

УДК 547.211:542.943

ОЦЕНКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И СКЛОННОСТИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ТИПА ШАБАЗИТА К УГЛЕОТЛОЖЕНИЮ В РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ БИОГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ

ДЖАФАРОВА СЕВИЛЬ ТАГИ ГЫЗЫ

Институт Катализа и Неорганической химии им. ак. М. Нагиева НАН Азербайджана,

к.х.н., в.н.с., доцент

rsevil7@gmail.com

Ключевые слова: биогаз, синтез-газ, углеотложение, активность, шабазит, катионы, корреляция.

Биогаз является дешевым, безопасным и возобновляемым сырьевым ресурсом для получения топлива, в том числе водорода для топливных элементов. Биогаз можно получить из сельскохозяйственных, а также бытовых и коммунальных отходов [1,2]. Состав биогаза варьирует от типа используемого сырья. Биогаз, получаемый из биомассы в основном содержит (об.%): 50-80 метана, 50-20 CO₂ и менее 1 об.% H₂S[3]. Такой состав биогаза позволяет конвертировать метан посредством углекислого газа в синтез-газ. Общеизвестным активным компонентом материалов, используемых в качестве катализаторов для этого процесса, является никель. Недостатком никелевых катализаторов является быстрая дезактивация из-за отложения углерода на поверхности и спекания металлической фазы [4]. Тип и природа углеродных отложений на поверхности определяется температурой реакции и во многих случаях типом используемой подложки [5]. В связи с этим разработки в области усовершенствования этих катализаторов проводятся в направлении модификации носителя. Улучшение эксплуатационных характеристик катализаторов достигается за счет диспергирования активного компонента на поверхности носителя. Это достигается использованием носителей с основными характеристиками, либо введением в их состав щелочных и щелочно-земельных металлов. Известно [6-9], что добавки оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов (K₂O, Na₂O, CaO, BaO, MgO) замедляют процесс углеотложения. Состав и структура цеолитов полностью отвечает необходимым требованиям и представляет собой идеальную матрицу для стабилизации ультрадисперсных частиц требуемого размера, формы и состава. В состав цеолитов входят обменные катионы, в основном, натрия, калия, кальция, поэтому вызывает интерес роль обменных катионов цеолитов в процессе катализа и углеотложения.

Основная цель данного исследования состоит в оценке влияния природы и концентрации обменных катионов цеолита типа шабазита при использовании в качестве носителя для никелевого катализатора на активность и склонность к углеотложению в процессе конверсии биогаза в синтез-газ.

Исследование каталитической активности проведено на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора. Анализ газовых продуктов до и после реакции осуществлено на хроматографе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности. Количество углеродистых отложений определено весовым методом. Методика синтеза цеолита типа шабазита и приготовленных на их основе никелевых образцов катализаторов описана в [10]. Кристаллизация цеолитов проведена из растворов с концентрациями ионов ($\times 10^{22}$): 1,2 K⁺; 0,9 Na⁺; 1,2 Na⁺; 2,1Na⁺. Загрузка катализатора 0,57±0,01г. Перед исследованиями активности все катализаторы активированы в потоке водорода при 420⁰С (5

часов). Состав биогаза, подаваемого на конверсию: $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$, объёмная скорость подачи: 500 ч^{-1} , температурный интервал определения активности: $500\text{-}800^\circ\text{C}$. Активность определена по конверсии CH_4 .

На рисунках.1 и 2 представлены результаты исследования активности образцов в зависимости от природы катиона цеолита (концентрация: $1,2 \times 10^{22}$) и концентрации ионов натрия ($0,9\text{-}2,1 \times 10^{22}$).

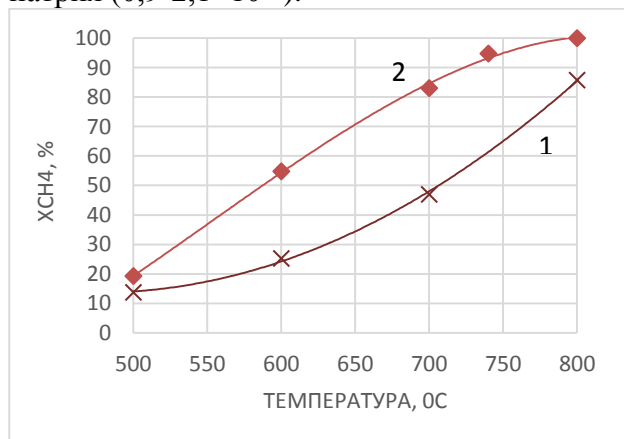


Рис.1. Температурные зависимости степени конверсии метана (X_{CH_4} , %) на образцах никелевых катализаторов на основе цеолита типа шабазита от природы катиона цеолита:
1 – K^+ ; 2 – Na^+ .

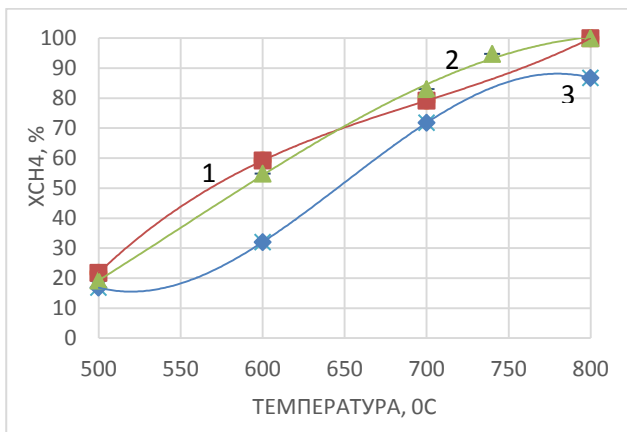


Рис. 2. Температурные зависимости степени конверсии метана (X_{CH_4} , %) на образцах никелевых катализаторах на основе цеолита типа шабазита с различной концентрацией ионов натрия ($\times 10^{22}$):
1 – 0,9; 2 – 1,2; 3 – 2,1.

Сравнение кривых температурной зависимости конверсии метана на рис.1 показывает, что природа катиона цеолита оказывает существенное влияние на активность: полная конверсия газа наблюдается на натриевой форме носителя, тогда как на калиевой максимальная конверсия составляет 85,8об.%. Для определения причины такого поведения образцов проведено сравнение относительной величины энергии связи кислород-катализатор посредством сравнения кривых температурно-программированного восстановления водородом. Результаты исследования показали, что скорость восстановления натриевой формы образца выше ($T_{\text{н}}=375^\circ\text{C}$), чем калиевой ($T_{\text{н}}=395^\circ\text{C}$), что коррелирует с активностью образцов. Это дает основание для предположения, что поверхностный углерод, образовавшийся при диссоциативной адсорбции CH_4 , окисляется кислородом поверхности катализатора.

Исследование влияния концентрации Na^+ на конверсию CH_4 (рис.2) показывает высокую активность образцов ($T_{100\%}=800^\circ\text{C}$) с концентрацией ионов натрия $0,9 \times 10^{22}$ и $1,2 \times 10^{22}$, тогда как на образце с максимальным количеством натрия полная конверсия в исследуемом температурном интервале не достигается, что, вероятно, связано взаимодействием избыточных щелочных ионов с CO_2 с образованием устойчивых малоактивных поверхностных карбонатов. Статистическая обработка данных по выявлению взаимосвязи между концентрацией Na^+ и $T_{80\%}$ конверсии CH_4 , показала существование положительной корреляции выше среднего значения равной +0,689.

Изучение влияния концентрации ионов натрия на количество отложившегося углерода на поверхности образцов, отработанных в реакционной среде, представлено в таблице 1. Продолжительность эксплуатации катализаторов составляла 10 часов.

Таблица 1.

Показатели активности и количество кокса, отложившегося на поверхности никелевых катализаторов на основе цеолита типа шабазита, в зависимости от концентрации ионов натрия.

Показатель	Концентрация ионов Na^+ ($\times 10^{22}$)		
	0,9	1,2	2,1
Макс. X_{CH_4} , (%)	100	100	86,8
X_{CH_4} , при 700°C , %	79,2	83	71,8
Остаточное содержание CO_2 при 800°C , %	14,6	7,7	8,9
S_{CO} , при температуре 800°C , %	45,43	45,17	42,48
кокс на 1 г катализатора, г	0,058	0,009	0,011

Анализ данных таблицы 1 показывает, что наибольшее количество кокса образуется на катализаторе с наименьшей концентрацией Na^+ , что, вероятно, объясняется сравнительно большей скоростью образования кокса по сравнению со скоростью её газификации с CO_2 . Это предположение подтверждается наибольшим остаточным содержанием CO_2 в продуктах реакции этого образца. Незначительно большее количество образовавшегося кокса на поверхности образца с максимальным количеством натрия, по сравнению с образцом с концентрацией ионов натрия равным $1,2 \times 10^{22}$ указывает на существование предела эффективности введения щелочных металлов, действие которых сводится к повышению действующей концентрации окислителя на активной поверхности и ускорению реакции газификации углерода, что согласуется с результатами работы [11].

В свете полученных данных вызывает интерес определение количественной корреляции по выявлению взаимосвязи между кислотностью поверхности и количеством отложившегося кокса. Концентрация и сила кислотных центров на поверхности образцов определена методом температурно-программированной десорбции аммиака. На основании полученных результатов проведена статистическая обработка данных. Результаты сведены в таблицу 2.

Таблица 2.

Концентрация кислотных центров на поверхности никелевых КМ на основе цеолита типа шабазита с различной концентрацией ионов натрия.

Концентрация ионов Na^+ ($\times 10^{22}$)	Концентрация кислотных центров, ммоль/г		
	[A], $150-300^\circ\text{C}$	[B], $300-600^\circ\text{C}$	ΣK_{NH_3}
2,1	0,08	0,11	0,19
1,2	0,06	0,10	0,16
0,9	0,06	0,27	0,33
корреляция с количеством кокса на 1 г катализатора	-0,468	0,999	0,991

Анализ данных таблицы показывает, что концентрация слабых и средних кислотных центров почти одинакова, однако, концентрация сильных кислотных центров у образца с наименьшим количеством ионов натрия ($0,9 \times 10^{22}$) наибольшая, тогда как у двух других почти одинакова. Корреляции между суммарной хемосорбцией аммиака и активностью образцов катализаторов не наблюдается. Однако, сопоставление данных табл. 2 с табл. 1 показывает, что наибольшая кислотность этого образца коррелирует с наибольшим количеством отложившегося кокса. Статистическая обработка данных показала, что наблюдается количественная корреляция между концентрацией сильных кислотных центров и количеством отложившегося кокса, она положительна и очень сильна (0,999), тогда как со

слабо- и среднесильными кислотными центрами она меньше среднего и отрицательна (-0,468).

Таким образом, исследование натриевых форм никелевых катализаторов с различной концентрацией ионов натрия показало наибольшую эффективность (наибольшая активность и наименьшее углеотложение) образца с концентрацией ионов натрия равным $1,2 \times 10^{22}$. После длительной эксплуатации этот образец был подвергнут дериватографическим исследованиям при повышенной чувствительности аппарата (рис.3).

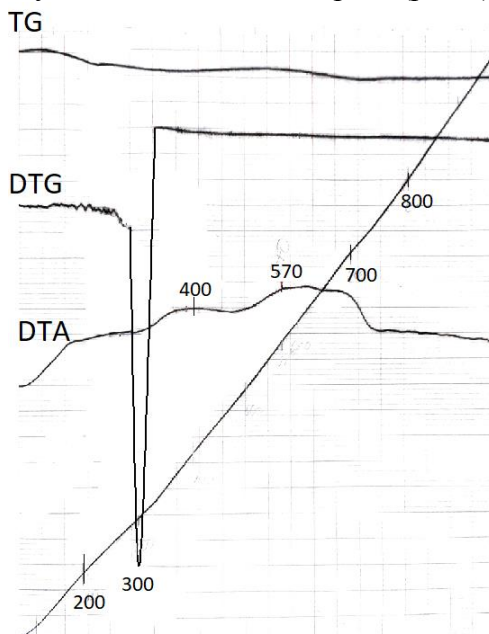


Рис.3. Дериватограмма образца никелевого катализатора на основе цеолита типа шабазита после конверсии биогаза.

Как видно из кривых дериватограммы этого образца, на кривой ТГ наблюдается некоторая потеря веса с десорбционным пиком на кривой ДТГ при 300°C , что, вероятно, связано с потерей адсорбированных молекул воды, однако, вблизи 400°C наблюдается некоторое повышение веса образца, а наибольший прирост веса - при 570°C . Прирост веса сопровождается экзотермическими пиками на кривой ДТА. Прирост веса объясняется переходом металлического никеля в окисленную форму, так как эти температуры совпадают с температурами начала восстановления и максимумами спектров температурно-программированного восстановления водородом. Потери веса в интервале температур $350 - 1000^{\circ}\text{C}$ не наблюдается, а кривая ДТГ характеризуется отсутствием десорбционных пиков в этом интервале. Это указывает на отсутствие графитизированного кокса на поверхности катализатора.

Таким образом, исследования никелевых катализаторов на основе цеолита типа шабазита показали большую активность Na-формы образца, чем K-формы, что, возможно, связано с величиной энергии связи кислород-катализатор, относительная величина которого определена методом термопрограммированного восстановления водородом. Установлены положительные корреляционные взаимосвязи между концентрацией ионов натрия и активностью образцов, а также между кислотностью поверхности образцов и количеством отложившегося на них кокса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Месяц Г.А., Прохоров М.Д. Водородная энергетика и топливные элементы // Вестник Российской Академии Наук. т. 74, №7, 2004, с.579-597

2. Безруких В.Ю., Авласевич А.И., Оленев И.Б. Установка по обезвреживанию бытовых отходов методом газификации // Вестник КрасГАУ. №7, 2016, с. 121-125
3. Щукина Т.В. Биогаз-перспективы и возможности производства// Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. №1(2), 2012, с.113-118
4. Al-Fatish A. S. A., Ibrahim A. A., Fakeeha A. H., Soliman M. A., Siddiqui M. R. H., Abasaed A. E. Coke formation during CO₂ reforming of CH₄ over alumina-supported nickel catalysts // Appl. Catal. A, v.364, N 1-2, 2009, pp.150-155
5. Cui Yuehua, Zhang Huidong, Xu Hengyong, Li Wenzhao Kinetic study of the catalytic reforming of CH₄ with CO₂ to syngas over Ni/ α -Al₂O₃catalyst: The effect of temperature on the reforming mechanism // Appl. Catal. A, v.318, 2007, pp.79-88
6. Hou Zhaoyin, Zheng Xiaoming, YashimaTatsuaki High coke-resistance of K-Ca-promoted Ni/ α -Al₂O₃catalyst for CH₄ reforming with CO₂ // React. Kinet. and Catal. Lett. v.84,N 2, 2005, pp.229-235
7. Соловьев С. А., Зателепа Р. Н., Губарен Е. В., Стрижак П. Е., Мороз Э. М. Влияние добавок оксидов щелочных металлов (K₂O, Na₂O, Li₂O) на активность и стабильность работы Ni/Al₂O₃ катализаторов в процессе углекислотной конверсии метана //Ж. прикл. Химии. т.80, N 11, 2007,с.1858-1863
8. Pechimuthu Nandini A., Pant Kamal K., Dhingra Subhash C. Deactivation studies over Ni-K/CeO₂-Al₂O₃ catalyst for dry reforming of methane. // Ind. and Eng. Chem. Res. v.46, № 6, 2007, pp.1731-1736
9. ZahraAlipour, Mehran Rezaei, Fereshteh Meshkani. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v.20, Issue 5, 2014, pp.2858-2863
10. Рустамова (Джафарова) С.Т., Ахмедов М.М., Аббасова, Н.И. и др. Синтез цеолита типа шабазита и изучение свойств катализаторов на их основе в процессе углекислотной конверсии метана // Энерготехнологии и ресурсосбережение. № 6, 2010, с.35-38
11. Мелентьев Д.Н. Особенности зауглероживания никелевых катализаторов конверсии метана и их роль в разработке новых контактов // Химическая промышленность. №3, 1992, с.149–152

XÜLASƏ

BİOQAZIN SİNTEZ-QAZA KONVERSİYA REAKSİYASINDA ŞABAZİT TIPLİ SEOLİT ƏSASINDA HAZIRLANMIŞ NİKEL KATALİZATORUNUN KATALİTİK AKTİVLİYİNİN VƏ KÖMÜRLƏŞMƏYƏ MEYİLLİLİYİNİN QIYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ

Cafarova S.T.

Açar sözlər: *bioqaz, sintez-qaz, kömürləşmə, aktivlik, şabazit, kationlar, korrelyasiya.*

Şabazit tipli seolitın dəyişdirilə bilən kationlarının təbiətinin və konsentrasiyasının, onun əsasında hazırlanmış nikel katalizatorun bioqazın sintez-qaza konversiya reaksiyasında aktivliyinə və kömürləşməyə meyilliliyinə təsiri öyrənilmiş və nəticələri təqdim edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, seolitın Na-forması əsasında hazırlanmış nikel katalizatoru K-formasına nisbətən daha yüksək aktivliyə malikdir və bu oksigen-katalizator enerjisinin dəyəri ilə əlaqələndirilmişdir. Katalizatorların xüsusiyyətlərinə Na⁺ ionlarının (0.9-2.1×10²²) konsentrasiyasının təsirinə tədqiqi göstərmişdir ki, 1,2×10²² natrium ionlarının konsentrasiyası ilə olan nümunə ən yüksək səmərəliliyə (ən yüksək aktivlik və ən az karbon çökmə) malikdir. Na⁺ionlarının konsentrasiyası ilə metanın 80% konversiyasını təmin edən temperatur (T_{80%}) arasında, həmçinin güclü, zəif və orta güclü turşu mərkəzlərin konsentrasiyası ilə çökən koks miqdarı aralarında kəmiyyət əlaqələrinin hesablanması müvafiq olaraq +0.689; +0.999, -0.468 korrelyasiyalarının mövcudluğunu göstərmişdir.

SUMMARY

ASSESSMENT OF THE CATALYTIC ACTIVITY AND PROPENSITY TO CARBON DEPOSITION OF NICKEL CATALYST BASED ON CHABAZITE-LIKE ZEOLITE IN CONVERSION OF BIOGAS TO SYNTHESIS GAS

Jafarova S.T.

Key words: *biogas, synthesis gas, coal deposition, activity, chabazite, cations, correlation.*

Research results of nature and concentration of exchangeable cations of chabazite-like zeolite on the activity and propensity to carbon deposition of nickel catalyst based on it in conversion of biogas into synthesis gas are presented. A relatively high activity of a nickel catalyst based on the Na form of zeolite has been shown compared to the K form, which correlates with the value of the oxygen-catalyst bond energy. A study of the effect of Na⁺ ion concentration ($0.9-2.1 \times 10^{22}$) on the properties of catalysts showed the highest efficiency (highest activity and lowest carbon deposition) of a sample with a sodium ion concentration of 1.2×10^{22} . Calculation of the quantitative correlation between the concentration of Na⁺ ions and the temperature of achieving 80% ($T_{80\%}$) of conversion of CH₄, as well as between the concentration of strong, weak and medium strength acid sites and the amount of deposited coke showed a correlation of +0.689, +0.999, -0.468 respectively.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	04.11.2020
	Son variant	07.12.2020