**Маслов Игорь Александрович. Процессы разложения и парциального окисления метана в присутствии родий- и никельсодержащих катализаторов : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13 / Маслов Игорь Александрович; [Место защиты: Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина].- Москва, 2009.- 144 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-2/421**

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

На правах рукописи

**04200956649**

***МАСЛОВ ИГОРЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ***

**Процессы разложения и парциального окисления метана в присутствии  
родий- и никельсодержащих катализаторов**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук  
02.00.13 - Нефтехимия

Научный руководитель:

член-корреспондент РАН, проф. Лапидус А.Л.





1. [**Литературный обзор 6**](#bookmark1)
   1. [**Парциальное окисление метана 6**](#bookmark2)
      1. *Механизм парциального окисления метана* **7**
      2. [*Катализаторы на основе Ni, Со ши Fe**8*](#bookmark3)
      3. [*Катализаторы на основе благородных металлов**13*](#bookmark4)
      4. [*Карбиды переходных металлов**15*](#bookmark5)
   2. [**Получение углеродных нанотрубок разложением углеводородов 18**](#bookmark6)
      1. [*Структура и морфология углеродных нанотрубок**18*](#bookmark7)
      2. [*Получение углеродных нанотрубок. Катализаторы**20*](#bookmark8)
      3. *Механизм образования углеродных нанотрубок при термическом разложении*

*метана**28*

* + 1. *Влияние условий приготовления катализатора на процесс пиролиза*

*углеводородов**30*

* + 1. [*Носители**.31*](#bookmark12)
    2. *Влияние условий проведения каталитической конверсии метана на*

[*характеристики получаемого продукта**36*](#bookmark14)

* + - 1. [*Температура**36*](#bookmark15)
      2. *Размер частиц катализатора**40*
      3. [*Состав газовой смеси**41*](#bookmark16)
      4. [*Свойства и применение углеродных материалов* **42**](#bookmark17)

1. [**Экспериментальная часть 45**](#bookmark18)
   1. **Приготовление катализаторов парциального окисления и разложения метана ..45**
      1. [*Носитель для катализаторов парциального окисления метана**45*](#bookmark19)
      2. [*Носители для катализаторов разлооісения метана**46*](#bookmark21)
   2. [**Методика приготовления катализаторов 47**](#bookmark23)
      1. [*Приготовление катализаторов парциального окисления метана**47*](#bookmark24)
      2. [*Приготовление катализаторов разлоэ/сения метана**49*](#bookmark25)
   3. [**Методика каталитических испытаний 52**](#bookmark26)
      1. [*Парциальное окисление метана**52*](#bookmark27)
      2. [*Каталитическое разложение метана**56*](#bookmark28)
   4. [**Анализ исходных веществ и продуктов реакции 58**](#bookmark29)
      1. [*Парциальное окисление метана**58*](#bookmark30)
      2. [*Каталитическое разложение метана**67*](#bookmark33)
      3. *Методика расчета хроматограмм**68*
   5. [**Физико-химические исследования катализаторов 69**](#bookmark35)
      1. [*Рентгенографический анализ**69*](#bookmark36)
      2. [*Хемосорбция кислорода**70*](#bookmark37)
      3. [*Комплексный термогравиметрический анализ**70*](#bookmark38)
      4. [*Определение удельной поверхности катализатора**71*](#bookmark39)
      5. [*Оптическая микроскопия* **72**](#bookmark40)
      6. [*Электронная микроскопия**72*](#bookmark41)

[**3. Экспериментальные результаты и их обсуждение 73**](#bookmark42)

1. **Изучение парциального окисления метана в присутствии катализаторов**

**Rh/SiCh, Rh/Ti02, Rh/Al203, E802R 73**

1. [**Влияние объемной скорости метана на процесс его парциального 78**](#bookmark44)

[**окисления 78**](#bookmark45)

1. **Испытания катализатора Cao,8Sro,2Tio,9Nio,i03 95**
2. **Испытание катализаторов 0,5%Rh/Al2O3 и Cao.8Sro.2Tio.9Nio.1O3 в модельном**

**реакторе с мембранным распределением кислорода 100**

1. [**Каталитическое разложение метана 108**](#bookmark51)

**Заключение 127**

**Выводы 130**

**Список литературы 132**

Метан — основной компонент природного газа, который широко используется в основном как энергетический ресурс. Однако применение метана для получения химических продуктов весьма ограничено.

Основным крупнотоннажным направлением переработки метана на сегодняшний день являются окислительные превращения с получением синтез-газа. Синтез-газ представляет собой сырье для получения оксигенатных продуктов (метанола, диметилового эфира и др.), а также для получения жидких и твердых углеводородов по методу Фишера-Тропша. Водород, входящий в состав синтез-газа, находит применение в ряде крупнотоннажных химических процессов (производство аммиака, гидроочистка топлив, гидрокрекинг нефтяного сырья, изомеризация н- алканов и др.). В то же время, водород может найти широкое применение в будущем как альтернативное моторное топливо. Паровая конверсия метана является на сегодняшний момент почти единственным промышленно освоенным химическим процессом получения синтез-газа, из недостатков которого можно отметить большое энергопотребление и использование катализаторов с высоким (до 30% масс.) содержанием никеля. Альтернативу этому процессу может составить парциальное окисление метана. На данном этапе распространению парциального окисления в промышленном масштабе препятствуют высокая себестоимость кислорода и дезактивация катализатора из-за образования углеродных отложений. Решением данной проблемы может служить применение кислородпроводящих керамических мембран и поиск высокоэффективного катализатора парциального окисления, не склонного к углеродообразованию.

Следует отметить, что получение водорода окислительной конверсией обязательно включает дополнительные стадии очистки. В этом отношении привлекательно выглядит перспектива процесса прямого получения водорода каталитическим разложением метана, позволяющего получить чистый водород и дополнительно наноструктурированный углерод — уникальный по

своим свойствам конструкционный материал. Разложение метана протекает в присутствии гетерогенных катализаторов на основе переходных металлов VIII группы (Fe, Со, Ni)[l—3]. Носителями для каталитических систем обычно являются оксиды алюминия, кремния, титана, а также цеолиты различных типов [4]. Углеродные отложения на поверхности данных катализаторов, как правило, представляют собой нанотрубки и нановолокна различной структуры и морфологии [1-6].

Углеродные наноструктуры находят все более широкое применение в различных областях промышленности благодаря своим уникальным электрическим, термическим, химическим и механическим свойствам [7]. При этом значительное влияние на свойства углеродных нанотрубок оказывают примеси металлов и оксидов — компонентов катализатора. В некоторых случаях углеродные наноструктуры требуют очистки от таких примесей. Поэтому важное значение имеет стадия очистки углеродных наноструктур от металлсодержащих компонентов. С этой точки зрения перспективными катализаторами для процесса разложения метана могут быть, например катализаторы на основе углеродных материалов (войлока) и анион-замещенных слоистых двойных гидроксидов металлов VIII группы.

Целью настоящей работы является изучение процесса парциального окисления метана в присутствии катализаторов, наиболее перспективных с точки зрения максимальной эффективности и минимального углеродообразования, а также изучение углеродообразования в процессах парциального окисления и каталитического разложения метана

В настоящей работе изучены предложенные намикатализаторы парциального окисления метана: Rh/Ti02, Rh/Si02, 0,5%ШУА12Оз, 0,5%Rh/CaTiO3, CaogSro^Tio^Nio^Og.s 0,5%Rh/Caoi8Srot2Ti()9Nio,i03\_5, а также промышленный катализатор E802R, определены границы углеродообразования на данных системах в реакции парциального окисления метана в диапазоне высоких объемных скоростей метана от 3000 до 11400 ч'1. Следует отметить, что все примененные катализаторы проявили активность в изученной реакции. Из изученных образцов наиболее эффективными оказались 0,5%Rh/Al2O3 и Cao^Sio^Tio^Nio.iOs.g. Эти катализаторы были также испытаны в условиях парциального окисления метана в реакторе с мембранным распределением кислорода. В ходе испытаний на перовскитном катализаторе Сао^ГодТіодЛіо^Оз-з обнаружена и впервые описана новая структурная форма наноуглерода — «нановетвь».

Изучен процесс взаимодействия продуктов парциального окисления метана с материалом реактора при различных температурах. Показано, что в зоне остывания продуктов реакции непосредственно после выхода из катализаторного слоя происходит процесс коррозии реактора, сопровождаемый осаждением и ростом углеродных нанотрубок. Показано, что процесс коррозии является каталитическим, причем в катализ вовлекается железо из материала реактора и подавляется каталитическая активность никеля, также содержащегося в материале реактора.

Методом электронной микроскопии выявлена структура и морфология углеродных осадков на материалах реактора. Установлено, что углеродные отложения являются нанотрубками с коническим расположением графеновых слоев.

Проведены испытания катализатора Cao,8Sr0)2Tio,9Nio;i03.s на время стабильной работы. Образец не терял активность в реакции парциального окисления метана в течение по крайней мере 60 ч.

Приготовлены и изучены никельсодержащие катализаторы разложения метана, полученные в инертной (5%Ni/CF(i), 10%Ni/CF(i), 20%Ni/CF(i)) и воздушной (5%Ni/CF, 5%Ni/CF-B, 5%Ni/CF-T) атмосфере. Для приготовления катализаторов разложения метана был использован углеродный войлок и предварительно обработанный углеродный войлок. Для активации войлок подвергали прокаливанию при 800°С в токе инертного газа или обработке горячим 30%-ным раствором КОН. Установлено, что среди образцов, приготовленных в воздушной атмосфере, наибольшей активностью характеризовались катализаторы на основе войлока, предварительно обработанного щелочным раствором. Катализаторы, приготовленные в инертной атмосфере, проявляли большую активность, чем образцы, приготовленные на воздухе. На протекание процесса разложения метана также оказывает влияние температура восстановления катализаторов. При температуре восстановления 450°С конверсия метана на катализаторах, приготовленных в инертной атмосфере, была выше чем при температуре восстановления 300°С.

Методом электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения выявлена структура и морфология углеродных нанотрубок, образующихся в процессе разложения метана на поверхности углеродного волокна. Установлено, что нанотрубки имеют коническую структуру графеновых слоев.

Приготовлены и изучены никельсодержащие катализаторы разложения метана: 10%№-ЭДТА, 20%№-ЭДТА, 30%№-ЭДТА. Установлено, что катализаторы Ni-ЭДТА проявляют активность в разложении метана, продуктами которого являются водород и наноструктурированный углерод (углеродные нанотрубки). Наибольшую активность в реакции разложения метана проявил катализатор 30%№-ЭДТА.

Методом электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения выявлена структура и морфология углеродных нанотрубок, образующихся в процессе разложения метана.

Установлено, что нанотрубки, полученные разложением метана в присутствии Ni-ЭДТА, имеют преимущественно многослойные стенки с коническим расположением графеновых слоев.

Разработана и запатентована конструкция аппарата для хроматографического анализа газообразных продуктов реакции парциального окисления метана (Патент РФ №53019).

1. Впервые изучены катализаторы: 0,5%Ші/А12Оз, 0,5%Ші/СаТЮз, Ca0,8Sr0>2Ti0i9Nio,i03.5 0,5%Rh/Caoi8Sro.2Tio,9Nioii03.s и промышленный катализатор получения ароматических углеводородов из прямогонных бензинов (риформинга) E802R в парциальном окисления метана в широком диапазоне температур и объемных скоростей метана. Для данных систем установлены границы углеродообразования.
2. При парциальном окислении метана в присутствии перовскитного катализатора Cao.sSro^Tio^Nio.iCb-s обнаружена и впервые описана новая структурная форма наноуглерода - «нановетвь».
3. Установлен и изучен процесс взаимодействия продуктов парциального окисления метана с материалом реактора из нержавеющей стали в температурном диапазоне от 600 до 800°С. Показано, что в данных условиях процесс коррозии металла реактора, сопровождаемый осаждением и ростом углеродных нанотрубок, является каталитическим, причем в катализ вовлекается, в основном железо и подавляется каталитическая активность никеля. Методом электронной микроскопии установлена структура и морфология углеродных осадков.
4. Впервые приготовлены и изучены никельсодержащие катализаторы разложения метана 5%Ni/CF, 5%Ni/CF-B, 5%Ni/CF-T, 5%Ni/CF(i), 10%Ni/CF(i), 20%Ni/CF(i) на основе нетканого углеродного материала - CF (углеродного войлока), полученные в инертной и окислительной атмосфере. Методом электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения установлена структура и морфология углеродных нанотрубок, образующихся в процессе разложения метана на поверхности углеродного волокна.
5. Установлено, что на процесс разложения метана в присутствии катализаторов на основе углеродного волокна влияет способ приготовления образцов, предварительная обработка углеродных носителей и. температурный режим восстановления катализаторов. Установлено, что каталитические системы, приготовленные в атмосфере инертного газа, более активны по сравнению с образцами, приготовленными в атмосфере воздуха.

Впервые изучены в реакции разложения метана никельсодержащие катализаторы 10%№-ЭДТА, 20%№-ЭДТА, 30%№-ЭДТА. Методом электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения выявлена структура и морфология углеродных нанотрубок, образующихся в процессе разложения метана. Установлено, что нанотрубки, полученные разложением метана в присутствии Ni-ЭДТА, имеют стенки с коническим расположением графеновых слоев.