поскольку были активны в метанировании CO и CO₂. Допированный хлором Ni(Cl^{*})/CeO₂ 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/CeO₂ и Ni(Cl)/CeO₂, соответственно полученные из нитрата и хлорида Ni(II), в отношении реакций метанирования CO и CO₂ в избытке водорода. Установлено, что метанирование CO на обоих катализаторах в основном протекает на поверхности Ni с близкой атомной каталитической активностью. Метанирование CO₂ на Ni/CeO₂ катализаторе, не содержащем хлор, протекает на поверхности CeO₂ через последовательные стадии адсорбции CO₂ и его гидрирования в гидрокарбонаты и формиаты за счет спilloвера атомов водорода с поверхности частиц никеля. Для хлорсодержащего Ni(Cl)/CeO₂ катализатора данный маршрут протекания реакции метанирования CO₂ ингибируются блокировкой активных центров на поверхности CeO₂ хлором.

4. С использованием различных методик, приготовлены хлорсодержащие Ni/CeO₂ катализаторы и изучены их свойства в отношении реакции избирательного метанирования CO в реформате. Показано, что все хлорсодержащие Ni/CeO₂ катализаторы обладали близкой атомной каталитической активностью никеля в реакции метанирования 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 представляет собой блок цилиндрической формы, изготовленный из фехральной проволочной сетки с нанесенными на ее поверхность слоями $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и хлорсодержащего Ni/CeO_2 катализатора. Он обеспечивал снижение концентрации CO в реформате с 1 об.% до 10 ppm при селективности по $\text{CO} \geq 70\%$ 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1) Konishcheva M.V., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Zyryanova M.M., Pakharukova V.P., Simonov P.A., Sobyenin V.A. Selective CO methanation in H₂-rich stream over Ni-, Co- and Fe/CeO₂: Effect of metal and precursor nature // *Int. J. Hydrogen Energy*– 2015.– V. 40.– № 40.– 14058-14063.

2) Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Badmaev S.D., Snytnikov P. V., Paukshtis E.A., Sobyenin V.A., Parmon V.N. On the mechanism of CO and CO₂ methanation over Ni/CeO₂ catalysts // *Top. Catal.*– 2016.– V. 59.– P. 1424–1430.

3) Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Snytnikov P. V., Pakharukova V.P., Sobyenin V.A. Preferential methanation of CO using halogen-doped (F, Cl, Br) ceria-supported nickel catalysts // *Energy Technol.*– 2017.– V. 5.– P. 1522–1525.

4) Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Snytnikov P. V., Stonkus O.A., Belyaev V.D., Sobyenin 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.

5) Konishcheva M. V., Snytnikov P. V., Rogozhnikov V.N., Salanov A.N., Potemkin D.I., Sobyenin V.A. Structured Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl wire mesh catalyst for selective CO methanation // *Cat. Comm.*– 2019.– V. 118.– P. 25–29.

6) Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Snytnikov P. V., Sobyenin V.A. The influence of CO, CO₂ and H₂O on selective CO methanation over Ni(Cl)/CeO₂ catalyst: On the way to formic acid derived CO-free hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*– 2019.– V. 44.– P. 9978–9986.

7) Конищева М.В., Потемкин Д.И., Снытников П.В., Пахарукова В.П., Собыенин В.А, Гидрирование СО, СО₂ и их смесей на Ni-, Со- и Fe/CeO₂ катализаторах, полученных из хлоридов и нитратов металлов // *Материалы II Российский конгресс по катализу "Роскатализ", 2-5 октября 2014, г.Самара, Россия, С.61.*

8) Konishcheva M.V., Potemkin D.I., Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Pakharukova V.P., Gulyaev R.V., Sobyenin V.A., Methanation of CO in the

presence of CO₂ in hydrogen-containing mixtures on Ni - and Co/CeO₂ // Материалы III International Scientific School-Conference for Young Scientists Catalysis: from Science to Industry, Россия, г.Томск, 26-30 октября 2014, С. 81.

9) Potemkin D.I., Konishcheva M.V., Snytnikov P.V., Sobyenin V.A. Selective CO methanation over ceria-supported Ni, Co and Fe catalysts // XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources", 30 Aug. - 04 Sep. 2015, Kazan, Russia, C.1240-1241.

10) Potemkin D.I., Konishcheva M.V., Snytnikov P.V., Sobyenin V.A., Selective CO methanation in the presence of CO₂ over nickel-ceria catalysts: tuning catalyst activity and selectivity // French Conference on Catalysis (FCCat 1), 23-27 May 2016, Frejus, France, Book of abstracts, P. 55.

11) Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Snytnikov P. V., Sobyenin V.A., Selective CO methanation over Ni/CeO₂ catalysts: effect of chlorine doping, influence of carbon dioxide and water vapor on catalytic performance // IV International Scientific School-Conference for Young Scientists "CATALYSIS: from Science to Industry" 23-27 October 2016, Tomsk, Russia, P.53.

12) Potemkin D.I., Konishcheva M.V., Snytnikov P.V., Sobyenin V.A., Selective CO methanation in the presence of CO₂ over nickel-ceria catalysts: from mechanistic studies to catalyst design // X International Conference "Mechanisms of Catalytic Reactions" (MCR-X), 2-6 October 2016, Svetlogorsk, Russia, P.181.

13) Конищева М.В., Потемкин Д.И., Снытников П.В., Собыенин В.А., Избирательное метанирование СО в присутствии СО₂ на катализаторах Ni/CeO₂, промотированных галогенами (F, Cl, Br) // III Российский конгресс по катализу "Роскатализ", 22-26 мая 2017, Нижний Новгород, Россия, С.84-85.

14) Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Snytnikov P. V., Sobyenin V.A., Selective CO methanation in the presence of CO₂ over Ni/CeO₂ catalysts: effect of the halogen (F, Cl, Br) and reaction mechanism, XIII European Congress on Catalysis, 27 - 31 Aug 2017, Italy, Florence. Abstracts on USB-drive.

15) Rogohnikov V., Sobyenin V., Konishcheva M., Snytnikov P., Potemkin D., Abdurakhmanov I., Bosch R., van Basten J., CO Cleanup of H₂-Rich Reformate

by Preferential CO Methanation, 9th International Conference on Hydrogen Production, 16-19 Jul 2018, Zagreb, Book of abstracts, P.42.

16) Konishcheva M.V., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Sobyenin V.A., Selective CO Methanation in the Reformate Gas over Ni-, Co- and Fe/CeO₂ Catalysts: Tuning Catalyst Activity and Selectivity, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 05-10 Aug. 2018, Japan.

КОНИЩЕВА Маргарита Вячеславовна

**Избирательное метанирование СО в присутствии СО₂
на нанесенных Fe-, Со- и Ni/CeO₂ катализаторах**

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 26.06.2019. Заказ № 42.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>