

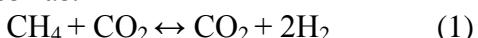
## О СПЕЦИФИЧНОМ ХАРАКТЕРЕ КОКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА В УГЛЕКИСЛОТНОМ РИФОРМИНГЕ МЕТАНА

В.С.Гаджи-Касумов, Р.В.Алиева

Институт нефтехимических процессов Национальной АН Азербайджана

*Рассмотрено коксообразование на никелевых катализаторах в углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Закоксование поверхности в данном случае имеет специфичный характер, так как является необходимой промежуточной стадией в механизме образования целевых продуктов*

Углекислотная конверсия метана в синтез-газ:



является одной из важнейших реакций гетерогенного катализа, так как предполагает взаимодействие стабильных молекул с целью дальнейшего получения ценных химических соединений. Основным недостатком этого процесса, препятствующим его промышленному внедрению, является, как принято считать, зауглероживание применяемых катализаторов[1-3].

Кокс может образовываться как при прямой диссоциации метана на углерод и водород:



так и по реакции Будуара:



Реакция (2) – эндотермическая и протекает преимущественно при высоких температурах; реакция (3) – экзотермическая и реализуется в более низком температурном интервале. Основное количество углерода накапливается на поверхности катализатора по реакции (2), в 20-25 раз больше, чем по реакции (3). В реальных условиях катализа кокс образуется практически всегда, зачастую диффундируя в металл, при этом на выходе из катализатора наблюдается появление нитевидного углерода [1-4].

Для большинства катализитических процессов, используемых промышленностью, закоксование является серьезной проблемой. Не является исключением в этом смысле и процесс углекислотной конверсии метана. Снижение активности катализатора в процессе длительной

эксплуатации обусловлено как химической дезактивацией (отравлением) в результате сильного взаимодействия углеродистых отложений (кокса) с активными центрами, так и физической дезактивацией вследствие экранирования и блокировки коксом активной поверхности. Возникает необходимость циклического проведения процесса и проведения периодической регенерации, активность катализатора может определяться непосредственно самим коксом. В последнем случае не следует смешивать катализическую активность кокса с его химической активностью, когда кокс стехиометрически принимает участие в какой-либо конкретной химической реакции с реагирующими веществами и изменяет свой состав, причем зачастую конечный продукт является целевым [5].

Классическим примером, наглядно иллюстрирующим химическую активность кокса, может, в частности, служить реакция алкилирования бензола и других ароматических углеводородов карбоидами, образовавшимися из пропилена на силикагеле. Сюда же могут быть отнесены последовательные реакции с образованием комплекса полимер–катализатор и его деполимеризацией, например, диспропорционирование метильных групп кумола при полимеризации-деполимеризации кумола на угле с образованием цимола, этилбензола, ксиола, толуола и других ароматических соединений [5].

Катализическая активность собственно кокса известна очень давно и проявляется весьма разнообразно, в широком круге реакций, в зависимости от

характеристик кокса, его состава и молекулярной структуры. Особенно интересными являются работы, в которых катализитическая активность непосредственно связывается с «обезводороженным» углем, т.е. с графито-подобными структурами: активированный, березовый и древесный угли, ламповая сажа, электродный кокс. Отметим также, что имеются и многочисленные исследования, в которых отлагающийся на поверхности катализаторов кокс никакой активности не проявлял, наоборот, оказывал положительное действие до определенной величины [5].

Необходимо упомянуть также работы Т.Г. Алхазова с сотрудниками, в которых установлена катализитическая роль продуктов уплотнения на поверхности оксида алюминия при окислительном дегидрировании ароматических углеводородов [6].

Очень интересны в этом аспекте исследования А.Л. Лапидуса и др. по механизму гидрирования CO в CH<sub>4</sub> на оригинальном носителе – углеродном нетканом материале, который был получен карбонизацией гидратцеллюлозного материала. Фактически этот носитель представляет собой углеродистую подложку [7].

В последние годы [8-11] также привлекают интерес ИК-пиролизные металл-углеродные материалы которые представляют большой научный и практический интерес. Возможность управления структурой таких композитов позволяет получать материалы с заданными свойствами, которые могут быть использованы в системах записи и хранения информации, в качестве активных элементов электронных устройств, магнитных сенсоров, для создания новых перспективных материалов с уникальными магнитными, катализитическими и др. характеристиками.

Формирование вокруг магнитных наночастиц углеродной оболочки с одной стороны обеспечивает их высокую термоокислительную стабильность, а с другой стороны способствует стабилизации наночастиц металлов из-за снижения

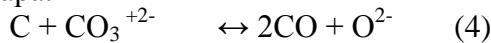
беспорядочной переориентации магнитных моментов при термических флуктуациях. Кроме того, наличие такой оболочки предотвращает агрегирование наночастиц. Важной фундаментальной задачей, решение которой открывает возможности управления структурой нанокомпозитов, является исследование зависимости размеров металлических частиц, структурных характеристик и катализитических свойств металл-углеродных нанокомпозитов от условий их получения. Кроме того, важной научной задачей представляется исследование механизма зарождения и роста углеродных нанообъектов в структуре металл-углеродных нанокомпозитов, выявление зависимости их морфологии от природы металла, формы и размера металлических наночастиц.

Учитывая во внимание, что в последние годы интенсивно ведутся работы по получению наноструктурированных металл-углеродных композитов, весьма интересно их применение в качестве катализаторов в некоторых нефтехимических процессов в том числе и углекислотной конверсии метана. Создание простого и эффективного метода получения таких металл-углеродных композитов в пиролитических условиях, исследование их структуры и морфологии на разных этапах и изучение их свойств, в том числе катализитических является актуальной и перспективной задачей.

В работах ИНХП в реакции углекислотной конверсии метана были получены удовлетворительные результаты по катализитической активности нанокомпозитных структур Ni, нанесенный на органический носитель [12]. Они были сперва прокалены при 300-350°C, после чего полученный катализатор представлял собой фактически Ni наноструктуры на углеродной подложке. В этих же условиях обычный оксид никеля на оксиде алюминия в механической смеси проявил лишь следовую активность.

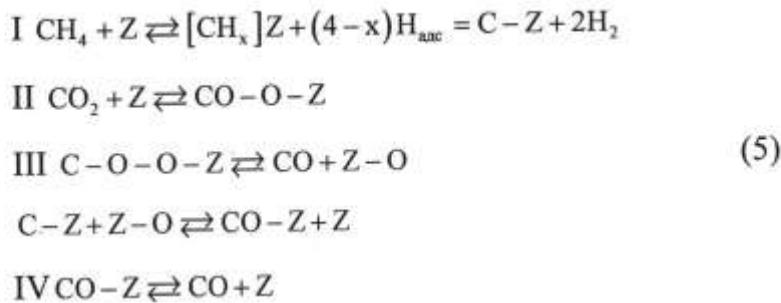
Применительно к реакции углекислотной конверсии метана коксообразование на поверхности катализатора имеет весьма важную особенность – оно является

непременной промежуточной стадией. Именно из кокса образуются монооксид углерода и две молекулы водорода – целевые продукты процесса. Рядом исследователей катализическая активность никелевых систем четко коррелируется с количеством наиболее слабосвязанного аморфного  $\alpha$ -углерода, а дезактивация катализатора вызвана, по их мнению, не столько углеобразованием, сколько реокислением Ni до NiO. Микрочастицы никеля, образующиеся в твердом растворе NiO-MgO, восстанавливают CO<sub>2</sub> до CO, а окисленные частицы оксида никеля в условиях реакции снова восстанавливаются до металлического никеля. На таких оксидах, как CaO, MgO, TiO<sub>2</sub> адсорбированный диоксид углерода образует карбонаты и реагирует с поверхностным углеродом по реакции, обратной реакции Будуара:

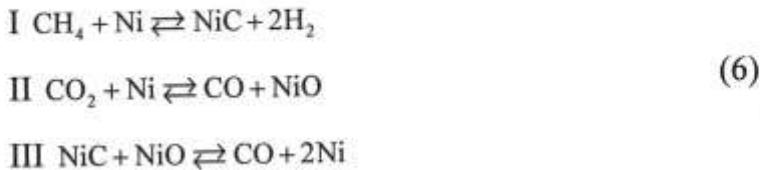


Введение в состав катализатора на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> щелочных добавок приводит к образованию не слишком стабильных карбонатов, что облегчает их взаимодействие с углеродом [1-3].

Механизм реакции углекислотной конверсии метана предполагает наличие диссоциативной адсорбции метана и диоксида углерода на поверхности катализатора. Метан последовательно образует метильные, метиленовые и метиновые радикалы, давая в предельном итоге адсорбированный углерод, который взаимодействует затем с адсорбированным кислородом. Таким образом, одна молекула CO образуется из CH<sub>4</sub>, другая – из CO<sub>2</sub>. Диоксид углерода окисляет поверхность катализатора, метан ее восстанавливает, т.е. реакция (1) протекает по окислительно-восстановительному механизму. Кинетические данные, сводка которых представлена в [1-3], указывают на то, что лимитирующей стадией в реакции (1) является стадия взаимодействия метана с поверхностью катализатора. Фактически это означает диссоциацию метана до углерода и водорода. Совокупность всех экспериментальных данных, полученных при изучении закономерностей реакции углекислотной конверсии метана на никелевых катализаторах, удовлетворительно укладывается в рамки следующего механизма:



или



Диоксид углерода может также реагировать непосредственно из газовой фазы по «ударному» механизму, т.е. по реакции, обратной реакции (3), но и в этом случае диссоциативная адсорбция метана с образованием поверхностного углерода

также является лимитирующей в реакции (1).

В стадии I схем (5) и (6) последовательное обезводороживание метана по цепочке  $CH_4 \rightarrow CH_3^\circ \rightarrow CH_2^\circ \rightarrow CH^\circ \rightarrow C$

можно рассматривать как обычное ступенчатое дегидрирование. Лимитирующей стадией тогда должна являться, согласно классическим представлениям А.А. Баландина [13], стадия отрыва первого атома водорода с образованием метильного радикала.

После диссоциации  $\text{CO}_2$  на Ni атомы углерода мигрируют в подповерхностный слой никеля вплоть до отложения углерода на обратной поверхности кристаллита. Вначале образуется С из  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , а вторичный углерод – продукт диссоциации метана. На никелевых катализаторах обнаружены две формы углерода: аморфный  $\alpha$ -углерод, гидрирующийся при 270-420°C и  $\beta$ -форма или графит, гидрирующийся выше 600 °C [4].

Аморфный  $\alpha$ -углерод и  $\beta$ -углерод различаются по своей реакционной способности при взаимодействии с диоксидом углерода. Именно  $\alpha$ -углерод поставляет в систему основное количество  $\text{CO}$  и, кроме того, он не блокирует поверхность катализатора. За блокировку каталитически активной поверхности ответственна графитная форма углерода, которая, постепенно накапливаясь на катализаторе, полностью его дезактивирует [4].

Отсутствие параллелизма между зауглероживанием до определенного значения катализатора и его активностью следует объяснить в таком случае тем, что вначале образующийся на поверхности кокс является основным поставщикомmonoоксида углерода и водорода, затем наступает экранирование графитом всей доступной для адсорбции метана и диоксида углерода поверхности и скорость коксообразования начинает превышать

скорость реакции углекислотной конверсии метана. Не исключено также, что в начальный период работы графито-подобный кокс образуется на катализаторе по дендритному механизму или на малоактивных участках поверхности, вклад которых в углекислотный риформинг незначителен.

В углекислотной конверсии метана наиболее эффективными оказались никелевые катализаторы. Для борьбы с их закоксованием применяются различные приемы. Пассивация никеля серой препятствует образованию больших ансамблей углерода, ингибируя тем самым процесс углеотложения. Кроме того, никель наносится преимущественно на носители основного характера, к другим – вводят щелочные промотирующие добавки. Нанесенные катализаторы характеризуются большей склонностью и углеобразованию, чем пропиточные. Если в качестве исходных соединений применяются органические соли никеля, то в дальнейшем формируется плотный углерод – ядро для последующего образования графита. Высокая дисперсность металла благоприятна для процесса, так как при этом образующиеся угольные нити не дезактивируют катализатор. Промотирование никелевых контактов оксидами переходных металлов также снижает коксообразование [1-3].

Все эти приемы для реакции углекислотной конверсии метана следует рассматривать не как борьбу с коксообразованием вообще, а как снижение скорости образования графитизированного углерода – основной причины дезактивации никелевых катализаторов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука. 1998. 350 с.
2. A. Bradford M.C.J., Vannice M.A. /Catal. Revs., 1999. v. 41. № 1. P. 1.
3. Крылов О.В. //Рос. хим. Журнал. 2000. т. 44. № 1. С. 29.
4. В.Ю. Бычков, Ю.Т. Тюленин, В.И. Корчак. // Кинетика и катализ. 2003. т. 44. № 2. С. 384.
5. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука. 1983. 208 с.
6. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. М.: Наука. 1980. 240 с.
7. Лапидус А.Л., Гайдай Н.А., Некрасов Н.В. и др. // Нефтехимия. 2007. т. 47. № 2. С. 91.

8. Багдасарова К.А., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. и др. // Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО2007». 2007. Новосибирск. С.105.
9. Багдасарова К.А., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. и др. /Физика твердого тела. 2008. т.50. вып.4. С.718.
10. Lhadi Merhari, Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology. Springer Science+Business Media. LLC (2009). 827 p.
11. Pomogailo A.D., Kestelman V.N. “Metallocopolymer Nanocomposites”. Springer+Business Media. Printed in Germany (2005). 563 p.
12. Алиева Р.В., Азизов А.Г., Амануллаева Г.И. и др. //Российская Конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». Звенигород. 2009. С. 166.
13. Баландин А.А. Современное состояние мультиплетной теории катализа. М.: Наука. 1978. 200 с.

*METANIN KARBON DİOKSİD  
İLƏ SİNTEZ QAZA RİFORMİNQİNDƏ KATALİZATORUN  
SƏTHİNDƏ KOKS ƏMƏLƏGƏLMƏNİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ HAQQINDA*

*V.S.Hacı-Qasimov, R.V.Əliyeva*

*Metanın karbon dioksid ilə sintez qaza riforminqi zamanı nikel katalizatorlarının üzərində koksəmələgəlmənin xüsusiyyətlərinə baxılmışdır. Tərkibində nikel saxlayan polimer kompozitlərinin müvafiq reaksiyalarda istifadə oluna bilmə mümkünlüyü göstərilmişdir.*

***ABOUT THE SPECIFICITY NATURE OF COKE-FORMATION  
ON THE SURFACE OF CATALYSTS IN CARBON-DIOXIDE  
REFORMING OF METHANE***

*V.S.Gadji-Kasumov, R.V.Aliyeva*

*Coke-formation on nickel catalysts in carbon-dioxide reforming of methane in synthesis gas has been considered. The possibility of application of nickel-containing polymer composites in indicated reaction has been revealed.*