На правах рукописи

ФЕДОРОВА ЗАЛИЯ АМИРОВНА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

02.00.15 – Катализ

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Новосибирск – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии наук Институте катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН

Научные руководители: доктор технических наук, профессор Кириллов Валерий Александрович, кандидат химических наук Данилова Марианна Михайловна

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Бобыль Александр Васильевич

доктор химических наук, в.н.с. Тихов Сергей Федорович

Ведущая организация:

Центральный научно-исследовательский институт судовой электротехники и технологии (г.Санкт-Петербург)

Защита диссертации состоится 15 декабря 2009 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета ДМ 003.012.02 в Институте катализа СО РАН по адресу: 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

С диссертацией можно познакомиться в библиотеке Институт катализа СО РАН Автореферат диссертации разослан 13 ноября 2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор химических наук, профессор

Боронин Андрей Иванович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Проблема получения синтез-газа И водорода актуальна для как крупнотоннажных каталитических процессов неорганического синтеза, так и для создания новой водородной энергетики. Топливные элементы в настоящее время являются одним из перспективных экологически чистых источников энергии для электростанций, космических объектов, транспорта. Во многих странах ведутся элементов, работы созданию топливных В которых происходит по электрохимическое окисление водорода, получаемого в процессе конверсии метана углеводородного топлива. Эндотермический процесс другого паровой конверсии метана (ПКМ) является одним из способов получения синтез-газа и для его осуществления необходим подвод тепла в зону реакции от внешнего источника.

Традиционно реакцию ПКМ проводят В трубчатых реакторах с гранулированным катализатором. Недостатком таких реакторов является затруднение переноса тепла через стенку реактора и в слое катализатора. Одним из подходов к решению данной задачи является применение реакторов, совмещающих каталитическую и теплообменную поверхности, в которых одновременно проводят эндотермическую и экзотермическую реакции в смежных каналах, разделенных теплопроводной стенкой. Для применения в каталитических теплообменных наиболее перспективны катализаторы реакторах на основе металлических носителей. Разработка катализаторов с высокой теплопроводностью актуальна и для создания топливных элементов, наибольший эффект работы которых достигается при проведении процесса ПКМ одновременно с реакцией окисления отработанного анодного газа, содержащего водород. Катализаторы на основе металлических носителей обладают механической прочностью и высокой теплопроводностью. Дополнительным преимуществом является возможность их структурирования и создания блочных катализаторов. Из литературных данных известно, что основное направление разработок катализаторов ПКМ связано с никелевыми катализаторами.

Данная работа посвящена разработке никелевых катализаторов на основе металлических носителей для реакции ПКМ: катализаторов, армированных сеткой из нержавеющей стали, и нанесенных катализаторов на основе пористого металлического никеля.

В работе решаются следующие задачи:

1. Синтез и исследование физико-химических и каталитических свойств никелевых и никель-платиносодержащих катализаторов, армированных сеткой из нержавеющей стали и испытание разработанных катализаторов в каталитических реакторах с сопряженными по теплу реакциями ПКМ и окисления водорода.

1.1. Изучение текстуры и структуры никелевых и никель-платиносодержащих армированных катализаторов.

1.2. Исследование каталитических свойств никелевых армированных катализаторов в реакции ПКМ и никель-платиносодержащих – в реакции окисления водорода.

1.3. Испытание разработанных катализаторов в каталитических реакторах с сопряженными по теплу реакциями ПКМ и окисления водорода.

2. Разработка никелевых катализаторов, нанесенных на пористый никель с подложкой MgO, и испытание структурированных катализаторов на их основе.

2.1. Выявление факторов, определяющих особенности формирования подложки MgO и нанесенных никелевых катализаторов. Разработка методики синтеза нанесенных никелевых катализаторов.

2.2 Изучение каталитических свойств нанесенных никелевых катализаторов с подложкой MgO в реакции ПКМ.

2.3. Испытание структурированных катализаторов на основе пористого никеля.

Научная новизна.

физико-химических 1) Комплексом методов исследованы закономерности формирования активного компонента никелевых армированных катализаторов, полученных нанесением на армирующую сетку смеси порошкообразных компонентов (металлического никеля, промышленного катализатора ГИАП-3 или НИАП-18 фракции менее 0,25 мм и оксида хрома) с дальнейшим спеканием в вакуумной печи. Найдено, что в процессе приготовления катализаторов, содержащих ~ 3,5% Cr₂O₃, происходит образование твердого раствора Cr₂O₃ в NiO. В ходе реакции ПКМ обнаружено увеличение активности катализаторов, что, возможно, обусловлено восстановлением оксида никеля под воздействием реакционной среды из трудновосстанавливаемой оксидной пленки, содержащей оксиды никеля и хрома. В расчете на единицу объема каталитическая активность армированного катализатора на основе промышленного катализатора НИАП-18 в ~2 раза уступает активности промышленного катализатора. Установлено, что никельплатиносодержащие катализаторы активны в реакции окисления водорода.

2) Испытания каталитического реактора с сопряженными по теплу реакциями ПКМ и окисления водорода показали, что между эндотермическими каналами, в которых располагаются слои никелевого армированного катализатора ПКМ, и экзотермическими каналами, в которых находится никель-платиносодержащий армированный катализатор окисления водорода, нет существенных различий температур, что свидетельствует о хорошей теплопроводности приготовленных армированных катализаторов и возможности их использования в теплообменных реакторах.

3) Разработана методика приготовления никелевых катализаторов на основе пористого никеля (ПН), заключающаяся в нанесении активного компонента (5-9 вес.% Ni) на ПН с предварительно нанесенной подложкой MgO (5 вес.%). Комплексом физико-химических методов детально исследованы закономерности формирования подложки MgO и активного компонента катализаторов. Установлено, что в процессе формирования MgO происходит внедрение Ni²⁺ - катионов из оксидной пленки ПН в подложку, которые при последующем восстановлении в водороде или под воздействием реакционной среды образуют дисперсные кристаллиты никеля размером 2-7 нм. В нанесенных никелевых катализаторах на ПН обнаружено эпитаксиальное взаимодействие дисперсных кристаллитов никеля с подложкой MgO; при этом в частицах тонкодисперсного никеля (2-5 нм) после

6

прокаливания в токе Ar при 550°C не обнаруживается оксидного слоя. В реакции ПКМ длительностью 50 ч активность нанесенных никелевых катализаторов оставалась стабильной, в испытанных образцах не было обнаружено образования отложений углерода.

Практическая значимость.

Разработанные обладают катализаторы высокой теплопроводностью, термостойкостью, высокой каталитической активностью и устойчивы в отношении углеотложения в реакции паровой конверсии метана. Они позволяют создавать новые типы сопряженных по теплу каталитических реакторов и реакторов с регулярной структурой слоя катализатора для процессов конверсии углеводородных топлив в синтез-газ. Наработанные по разработанной методике приготовления катализаторов партии использованы при опытные выполнение ряда государственных контрактов, международных проектов и выполнении хоздоговоров института.

работы. Апробация Результаты исследований были IV доложены на «Научные Российской конференции основы приготовления И технологии катализаторов» (Омск, 2004), II Международной Школе-конференции по катализу «Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической 2005), VII Российской конференции «Механизмы реализации» (Алтай. реакций» (Санкт-Петербург, 2006), Ш Международной каталитических конференции «Catalysis: Fundamentals and Application» (Новосибирск, 2007), XIX Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2007), 18-й Международной конференции «Chimreactor» (Мальта, 2008), 2-й всероссийской Школе-конференция молодых ученых (Свердловская область, 2009), 3rd International School-Conference «Catalyst Design» (Ekaterinburg region, 2009).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 3 статьи и 2 патента.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 132 страницах, содержит 27 таблиц с результатами, 40 рисунков и библиографию из 155 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы.

В первой главе, являющейся литературным обзором, рассмотрены вопросы каталитической активности металлов VIII группы в реакции ПКМ, каталитической активности переходных металлов в реакции окисления водорода, представлены литературные данные по способам приготовления катализаторов ПКМ. Рассмотрены литературные данные, касающиеся разработки теплопроводных катализаторов и применения их в каталитических теплообменных реакторах.

Во второй главе описаны способы синтеза катализаторов на основе металлических носителей. Приведена методика приготовления никелевых и никельплатиносодержащих армированных катализаторов, заключающаяся в нанесении на сетку из нержавеющей стали смеси порошкообразных компонентов (84.0-85.5 вес.% порошка Ni, 12.5 вес.% промышленного катализатора ГИАП-3 [1] или НИАП-18 [2] и 0-3.5 вес.% Cr_2O_3 , в случает никелевых армированных катализаторов, 70.0 вес.% порошка Ni, 18.0 вес.% порошка Al и 12.0 вес.% нанесенного катализатора (0.6 вес.% Pt/Al_2O_3), в случае никель-платиносодержащих армированных катализаторов, в органическом клее и последующем спекании в вакуумной печи при 760°C 2 ч.

Для синтеза нанесенных никелевых катализаторов на основе пористого никеля была разработана методика, заключающаяся в нанесении на пластины пористого никеля толщиной 1 мм подложки MgO методом пропитки раствором Mg(NO₃)₂ с последующей сушкой и прокаливанием при 550°C в токе N₂ (носитель I) или H₂ (носитель II) и дальнейшем нанесении никеля (5-9 вес.%) пропиткой раствором Ni(NO₃)₂ с последующей сушкой и прокаливанием (450°C, N₂).

В данной главе также описаны физико-химические методы исследования катализаторов, которые включали рентгенофазовый анализ (PΦA), просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию (ПЭМ и СЭМ, низкотемпературную соответственно), адсорбцию азота (HAA), рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ, рентгенофотоэлектронную спектроскопию (РФЭС). Исследование активности никелевых катализаторов в реакции ПКМ проводили проточно-циркуляционным методом (р = 1 атм, T = 750°C, $H_2O/CH_4 = 2,0$, скорость подачи исходной смеси – 11,8 л/ч), активность платиносодержащих катализаторов в реакции окисления водорода определяли проточно-циркуляционным методом (р = 1 атм, скорость подачи реакционной смеси (1,2 об.% H₂, 2,5 об.% N₂, 96,3 об.% О₂) - 10 л/ч).

Третья глава посвящена изучению особенностей формирования и каталитической активности никелевых и никель-платиносодержащих армированных катализаторов.

Никелевые армированные катализаторы для реакции паровой конверсии метана.

По данным РФА в никелевых каталитических слоях, содержащих оксид хрома, фиксируются фазы Ni, α -Cr₂O₃, α -Al₂O₃, в образце на основе НИАП-18 - дополнительно фазы CaO·6Al₂O₃ и в небольшом количестве твердого раствора оксида хрома в оксиде никеля с параметром элементарной ячейки (ПЭЯ), изменяющимся от 4.161 до 4.138 Å в зависимо сти от условий обработки (табл.1). В образце на основе ГИАП-3, содержащем 2.0 вес.% Cr₂O₃, доля твердого раствора оксида хрома в оксиде никеля, вероятно, невелика и методом РФА твердый раствор не обнаруживается, фаза NiO отсутствует. В каталитических слоях, не содержащих оксид хрома, обнаруживаются фазы Ni, α -Al₂O₃, в образце на основе НИАП-18 - дополнительно фаза CaO·6Al₂O₃.

Катализатор	a _{NiO} , Å	d _{NiO} , Å	
12.5% НИАП-18;	исходный (760°С, вакуумная печь)	4.161	95
84.0 % Ni;	восстановленный (750°С, Н ₂)	4.138	330
3.5 % Cr ₂ O ₃	после реакции	4.138	330

Таблица 1. Значения параметра элементарной ячейки оксида никеля

Катализаторы представляют собой крупнопористый материал (табл.2) с корпускулярной структурой (рис.1), образованной сросшимися в местах контактов конгломератами округлой формы с размером 5-15 мкм, которые, по данным метода рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, состоят, главным образом, из металлического никеля. В порах распределяются образования, представляющие собой или отдельные частицы неправильной формы размером 1-3 мкм нанесенного никелевого катализатора, или их смесь с тонкими частицами металлического никеля и оксида хрома (в катализаторах, содержащих оксид хрома); кроме этих агрегатов оксид хрома обнаружен также в небольших количествах (1-5 вес.%) во всех анализируемых участках.

	S	Объем п	d _{Ni} ^{**)} ,		
Катализатор	З _{уд.} , м ² /г	менее	$10^2 - 10^4$	более	НМ
	NI / I	10², нм	НМ	10 ⁴ , нм	ПЭМ
ГИАП-3 (7.0% Ni на α-Al ₂ O ₃)	6.3	0.10	0.05	0.06	10-20
12.5% ГИАП-3, 85.5%Ni, 2.0 % Cr ₂ O ₃	3.4	0.01	0.15	0.35	20-30
12.5% ГИАП-3, 87.5% Ni	2.2	0.01	0.10	0.40	20-30
НИАП-18 (10.5% Ni на α-Al ₂ O ₃)	12	0.09	0.13	0.08	10-20
12.5% НИАП-18, 84.0%Ni, 3.5% Cr ₂ O ₃	4.5	0.06	0.12	0.15	25-40
12.5% НИАП-18, 87.5% Ni	2.7	0.02	0.14	0.21	25-40

Таблица 2. Характеристики никелевых катализаторов*)

^{*)} В таблице приведены данные для восстановленных катализаторов, отделенных от армирующей сетки; ^{**)} преобладающий размер частиц нанесенного никеля.



Рис.1. Снимок СЭМ каталитического слоя на основе ГИАП-3 (750°С, H₂).

Испытания никелевых армированных катализаторов в реакции ПКМ показали, что на отделенных от сетки каталитических слоях, не содержащих Cr₂O₃, величина конверсии стабильна на протяжении всего периода испытания (рис.2). Степень превращения

на каталитическом слое на основе НИАП-18 превосходит ее для каталитического слоя на основе ГИАП-3, что объяснить взаимодействием NiO из можно металлической матрицы с дисперсным $-Al_2O_3$, доля которого в НИАП-18 больше, ГИАП-3. Ha значительно чем В стадии приготовления при высокотемпературном прокаливании возможно образование поверхностных смешанных оксидов или поверхностных соединений, содержащих оксиды никеля и алюминия, при восстановлении которых формируются дисперсные кристаллиты никеля.

Испытания никелевых армированных катализаторов, содержащих оксид хрома, в реакции ПКМ показали, что наблюдается рост их активности в ходе испытаний (рис.2); после достижения максимального значения активность остается стабильной на протяжении всего периода испытания (40 ч). Данные методов РФА и РФЭС позволяют заключить, что взаимодействие оксидов никеля и хрома с образованием твердого раствора (для каталитического слоя на основе НИАП-18) происходит на стадии приготовления при высокотемпературном прокаливании.



Рис.2. Влияние продолжительности испытаний на степень превращения метана в реакции паровой конверсии метана: (а) 1 - ГИАП-3 (фракция 0,25-0,50 мм); 2 - ГИАП-3 (1/2 зерна, V = 0,7 см³); 3 – армированный катализатор на основе ГИАП-3; 4 – каталитический слой на основе ГИАП-3; 5 – каталитический слой на основе ГИАП-3 без добавки Cr_2O_3 . (б) 1 - НИАП-18 (фракция 0,25-0,50 мм); 2 – НИАП-18 (1/2 зерна, V = 0,7 см³); 3 – армированный катализатор на основе НИАП-18; 4 – каталитический слой на основе НИАП-18; 5 - каталитический слой на основе НИАП-18 без добавки Cr_2O_3 , 6 - армированный катализатор на основе НИАП-18 без добавки Cr_2O_3 . Армированные катализаторы взяты в виде пластин (V = 0,7 см³), каталитические слои - в виде фракции 0,25-0,5 мм, m=0,80 г.

Влияние оксида хрома на восстанавливаемость оксида никеля можно связать с различным сродством никеля и хрома к кислороду. Встраивание ионов трудновосстанавливаемого хрома в структуру оксида никеля приводит к снижению реакционной способности кислорода и затрудняет восстановление оксида никеля. Рост величины конверсии в ходе реакции на каталитических слоях обусловлен, вероятно, восстановлением оксида никеля под воздействием реакционной среды.

Сопоставление активности в расчете на единицу объема показывает, что после 30 ч испытаний активность армированных катализаторов на основе НИАП-18 уступает активности промышленного в ~2 раза (табл.3); в расчете на единицу веса (фракции) активность каталитических слоев превосходит значение активности, отвечающее содержанию в них промышленного катализатора.

Исследование методом ПЭМ каталитических слоев на основе НИАП-18, взятых после испытаний в реакции ПКМ, показывает, что в образце без добавки Cr_2O_3 в отличие от образца с добавкой Cr_2O_3 наряду с аморфным углеродом обнаруживается небольшое количество углеродных волокон. Отсутствие углеродных отложений, образовавшихся в ходе реакции, в образце с добавкой Cr_2O_3 свидетельствует о том, что введение Cr_2O_3 подавляет отложение углерода.

IC.	Геометрическая	Конверсия СН4, %		Константа скорости ¹⁾		
Катализатор	форма	1 ³⁾	2 ³⁾	$\frac{cm^{3}/\Gamma_{Kat} \times c \times}{atm^{4)}}$	см ³ /мл _{кат} ×с ×атм ⁵⁾	
	Фракция (m=0.80 г)	75	65	7.5	-	
ГИАП-3	¹ /2 зерна (m=2.01 г; V=0.7 см ³)	51	49	-	4.5	
7.5% ГИАП-3; 50.3% Ni; 1.2% Cr ₂ O ₃ /сетка	Пластина (m=2.0 г; V=0.7 см ³)	20	50	-	4.7	
12.5% ГИАП-3; 85.5% Ni; 2.0 %Cr ₂ O ₃ ²⁾	Фракция (m=0.80 г)	22	30	1.8	-	
12.5% ГИАП-3; 87.5% Ni ²⁾	Фракция (m=0.80 г)	18	17	0.8	-	
	Фракция (m=0.80 г)	74	69	9.4	-	
НИАП-18	¹ ⁄2 зерна (m=1.46 г; V=0.7 см ³)	69	66	-	9.5	
7.5% НИАП-18; 50.4% Ni; 2.1% Cr ₂ O ₃ /сетка	Пластина (m=2.23 г; V=0.7 см ³)	16	49	-	4.5	
7.5% НИАП-18; 52.5% Ni/сетка	Пластина (m=2.10 г; V=0.7см3)	49	55	-	5.5	
12.5% НИАП-18; 84.0% Ni 3.5% Cr ₂ O ₃ ²⁾	Фракция (m=0.80 г)	10	36	2.2	-	
12.5% НИАП-18; 87,5% Ni ²	Фракция (m=0.80 г)	35	36	2.3	-	

I аолица 3. Каталитическая активность никелевых катализаторов в реакции IIK

¹⁾ – Константу скорости реакции при 750°С оценивали по уравнению первого порядка по метану [3], ²⁾ – каталитический слой, отделенный от сетки; ³⁾ 1– начальное значение, 2-через 30 ч для фракции; через 50 ч для пластин и зерен; ⁴⁾ – после 30 ч; ⁵⁾ – после 50 ч.

Никель-платиносодержащие армированные катализаторы для реакции окисления водорода.

По данным РФА в нанесенном платиновом катализаторе фиксируются γ - и δ формы Al₂O₃, в каталитическом слое на его основе – фазы Ni₃Al, Al_{1.1}Ni_{0.9}. Никельплатиносодержащий катализатор обладает крупнопористой структурой: по данным ртутной порометрии преобладающий радиус пор составляет 15-70 мкм. Согласно СЭМ катализатор представляет собой материал, претерпевший интенсивное спекание: конгломераты, составляющие металлическую матрицу, срастаются, образуя тело с губчатой пористой структурой. В порах распределяются частицы неправильной формы размером 0,5-5 мкм нанесенного платинового катализатора.

Величина конверсии в реакции окисления водорода на никельплатиносодержащем катализаторе, отделенном от армирующей сетки, сопоставима со значениями конверсии на нанесенном платиновом катализаторе (табл.4). Это может быть следствием вклада в каталитическую реакцию интерметаллидов Ni и Al. С повышением температуры от 63 до 75°С происходит резкое увеличение величины конверсии, что, возможно, связано с переходом реакции в диффузионную область и разогревом поверхности катализатора.

Катализатор	т, г	T,°C	х _{H2} ,%
0.6 % Pt/Al ₂ O ₃ ; фракция		75	62
	0.51	74	50
		63	36.5
12 % платинового катализатора; 70.0 %		75.5	64
Ni; 18.0 % Al; фракция	0.51	74.5	54
		63	36
7,2 % катализатора (0.6%Pt/Al ₂ O ₃);	1.73	75	54
10.8 % А1; 42.0 % Ni/сетка		74.5	48

Таблица 4. Каталитическая активность платинового и никель-платиносодержащих катализаторов в реакции окисления водорода

В четвертой главе представлены и обсуждены результаты по исследованию физико-химических и каталитических свойств никелевых катализаторов на основе ПН с подложкой MgO, разработка которых была предпринята с целью повышения активности единицы объема никелевых катализаторов. Пористый никелевый носитель (Syд~0,1 м²/г, V_Σ~0,1 см³/г, $r_{npeoбn}$ = 5-30 мкм) имеет корпускулярную крупнопористую структуру. По данным РФА в носителе I, полученным разложением Mg(NO₃)₂ в токе N₂, присутствуют фазы Ni, NiO и MgO с ПЭЯ 4.206 Å, в носителе II, полученном разложением Mg(NO₃)₂ в токе Mg(NO₃)₂.

Таблица 5. Значения параметра элементарной ячейки MgO

Катализатор	a _{MgO} , Å
пNi + 5,0 % MgO I	4,206
пNi + 5,0 % MgO II	4,218
5,0 % Ni/пNi + 5,0 % MgO I	4,201
7,2 % Ni/пNi + 5,0 % MgO II	4,205
8,7 % Ni/пNi + 5,0 % MgO II	4,194

Текстурные характеристики носителя с подложкой MgO зависят от среды ее формирования. В подложке, сформированной в H₂, по данным НАА присутствуют тонкие поры со средним диаметром 40-80 Å;величина удельной поверхности носителя с подложкой ~ 8 м²/г (табл.6). В подложке MgO, сформированной в N₂, меньше доля тонких пор и ниже величина удельной поверхности (0.8 м²/г).

По данным ПЭМ подложка MgO в носителях I и II состоит из агрегатов размером 50-150 нм, образованных первичными частицами размером 2-7 нм. На изображениях ПЭМ в подложке MgO не обнаружено отдельных никелевых частиц (рис.3а). Никель обнаруживается на EDX-спектрах от MgO в виде слабых по интенсивности спектральных линий, соответствующих содержанию никеля ~2 ат. %.

Катализатор	Sуд., м ² /г	d _{Ni} , нм ²⁾
пNi+5.0 % MgO I	0.8	-
пNi+5.0 % MgO I 750°C ¹⁾	1.2	2,5-7
пNi+5.0 % MgO II	7.7	-
пNi+5.0 % MgO II 750°С ¹⁾	7.3	-
5.0 % Ni/πNi+5.0 % MgO I ¹⁾	2.4	5-10
7.8 % Ni/πNi+5.0 % MgO I ¹)	1.6	5-20
5.7 % Ni/πNi+5.0 % MgO II ¹)	2.7	5-10
7.2 % Ni/πNi+5.0 % MgO II ¹)	-	5-20
8.7 % Ni/πNi+5.0 % MgO II ¹)	2.8	10-20

Таблица 6. Текстурные характеристики носителей и катализаторов

¹⁾Образцы прогреты при 750°С, H₂; ²⁾преобладающий размер частиц никеля на поверхности MgO по данным ПЭМ.



Рис.3. Электронномикроскопические снимки: а - подложки MgO, б - MgOI (750°C, H₂); в - MgOII после испытания в ПКМ.

При дополнительном восстановлении (750°С, H_2) на поверхности MgO в носителе I по данным ПЭМ появляются кристаллиты дисперсного никеля (2,5-7 нм) (рис.36); на поверхности MgO в носителе II никель по-прежнему обнаруживается только на EDX-спектрах. В этом же образце, испытанном в реакции ПКМ, появляются кристаллиты никеля размером 2-7 нм (рис.3в). Можно заключить, что тонкодисперсные кристаллиты никеля формируются в условиях реакции при восстановлении Ni²⁺-катионов из поверхностных соединений или твердых растворов, образующихся в результате взаимодействия NiO с MgO.



Рис. 4. Электронномикроскопический снимок катализатора 5.0 % Ni/ π Ni + 5.0 % MgO II (750°C, H₂).

Согласно данным РФА в нанесенных катализаторах (750°С, H₂) присутствуют фазы никеля и твердого раствора NiO в MgO (табл.5). С помощью метода ПЭМ установлено, что в катализаторах происходит эпитаксиальный рост металла на поверхности

MgO: грань [111] MgO стабилизирует грань [111] Ni, при этом на изображениях

частиц никеля, контактирующих с MgO, наблюдается узор Муара в виде параллельных полос (рис.4).

На рис.5 и в табл.7 приведены данные по активности никелевых катализаторов в реакции ПКМ. Величина конверсии метана для исходного ПН составляет 20 % (табл.7) и повышается при введении подложки, что, очевидно, обусловлено взаимодействием NiO с MgO с образованием поверхностных соединений или твердых растворов, из которых при восстановлении в водороде или под воздействием реакционной среды образуется дисперсный никель.



Рис. 5. Влияние продолжительности испытаний на конверсию метана: 1 – 5.0 % Ni/пNi + 5.0 % MgO (I) (пластина, V=0.7 см³, m=3.29 г); 2 -5,7 % Ni/ пNi + 5.0 % MgO (II) (пластина, V=0.7 см³, m=3.28 г); 3 – 7.2 % Ni/пNi + 5.0 % MgO(II) (пластина, V=0.7 см³, m=3.07 г); 4 – промышленный катализатор НИАП-18 (фракция 0.25-0.50 мм, m=0,80 г); 5 – промышленный катализатор НИАП-18 (1/2 натурального зерна, V=0.7 см³, m=1,46 г); 6 – 5.0% Ni/пNi + 5.0 % MgO(I) (m=0,40 г).

Дополнительное нанесение никеля приводит к росту конверсии. По данным ПЭМ в катализаторе 7.8 % Ni/пNi +5.0 % MgOI после испытания в реакции появляются кристаллиты высокодисперсного никеля (~2 нм), а фаза твердого раствора согласно результатам РФА исчезает.

Катализатор	Конверсия	Констант	а скорости ²⁾
	метана ¹⁾ , %	$cm^{3}/\Gamma_{\kappa aT} \times c \times aTM$	см ³ /мл _{кат} ×с×атм
пNi	20	1,0	-
пNi + 5.0 % MgOI	52	4,5	-
пNi + 5.0 % MgOII	65	7,7	-
5.0 % Ni/пNi+5.0 % MgOI	70	9,6	34,3
7.8 % Ni/πNi +5.0 % MgOI	72	10,6	-
5.7 % Ni/пNi+5.0 % MgOII	73	11,1	31,3
7.2 % Ni/пNi+5.0 % MgOII	72	10,6	-
8.7 % Ni/пNi+5.0 % MgOII	76	13,1	-
НИАП-18	67	9,4	9,7

Таблица 7. Каталитическая активность никелевых катализаторов в реакции ПКМ

¹⁾ Для катализатора с m = 0,80 г (фракция 0,25-0,5 мм), ²⁾ на единицу веса – для фракции, на единицу объема - для пластин с V = 0,7 см³.

Активность катализаторов, содержащих 5,0-7,2 вес. % Ni, стабильна при испытаниях длительностью 50 ч (рис.5). По данным ПЭМ в катализаторах после испытаний в реакции ПКМ не обнаружено образования углеродных отложений.

Можно полагать, что одним из факторов, обусловливающих устойчивость к зауглероживанию, является гидроксилирование поверхности MgO; при этом подвижные гидроксильные группы мигрируют к поверхности никеля и окисляют образующиеся на ней метильные радикалы (углерод). Кроме того, в приготовленных катализаторах значительная часть кристаллитов металлического никеля образуется при восстановлении твердого раствора NiO в MgO и находится в эпитаксиальном взаимодействии с подложкой, что, вероятно, приводит к изменению каталитических свойств никеля и подавляет активность в реакциях, ведущих к образованию углерода. О факте взаимодействия кристаллитов никеля с подложкой могут свидетельствовать данные ПЭМВР, согласно которым в катализаторе, испытанном в реакции и подвергнутом дополнительной обработке (550°C,Ar), обнаруживаются дисперсные частицы Ni (2-5 нм) которые не переходят в оксидное состояние и оксидный слой на них не наблюдается (рис.6).





Рис.6. Электронномикроскопический снимок нанесенного катализатора 5,7 % Ni/пNi+5,0 % MgO II, испытанного в реакции и подвергнутого дополнительной обработке в Ar при 550°C 2 ч: а) кристаллиты никеля на поверхности MgO; б) изображение ПЭМ высокого разрешения дисперсного кристаллита никеля с эпитаксией на MgO.

Сопоставление активности приготовленных никелевых катализаторов и промышленного НИАП-18 показывает, что в расчете на единицу объема активность катализаторов на пористом никеле выше (Табл.7).

Компанией Air Products (CIIIA) были проведены исследования каталитической активности приготовленного разработанной по метолике никелевого катализатора 2 вес. % Ni/пNi + 7 вес. % MgO с использованием в качестве носителя пористого никеля толщиной 0,1 мм. Испытания активности в реакции ПКМ проводили в проточном реакторе (p = 400 psig (~ 27 атм), H₂O/CH₄ = 3,0, Т = 650-920°С; m_{кат} = 0,1737 г. Разработанный катализатор сохранял высокую активность на протяжении всего периода испытания (260 ч) без потери механической прочности. Снижение активности при длительном испытании составило менее 10 %.

На основе катализатора 5 вес.% Ni/пNi + 5 вес.%. MgO был изготовлен блок, представляющий собой пакет прямоугольной формы, состоящий из чередующихся гофрированных и плоских лент нанесенного никелевого катализатора. Толщина пористой никелевой ленты 0,1 мм. Основные характеристики блока: длина 69 мм; ширина 100 мм; высота 6 мм (четыре плоских + три гофрированных ленты катализатора); высота канала (гофра) 1,77 мм, объем блока 41,4 см³. Блок был испытан в реакциях паровой и пароуглекислотной конверсии метана в специально разработанной экспериментальной установке, состоящей из газовой горелки, в которой происходило горение газо-воздушной смеси, каталитического реактора, в котором располагался каталитический блок, и испарителя-теплообменника, расположенных последовательно в одном корпусе. Состав газа на выходе измеряли

с помощью газоанализатора. В таблице 8 представлены результаты испытаний блочного катализатора. Видно хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных для соответствующих температур, полученных на выходе из слоя, что говорит о достаточно высокой активности катализатора.

Таблица 8. Каталитическая активность блочного катализатора в реакциях паровой и паро-углекиспотной конверсии метана

	паро углекиелотной конверени метана											
Pac	ход, л	/мин	τ, c	Температура			Состав продуктов, %			в, %	Конвер	
				катализатора,°С							сия	
CH ₄	H_2O	CO_2		T ₁	T_2	T ₃	CH ₄	CO_2	CO	H_2	CH ₄ , %	
							1,2	5,3	21,3	75,2	95,7	эксперимент.
3,0	3,94	-	0,36	699	745	867						значение
							0,76	2,1	22,2	75,0	97,0	расчетное
												значение
							1,4	7,9	31,8	58,9	94,4	эксперимент.
3,0	3,53	1,95	0,29	657	697	806						значение
							0,27	7,0	31,5	61,3	98,9	расчетное
												значение

Температура T₁ – на входе в блок, T₂ – на расстоянии 15 мм от входа, T₃ – на выходе

В пятой главе приведены примеры каталитических реакторов и результаты экспериментальных и теоретических исследований для реакторов с сопряженными ПО теплу реакциями окисления водорода и ПКМ, созданных на основе армированных катализаторов (рис.7). Реакторы состояли из чередующихся эндо- и экзотермических каналов. В экзотермическом канале располагаются слои никельплатиносодержащего армированного катализатора окисления водорода; В пространстве между экзоканалами располагаются блоки, состоящие ИЗ гофрированных полос никелевого чередующихся плоских и армированного катализатора ПКМ. Для проведения испытаний риформера была создана экспериментальная установка, обеспечивающая подготовку и транспорт исходных веществ к реакционной зоне риформера. Она состояла из описанного выше риформера, системы измерения расходов газов, парогенератора для насыщения метана парами воды, газовых баллонов с водородом и метаном, системы хроматографического анализа продуктов реакции.



Рис.7. Структура расположения каталитических каналов.

Были сконструированы и испытаны несколько реакторов. Размеры реакторов были следующими: толщина металлических пластин,

разделяющих эндо- и экзоканалы, - 1 мм; ширина экзотермического канала – 1 мм;

эндоблока. эндотермического канала (т.е. включающего ширина слои чередующихся плоских и гофрированных лент) - 10 мм; длина слоев катализаторов -200 (250) мм; количество каналов - 5; объем реактора - 500 (1050) см³. При испытаниях каталитического теплообменного реактора на основе катализатора НИАП-18 (табл.9) разность температур на конечном участке реакционной зоны 1422 составляла 11-25°C. При расходе водорода л/ч достигнутая производительность по водороду составила 134 г/ч на литр реактора, что соответствует примерно 2,3 кВт электрической мощности на литр реактора.

Таблица 9. Результаты испытаний каталитического теплообменника с

армированным катализатором на основе НИАП -18

Расход исходных веществ: CH₄ – 432 л/ч; H₂O – 1437 л/ч; водород – 1296-1422 л/ч; воздух – 8136 л/ч; объёмный расход реакционной смеси – 3738 ч⁻¹; H₂O/CH₄ = 3,3.

Т			Case			
температура катал	го слоя, с	Состав	продукт	ов конве	рсии СH ₄ , %	
Окисление Н ₂	Конверсия CH ₄		H ₂	CO	CO_2	CH ₄
Нач ¹ .	Нач ¹ .	Кон ² .				
700	650	676	68,0	6,1	10,5	14,9
740	700	711	70,5	14,7	10,5	7,1
752	712	735	71,3	10,8	10,9	6,1
759	716	741	71,8	13,0	12,4	3,9

Термопары установлены на следующем расстоянии от начала зоны реакции: 1 – 50 мм; 2 – 200 мм.

Экспериментально определенные значения теплопроводности армированного катализатора составляют 2,5-4,5 В/мК.

Для более детального исследования явлений в сопряженном по тепловым потокам реакторе сотрудником лаборатории ММП Шигаровым А.Б. была разработана математическая модель и проведены численные расчеты на ее основе. Сопоставление показывает, что наблюдается хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными значениями (рис.8).



Рис. 8. Распределение температуры по длине реактора: линии – результаты расчета; точки – экспериментальные данные для зоны эндотермических ($^{\circ}$) и экзотермических ($^{\Delta}$) процессов.

Выводы

1. Комплексом физико-химических особенности методов изучены формирования никелевых И никель-платиносодержащих армированных катализаторов. Показано, что каталитические слои имеют крупнопористую структуру, образованную металлической матрицей, в крупных порах которой распределяются частицы нанесенного катализатора.

2. Обнаружено, что в процессе приготовления никелевых катализаторов, содержащих ~3,5 вес.% Cr_2O_3 , происходит образование твердого раствора Cr_2O_3 в NiO. Установлено, что в ходе реакции ПКМ происходит увеличение активности катализаторов, что, вероятно, обусловлено восстановлением оксида никеля под воздействием реакционной среды из неактивной трудновосстанавливаемой оксидной пленки, содержащей оксиды никеля и хрома. После достижения определенной величины активность остается стабильной на протяжении всего периода испытаний (40 ч). Показано, что в расчете на единицу объема каталитическая активность армированного катализатора на основе НИАП-18 в ~2 раза уступает активности промышленного катализатора.

3. Показано, что никель-платиносодержащие катализаторы характеризуются высокой активностью в реакции окисления водорода, что связано как с присутствием катализатора Pt/Al₂O₃, так и интерметаллидов никеля и алюминия.

4. Проведены испытания армированных катализаторов в каталитическом реакторе с сопряженными по теплу эндотермической реакцией ПКМ и экзотермической реакцией окисления водорода. Показано, что существенных различий температур между соседними каналами не наблюдается, что свидетельствует о хорошей теплопроводности армированных катализаторов.

5. Разработана методика приготовления никелевых катализаторов, нанесенных на пористый никель с подложкой MgO, и выявлен их оптимальный состав. Установлено, что в процессе формирования подложки MgO происходит встраивание Ni²⁺-катионов из оксидной пленки никелевого носителя в подложку. Обнаружено, что в нанесенных никелевых катализаторах происходит эпитаксиальный рост никеля на подложке MgO; при этом в частицах тонкодисперсного никеля (2-5 нм) после прокаливания в токе Ar при 550°C не обнаруживается оксидного слоя.

6. Показано, что активность нанесенных никелевых катализаторов в реакции ПКМ в расчете на единицу веса сопоставима с активностью катализатора НИАП-18 и превышает ее в расчете на единицу объема. Установлено, что при испытании в ПКМ длительностью 50 Ч нанесенные никелевые реакции катализаторы характеризуются стабильной активностью. Методом ПЭМ обнаружено не отложений углерода.

7. Показано, что никелевые катализаторы на основе пористого никеля, изготовленные в виде блока, характеризуются высокой активность в реакции паровой конверсии метана при испытании в разработанном пилотном реакторе.

18

Перечень контрактов и международных проектов, в которых представлены результаты работы:

- Контракт с НИК НЭП «Разработка многофункционального топливного процессора производительностью 5 м³/час водорода для энергоустановки на твердооксидных и твердополимерных топливных элементах»

- Госконтракт № 02.526.11.6005 по теме: «Разработка технологий конверсии углеводородного сырья в водородосодержащий газ и создание мелкосерийного производства компактных генераторов получения водорода»

- Госконтракт № 02.526.11.6006, по теме «Разработка и создание опытнопромышленного производства энергетических установок на топливных элементах (твердополимерных и твёрдооксидных) для автономной резервной и аварийной энергетики»

- Госконтракт № 02.527.11.0003 по теме: «Разработка технологии и создание оборудования для производства энергии из биомассы»

- Проект МНТЦ № 2904 «Экологически чистые энергоустановки на топливных элементах малой мощности для стационарного применения»

- Проект МНТЦ № 3389 «Разработка и проведение стендовых испытаний катализаторов для селективного восстановления NOx в выхлопах дизельного двигателя синтез-газом, получаемым автотермической конверсией дизельного топлива»

- Проект МНТЦ № 2291 «Разработка компактного риформера паровой конверсии природного газа, сопряженной по теплу с окислением отработанного анодного газа топливных элементов»

- Проект МНТЦ № 2122 «Разработка малогабаритного настенного водогрейного котла с диапазоном регулирования мощности 5-25 кВт, работающего на принципе двухступенчатого каталитического окисления природного газа».

Основные результаты работы опубликованы в следующих работах:

1. М.М.Данилова, З.А.Сабирова, Н.А.Кузин, В.А.Кириллов, Н.А.Рудина, Э.М.Мороз, А.И.Боронин. Никелевые и никель-платиносодержащие армированные катализаторы для проведения совмещенных по теплу реакций паровой конверсии метана и окисления водорода // Кинетика и катализ. – 2007. - Т.48.- № 1.- С. 123-131.

2. З.А.Сабирова, М.М.Данилова, Н.А.Кузин, В.А.Кириллов, В.И. Зайковский, Т.А. Кригер, В.Д. Мещеряков, Н.А.Рудина, О.Ф.Бризицкий, Л.Н.Хробостов. Никелевые катализаторы на основе пористого никеля для реакции паровой конверсии метана // Кинетика и катализ. – 2008. - Т.49. - № 3. - С. 449-456.

3. Z.A. Sabirova, M.M. Danilova, N.A. Kuzin, V.A. Kirillov, V.I. Zaikovskii and T.A. Kriger. Reinforced Nickel Catalysts For Steam Reforming Of Methane To Synthesis Gas // React.Kinet.Catal.Lett. – 2009. - V.97. - Is. 2. - P. 363-370.

4. М.М.Данилова, Н.А.Кузин, В.А.Кириллов, В.А.Собянин, З.А.Сабирова, О.Ф.Бризицкий, Д.И.Терентьев, А.П.Христолюбов, Л.Н.Хробостов. Катализатор, способ его приготовления и способ получения синтез-газа // Патент РФ № 2 268 087. - 2005.

_____ 5. З.А.Сабирова, Н.А.Кузин, В.А.Кириллов, М.М.Данилова. Катализатор, способ его приготовления и способ получения синтез-газа // Патент РФ №2321457. - 2008.

Список цитируемой литературы

1. Веселов В.В., Леванюк Т.А., Пилипенко П.С., Мешенко Н.Т. Катализаторы конверсии углеводородов // Научные основы каталитической конверсии углеводородов. Киев.: Наукова Думка. - 1977. - С. 84.

2. .Ягодкин В.И, Федюкин Ю.Г., Меньшов В.Н., Ежова Н.Н., Даут В.А.. Катализаторы и каталитические процессы // Химическая промышленность. – 2001. Т. 2. - С. 7.

3. Sobjanin V.A., Bobrova I.I., Titova R.Yu. Studies of activity of Ni-MgO and Ni/LiAl₂O₃ catalysts in methane steam reforming // React. Kinet. Catal. Lett. -1989. - V. 39. - P. 443-448.