

УДК 541.128.13:524.941.8'952:547.211:546.34'65

НОВЫЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ — ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Академик РАН А. Г. Дедов¹, О. А. Шляхтин², А. С. Локтев^{1,*}, Г. Н. Мазо²,
С.А. Малышев², академик РАН И. И. Моисеев¹

Поступило 14.08.2018 г.

Впервые синтезирован ряд однофазных сложных оксидов $Nd_{2-y}Ca_yCo_xNi_{1-x}O_4$. Композиты, полученные восстановлением этих соединений водородом и содержащие Nd_2O_3 , CaO и металлические кобальт и никель, впервые использованы в качестве катализаторов реакции кислородной конверсии метана (ККМ). Максимальные значения степени конверсии метана (97%) и выхода синтез-газа (96%) при 900 °С обнаружены в присутствии композита, полученного из $Nd_{1,5}Ca_{0,5}NiO_4$. При $T < 850$ °С никель-кобальтовый композит, синтезированный из $Nd_{1,3}Ca_{0,7}Co_{0,4}Ni_{0,6}O_4$, неожиданно оказался более селективным в образовании синтез-газа. Снижение температуры ККМ с 900 до 750 °С приводит к окислению металлических никеля и кобальта до оксидов и частичному ресинтезу сложных оксидов со структурами типа перовскита и K_2NiF_4 . Наблюдаемые различия температурной зависимости каталитических свойств композитов с различным соотношением Ni/Co могут быть связаны с участием сложных оксидов в катализе ККМ при пониженных температурах.

Ключевые слова: синтез-газ, кислородная конверсия метана, катализ, сложные оксиды, никель, кобальт.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524843299-302>

Кислородная конверсия метана (ККМ) в синтез-газ используется как для получения водорода, так и для синтеза метанола и различных органических соединений [1]. Имеются также сообщения о возможности применения синтез-газа в качестве топлива для твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [2].

В отсутствие катализаторов ККМ протекает при температуре выше 1100 °С. Усилия исследователей направлены на создание катализаторов, позволяющих осуществить ККМ вблизи термодинамического равновесия (750–850 °С) с минимальным количеством побочных продуктов. Металлы платиновой группы способны катализировать как частичное, так и полное окисление метана. Как катализаторы ККМ известны также металлические никель и кобальт на носителях [3–6]. Кобальтовые катализаторы активны и селективны в ККМ выше 900 °С. Высокодисперсный никель, активный при меньшей температуре, деактивируется вследствие интенсивного коксообразования [1, 7]. В связи с этим представляет интерес создание и изучение свойств би-

металлических никель-кобальтовых катализаторов, которые могли бы сочетать преимущества этих компонентов.

Катализаторы ККМ наряду с каталитически активными частицами металла часто содержат модификаторы, усиливающие их каталитические свойства [8]. Равномерного распределения частиц компонентов катализатора можно добиться разложением предварительно синтезированных фаз — прекурсоров, содержащих необходимые катионы в заданном соотношении. В [9, 10] показано, что в условиях ККМ происходит разложение прекурсора $NdCaCoO_4$ до Nd_2O_3 , CaO, CoO и Co, образующих нанокompозит, активный при 930–950 °С. Размер частиц компонентов, морфология и каталитическая активность таких композитов зависят не только от состава прекурсора, но и от условий его восстановительного разложения. В ряде работ используется восстановление фаз-прекурсоров водородом [1, 10–12].

В представленной работе впервые исследованы состав и морфология продуктов восстановления водородом новых однофазных сложных оксидов состава $Nd_{2-y}Ca_yCo_xNi_{1-x}O_4$ и обнаружена необычная зависимость селективности образования синтез-газа в реакции ККМ от состава композитов при $T < 850$ °С.

Прекурсоры ($Nd_{2-y}Ca_yCo_xNi_{1-x}O_4$) синтезировали криохимическим методом из растворов нитратов

¹ Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет)
им. И.М. Губкина, Москва

² Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

*E-mail: genchem@gubkin.ru

и ацетатов неодима, кальция, никеля и кобальта, подвергнутых распылению в жидкий азот с последующими сублимационной сушкой и термическим разложением продуктов сушки при 900 °С. После рентгенофазового анализа (РФА) полученные образцы восстанавливали в токе водорода в проточном кварцевом реакторе при 900 °С. Затем в реактор подавали смесь $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$ со скоростью 15–17 л/г катализатора в час. Температуру ККМ последовательно снижали от 900 до 750 °С с изотермическими выдержками при каждой температуре в течение 1 ч. Методы анализа прекурсоров, продуктов их восстановления и отработанных катализаторов аналогичны описанным в [13, 14].

Рентгенофазовый анализ серии синтезированных образцов (NdCaCoO_4 , $\text{Nd}_{1,1}\text{Ca}_{0,9}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_4$, $\text{Nd}_{1,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{Nd}_{1,3}\text{Ca}_{0,7}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Nd}_{1,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_4$, $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$) показал, что все они однофазны (структурный тип K_2NiF_4). Объём элементарной ячейки от NdCaCoO_4 к $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$ монотонно увеличивается от 330,5 до 348 Å³. NdCaCoO_4 , $\text{Nd}_{1,1}\text{Ca}_{0,9}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_4$, $\text{Nd}_{1,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{Nd}_{1,3}\text{Ca}_{0,7}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ принадлежат к пространственной группе $I/4mmm$, соответствующей тетрагональной модификации K_2NiF_4 . $\text{Nd}_{1,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_4$ и $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$ относятся к пространственной группе $Fmmm$, соответствующей ромбической модификации структуры K_2NiF_4 , что может быть связано с небольшим искажением кристаллической структуры при увеличении содержания никеля.

Термопрограммируемое восстановление полученных соединений $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_4$ водородом проводили при 900 °С аналогично восстановлению NdCaCoO_4 [9]. По данным РФА продукты восстановительного разложения всех синтезированных соединений ряда $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_4$ представляли собой смесь Nd_2O_3 , CaO и металлических кобальта и никеля (рис. 1). Продукты восстановления фаз, содержащих как кобальт, так и никель, представляют собой смесь индивидуальных металлов и/или их твёрдых растворов, образование которых наблюдали при кристаллизации кобальта и никеля в равновесных условиях [15].

Анализ результатов ККМ (табл. 1) позволяет разделить полученные металлоксидные композиты на три группы. К первой относятся композиты с максимальным соотношением Co/Ni ($x = 1$ и $x = 0,8$), степень конверсии метана на которых минимальна и почти не меняется при снижении температуры от 900 до 750 °С, метан превращается в основном в CO_2 и воду. Образцы второй группы,

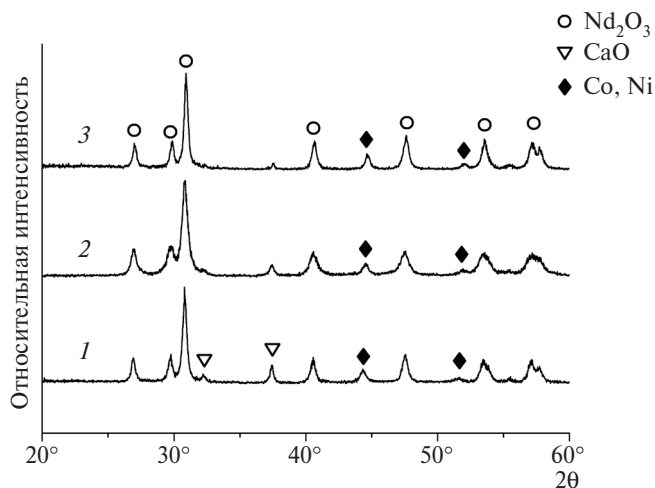


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов восстановления NdCaCoO_4 (1), $\text{Nd}_{1,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$ (2) и $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$ (3).

Таблица 1. Каталитические свойства в реакции ККМ композитов — продуктов восстановления сложных оксидов $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_4$

T, °C	Конверсия CH_4 , %	Выход, %		
		CO	H_2	CO_2
$x = 1, y = 1$				
900	22	3	3	19
850	21	1	2	20
800	26	<1	<1	25
750	24	<1	<1	24
$x = 0,8, y = 0,9$				
900	25	1	5	22
850	24	3	4	20
800	25	<1	1	25
750	25	<1	<1	25
$x = 0,6, y = 0,8$				
900	86	83	96	3
850	59	50	55	9
800	31	14	20	17
750	25	6	2	18
$x = 0,4, y = 0,7$				
900	81	80	85	2
850	61	54	59	7
800	42	28	37	13
750	28	9	16	19
$x = 0,2, y = 0,6$				
900	84	82	94	1
850	61	50	56	10
800	34	17	22	18
750	28	9	2	18
$x = 0, y = 0,5$				
900	97	96	96	<1
850	79	71	69	6
800	47	23	37	20
750	28	0	2	27

Примечание. Конверсия кислорода во всех опытах более 90%.

содержащие сопоставимые количества Ni и Co, демонстрируют достаточно высокие значения конверсии метана и выхода синтез-газа при 900 °С, монотонно снижающиеся при понижении температуры ККМ до 750 °С. Наиболее высокие значения конверсии метана и выхода синтез-газа при 850–900 °С (97 и 96% соответственно) демонстрирует композит третьей группы, содержащий металлический никель.

Снижение выхода синтез-газа с одновременным ростом выхода CO₂ наблюдали при понижении температуры ККМ на всех исследованных композитах. Композит, полученный из прекурсора Nd_{1,3}Ca_{0,7}Co_{0,4}Ni_{0,6}O₄, проявляет необычную способность обеспечивать более высокий выход синтез-газа при 750 и 800 °С, чем образец на основе никеля, что при одинаковой степени конверсии указывает на его более высокую селективность при понижении температуры ККМ.

Результаты РФА отработанных катализаторов (рис. 2) выявили изменения их состава по сравнению с композитами, полученными в ходе восстановления исходных сложных оксидов водородом (рис. 1). Все отработанные катализаторы содержали Nd₂O₃ и CaO при отсутствии металлических Co и Ni. В составе катализатора на основе металлического кобальта (1-я группа) после ККМ присутствовали также сложные оксиды со структурами типа перовскита и K₂NiF₄. Смешанные катализаторы 2-й группы после ККМ содержали как сложные оксиды со структурой K₂NiF₄, так и индивидуальные или смешанные оксиды кобальта и никеля. Катализатор

3-й группы после ККМ состоял только из смеси индивидуальных оксидов Nd, Ca и Ni.

Низкую каталитическую активность композитов 1-й группы на основе кобальта можно объяснить высокой реакционной способностью ультрадисперсных каталитически активных компонентов (металлического кобальта и его оксидов) в образовании сложных оксидов, устойчивых к восстановлению метаном и продуктами ККМ. Возросший выход СГ при использовании в ККМ композитов 2-й и 3-й групп, вероятно, обусловлен наличием в их составе несвязанных оксидов Ni и Co, каталитическая активность которых объясняется авторами [5, 7] присутствием следовых количеств металла на их поверхности. Относительная интенсивность дифракционных пиков несвязанных оксидов (рис. 2) и каталитическая активность при 850–900 °С максимальны для катализатора 3-й группы, что коррелирует с низкой устойчивостью сложных оксидов никеля со структурой K₂NiF₄ в восстановительной среде.

Необычная и важная с практической точки зрения способность смешанных Ni–Co-катализаторов обеспечивать сравнительно высокие значения выхода синтез-газа ниже 850 °С указывает на возможность участия в каталитических процессах ККМ не только наночастиц металла, но и образующихся сложных оксидов со структурой типа K₂NiF₄, что ранее не отмечалось другими авторами.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант 14–13–01007) и государственного задания “Ведущие

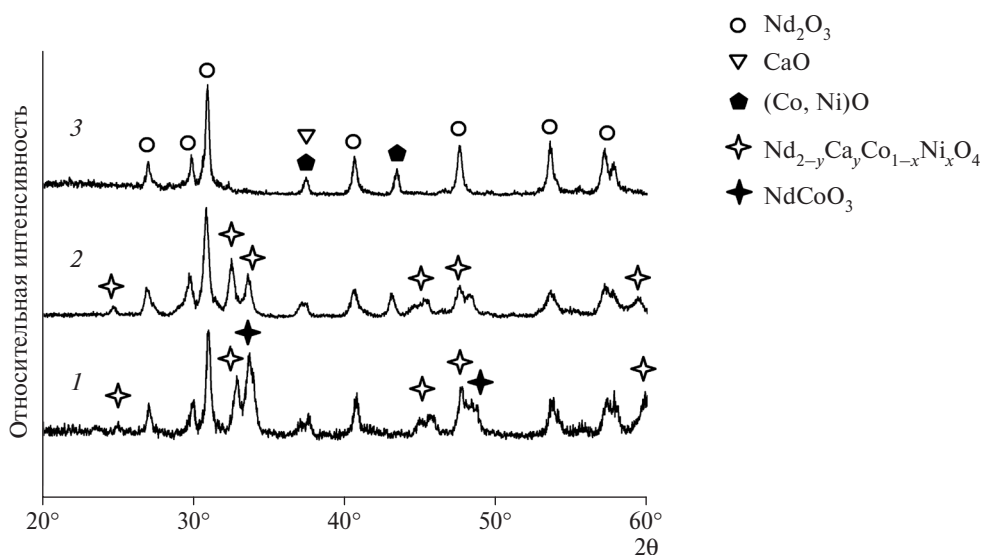


Рис. 2. Дифрактограммы отработанных катализаторов на основе продуктов восстановления NdCaCoO₄ (1), Nd_{1,2}Ca_{0,8}Co_{0,6}Ni_{0,4}O₄ (2) и Nd_{1,5}Ca_{0,5}NiO₄ (3).

исследователи на постоянной основе”, проект 4.6718.2017/6.7 (анкета № 1422).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Enger B.C., Lødeng R., Holmen A.* A Review of Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas with Emphasis on Reaction Mechanism over Transition Metal Catalysts // *Appl. Catal. A.* 2008. V. 346. P. 1–27.
2. *Arku P., Regmi B., Dutta A.* A Review of Catalytic Partial Oxidation of Fossil Fuels and Biofuels: Recent Advances in Catalyst Development and Kinetic Modeling // *Chem. Eng. Res. Des.* 2018. V. 136. P. 385–402.
3. *Horn R., Schlögl R.* Methane Activation by Heterogeneous Catalysis // *Catal. Lett.* 2015. V. 145. P. 23–39.
4. *Swaan H.M., Rouanet R., Wydiananda P., Mirodatos C.* Partial Oxidation of Methane over Nickel- and Cobalt-Based Catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997. V. 107. P. 447–453.
5. *Au C.T., Hu Y.H., Wan H.L.* Pulse Studies of CH₄ Interaction with NiO/Al₂O₃ Catalysts // *Catal. Lett.* 1994. V. 27. P. 199–206.
6. *Choudhary V.R., Sansare S.D., Mamman A.S.* Low Temperature Selective Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen over Cobalt–MgO Catalysts // *Appl. Catal. A.* 1992. V. 90. P. L1–L5.
7. *Choudhary V.R., Rane V.H., Rajput A.M.* Selective Oxidation of Methane to CO and H₂ over Unreduced NiO–Rare Earth Oxide Catalysts // *Catal. Lett.* 1993. V. 22. P. 289–297.
8. *Dong W.-S., Jun K.-W., Roh H.-S., Liu Z.-W., Park S.-E.* Comparative Study on Partial Oxidation of Methane over Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ and Ni/Ce–ZrO₂ Catalysts // *Catal. Lett.* 2002. V. 78. P. 222.
9. *Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Mazo G.N., Shlyakhtin O.A., et al.* Partial Oxidation of Methane to Produce Syngas over Neodymium–Calcium Cobaltate–Based Catalyst // *Appl. Catal. A.* 2015. V. 489. P. 140–146.
10. *Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., et al.* High-Selectivity Partial Oxidation of Methane into Synthesis Gas: The Role of the Redox Transformations of Rare Earth–Alkali Earth Cobaltate–Based Catalyst Components // *Fuel Process. Technol.* 2016. V. 148. P. 128–137.
11. *Silva C.R.B., Conciecao L., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M.* Partial Oxidation of Methane over Ni–Co Perovskite Catalysts // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. P. 665–668.
12. *Lago R., Bini G., Pena M.A., Fierro J.L.G.* Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using LnCoO₃ Perovskites as Catalyst Precursor // *J. Catal.* 1997. V. 167. P. 198–209.
13. *Дедов А.Г., Локтев А.С., Мазо Г.Н. и др.* Новые селективные катализаторы окислительной конверсии метана в синтез-газ // *ДАН.* 2011. Т. 441. № 5. С. 635–638.
14. *Дедов А.Г., Шляхтин О.А., Локтев А.С., Мазо Г.Н., Малышев С.А. и др.* Новые катализаторы углекислотной конверсии метана в синтез-газ // *ДАН.* 2017. Т. 447. № 4. С. 425–428.
15. *Fernandez-Guillermet A.* The Co–Ni System. 1987. <http://steel.ndsl.kr/html/CoNi.htm>.

NEW METAL-OXIDE COMPOSITE MATERIALS AS EFFICIENT CATALYSTS OF THE PARTIAL OXIDATION OF METHANE

Academician of the RAS **A. G. Dedov**, **O. A. Slyakhtin**, **A. S. Loktev**,
G. N. Mazo, **S. A. Malyshev**, Academician of the RAS **I. I. Moiseev**

Received August 14, 2018

Single-phase complex oxides Nd_{2-y}Ca_yCo_xNi_{1-x}O₄ have been synthesized for the first time. Composites prepared by the reduction of these compounds with hydrogen and containing Nd₂O₃, CaO, and cobalt and nickel metals have been used for the first time as catalysts of the partial oxidation of methane. The maximal methane conversions (97%) and syngas yields (96%) at 900 °C have been detected in the presence of the composite obtained from Nd_{1.5}Ca_{0.5}NiO₄. At *T* < 850 °C, the nickel–cobalt composite synthesized from Nd_{1.3}Ca_{0.7}Co_{0.4}Ni_{0.6}O₄ turned out to be more selective in the formation of syngas. Decreasing the partial oxidation temperature from 900 °C to 750 °C leads to the oxidation of metallic nickel and cobalt to oxides and to partial resynthesis of complex oxides with perovskite and K₂NiF₄ structures. The observed differences in temperature dependence of the catalytic properties of composites with various Ni/Co ratios can be associated with the participation of complex oxides in catalysis of the partial oxidation of methane at low temperatures.

Keywords: synthesis gas, partial oxidation of methane, catalysis, complex oxides, nickel, cobalt.