
**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 544,16

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА ФЕХРАЛЕ© 2020 г. А. Л. Тарасов^{a,*}, А. Л. Кустов^{a,b}, А. Н. Каленчук^{a,b}, П. В. Соколовский^a,
В. Н. Богданов^c, И. Г. Гилядов^c^a Российская академия наук, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского, Москва, 119991, Россия^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992, Россия^c ООО “Экотранс-М”, Москва, Россия

*e-mail: atarasov@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 28.01.2020 г.

После доработки 28.01.2020 г.

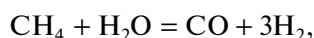
Принята к публикации 11.02.2020 г.

Исследована паровая конверсия метана на Ni-содержащих катализаторах на структурированных металлических носителях – фольге на основе фехрала – сплава железа, хрома и алюминия. Для низкопроцентных катализаторов 1%Ni/фехраль в продуктах реакции наблюдается очень высокое содержание водорода, достигающее при 870°C около 75%.

Ключевые слова: паровая конверсия, метан, катализаторы, фехраль

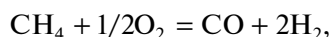
DOI: 10.31857/S0044453720090289

Проблема поиска новых катализаторов конверсии природного газа в жидкие продукты, а также задача получения чистого водорода конверсией метана весьма актуальны в последние годы. Конверсия метана в жидкие топлива возможна тремя способами [1]: паровой конверсией (паровой риформинг)



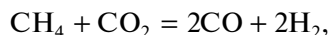
$$\Delta H = +226 \text{ кДж/моль},$$

парциальным окислением метана кислородом



$$\Delta H = -44 \text{ кДж/моль},$$

углекислотной конверсией метана (сухой риформинг)



$$\Delta H = +261 \text{ кДж/моль}.$$

Основная реакция в процессе паровой конверсии метана протекает на никелевом катализаторе при 800–1000°C и объемных скоростях около 1000 ч⁻¹. Константа равновесия равна 1 при 780°C. При более низкой температуре протекает реакция метанирования СО.

Обычно процесс осуществляют при соотношении CH₄:H₂O = 3:1, и получают газ с отношением (CO₂ + H₂)/(CO + CO₂), близким к 3, пригодным для синтеза аммиака. Более низкий показатель отношения H₂/CO ~ 2, необходимый для синтеза

метанола и углеводородов, достигают добавлением СО₂ или О₂. Для предотвращения углеотложения по реакции Будуара



при температурах ниже 630°C, водяной пар берут в избытке, что также препятствует разложению метана при температурах выше 820°C:



Активными катализаторами паровой конверсии метана являются металлы VIII группы, нанесенные на различные носители. Ряд их активностей: Rh, Ru > Ni > Ir > Pd, Pt ≫ Co, Fe. Кобальт и железо в условиях паровой конверсии метана окисляются и дезактивируются, а благородные металлы дороги, поэтому единственным промышленным катализатором этой реакции является Ni, нанесенный на оксидные носители.

Однако, эта технология характеризуется исключительно высокими энергозатратами так же, как и углекислотная конверсия, обе эти реакции являются сильно эндотермическими. Парциальное окисление – экзотермический процесс и это главное преимущество способа парциального окисления. Основным недостатком всех трех способов является быстрая дезактивация катализатора за счет образования сажи, что становится выгодным по термодинамике при температурах выше 700°C. В связи с этим, одним из актуальных направлений в разработке катализаторов конвер-

сии метана является поиск катализаторов, устойчивых к коксообразованию.

Состав продуктов существенно зависит от типа катализатора и условий проведения процесса [2]. Преимущества паровой конверсии очевидны – в качестве продуктов получается смесь газов, с преобладанием H_2 и CO , которая, в зависимости от соотношения газов, может быть направлена либо на производство метанола, либо в процесс Фишера–Тропша, либо непосредственно потребителям водорода после дополнительной конверсии смеси по реакции водяного сдвига ($CO + H_2O = CO_2 + H_2$), которая позволяет получить дополнительное количество водорода. Для первых двух случаев предпочтительное соотношение H_2/CO составляет примерно 2–3 [3].

Исследованию паровой конверсии метана посвящен ряд работ [4–7]. Установлено, что полное превращение метана на Ni-катализаторах, нанесенных на оксид алюминия, происходит при 800–950°C, при этом отношение $H_2/CO = 2.5–3.0$.

Следует отметить, что никелевые катализаторы относительно дешевы и хорошо зарекомендовали себя в паровой конверсии метана, а использование катализаторов, не содержащих благородных металлов, является одним из основных направлений развития работ по катализу [8–15].

В настоящей работе проведено исследование низкопроцентного никелевого катализатора на структурированном носителе – фехральной фольге – в реакции паровой конверсии метана при мольном соотношении метан/вода = 1/1. Использование структурированного носителя позволяет достичь непрерывного удаления сажи с поверхности катализатора, поскольку в нем отсутствуют поры малого размера, в которых обычно происходит блокировка наночастиц нанесенного металла образующейся в реакции сажей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве металлической основы для нанесения оксидных покрытий была использована фольга из фехраля. Перед нанесением оксидного слоя проводилась предварительная обработка поверхности фольги, которая заключалась в электрохимической очистке с последующим химическим травлением. Для нанесения оксидного покрытия методом электрофоретического осаждения фольгу помещали в золь соответствующего гидроксида в качестве одного из электродов. Процесс осаждения проводили при постоянном токе в диапазоне напряжений от 1 до 200 В. Образцы с нанесенным оксидным слоем сушили при комнатной температуре, прокаливали при температуре 550°C на воздухе.

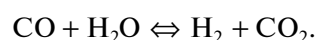
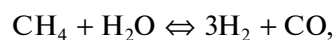
Смесь CH_4 – 760 мл/ч и H_2O – 1.2 мл/ч (1/2 моль) подавали в реактор (кварцевая трубка

$D = 7$ мм, снабженная зоной предварительного нагрева до 150°C для испарения воды), помещенный в печь с электрообогревом. Мольное отношение $CH_4/H_2O = 1/2$. Объемная скорости подачи смеси по газу составила 2280 ч⁻¹. Катализатор (0.9 г) в виде фехральной фольги размером 3 × 7 см был скручен в рулон. Перед пуском H_2O в реактор образец выдерживали в токе CH_4 (12 мл/мин) с подъемом температуры от 20°C до температуры реакции в течение 0.5 ч. На выходе из реактора находилась ловушка для сбора непрореагировавшей воды. Температуру катализатора в реакторе измеряли с помощью термодпары, помещенной в кварцевом реакторе непосредственно в слой катализатора.

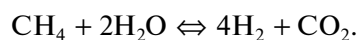
Газ на выходе из реактора анализировали на хроматографе модели 3700 с использованием двух набивных колонок: молекулярные сита 5А (H_2 , CH_4 , CO) и Hayesep-Q (CO , CO_2) в изотермическом режиме при 60°.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Итоговые уравнения основных реакций, протекающих в процессе паровой конверсии метана, можно записать в виде:



Суммарный процесс:



В табл. 1 приведены данные по составу образующейся реакционной смеси и соотношению H_2/CO в газовых смесях на выходе из реактора для двух исследованных катализаторов – исходной фольги с нанесенным слоем оксида алюминия и образца, полученного нанесением никеля из водного раствора нитрата на фольгу со слоем оксида алюминия. Результаты каталитических измерений представлены для температур в диапазоне 770–870°C.

Из представленных данных видно, что исходная фольга с оксидом алюминия малоактивна в конверсии метана, и большая часть метана (55–80%) остается непрореагировавшей даже при 870°C. Тем не менее, этот катализатор все же представляет определенный интерес с точки зрения получения водорода с низким содержанием CO . Действительно, при конверсии около 20% при температуре 770°C соотношение H_2/CO достигает 32 и таким образом при использовании рецикла метана (после отделения водорода) возможно получение достаточно чистого водорода, который требует лишь небольшой очистки от остаточного CO , в отличие от смесей, обычно получаемых при риформинге метана и при более высоких температурах.

Таблица 1. Состав образующейся реакционной смеси и соотношение H_2/CO в продуктах реакции

Катализатор	$T, ^\circ C$	Состав газа, % об.				H_2/CO
		CO	H_2	CO_2	CH_4	
Фехраль с подложкой из Al_2O_3	770	0.5	16.2	2.1	81.2	32.4
	870	7.1	32.0	5.6	55.2	4.5
1%Ni/Фехраль с подложкой из Al_2O_3	770	9.2	75.1	9.2	6.4	8.16
	870	10.0	73.5	14.3	2.2	7.35

Для низкопроцентного никелевого катализатора, содержащего всего 1 мас. % Ni, в отличие от обычно используемых в промышленных катализаторах концентраций никеля 20–40 мас. %, при низкой температуре ($770^\circ C$) наблюдается достаточно высокая конверсия метана (около 94%), высокое содержание CO и H_2 в газовой смеси – 9.2 и 75.1% соответственно. При этом соотношение H_2/CO , хотя и ниже, чем для образца, не содержащего никель, но все же достаточно велико (более 8), чтобы рассматривать этот вариант в качестве привлекательной альтернативы получения водорода. Содержание CO_2 близко к содержанию CO, но несколько увеличивается с повышением температуры и при $870^\circ C$ составляет более 14%. Только в области высоких температур ($870^\circ C$) наблюдается практически полная конверсия метана (около 98%), а состав синтез-газа ($H_2/CO = 7.35$) практически удовлетворяет требованиям синтеза метанола ($H_2/CO = 3$). Однако следует отметить, что в составе реакционной смеси при температурах выше $770^\circ C$ наблюдается сажа, которая, однако, легко удаляется с поверхности катализатора, поскольку он не содержит пор с малым диаметром.

Таким образом, низкопроцентные никелевые катализаторы на структурированных металлических подложках не уступают системам, содержащим благородные металлы или никель, нанесенный в высокой концентрации (20–40 мас. %) в паровой конверсии метана. Очевидно, дальнейшее совершенствование неблагородных каталитических систем, в том числе, путем создания новых структурированных и гибридных носителей, а также оптимизации взаимодействия металла с носителем и баланса бифункциональных свойств активных центров катализатора, а также использование улучшенных реакторных технологий (микрореакторы, автотермические режимы) позволят улучшить показатели процесса и снизить себестоимость катализатора [16–21].

Использование катализаторов на металлических носителях, таких как блочные катализаторы в виде металлических блоков сотовой или ячеистой структуры, пенометаллов, волокон (провода) или сеток различного состава позволяет избежать многих недостатков традиционных катализаторов и тем самым открывает перспективы

для создания новых технологий химических процессов, отличающихся высокой производительностью, селективностью, управляемостью, отсутствием не утилизируемых отходов. Одной из основных отличительных особенностей этих катализаторов является низкий перепад давления на слое катализатора при высокой скорости подачи газа (малом времени контакта). Кроме того, катализаторы на металлических носителях обладают высоким коэффициентом теплообмена. Их использование особенно перспективно для экзотермических процессов. Благодаря своей структуре, они способны обеспечивать эффективный массообмен газового потока с поверхностью катализатора, что особенно существенно для процессов экологического катализа, которые из-за низкой концентрации реагирующих веществ часто протекают во внешнедиффузионной области. Применение катализаторов на сетках или фольгах является практически единственным способом достижения времени контакта порядка нескольких миллисекунд и проведения процессов в режиме резкого подъема или снижения температуры реагентов на несколько сотен градусов за короткое время порядка миллисекунд, что позволяет избежать протекания нежелательных гомогенных реакций при проведении процессов парциального окисления и окислительного дегидрирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В., Арутюнов А.С. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1999.
2. Jabbour K. // J. Energy Chem. 2020. V. 48. P. 54.
3. Farsi A., Mansouri S.S. // Arabian J. Chem. 2016. V. 9. P. s28.
4. Angeli S.D., Monteleone G., Giaconia A., Lemonidou A.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39(5). P. 1979.
5. Abdulrasheed A., Abdul Jalil A., Gambo Y. et al. // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2019. V. 108. P. 175.
6. Mbodji M., Commenge J.-M., Falk L. // Chem. Eng. Res. Design. 2014. V. 92(9). P. 1728.
7. Siriwardane R., Tian H., Fisher J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40(4). P. 1698.
8. Abdullah B., Abd Ghani N.A., Vo D.-V.N. // J. Cleaner Production, 2017. V. 162. P. 170.

9. *Jang W.-J., Shim J.-O., Kim H.-M. et al.* // *Catal. Today*. 2019. V. 324. P. 15.
10. *Redina E.A., Greish A.A., Mishin I.V. et al.* // *Ibid.* 2015. V. 241. P. 246.
11. *Khodakov A.Yu., Kustov L.M., Kazansky V.B., Williams C.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993. V. 89(9). P. 1393.
12. *Vorob'eva M.P., Greish A.A., Ivanov A.V. et al.* // *Appl. Catal. A: General*. 2000. V. 199(2). P. 257.
13. *Kanazirev V., Dimitrova R., Price G.L. et al.* // *J. Molec. Catal.* 1991. V. 70(1). P. 111.
14. *Beletskaya I.P., Kustov L.M.* // *Russ. Chem. Rev.* 2010. V. 79(6). P. 441.
15. *Tokarev A.V., Murzina E.V., Mikkola J.-P. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2007. V. 134(1–3). P. 153.
16. *Isaeva V.I., Barkova M.I., Kustov L.M. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3(14). P. 7469.
17. *Chernikova E.A., Glukhov L.M., Krasovskiy V.G. et al.* // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84(8). P. 875.
18. *Kustov L.M., Sachtler W.M.H.* // *J. Molec. Catal.* 1992. V. 71(2). P. 233.
19. *Ivanov A.V., Kustov L.M.* // *Russ. Khim. Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva)*. 2000. V. 44(2). P. 21.
20. *Kirilin A.V., Hasse B., Tokarev A.V. et al.* // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4(2). P. 387.
21. *Sulman E., Doluda V., Dzwigaj S. et al.* // *J. Molec. Catal. A: Chemical*. 2007. V. 278(1–2). P. 112.