

УДК 665. 644.4; 546.264-31; 547.211

Ш.С. ИТКУЛОВА

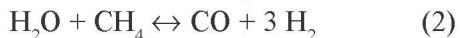
ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА УГЛЕКИСЛОТНУЮ КОНВЕРСИЮ МЕТАНА НА Ni-, Co-, Fe-СОДЕРЖАЩИХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В настоящей работе было изучено влияние паров воды на поведение Ni-M, Co-M, Fe-M нанесенных на оксид алюминия катализаторах в углекислотной конверсии метана. Обнаружено, что вода оказывает различное воздействие на процесс в зависимости от природы металлов. Положительные результаты (снижение температуры полной конверсии метана на 20°C, предотвращение коксообразования) получены на Co-M/Al₂O₃.

При углекислотном риформинге метана согласно стехиометрии реакции полученный синтез-газ должен иметь соотношение H₂/CO=1 (уравнение 1), в действительности это отношение, как правило, < 1.



Промышленный синтез-газ, получаемый путем паровой конверсии (уравнение 2), напротив имеет высокое соотношение H₂/CO=3,



что менее пригодно для синтеза метанола и углеводородов, поскольку повышенное содержание водорода приводит к усилению реакции гидрирования и преимущественному образованию метана, по обратной реакции (2). Для классического синтеза Фишера-Тропша в силу указанной выше причины идеальным является отношение H₂/CO≤2, а для получения метанола и оксо-спиртов наиболее оптимальное отношение H₂/CO=1.

Одним из путей получения синтез-газа с требуемым отношением H₂/CO могло бы выступить сочетание процессов углекислотного и парового риформинга (реакции 1 и 2), так называемый паро-углекислотный риформинг или би-риформинг метана. При всей привлекательности возможности регулирования соотношением H₂/CO посредством изменения состава исходной смеси (CH₄/CO₂/H₂O), для практического осуществления необходимо наличие катализатора, который был бы активен в обоих процессах: углекислотном и паровом риформинге метана. В литературе существуют различные мнения по влиянию воды на катализаторы, большинство авторов относят воду к ингибиторам или даже ядам для целого ряда катализаторов и процессов.

Роль воды в углекислотном риформинге метана не ограничивается возможностью увелич-

ния содержания водорода в синтез-газе. Имеются данные о том, что вода препятствует коксообразованию.

Практическое осуществление паро-углекислотного риформинга имеет также экономический эффект, поскольку реальный природный газ, как правило, всегда содержит воду, удаление которой несет за собой финансовые расходы.

Экспериментальная часть

5% биметаллические Ni-M, Co-M, Fe-M (M: Pt, Pd) нанесенные на оксид алюминия катализаторы были синтезированы методом пропитки носителя растворами соответствующих солей металлов. Сумма металлов (Co+M) в активной фазе составляет 5 мас.%, отношение Co:M=8:2. Катализаторы тестировались в паро-углекислотном риформинге метана. Процесс проводили в проточной кварцевой установке при давлении – 1 атм, объемной скорости – 1000 ч⁻¹, соотношении CH₄/CO₂ = 1/1 и варьировании температуры от 300 до 990°C. Добавка паров воды составляла 10 об.% к смеси (CH₄/CO₂).

Результаты и обсуждение

В зависимости от природы металлов поведение 5%-ных биметаллических Co-M, Ni-M и Fe-M-содержащих катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, существенно различается в процессе бириформинга метана. Риформинг метана диоксидом углерода в присутствии воды происходит на всех катализаторах, но с различной активностью, которая повышается с ростом температуры. Влияние температуры на конверсию метана и диоксида углерода представлено на рисунке 1 на примере 5%Co-Pt(8:2)/Al₂O₃. Подобная зависимость от температуры наблюдается и на других изученных катализаторах.

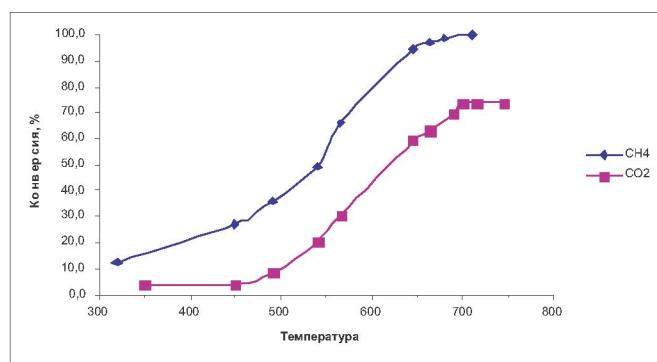


Рис. 1. Влияние температуры на конверсию CH_4 и CO_2 при паро-углекислотном риформинге метана на 5%Co-Pt(8:2)/ Al_2O_3

Для сравнения процессов углекислотного и паро-углекислотного риформинга метана и выявления влияния воды на поведение биметаллических катализаторов на основе металлов подгруппы железа, модифицированных Pt и Pd и нанесенных на оксид алюминия, в таблице 1 приведены данные по обоим процессам, полученные при 100%-ном превращении метана.

Анализ данных показывает, что присутствие паров воды способствует снижению температуры процесса полной конверсии метана на обоих Со-содержащих катализаторах на 20° от 740 до 720°C и увеличению соотношения H_2/CO от 0.9-1.0 до 1.2 (Табл.1). Выход CO составляет 95-100%. Конверсия диоксида углерода в присутствии воды снижается на 9.6 и 18.6% на 5%Co-Pt/ Al_2O_3 и 5%Co-Pd/ Al_2O_3 соответственно.

На Ni-катализаторы вода оказывает различное влияние в зависимости от природы второго металла. На катализаторе 5%Ni-Pt(8:2)/ Al_2O_3 эффект воды выражен наиболее сильно по сравнению с другими катализаторами: положительная разность в температуре (ДТ) процессов углекислотного и паро-углекислотного риформинга, при которой осуществляется полная конверсия метана, достигает 30°C; наблюдаются максимальное соотношение $\text{H}_2/\text{CO} = 1.7$ ($\Delta \text{H}_2/\text{CO} = +0.8$) и сильное снижение конверсии диоксида углерода ($\Delta X_{\text{CO}_2} = 20.4\%$). Надо отметить, что высокое отношение H_2/CO на 5%Ni-Pt(8:2)/ Al_2O_3 катализаторе вызвано не столько увеличением выхода водорода (~ 100%), сколько уменьшением содержания оксида углерода в газовых продуктах реакции ($S_{\text{CO}} < 40\%$). На активность 5%Ni-Pd/ Al_2O_3 катализатора вода не оказывает какого-либо влияния за исключением снижения конверсии диоксида углерода от 92.4 до 78.0% (Табл.1).

На железо-содержащие катализаторы вода оказывает сильное окисляющее действие, приводящее к образованию оксидов, так и гидроксидов железа, неактивных в реакции риформинга метана. Вследствие этого в случае с биметаллическим Fe-содержащим катализатором наблюдается отрицательное воздействие как на конверсию метана (температура полной конверсии метана повышается на 70°C от 920 до 990°C), так и на соотношение H_2/CO , которое снижается с 0.9 до 0.8 (Табл. 1).

100%-ная конверсия диоксида углерода не достигается ни в одном случае, более того на всех изученных катализаторах при паро-углекислотном риформинге метана конверсия диоксида углерода ниже, чем в случае сухого риформинга на 6.2-20.4% (Табл.1).

На Co-M и Ni-Pt катализаторах наблюдается повышение содержания водорода в синтез-газе. Эти результаты свидетельствуют об одновременном протекании наряду с углекислотной конверсией (ур.1) реакции парового риформинга метана (ур.2).

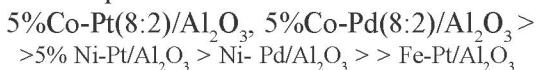
Таким образом, сравнение данных показывает, что введение паров воды в исходную смесь оказывает различное действие на процесс риформинга метана в зависимости от природы металла. На Со-катализаторы вода влияет положительно: понижается температура полной конверсии метана на 20°C и повышается соотношение H_2/CO в образуемом синтез-газе от 0.9 до 1.1. На Ni-Pt/ Al_2O_3 влияние воды неоднозначное: при снижении температуры процесса на 30°, падает выход оксида углерода от 100 до 40%. На Ni-Pd/ Al_2O_3 введение воды не оказывает какого-либо влияния, а на Fe-M/ Al_2O_3 катализаторы вода влияет отрицательно.

Таблица 1. Влияние воды на 5%Co-M(8:2)/Al₂O₃, 5%Ni-M(8:2)/Al₂O₃ и 5%Fe-M(8:2)/Al₂O₃ в процессе риформинга метана при Р=0.1 МПа, V₀₆=1000 ч⁻¹, CO₂:CH₄=1:1; CO₂:CH₄:H₂O=1:1:0.1

Катализатор	Процесс CH ₄	T, °C CO ₂	Конверсия, %		H ₂ /CO	ДН ₂ /CO	ДХ _{CO2}	ДТ, °C
5%Co-Pt/Al ₂ O ₃	Сухой риформинг	740	~100	81.5	0.9	+0.3	-9.6	+20
	Бириформинг	720	~100	71.9	1.2			
5%Co-Pd/Al ₂ O ₃	Сухой риформинг	740	~100	96.6	1.0	+0.2	-18.6	+20
	Бириформинг	720	~100	78.0	1.2			
5%Ni-Pt/Al ₂ O ₃	Сухой риформинг	730	~100	80.6	0.9	+0.8	-20.4	+30
	Бириформинг	700	~100	60.2	1.7			
5%Ni-Pd/Al ₂ O ₃	Сухой риформинг	730	~100	92.4	0.9	0	-14.4	0
	Бириформинг	730	~100	78.0	0.9			
5%Fe-Pt/Al ₂ O ₃	Сухой риформинг	920	~100	94.8	0.9	-0.1	-6.2	-70
	Бириформинг	990	~100	88.6	0.8			

Если повышение содержания водорода в продуктах реакции предвиделось, то снижение температуры процесса оказалось неожиданным, поскольку оба процесса (углекислотная и паро-углекислотная конверсия) являются высоко эндотермическими. Возможной причиной этого может быть подавление водой отложения углерода и предотвращение его перехода в неактивные формы (графит). Вода может вступать в реакцию с углеродом с образованием дополнительных количеств водорода и моноксида углерода.

Таким образом, среди изученных металлов, наиболее оптимальными с точки зрения активности, селективности и стабильности в процессе риформинга метана являются Со-содержащие катализаторы:



Выводы

На основании полученных результатов можно сделать следующее заключение по влиянию воды на биметаллические катализаторы, модифицированные благородными металлами:

1. Вода оказывает различное влияние на действие катализаторов в зависимости от природы катализатора: положительное для Со-содержащих катализаторов и никелевого катализатора, модифицированного добавкой благородного ме-

талла Pt, нейтральное для Ni-Pd и отрицательное для железных катализаторов.

2. На Со-содержащих катализаторах процесс би-риформинга метана является более эффективным, чем сухой риформинг (снижается Т процесса, увеличивается соотношение H₂/CO). Это дает возможность использовать реальный природный газ, а также реальные отходящие газы производства, в состав которых всегда входят пары воды.

Резюме

Алюминий төттүгіна кондырылған Ni-M, Co-M, Fe-M катализаторларында метан конверсиясына су бұның әсері зерттелді. Су осы үрдіске металдардың табигатына байланысты әртүрлі әсер ететіндігі белгілі болды. Қолайлы нәтижелер Со-M/Al₂O₃-те алынды (метанның толық конверсиясында температуралы 20°C төмендеткенде, кокс түзуді болдырағанда).

Summary

The effect of water steam on performance of the Ni-M, Co-M, Fe-M catalysts supported on alumina in dry reforming of methane has been studied. It has been observed that water steam has different effect on the process depending on metal nature. Improving the process parameters such as decreasing in temperature of complete methane conversion by 20°C and suppressing the coke formation has been achieved over the Co-containing catalysts.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
г. Алматы

Поступила 18.08.2010 г.