

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ШАХТНОГО МЕТАНА В  
ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ**Д.В. Неведова<sup>1,3</sup>, Е.В. Матус<sup>2</sup>, И.З. Исмагилов<sup>2</sup>Научный руководитель: профессор, д.х.н., чл.-корр. РАН З.Р. Исмагилов<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,

Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18, 650000

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090<sup>3</sup>Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, 630073

E-mail: [nefedova.darya@gmail.com](mailto:nefedova.darya@gmail.com)**DEVELOPING EFFECTIVE CATALYST FOR MINE METHANE CONVERSION TO  
HYDROGEN-CONTAINING GAS**D.V. Nefedova<sup>1,3</sup>, E.V. Matus<sup>2</sup>, I.Z. Ismagilov<sup>2</sup>Scientific Supervisor: Prof., Dr., member of corr. RAS Z.R. Ismagilov<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry, SB RAS,

Russia, Kemerovo, pr. Sovetskyi 18, 650000

<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090<sup>3</sup>Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 30, 630073E-mail: [nefedova.darya@gmail.com](mailto:nefedova.darya@gmail.com)

**Abstract.** The  $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y$  and  $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y/Al_2O_3$  catalysts ( $x = 0-1$ ) were prepared for the mine methane conversion to hydrogen-containing gas. The influence of the support composition on the physicochemical characteristics of the catalysts and their activity in autothermal reforming of methane (ATR of  $CH_4$ ) was studied. It was shown that the dispersion of the Ni active component was enhanced with growth of molar ratio of La in the support composition that leads to the increase in catalyst stability in ATR of  $CH_4$ . The  $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y/Al_2O_3$  catalysts in comparison to the  $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y$  provide higher  $H_2$  yield: at  $850^\circ C$  it is equal to 65-75%.

**Введение.** В последние годы наблюдается повышенный интерес к утилизации шахтного метана, который обусловлен развитием технологий добычи угля и сопутствующего газа. Метан, выделяющийся при разработке угольных месторождений, представляет собой сырьевую базу с предполагаемыми запасами в 83.7 трлн  $m^3$  [1]. На данный момент значительная часть шахтного метана выбрасывается в атмосферу, что приводит к усилению парникового эффекта. Перспективным решением данной проблемы является использование шахтного метана в качестве сырья для химической промышленности. Среди методов химической конверсии  $CH_4$  наиболее эффективным считается автотермический риформинг метана (АТР  $CH_4$ ), который позволяет получать водородсодержащий газ в широком диапазоне  $H_2/CO$  [2].

В процессах риформинга метана используются катализаторы на основе оксидных носителей с переходными (Ni, Co, Cu) и благородными (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir) металлами в качестве активного компонента [2-4]. Наиболее широко применяется  $Ni/Al_2O_3$  катализатор, отличающийся высокой активностью и относительно низкой стоимостью. Однако в условиях реакции наблюдается его дезактивация вследствие спекания активного компонента и/или образования углеродистых отложений.

Одним из путей предотвращения быстрой дезактивации является стабилизация Ni в высокодисперсном состоянии, которое характеризуется сильным взаимодействием металл-носитель [5]. Поскольку каталитические свойства наночастиц определяются особенностями взаимодействия нанесенного металла и оксидного носителя, рассматривается возможность регулирования данных параметров путем варьирования состава оксидного носителя [2].

В настоящей работе с целью разработки эффективного катализатора для конверсии шахтного метана в водородсодержащий газ проведен сравнительный анализ физико-химических и функциональных свойств Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> и Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов на основе носителей различного состава.

**Экспериментальная часть.** Носители Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (молярная доля La -  $x = 0-1$ ;  $1.5 \leq y \leq 2.0$ ) получены методом сложноэфирных полимерных предшественников [3]. Носители Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтезированы методом пропитки по влагоемкости Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> раствором солей Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Ni-катализаторы приготовлены методом пропитки по влагоемкости носителя раствором нитрата никеля. Содержание Ni во всех образцах составляло 10 мас.%. Методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучены текстурные и структурные характеристики образцов. Исследование активности катализаторов в реакции АТР CH<sub>4</sub> проведено в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 14 мм) при атмосферном давлении, температуре 300-900 °С и скорости газового потока 200 мл<sub>N</sub>/мин. Анализ реакционной смеси выполнен с помощью масс-спектрометрического анализатора QMS 300 (Stanford Research Systems, USA).

**Результаты.** Согласно результатам низкотемпературной адсорбции азота, катализаторы являются мезопористыми материалами, наблюдается IV тип изотермы адсорбции с петлей гистерезиса типа H1. Удельная поверхность для Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> зависит от молярной доли La и увеличивается от 10 до 75 м<sup>2</sup>/г при уменьшении  $x$  от 1 до 0. В случае катализаторов Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> удельная поверхность составляет 75 м<sup>2</sup>/г. В этом случае текстурные характеристики в меньшей степени зависят от состава носителя, поскольку основной вклад в значение удельной поверхности вносит Суд. оксида алюминия. Методом РФА изучен фазовый состав Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> катализаторов, согласно которому наблюдается присутствие фазы твердого раствора на основе CeO<sub>2</sub> и Ni-содержащей фазы, состав которой зависит от молярной доли La в составе носителя: при  $x = 0-0.8$  формируется фаза NiO, а при  $x = 0.9-1$  – фаза LaNiO<sub>3</sub>. В случае Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов наблюдается формирование трех фаз: низкотемпературной формы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, твердого раствора на основе CeO<sub>2</sub> и оксида никеля NiO. Для обеих серий катализаторов средний размер частиц NiO уменьшается с увеличением молярной доли La: для Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> от 25 нм до высокодисперсного состояния (размер частиц менее 2 нм) при изменении  $x$  от 0 до 0.8; для Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 13.5 до 6 нм с увеличением  $x$  от 0 до 1.

Исследовано влияние состава носителя на каталитическую активность Ni-катализаторов в реакции АТР CH<sub>4</sub>. Показано, что при 850°С в присутствии катализаторов Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выход H<sub>2</sub> составляет 65-75%, что выше выхода водорода 35-55%, наблюдаемого в присутствии Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> образцов (рис.1). Для Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> катализаторов наблюдается увеличение выхода водорода с уменьшением молярной доли лантана в составе носителя. Стабильность работы катализаторов улучшается с увеличением  $x$  от 0 до 0.5.

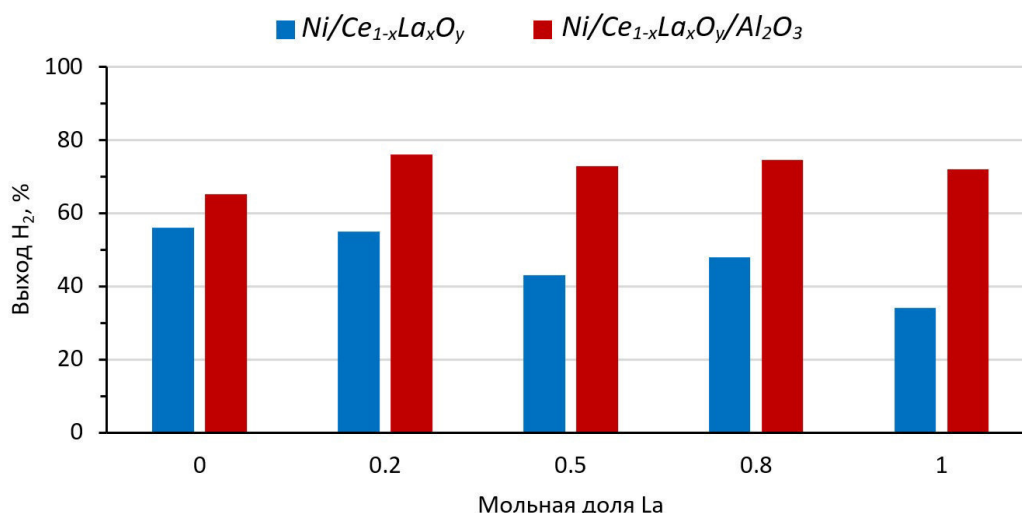


Рис. 1. Влияние состава носителя на выход  $\text{H}_2$  в АТР  $\text{CH}_4$  в присутствии  $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_y$  и  $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов. Температура реакции -  $850^\circ\text{C}$

**Выводы.** Исследовано влияние состава носителя ( $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1$ ) на физико-химические свойства Ni-катализаторов и их активность в реакции АТР of  $\text{CH}_4$ . Показано, что с увеличением мольной доли La увеличивается дисперсность активного компонента, что приводит к снижению активности, но увеличению стабильности работы катализаторов. Выявлен оптимальный состав катализатора конверсии шахтного метана в водородсодержащий газ:  $\text{Ni/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{1.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$  обеспечивает при  $850^\circ\text{C}$  выход водорода ~75% при 100% конверсии метана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сторонский Н.М., Хрюкин В.Т., Митронов Д.В., Швачко Е.В. Нетрадиционные ресурсы метана угленосных толщ // Журнал Российского химического общества имени Д.И. Менделеева. – 2008. – № 6. – С. 63–72.
2. Исмагилов И.З., Матус Е.В., Кузнецов В.В., Керженцев М.А., Mota N., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Koeckoek A.J.J., Gerritsen G., Abbenhuis H.C.I., Захаров Ю.А., Исмагилов З.Р. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2016. – № 13-14. – С. 13-30.
3. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Mota N., Navarro R.M., Fierro J.L.G. Nanoscale control during synthesis of  $\text{Me/La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Me/Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_y$  and  $\text{Me/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}$ ) catalysts for autothermal reforming of methane // Catalysis Today. – 2013. – Т. 210. – P. 10-18.
4. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Mota N., Navarro R.M., Yashnik S.A., Prosvirin I.P., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Fierro J.L.G. Hydrogen production by autothermal reforming of methane: effect of promoters (Pt, Pd, Re, Mo, Sn) on the performance of  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2014. – V. 481. – P. 104-115
5. Takeguchi T., Furukawa S.N., Inoue M., Eguchi K. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over  $\text{CaO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solution // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 240. – P. 223–233.