

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛОТКАНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА В СИНТЕЗ ГАЗ

Г.Б. Алдашукурова¹, А.В. Мироненко¹, Ж.Б. Кудьярова¹, З.А.Мансуров¹,
Н.В. Шикина², С.А. Яшник², З.Р. Исмагилов^{2,3}

¹Институт проблем горения, Богенбай батыра 172, Алматы, 480012, Казахстан

²Институт катализа им. Г.К.Борескова, СО РАН, Пр. Лаврентьева 5, Новосибирск, 630000, Россия

³Институт углехимии и материаловедения СО РАН, Кемерово, 650000, Россия

Аннотация

В углекислотной конверсии метана (УКМ) изучена каталитическая активность наноструктурированных, низкопроцентных Co, Co - Ni катализаторов на основе стеклоткани, полученных методом "solution combustion" (SC). Проведено исследование физико-химических характеристик полученных образцов методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), термопрограммированного восстановления (ТПВ) и электронными спектрами диффузного отражения (ЭСДО). Методом АСМ установлено, что активные частицы катализатора имеют размер порядка 5 нм, что доказывает образование наноразмерных частиц активного компонента. Исследования ТПВ для изученных систем показали смещение максимума поглощения водорода в сторону более высоких температур, что, по-видимому, связано с взаимодействием активных компонентов с носителем вплоть до образования новых фаз. Электронные спектры диффузного отражения выявили образование на поверхности стеклоткани дефектных шпинельных фаз в составе которых присутствуют ионы Ni и Co: $[\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}](\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$ и подтвердили данные ТПВ о сильном взаимодействии катионов $\text{Ni}^{2+}_{\text{OH}}$ и $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ с носителем, а также формирование в процессе синтеза образцов шпинельных структур часть из которых являются дефектными, например, $[\text{Co}^{2+}](\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$ или $[\text{Co}^{2+}](\text{Al}^{3+}, \text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$. Найдено, что метод SC позволяет получать активный компонент на поверхности стеклоткани в виде наночастиц размером 5-10 нм. Выявлена высокая активность катализаторов, активным компонентом которых выступает кобальт - увеличение содержания Co в матрице стеклоткани приводит к возрастанию активности.

Введение

Сегодня огромное внимание во всем мире уделяется состоянию окружающей среды и воздушного пространства. Не секрет, что при нефтедобыче утилизация попутных нефтяных газов производится путем их сжигания в факельных установках. По данным спутникового мониторинга США, объем газообразных углеводородов ежегодно сжигаемых на таких установках составляет 50 млрд. м³. Создавшаяся ситуация - это огромные экономические потери и серьезная угроза для окружающей среды. Утилизация попутных нефтяных газов в ценное сырье, например, этилен, метанол или синтетическое моторное топливо позволит снять большой спектр экологических проблем и, к тому же, повысить рентабельность добычи углеводородного сырья даже на малодобитных месторождениях [1]. Так, по оценкам института НИПИ Энергопром от утилизации каждых 100 млн. куб.м. попутного газа, состоящего в основном из метана и легких углеводородных

фракций, будет достигнут эффект снижения выбросов на 40,0 тыс. тонн загрязняющих веществ. Совокупность химических производств по превращению природного газа в высшие углеводороды, топлива и химические продукты получили в англоязычной литературе название технологии gas-to-liquids (GTL). В отечественных публикациях используется термин «синтетическое жидкое топливо» (СЖТ). GTL-технология дает возможность перерабатывать природный газ в широкий спектр продуктов — от этилена и α-олефинов до твердого парафина. Важнейшим продуктом является синтетическая дизельная фракция, по эксплуатационным и экологическим параметрам превосходящая нефтяное дизельное топливо. Метан активируется на металлах VIIIВ группы и в присутствии водяного пара при высоких температурах может быть превращен в смесь монооксида углерода и водорода — синтез-газ [2]. Последний получается также некаталитическим парциальным окислением метана в условиях

недостатка кислорода.

Продукты парциального окисления метана, водород и монооксид углерода CO, гораздо более реакционноспособны и могут быть превращены в разнообразные соединения в присутствии подходящих катализаторов. В частности, превращение синтез-газа над нанесенными металлическими катализаторами дает высшие углеводороды — целевые продукты GTL-технологии [3].

Таким образом, коммерческая переработка природного газа в высшие углеводороды осуществляется в три ступени, каждая из которых представляет, по сути, отдельное производство [4]:

1. Получение синтез-газа из метана.

2. Конверсия синтез-газа в высшие углеводороды.

3. Разделение и конечная переработка продуктов.

В таблице 1 представлены данные о продуктах, получаемых на основе синтез-газа.

В промышленности для получения синтез-газа используют процесс паровой конверсии метана, однако этот вид конверсии имеет ряд существенных недостатков, таких как необходимость малых объемных скоростей (средняя объемная скорость по метану 1200 ч^{-1}), высокое соотношение H_2/CO в получаемом синтез-газе; самый существенный недостаток данного процесса - высокие экономические затраты при его проведении, в результате чего стоимость синтез-газа, получаемого по этой технологии, составляет примерно две трети от стоимости конечных продуктов (метанола или диметилового эфира).

Таблица 1 – Характеристика производства различных продуктов, получаемых на основе синтез-газа [5]

Процесс	Продукт	Состав исходного газа	Расход 1 т конечного продукта	Затраты тв. топлива на 1 т конечного продукта
Синтез аммиака	аммиак	75% (об) H_2 , 25% (об) N_2	$2050 \text{ м}^3 \text{ H}_2 + 685 \text{ м}^3 \text{ N}_2$	1,40
Синтез метанола	метанол	67% (об) H_2 , 33% (об) CO	$1650 \text{ м}^3 \text{ H}_2 + 825 \text{ м}^3 \text{ CO}$	1,50
Оксосинтез	альдегиды, спирты	50% (об) H_2 , 50% (об) CO	$600 \text{ м}^3 \text{ H}_2 + 600 \text{ м}^3 \text{ CO}$	0,88
Синтез у/в по Фишеру-Тропшу	Жидкие углеводороды	33% (об) H_2 , 67% (об) или 67% (об) H_2 , 33% (об) CO	$2000 \text{ м}^3 \text{ H}_2 + 4000 \text{ м}^3 \text{ CO}$ или $4000 \text{ м}^3 \text{ H}_2 + 2000 \text{ м}^3 \text{ CO}$	3,85
Прямое восстановление железа	железная губка (92%Fe)	33% (об) H_2 , 67% (об)	$225 \text{ м}^3 \text{ H}_2 + 400 \text{ м}^3 \text{ CO}$	0,45
Гидрокрекинг вакуумного дистиллята нефти	бензин	100% (об) H_2	$500 \text{ м}^3 \text{ H}_2$	0,02
Гидрирование каменного угля	Жидкие углеводороды	100% (об) H_2	$2070 \text{ м}^3 \text{ H}_2$	0,27
Гидрирование бурого угля	Жидкие углеводороды	100% (об) H_2	$1620 \text{ м}^3 \text{ H}_2$	0,16

Процесс углекислотной конверсии метана (УКМ) позволяет получать синтез-газ с более низким отношением H_2/CO , в интервале с 2:1 до 1:1. В настоящее время для многих технологий требуется именно такое низкое отношение H_2/CO . Например, оно предпочтительно для производства углеводородов по методу Фишера-Тропша, для гидроформилирования, получения метанола, формальдегида, диметилового эфира и многих других органических соединений, что избавляет от необ-

ходимости регулировать отношение H_2/CO посредством реакции конверсии водяного газа. Углекислотная конверсия метана позволяет также вовлекать в синтез диоксид углерода, запасы которого огромны, а масштабы использования в промышленности невелики. Кроме того он является парниковым газом и считается ответственным за глобальное потепление на Земле. Поэтому расширение числа синтезов на основе CO_2 – перспективное направление развития газохимии [6].

В данной работе синтезирован ряд низкопроцентных катализаторов на основе стеклоткани, модифицированных оксидами Co и Ni. Данный выбор обусловлен тем, что процесс УКМ ведет к повышенной коксуемости использующихся катализаторов. По имеющимся в литературе данным более стойкими являются катализаторы, модифицированные Ni совместно с Co [7]. Полученные контакты исследованы в процессе углекислотной конверсии метана.

Экспериментальная часть

Синтез катализаторов

Для приготовления основы катализаторов в качестве носителя использована Na-Si-стеклоткань марки КС-11-ЛА (88). Оксиды металлов Ni и Co наносились на поверхность стеклотканной матрицы методом “solution combustion” (SC), который является одним из вариантов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [8]. В процессе СВС происходит экзотермическая реакция между окислителем (в основном нитраты) и

органическим топливом, в качестве которого могут выступать глицил-глицин, глицин, мочевины, карбогидразид и др., в результате, на поверхность носителя, в данном случае стеклоткани, осаждается оксид металла.

Для проведения синтеза определяется предварительно влагоемкость материала, затем отрезается образец стеклоткани необходимого размера (6x6 или 8x8 см) и пропитывается рассчитанным по уравнению реакции водным раствором азотнокислых солей Co, Ni и глицина (или глицил-глицина) в течение определенного времени. Влажный образец подсушивается в сушильном шкафу при температуре 110-120 °С на воздухе и затем прокаливается в муфельной печи при 400-500 °С в течение 40-60 минут, при этом на поверхности образца осуществляется СВ-синтез.

Таким образом синтезирован ряд образцов катализаторов (Таблица 2) с общим содержанием активной фазы в пределах 0,2-1,5% и варьированием состава входящих компонентов.

Таблица 2 – Условия синтеза стеклотканых катализаторов

№ п/п	Катализатор	Общее содержание MeO, %	CoO/NiO, % / %
1	0.2Co	0.2	100/0
2	0.5Co	0.5	100/0
3	0.8Co	0.8	100/0
4	1.0Co	1.0	100/0
5	1.2Co	1.2	100/0
6	1.5Co	1.5	100/0
7	0.25Co-0.25Ni	0.5	50/50
8	0.4Co-0.4Ni	0.8	50/50
9	0.3Co-0.7Ni	1.0	30/70
10	0.6Co-0.4Ni	1.0	60/40
11	0.6Co-0.6Ni	1.2	50/50
12	1.2 Ni	1.2	0/100

Физико-химическое исследование образцов

Образцы катализаторов исследованы с помощью атомно-силового микроскопа в полуконтактном режиме. Для этого они растирались до порошкообразного состояния, помещались в дистиллированную воду и обрабатывались ультразвуком частотой 22 кГц. После чего, на свежий скол слюды площадью 25-30 мм² наносилась капля полученной суспензии (20 мкл) и в течение 1 часа при комнатной температуре велась адсорбция. Остатки жидкости удалялись с помощью фильтровальной

бумаги, после чего проводилось сканирование поверхности образца. В результате получали отклик в виде разности потенциалов между поверхностью и щупом (иглой).

Проведено температурно-программированное восстановление (ТПВ) катализаторов водородом в интервале от 30 до 800 °С. Образцы катализаторов непосредственно перед опытом тренировали в токе кислорода или аргона при температуре 400 °С, в течение 1 часа. Линейная скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Образцы весом 100 мг восстанавливали в токе

водорода (10% H_2 + 90% Ar) при объемной скорости газа $60 \text{ см}^3/\text{мин}$. Продукты реакции восстановления (воду или CO_2) вымораживали в низкотемпературной ловушке. Для регистрации поглощения водорода использовался детектор по теплопроводности.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) стеклотканых образцов регистрировали относительно $BaSO_4$ в диапазоне $11000-54000 \text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре UV-2501 PC (Shimadzu) с приставкой диффузного отражения ISR-240A. Спектры представлены в координатах: по оси ординат – функция Кубелки-Мунка, по оси абсцисс – волновое число. Спектры регистрировались без растирания образцов в порошок.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 449C в условиях нагрева навески (10 мг) образцов от комнатной температуры до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $10^\circ/\text{мин}$. Метод использован для характеристики фазовых превращений в образцах при нагреве и для определения потерь веса образцов при прокаливании.

Исследование каталитической активности

Исследование синтезированных стеклотканых образцов в процессе УКМ проводилось хроматографически на газожидкостном хроматографе «Кристалл 2000М» в проточном кварцевом реакторе. Условия проведения экспериментов: смесь CH_4 , 50%; CO_2 , 50%; температура в реакторе $600-800 \text{ }^\circ\text{C}$; расход смеси – 60

$\text{см}^3/\text{мин}$; суммарная скорость потока газов – 1440 ч^{-1} .

Результаты и их обсуждение

Характеристики и свойства исследуемой системы

Исследование катализаторов методом АСМ

Полученные АСМ-снимки показывают, что поверхность анализируемых образцов неоднородна, имеет ярко выраженные выступы в виде пирамид, которые на своих вершинах несут повышенный энергетический потенциал, способствующий, видимо, преодолению энергетического потенциального барьера реакции.

На рисунке 1а представлено трехмерное изображение отдельных частиц катализатора $1.5Co$, которые были отделены с подложки с помощью сверхзвукового диспергатора. В горизонтальной плоскости показана площадка, размером $3,5 \times 3,5 \text{ мкм}$, которая является областью сканирования образца. На самом деле сканируется площадка размером около 30 мм^2 . На рисунке представлена только область, на которой обнаружены частицы. Высота частиц, характеризующая их размер, определяется по вертикальной шкале и составляет в данном случае $7-8 \text{ нм}$. На рисунке 1б представлен полученный снимок в 2D формате катализатора $1.5Co$ (таблица 2). Видно, что активные частицы катализатора имеют размер не более 5 нм , что доказывает образование наноразмерных частиц активного компонента в результате синтеза методом solution combustion.

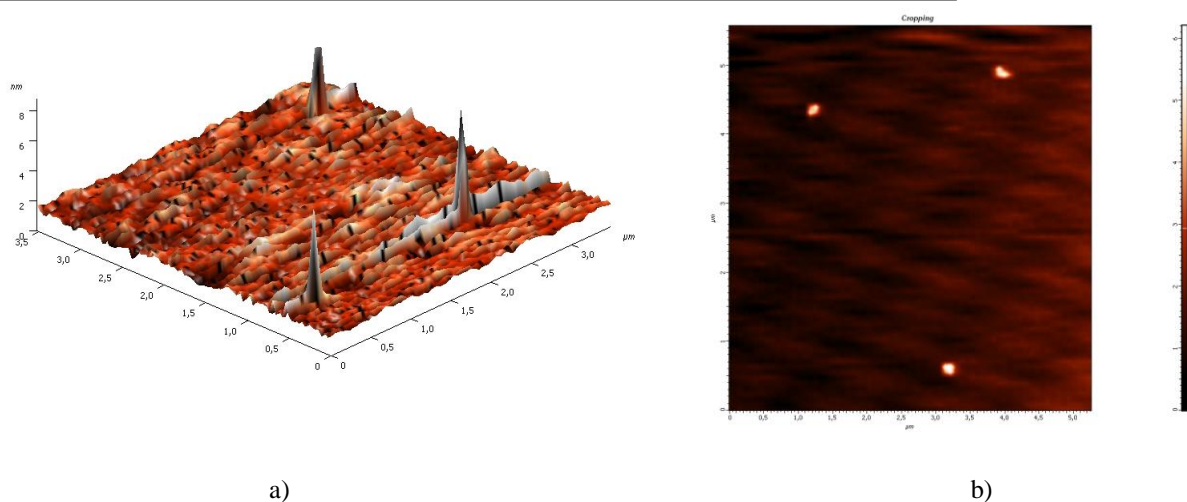
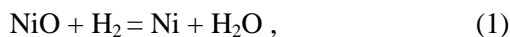


Рис. 1 – АСМ снимки в формате 3D (а) и 2D (б) катализатора № 6

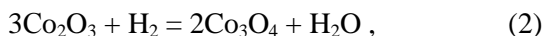
Исследование катализаторов методом ТПВ

Для массивных оксидов кобальта и никеля в ходе восстановления в смеси

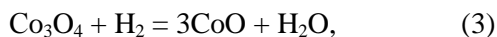
(10% H_2 + Ar) возможно протекание приведенных ниже реакции 1-б:



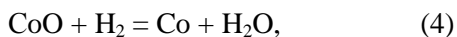
соотношение $\text{H}_2/\text{Ni} = 1$, при $T = 250\text{-}390^\circ\text{C}$



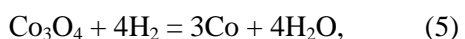
соотношение $\text{H}_2/\text{Co} = 1/6$, при $T = 180\text{-}230^\circ\text{C}$



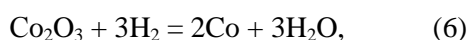
соотношение $\text{H}_2/\text{Co} = 1/3$, при $T = 180^\circ\text{C}$



соотношение $\text{H}_2/\text{Co} = 1/1$, при $T = 260\text{-}350^\circ\text{C}$



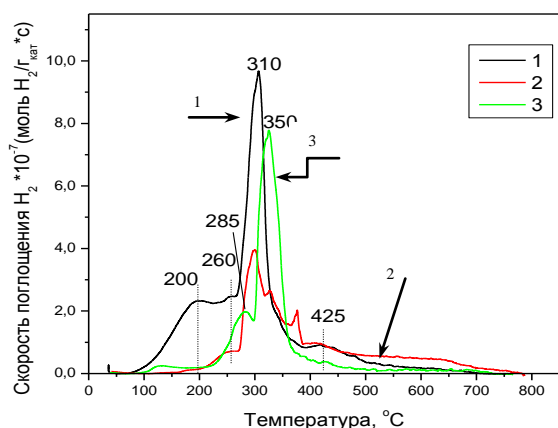
соотношение $\text{H}_2/\text{Co} = 4/3$, при $T = 190^\circ\text{C}$ (в 100% H_2)



соотношение $\text{H}_2/\text{Co} = 3/2$, при $T = 350^\circ\text{C}$ (в 100% H_2)

Для нанесенных систем могут изменяться температурные интервалы протекания данных реакций, в частности, температура восстановления частиц оксида переходного металла может понижаться вследствие уменьшения размера частиц оксида или увеличиваться за счет взаимодействия активного компонента с носителем (вплоть до формирования новых фаз).

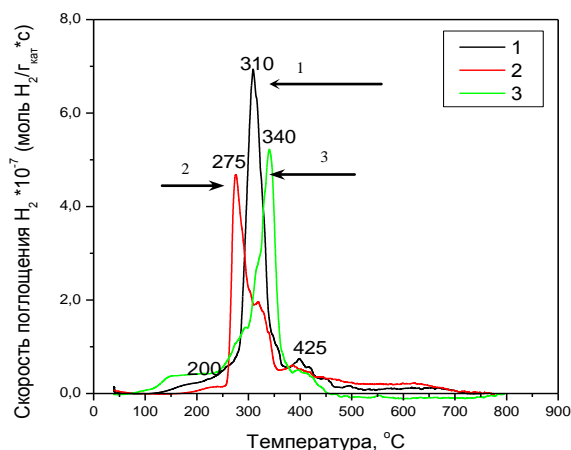
На рисунках 2-3 приведены типичные кривые ТПВ водородом кобальтового, никелевого и бикомпонентного Co-Ni катализаторов.



1 – образец 0.6Co-0.6Ni,
2 – образец 1.2Ni,
3 – образец 1.2Co.

Образцы тренировали в кислороде $400^\circ\text{C}/0.5$ ч.

Рис. 2 – Скорость поглощения водорода в ТПВ экспериментах



1 – образец 0.6 Co-0.6 Ni,
2 – образец 1.2Ni,
3 – образец 1.2Co.

Образцы тренировали в аргоне $400^\circ\text{C}/0.5$ ч.

Рис. 3 – Скорость поглощения водорода в ТПВ экспериментах

1) После тренировки катализатора 1.2Ni в кислороде соотношение $\text{H}_2/\text{Ni} = 0.9$, что ниже стехиометрического значения характерного для восстановления NiO до металлического Ni, из чего следует, что часть NiO, вероятно, восстанавливается при синтезе или в условиях тренировки (другими словами, степень окисления Ni меньше +2).

2) После тренировки образца 1.2Ni в аргоне соотношение H_2/Ni снижается до 0.7, что также ниже стехиометрического значения характерного для восстановления NiO—Ni. Из соотношения H_2/Ni следует, что часть NiO либо восстанавливается в условиях тренировки либо не восстанавливается в выбранных условиях проведения ТПВ эксперимента. Последнее может быть связано с взаимодействием NiO с носителем вплоть до образования новых фаз, что приводит к смещению восстановления в область более высоких температур.

3) После проведения ТПВ катализатора 1.5Co полученное соотношение H_2/Co , характеризующее суммарное поглощение водорода в области температур $280\text{-}390^\circ\text{C}$, составляет 1.4, что близко к стехиометрическому значению, характерному для восстановления Co_3O_4 до металлического Co в одну стадию. Такое восстановление обычно характерно для восстановления массивного оксида Co_3O_4 в чистом водороде, однако температура максимума восстановления выше и составляет около 370°C . Такое смещение максимума поглоще-

ния, наблюдаемое для нанесенной системы, в высокотемпературную сторону по сравнению с массивным образцом может быть обусловлено сильным взаимодействием частиц шпинели Co_3O_4 с носителем или локализацией данной шпинели в узких порах носителя.

4) После тренировки катализатора 1.5Co в кислороде соотношение H_2/Co , характеризующее суммарное поглощение водорода в области температур 280-325°C, сохраняется и составляет около 1.23, что близко к стехиометрическому значению, характерному для восстановления Co_3O_4 до металлического Co в одну стадию. Отметим, что после тренировки катализатора в кислороде наблюдается существенное смещение максимума поглощения водорода в низкотемпературную область, с 370 до 325°C, причем соотношение H_2/Co изменяется незначительно. Такие изменения в ТПВ экспериментах для исходного образца и тренированного в кислороде (окисленного) могут указывать на уменьшение размера частиц Co_3O_4 в процессе дополнительной обработки в кислороде.

5) После тренировки катализатора 1.5Co в аргоне соотношение H_2/Co снижается до 1.0 по сравнению с образцом, тренированным в кислороде. Соотношение $\text{H}_2/\text{Co}=1$ характерно для стехиометрического восстановления CoO до Co. Можно предположить, что часть катионов Co^{3+} восстанавливаются до Co^{2+} в процессе тренировки катализатора в аргоне (это формальное выражение, поскольку удаляется просто часть кислорода).

6) После тренировки катализатора 0.6Co-0.6Ni в кислороде соотношение H_2/Co , характеризующее суммарное поглощение водорода в области температур 180-303°C, = 2.4, что существенно выше, чем необходимо для стехиометрического восстановления как CoO-NiO, так и Co_2O_3 и Co_3O_4 до Co. По соотношению $\text{H}_2/\text{Co}+\text{Ni}$, характеризующему восстановление в области 300°C, можно полагать, что здесь происходит 1-стадийное восстановление шпинели Co_3O_4 , допированной катионами никеля, до металлического Co. Большой избыток поглощенного водорода, наблюдаемый в области низких температур, объяснить трудно, возможно он связан с восстановлением NiO до Ni.

7) После тренировки катализатора 0.6Co-0.6Ni в аргоне соотношение H_2/Co существенно снижается и составляет около 1.35, что хорошо соответствует 2-х стадийному восстановлению $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ (в данном случае

вероятно содержащей в своей структуре катионы Ni^{2+}), при этом количество поглощенного водорода на первой стадии указывает, что при 192°C восстанавливаются только катионы Co^{3+} до Co^{2+} , а на второй стадии протекает восстановление Co^{2+} (Ni^{2+}) до металлов. Таким образом, формально при тренировке в аргоне из каталитической системы удаляется избыток кислорода, который присутствует в системе после синтеза.

Электронное состояние Co и Ni в стеклотканых материалах, полученных SC методом

Для более полного проведения ЭСДО были дополнительно синтезированы образцы катализаторов: 1.5 NiO и 0.8Co.

Известно, что ионы Co^{2+} (d^7 -ион) имеет электронный спин $S=3/2$ и основной терм высокоспинового состояния 4F . В электронных спектрах ионы Co^{2+} в октаэдрической ($\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$) и тетраэдрической ($\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$) координациях существенно различаются энергией d-d-переходов и их экстинкцией [9]. Ионы $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$ в оксидных структурах проявляются в виде интенсивной полосы поглощения (п.п.) в области 19000 см^{-1} , которую относят к переходу $^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4T_{1g}(\text{P})$, а ионы $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ наблюдаются в виде мультиплета в области 15000 см^{-1} , соответствующего переходу $^4A_2(\text{F}) \rightarrow ^4T_1(\text{P})$. При этом, экстинкция п.п. ионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ ($100\text{-}2000 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$) на два порядка выше экстинкции п.п. ионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$ ($5\text{-}20 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$) [9], что позволяет четко различать эти состояния кобальта в конкретных соединениях в случае их совместного присутствия.

В ряде случаев ионы $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$ также могут проявляться в виде мультиплета в области 19000 см^{-1} . Например, в случае тетрагонального искажения октаэдрического окружения ионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$ (D_{4h} симметрия) наблюдается расщепление уровней основного состояния $^4T_{1g}(\text{P})$ и в спектре может проявляться мультиплет полос в области $16500, 18600$ и 22250 см^{-1} , относимый к переходам $^4E_g \rightarrow ^4B_{1g}$, $^4E_g \rightarrow ^4E_g(^4T_{1g}(\text{P}))$ и $^4E_g \rightarrow ^4A_{2g}(^4T_{1g}(\text{P}))$, соответственно. Примером, спектра тетрагонально-искаженных октаэдрических ионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$ является $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, у которого в координационной сфере $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$ находятся 4 лиганда H_2O (в экваториальной плоскости) и 2 лиганда Cl^- (аксиально-удаленное положение). С другой стороны, мультиплет от ионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$ может возникать за счет примешивания запрещенных по спину переходов к дублетному состоянию, связанному преимущественно с 2G и 2H . Переход на $^4A_{2g}$ очень

слабый и часто проявляется в виде плеча в области 12000-16000 см^{-1} .

Для ионов Co^{3+} (d^6 -ион) в октаэдрической координации (Co^{3+}_{Oh}) в большинстве комплексов [9] реализуется низкоспиновое состояние (спин $S=0$, основной терм $^1A_{1g}$) и в случае оксидных лигандов наблюдается широкая полоса поглощения в области 25000-30000 см^{-1} , обусловленная переходом $^1A_{1g}-^1T_{2g}$, и слабая п.п. в области 16500 см^{-1} , обусловленная переходом $^1A_{1g}-^1T_{1g}$.

Для ионов Ni^{2+} (d^8 -ион) основным состоянием является 3F , а основным термом в октаэдрическом поле – $^3A_{2g}$ и в тетраэдрическом поле – 3T_1 . В правильной октаэдрической координации для ионов Ni^{2+}_{Oh} разрешены по спину три перехода $^3T_{2g}-^3A_{2g}$, $^3T_{1g}-^3A_{2g}$, и $^3T_{1g}(P)-^3A_{2g}$, которые обычно наблюдаются в диапазонах 7000-13000, 11000-20000 и 19000-27000 см^{-1} соответственно и имеют экстинкции 30 л/(моль*см) [9]. Для ионов Ni^{2+}_{Oh} в большинстве случаев также проявляются две запрещенных по спину полосы: одна (переход на 1E_g) вблизи перехода $^3T_{1g}-^3A_{2g}$, а другая (переход на $^1T_{2g}$) между второй и третьей разрешенными переходами [9]. В действительности, состояние 1E_g с $Dq/B \sim 1$ лежит настолько близко к $^3T_{1g}$, что происходит их значительное смешивание, в результате чего наблюдается дублет полосы, при этом интенсивность за-

прещенного по спину перехода возрастает за счет разрешенного по спину перехода.

Для ионов Ni^{2+}_{Oh} в оксидной системе NiO/MgO в электронном спектре проявляются п.п. 8600, 14900, 13500 и 24600 см^{-1} , которые относят к d-d переходам $^3T_{2g}-^3A_{2g}$, $^1E_g-^3A_{2g}$, $^3T_{1g}-^3A_{2g}$, и $^3T_{1g}(P)-^3A_{2g}$, соответственно. Энергии указанных полос близки к характерным для гекса-аква комплекса Ni^{2+}_{Oh} . В случае аммиачных комплексов $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ наблюдаемые полосы поглощения смещаются в высокочастотную область спектра, 10750, 17500 и 28200 см^{-1} [9], причем переход $^1E_g-^3A_{2g}$ в спектре не проявляется.

Для ионов Ni^{2+}_{Td} спектры в видимой области электронного спектра подобны по интенсивности и энергиям полос поглощения спектрам кобальта Co^{2+}_{Td} . Видимая полоса в области 15000 см^{-1} , соответствующая переходу $^3T_1(P)-^3T_1(F)$, проявляет мультиплетную структуру с интенсивностью около 10^2-10^3 л/моль*см. Переходы в синглетное состояние (3A_2) обычно наблюдаются в ИК-области (6500-9500 см^{-1}) между разрешенными по спину полосами ($^3T_2(F)$ и $^3T_1(P)$). Следует отметить, что для ионов Ni^{2+} в оксидных системах не характерна стабилизация в тетраэдрических кристаллических полях [10].

На рисунках 4-5 приведены ЭСДО спектры стеклотканого образца, а также спектры Ni-, Co- и Co-Ni-катализаторов, приготовленных на его основе.

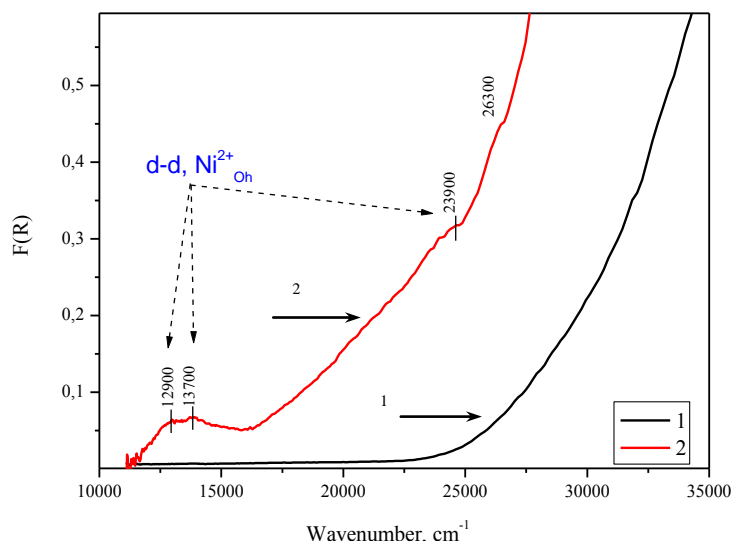


Рис. 4 – Электронные спектры диффузного отражения образца стеклоткани (кривая 1) и Ni-катализатора (1.5 NiO), приготовленного на ее основе (кривая 2)

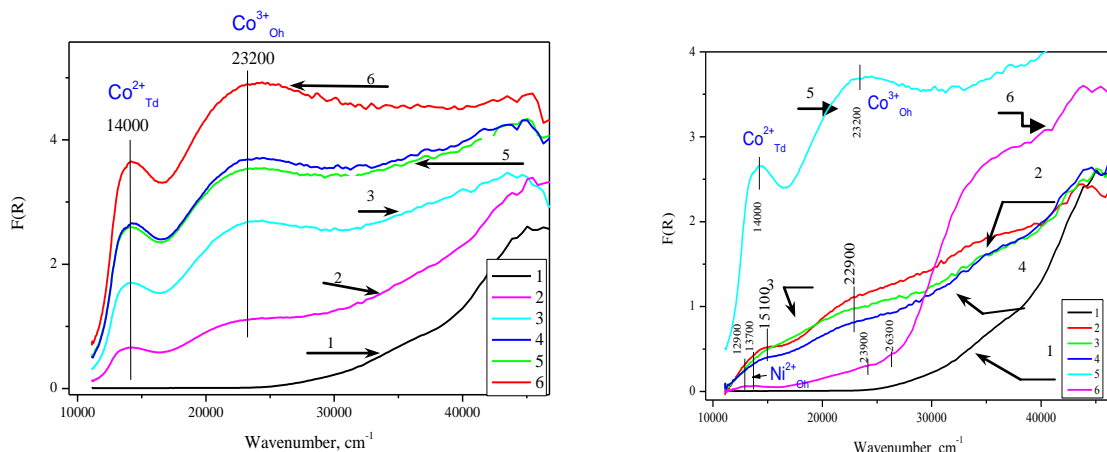
Для немодифицированного стеклотканного образца наблюдается интенсивное поглощение в области 40000 см^{-1} , которое можно отнести к краю фундаментального поглощения (КФП). КФП стеклоткани находится в УФ области ЭСДО, что обычно характерно оксидным структурам типа диэлектриков и широкозонных полупроводников.

Отсутствие для немодифицированного стеклотканного материала других полос поглощения в широкой области ЭСДО позволяет относить полосы поглощения, наблюдающиеся для Ni-, Co- и CoNi-катализаторов на его основе, к соединениям кобальта и/или никеля и характеризовать электронное состояние и координационное окружение катионов Ni^{2+} и Co^{n+} .

Существенным отличием ЭСДО Ni-катализатора от известной оксидной системы NiO/MgO является смещение полос поглощения в низкочастотную область (примерно на $600\text{-}1400\text{ см}^{-1}$) и уменьшение величины расщепления дублета (с 1400 до 800 см^{-1}), что указывает на сильное взаимодействие катионов Ni^{2+}_{Oh} с носителем.

В электронных спектрах Co-катализаторов (рисунок 5а) с содержанием кобальта 0.2-1.5 мас.% наблюдаются две интенсивные полосы поглощения 14000 и 23200 см^{-1} , энер-

гию которых можно отнести к d-d переходу ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ ионов Co^{2+}_{Td} в тетраэдрической координации и к переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ ионов Co^{3+}_{Oh} в октаэдрической координации, соответственно. Наблюдение указанных состояний кобальта может указывать на формирование в процессе синтеза образца шпинельных структур, например, $[\text{Co}^{2+}](\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$ или $[\text{Co}^{2+}](\text{Al}^{3+}, \text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$. Следует отметить, что интенсивность обеих полос поглощения увеличивается пропорционально увеличению содержания кобальта в образце. Существенным отличием ЭСДО Co-катализаторов от известных оксидных систем, содержащих Co_3O_4 , является отсутствие расщепления полосы в области 14000 см^{-1} и ее смещение в область меньших энергий (на 1000 см^{-1}), а также изменение соотношения интенсивностей полос поглощения, соответствующих ионов Co^{2+}_{Td} и Co^{3+}_{Oh} . Смещение полос поглощения в низкочастотную область может быть обусловлено сильным взаимодействием катионов Co^{2+}_{Td} с носителем. Учитывая экстинкции Co^{2+}_{Td} и Co^{3+}_{Oh} , наблюдение большей интенсивности полосы поглощения в области 23200 см^{-1} по сравнению с п.п. 14000 см^{-1} указывает на преобладание в системе ионов Co^{3+}_{Oh} , а следовательно на высокую дефектность шпинельной структуры.



Образец стеклоткани (кривая 1), Co-катализаторы, с содержанием Co: 0.2Co (кривая 2), 0.5Co (кривая 3), 0.8Co (кривая 4), 1.2Co (кривая 5), 1.5Co (кривая 6)

Образец стеклоткани (кривая 1) и CoNi-катализаторы, с соотношением Co/Ni=1/1 и с суммарным содержанием Co+Ni: 0.6Co-0.6Ni (кривая 2), 0.4Co-0.4Ni (кривая 3), 0.25Co-0.25Ni (кривая 4), Co-катализатор 0.8Co (кривая 5) и Ni-катализатор 1.5 Ni (кривая 6)

Рис. 5 – Электронные спектры диффузного отражения

Электронные спектры Co-Ni-катализаторов (рисунок 5b) существенным образом отличаются от спектров однокомпонентных катализаторов при близком содержании активного компонента.

В ЭСДО спектрах CoNi-катализаторов с суммарным содержанием кобальта и никеля 0.5-1.5 мас.% проявляется поглощение в виде плеча с максимумом в области 15100 и 23000 см⁻¹, интенсивности которого значительно меньше (примерно в 5 раз) интенсивности Co-катализатора с близким содержанием кобальта.

Энергию наблюдаемого поглощения можно отнести к d-d переходам ионов Co²⁺_{Td} в тетраэдрической координации и ионов Co³⁺_{Oh} в октаэдрической координации, соответственно.

На фоне этих ионов кобальта практически невозможно выделить координацию и электронное состояние катионов никеля, поэтому не исключено, что обе наблюдаемые полосы являются суперпозицией полос поглощения, характерных для катионов Ni²⁺_{Oh} (дублет 13000-15000 см⁻¹ и 25000 см⁻¹) и Co²⁺_{Td} (14000 см⁻¹), Ni²⁺_{Oh} (25000 см⁻¹) и Co³⁺_{Oh} (23000 см⁻¹).

В этом случае, CoNi-катализатор может содержать катионы Ni²⁺_{Oh} в составе частиц NiO, а катионы Co²⁺_{Td} и Co³⁺_{Oh} в составе шпинельной структуры Co₃O₄.

С другой стороны, можно предположить стабилизацию катионов Ni²⁺ в тетраэдрической координации (хотя она не характерна катионам никеля) в составе шпинели [Co²⁺, Ni²⁺](Co³⁺)₂O₄, в этом случае полоса по-

глощения в области 15000 см⁻¹ будет соответствовать катионам Ni²⁺_{Td} и Co²⁺_{Td} одновременно.

Следует отметить, что интенсивность обеих полос поглощения практически не зависела от суммарного содержания кобальта и никеля в образце при соотношении Co/Ni=1/1. Кроме того, учитывая низкую интенсивность полосы поглощения соответствующую ионам Co²⁺_{Td} можно полагать, что в катализаторе преобладает состояние Co³⁺, а шпинель Co₃O₄ имеет дефектную структуру.

Каталитическая активность образцов в реакции углекислотной конверсии метана

Результаты исследования активностей в реакции УКМ представлены в таблице 3. Изучение Co катализаторов с содержанием фазы шпинели Co₃O₄ показало зависимость каталитической активности от концентрации активного компонента.

Как видно из таблицы 3 конверсия исходных компонентов и выходы H₂ и CO при 750 °C возрастают с увеличением содержания оксида Co в катализаторе.

Для Co-Ni катализаторов, содержащих фазу шпинели (Ni, Co) Co₂O₄, изменение конверсии исходных компонентов в зависимости от общей концентрации оксидов никеля и кобальта в катализаторе не показало. Наименьшую активность среди исследованных систем показал катализатор, содержащий в своем составе фазу NiO, что, вероятнее всего, связано с образованием углерода на поверхности контакта.

Таблица 3 – Результаты проведения УКМ на катализаторах

Катализатор	Т, °C	Конверсия, %		Выход, %	
		CH ₄	CO ₂	H ₂	CO
0.2CoO	740	0.6	4.7	0.1	1.3
0.8CoO	740	78	100	19	30
1.2 CoO	770	89	100	36	36
0.25CoO-0.25NiO	750	90	100	34	32
0.3CoO-0.7NiO	750	45	38	16	18
1.5Ni	815	42	77	20	24

По результатам термогравиметрического анализа проведенного на катализаторах после реакции УКМ установлено, что содержание углерода в катализаторах CoO/NiO = 100/0 и 50/50 не превышает 0.13 и 0.20 мас.% соответственно.

Тогда как на Ni катализаторе количество углеродистых отложений достигает 5.7 мас.%,

можно предположить, что наличие фазы NiO в катализаторе способствует формированию углерода.

Тем не менее, данный катализатор стабильно работал в процессе УКМ в течение трех часов без снижения активности, следовательно, образовавшийся углерод не блокирует активные центры образца, которые связаны с

подложкой (стеклоткань) как показали снимки, сделанные с помощью электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ, [11]).

Взаимодействие активного компонента со стеклотканью предотвращает образование крупных частиц, на которых возможно образование углерода.

Заключение

Таким образом, в ходе выполнения работы методом “solution combustion” получены эффективные катализаторы с размером частиц 8-10 нм, как показано на снимках, сделанных с помощью АСМ.

Метод ТПВ проведенный для нанесенной системы, показал смещение максимума в высокотемпературную сторону по сравнению с массивным образцом.

Это может быть обусловлено сильным взаимодействием частиц шпинели Co_3O_4 с носителем или локализацией данной шпинели в узких порах носителя.

Результаты исследования катализаторов методом ЭСДО показали, что в синтезированных каталитических системах наблюдается довольно сильное взаимодействие катионов $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}$ и $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ с носителем, а также формирование в процессе синтеза образца шпинельных структур часть из которых являются дефектными, например, $[\text{Co}^{2+}](\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$ или $[\text{Co}^{2+}](\text{Al}^{3+}, \text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$.

Показано, что наночастицы активного компонента в виде шпинели предотвращают образование углерода и обеспечивают высокую активность в процессе углекислотной конверсии метана.

Синтезированный ряд катализаторов позволил получить синтез газ с соотношением H_2/CO 1:1, это отношение предпочтительно для производства углеводородов по методу Фишера-Тропша, для реакций гидроформилирования, получения диметилового эфира и многих других органических соединений.

Литература

- [1] Н.Я. Усачев, В.В. Харламов, А.В. Казаков, Е.П. Беланова, Наноструктурированные оксиднометаллические системы – катализаторы для переработки природного и попутного нефтяного газа (ПНГ) в ценные продукты, Молекулярные технологии, 2010, №4.1, с. 27-43
- [2] Rostrup-Nielsen J.R. In: Catalysis, Science and Technology. Eds. J.R. Anderson., M. Boudart, 1984, v. 5, ch. 2, Springer, Berlin
- [3] Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. М.: Издательство, 1954
- [4] О. Л. Елисеев, Технологии «газ в жидкость», Российский химический журнал, 2008, т. LII, № 6, с.53-62
- [5] Сысоев М. М. Автореферат диссертации «Сравнительный анализ: методы получения синтез-газа», Москва, 2003 г., с. 28
- [6] Зыонг Чи Чунг, автореферат диссертации «Получение синтез-газа углекислотной конверсии метана, Москва 2012, с. 26
- [7] Елкин А.Б., Липидус А.Л., Жагфаров Ф.Г., Зыонг Ч. Разработка катализаторов углекислотной конверсии природного газа, Нефтепереработка и нефтехимия, 2011, №8, с.39-42
- [8] Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. Combustion synthesis: an update, J. Current Opinion in Solid State Material Science, 2002, № 6, p. 507-512
- [9] Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. 2nd Ed. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier, 1987, p. 445
- [10] Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. – М.: Химия, 1981, с. 288
- [11] G. Aldashukurova, A.V. Mironenko, Z.A. Mansurov, N.A. Rudina, A.V. Itshenko, V.A. Ushakov, Z.R. Ismagilov, Carbon dioxide conversion of methane into synthesis-gas on glass cloth catalysts, Eurasian Chemico-Technological Journal, 2010, №12, с. 97-103

**PREPARATION AND INVESTIGATION OF GLASS CLOTH CATALYSTS
IN THE COURSE OF CONVERSION OF METHANE INTO SYNTHETIC NATURAL GAS****G.B. Aldashukurova¹, A.V. Mironenko¹, Zh.B. Kud'iyrova¹, Z.A. Mansurov¹,
N.V. Shikina², S.A. Yashnik², Z.R. Ismagilov^{2,3}**¹Institute of combustion problems, 172, Bogenbai batyr str., Almaty, 050012, Kazakhstan²Boriskov Institute of catalysis of SB RAS, 5, Lavrentyeva, Novosibirsk, 63000, Russia³Institute of coal chemistry and material science of SB RAS, Kemerovo, 650000, Russia**Abstract**

The carbon dioxide reforming of methane (CDRM) studied the catalytic activity of nano-structured, low-interest Co, Co-Ni catalysts on the basis of glass obtained by the "solution combustion" (SC). A study of physical and chemical characteristics of the samples by atomic force microscopy (AFM) temperature-programmed reduction (TRP) and the electronic spectra of the diffuse reflectance (ESDR). AFM is installed that the active catalyst particles have a size of 5 nm, which proved the formation of nanoscale particles of active ingredient. Investigation of TPV for systems studied showed absorption maximum displacement of hydrogen to higher temperatures, which is apparently due to the interaction of the active ingredients with the carrier until the formation of new phases. Electronic diffuse reflectance spectra revealed the formation on the surface of the glass defect spinel phase in the composition of which contains ions of Ni and Co: $[\text{Co}_2, \text{Ni}_2](\text{Co}_3)_2\text{O}_4$ and confirmed the data TPR of a strong interaction of Ni_2 and Co_2 OHTd with the carrier, as well as the formation of a the synthesis of spinel structures samples some of which are defective, e.g., $[\text{Co}_2](\text{Co}_3)_2\text{O}_4$ or $[\text{Co}_2](\text{Al}_3, \text{Co}_3)_2\text{O}_4$ found that SC method allows to obtain the active component on the surface of glass in the form of nanoparticles of 5-10 nm. The high activity of the catalysts, the active component of which acts cobalt - increasing Co content in the glass matrix leads to high activity.