

Каталитические системы на основе металлических катализаторов в реакции окисления метана

© М.А. Гришина¹, Ю.С. Мардашев¹, В.Н. Горячева²

¹МПГУ, Москва, 119991, Россия

²МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Представлены результаты многолетней научно-исследовательской работы, проводимой на кафедре «Физической и аналитической химии» МПГУ по созданию и исследованию металлических катализаторов в реакции окисления метана, для последующего использования в разработке топливных элементов или сенсоров на их основе, а также нахождение лучшего селективного катализатора окисления метана в формальдегид. Показана перспективность применения исследуемых катализаторов.

Ключевые слова: катализатор, метан, топливный элемент, рутений.

Реакции окисления одного из главных компонентов природного газа, метана, очень актуальны на сегодняшний день. Природный газ, помимо нефти и угля, является одним из самых ценных энергетических источников сырья.

Создание топливных элементов и сенсоров с одной стороны (окисление до углекислого газа и до синтез-газа [1]), и получение ценных мономеров с другой стороны (получение формальдегида [2]) — это далеко не полный список достоинств метана.

Первый путь в настоящее время может оказаться одним из самых перспективных исследований в мире, заключающемся в создании топливных элементов. Для водорода такая проблема уже решена. Если удастся использовать полное окисление природного газа в стационарных генераторах электрической энергии, то это будет «жар птицей» XXI века. На практике полное окисление метана осуществляется под действием драгоценных металлов, таких как Pt и Pd на различных носителях (Al_2O_3 , ZrO и др.) [3]. Однако такие катализаторы имеют высокую стоимость и малую термическую стабильность, что неизменно ведет к поиску более выгодных систем.

Второй путь — это мягкое окисление метана в формальдегид, с последующим получением различных полимеров, что также представляет огромный интерес для ученых. В условиях проточной системы выход формальдегида не превышает 4%, однако применение проточно-

циркуляционной системы с использованием катализаторов позволяет увеличить выход практически до 100 %.

Можно отметить и практическую ценность использования природного газа, заключающуюся в сравнительно небольшом проценте загрязнения атмосферы при переработке, что важно для настоящего состояния окружающей среды. Поэтому исследования по поиску катализаторов, способных селективно окислять метан, являются актуальными на сегодняшний день.

Поиск селективных катализаторов, позволяющих целенаправленно получать полезные продукты ведется давно, однако проблема не решена.

Для понимания механизма каталитического процесса и возможности его регулирования необходимо знание состояния поверхности катализатора.

Эффективный катализатор должен сочетать в себе не только высокую активность, но и высокую селективность в отношении необходимого продукта с высокой скоростью его образования [4 — 6], а также сохранять оба эти свойства на протяжении всего периода своей работы.

Наш выбор оценки катализаторов, именно по селективности, а не по активности, основан на понимании того, что под селективностью понимается способность катализатора ускорять один из термодинамически возможных путей реакции.

Сопоставление свойств катализатора в отношении процесса окисления метана через селективность переводит характеристики каталитических свойств исследуемых нами катализаторов в иное пространство, нежели традиционно используемое сопоставление по каталитическим активностям [7]. Это обусловлено тем обстоятельством, что скорости реакции относительно продуктов могут иметь сложную взаимосвязь, включая диффузные и корреляционные факторы, изучение которых предполагает использование сложной методики и не обязательно напрямую приводит к практическому использованию.

В расчетах эксперимента используется дифференциальная селективность — S_g , которая равна скорости образования соответствующего продукта, поделенной на суммарную скорость превращения всех продуктов. Если $V_{\text{CH}_2\text{O}}$ — скорость образования формальдегида, соответственно селективность по CO_2 определяется по формуле:

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CH}_2\text{O}} + V_{\text{CO}}} . \quad (1)$$

То есть принято упрощенное качественное выявление селективности через отношение количества образовавшегося к моменту време-

ни t при данной температуре продукта i к общему количеству образовавшихся продуктов

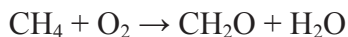
$$S_i = \frac{A_i}{\sum A_i}. \quad (2)$$

С учетом того, что условия экспериментов предполагают одинаковую скорость пропускания реагентов через 1 см^3 катализатора (одинаковую объемную скорость), можно полагать, что S_i качественно характеризует селективность процесса окисления CH_4 относительно продукта i .

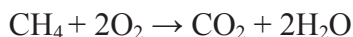
Необходимо отметить, что использование селективности при сопоставлении свойств катализаторов относительно определенного химического процесса предполагает, что протекающие в нем реакции относятся к классу соразмерных [8], в химическом прочтении квазистационарных [4], иначе описание потеряет связь с физическим пониманием времени.

Таким образом, при исследовании окисления метана, имелись ввиду две глобальные цели:

1) подобрать катализатор селективного окисления метана в формальдегид по реакции:



2) подобрать катализатор полного окисления



В большом разнообразии катализаторов окисления метана особую роль играют системы с переходными металлами. Основываясь на работах проведенных ранее [9 — 12], с применением металлов подгруппы железа в качестве активного компонента катализаторов, были достигнуты относительно хорошие результаты в получении формальдегида — CH_2O .

Из изученных нами катализаторов наиболее перспективными для получения формальдегида в реакции парциального окисления метана при температуре 923 К оказались соли $\text{Fe}(2+)$ и $\text{Cu}(2+)$, нанесенные на сульфат бария. Для них селективность по CH_2O составила 99,7% и 100% соответственно, конверсия метана (K) равна 0,1 и 0,47. Также фосфат бария и аналоги железа по группе $\text{Ni}(2+)$ и $\text{Co}(2+)$, нанесенные на сульфат бария, показывают хорошую селективность, достигая 80 — 88 %, в зависимости от состава активного компонента.

Кобальтовые (2+) и (3+) катализаторы хорошо показали себя при нанесении на оксид меди. При температуре 625 К и 1%-ом составе нанесенного активного компонента, селективность по CH_2O для них равняется 97 — 98 %. Нанесенный на SnO_2 медный катализатор дает селективность по формальдегиду, равную 100 %, с конверсией метана $K = 0,0045$; исследованные палладивые и родивые катализаторы максимально достигают селективности формальдегида — 50 %, при конверсии метана от 0,002 до 0,01.

В статье [13] представлены результаты поиска высокоселективных катализаторов с учетом фактора инфляции, характеризующего устойчивость контакта во времени. Исследования показали, что такие контакты как Au/FePO_4 , $\text{FePO}_4/\text{SiO}_2$, TiOx-FeOx/SiO_2 в определенных соотношениях позволяют обеспечить 100 % конверсии метана в формальдегид за конечное число циклов.

Интересные результаты были получены при исследовании катализаторов Au и Cu на носителе FePO_4 . Катализаторы, образованные ионами золота, имеют меньшее (более кислые) значение pH, ионами меди — большее. Соответственно, селективность по формальдегиду становится больше с увеличением числа кислотных центров для чистого FePO_4 , дальнейшее же увеличение кислотности дает обратный результат — приводит к уменьшению селективности, что объясняется прочностью связи поверхностных радикалов. Показано, что оптимальными по кислотности для образования метанала являются контакты с $\text{pH} = 3,6 - 4,0$ [14].

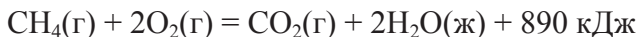
В работе [10] при исследовании катализаторов $\text{Fe}(3+)$ на BaSO_4 и BaTiO_3 , было обнаружено два типа носителей, влияющих противоположно на образование продуктов реакции. BaSO_4 дает возможность создавать катализаторы с 100 %-ной селективностью по формальдегиду, а BaTiO_3 — контакты полного окисления метана, что объясняется разной энергией валентных уровней, и следовательно, прочностью связей в возбужденной молекуле метана с кислородом.

Сравнительный анализ кислотно-основных свойств поверхностей TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , FePO_4 с каталитической активностью в работе [3] показал, что замена подложки и способа ее обработки (водой или органическими растворителями) позволяет менять направление реакции. Модификаторы с большой молекулярной массой оказывают максимальное влияние на носитель.

Из других наших исследований [1, 13] железные катализаторы, нанесенные на ZrO_2 , селективно окисляют метан до CO_2 и воды. ZrO_2 , легированный In или Yb, является хорошим высокотемпературным электролитом [13, 15, 16], что немаловажно для создания CH_4 -сенсоров и ХИТ- CH_4 , рекомендации о внедрении которых были принципиальным решением Российской академии наук еще в сентябре 2003 года [17].

Таким образом показано, что наиболее перспективной для полного сжигания CH_4 до CO_2 оказалась система $\text{Fe}(3+)/\text{силикагель}$.

Энергия реакции окисления метана:



есть достаточно большая величина. Проблемой является то, что данные топливные элементы и сенсоры работают в большинстве своем при высоких температурах, которые и можно увеличить за счет селективных катализаторов. Поэтому в данном контексте мы можем говорить о создании топливных ХИТ. Механизм работы этого топливного элемента заключается в непрерывной подаче топлива (метана), на один из электродов, непосредственно на котором идет окисление газа. На другой электрод подается окислитель (кислород). Выделяющиеся в растворе гидроксид-ионы способны перемещаться от катода к аноду, тем самым создавая электрический ток [18].

Таким образом, еще предстоит найти и рассчитать, какой катализатор окажется экономически выгодным [16].

Аналог железа в периодической системе Менделеева — рутений. У рутения размер электронной оболочки и электроотрицательность значительно выше, чем у железа [16]. Можно полагать, что рутений окажется достаточно активным катализатором для конструирования на его базе ХИТ- CH_4 , тем более что проблема восстановления кислорода практически решена для водородных топливных элементов на основе сравнительно недорогих электрокатализаторов.

Выбор рутения для использования имеет косвенное обоснование в работах [20 — 22], где показано, что в реакциях CO_2 -реформинга углеводородов природного газа электрокатализаторы располагаются по активности в следующий ряд $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Pt}, \text{Pd}$.

Соли железа же достаточно эффективны в мягком окислении. В данном исследовании мы предполагаем, что аналог железа по группе в таблице Менделеева — Ru, имеющий значительно бóльшую электронную оболочку, может стать хорошим катализатором как для мягкого окисления метана.

Экспериментальная часть. Реакции проводились в кварцевом реакторе проточного типа при атмосферном давлении, объемной скорости, равной 7400 час^{-1} , в интервале температур $300 — 700 \text{ }^\circ\text{C}$ по описанной ранее схеме [10].

В качестве катализаторов использовались:

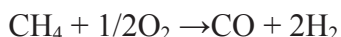
- 1) Me_xO_y — Ru (где Me_xO_y — $\text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$), процентное содержание рутения — 1,5 %;
- 2) $\text{RuCl}_3/\text{SiO}_2$, процентное содержание RuCl_3 — 0,5%.

Содержание формальдегида в каждом опыте определяли спектрофотометрически, содержание оксида углерода (IV) — по результатам титрования раствора щелочи соляной кислотой до и после реакции. Присутствие и содержание оксида углерода (II) в продуктах реакции определяем по появлению темного окрашивания раствора хлорида палладия (2+) вследствие выделения Pd и количественно по его массе.

Результаты и их обсуждение. При каталитическом окислении CH_4 на данных катализаторах образования формальдегида обнаружено не было.

Результаты по селективности выделения углекислого газа представлены на рис. 1. Можно отметить, что оксиды алюминия и титана уже при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ окисляют метан до CO_2 с селективностью 90 %. При $700\text{ }^\circ\text{C}$ для этих же композитов селективность равна 100 %. Для оксидов циркония и кремния селективность при наивысшей исследованной температуре не превышает 40 %.

При этом нами был также обнаружен относительно небольшой выход угарного газа. При температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ концентрация реагентов существенно изменяется в сторону образования монооксида углерода (CO), и реакция проходит следующим образом:



В ходе реакции окисление Ru до RuO_2 в интервале температур $400\text{ — }500\text{ }^\circ\text{C}$ доказано результатами исследования РФА, проведенного на образце Ru-ZrO₂. Результаты представлены на рисунке рис. 2.

Можно предположить, что данное изменение состава катализатора определенным образом влияет на образование CO, то есть идет дополнительная реакция:



На рис. 3 приведены результаты зависимости выхода монооксида углерода от температуры.

На рис. 4 показана зависимость общей конверсии метана от температуры. Максимальная конверсия наблюдается при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ для оксидов кремния и алюминия — 0,98 %, для окиси циркония — 0,91 %. Оксид титана показал самый низкий результат — 0,73 %.

Таким образом, данные исследования показали, что оксид алюминия в качестве подложки для рутения образует наиболее перспективный катализатор полного окисления метана, так же, как и оксид титана, однако в последнем случае происходит наименьшее выделение угарного газа, что значительно облегчает его использование на практике.

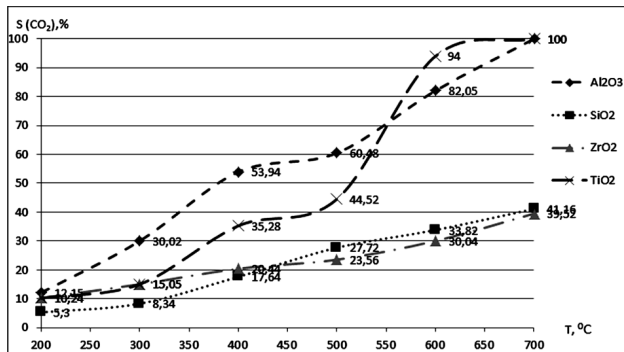


Рис. 1. Селективность по CO₂ в зависимости от температуры

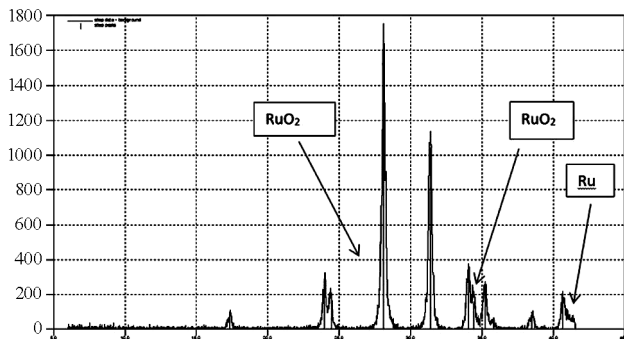


Рис. 2. Исследование РФА образца Ru/ZrO₂ после катализа

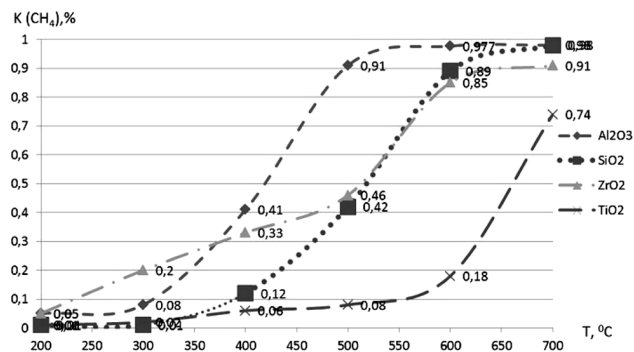


Рис. 3. Зависимость выхода CO от температуры

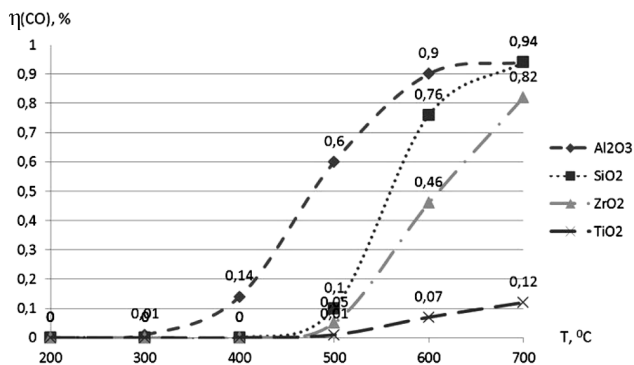


Рис. 4. Конверсия метана в зависимости от температуры

Аналогичный вывод можно сделать об активности рутениевых катализаторов на носителе при полном окислении природного газа. Она изменяется следующим образом: $Ru/Al_2O_3 > Ru/TiO_2 > Ru/SiO_2 > Ru/ZrO_2$.

При исследовании катализатора, состоящего из хлорида рутения, нанесенного на силикагель, обнаружено снижение выхода CO, что можно объяснить влиянием хлорид-иона на состояние рутения (при 600 °C — селективность $S(CO_2) = 100 \%$, и конверсия — $K(CH_4) = 0,52$).

Поэтому, можно охарактеризовать данный катализатор как более селективный, чем металлический рутений на SiO_2 , но менее перспективный чем Ru на Al_2O_3 .

Как было отмечено выше, сравнение данных катализаторов проводилось с аналогом рутения по группе железа (Fe). В табл. 1, 2 представлены данные для оксидов металлов (селективность продуктов, %) при 650 °C.

Таблица 1

Каталитические свойства нанесенных катализаторов на основе железа, $T = 650 \text{ K}$, $CH_4:O_2 = 1:1$, $V_{об} = 7400 \text{ час}^{-1}$

Носитель/ продукты	CO ₂	CH ₂ O	CO
Fe(III)/SiO ₂	20,6	79,4	0
Fe(III)/TiO ₂	22,2	77,8	0
Fe(III)/ZrO ₂	55,6	44,4	0
Fe(III)/Al ₂ O ₃	92,6	7,4	0

Таблица 2

Каталитические свойства нанесенных катализаторов на основе рутения, $T = 650 \text{ K}$, $CH_4:O_2 = 1:1$, $V_{об} = 7400 \text{ час}^{-1}$

Носитель/продукты	CO ₂	CH ₂ O	CO
Ru/SiO ₂	35,0	0	65,0
Ru/TiO ₂	99,0	0	1,0
Ru/ZrO ₂	32,4	0	67,6
Ru/Al ₂ O ₃	90,0	0	10,0

На основании исследования можно сделать следующие выводы.

1. Ru не проводит мягкое окисление метана до формальдегида.

2. Хорошим катализатором полного окисления метана является Ru на носителях TiO₂ и Al₂O₃, однако оксид алюминия не является проводником тока, что затрудняет его прямое использование в ХИТ-CH₄.

Изучение рутениевых катализаторов, а также модифицирование ZrO₂ индием или иттрием позволит выявить дальнейшие пути исследования этих композитов для создания на их основе сенсоров и Fuelcells-CH₄ [19].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тимонова О.А. (Соколова О.А.), Каменев А.В., Казиев Г.З., Мардашев Ю.С. Повышение эффективности процесса мягкого каталитического окисления метана. *Нефтехимия*, 2008, т. 48, № 4, с. 322 — 323.
- [2] Досумов К.Д., Попова Н.М., Бажуманова Т.С., Тунгатарова С.А. Селективное окисление метана в синтез-газ при малых временах контакта на низкопроцентных Pt, Ru и Pt-Ru катализаторах. *Нефтехимия*, 2010, т. 50, № 6, с. 464 — 469.
- [3] Гришина М.А., Мардашев Ю.С. Перспективы промышленного использования реакции окисления метана. *Integrated Scientific Journal*, 2012, №3, с. 71 — 73.
- [4] Романовский Б.В. *Основы химической кинетики*. Москва, Экзамен, 2006, 415 с.
- [5] Стронберг А.Г., Семченко Д.П. *Физическая химия*. Москва, Высшая школа, 2003, 527 с.
- [6] Казакова Г.Д., Козлова Л.В., Мардашев Ю.С. Зависимость селективности нанесенных медных катализаторов при окислении метана в формальдегид от природы исходных солей и носителя. *Журнал физ. химии*, 1999, т. 73, № 11, с. 1933.
- [7] Киперман С.Л. *Основы химической кинетики в гетерогенном катализе*. Москва, Химия, 1964, 359 с.
- [8] Хасанов И.А. *Время как объективно-субъективный феномен*. Москва, Прогресс-Традиция, 2011, 328 с.
- [9] Тимонова О.А., Мардашев Ю.С. Катализаторы полного окисления природного газа как основа экологически щадящей энергетики. *МПУ, VII Международная конференция*, Москва — Ереван, 2008, с. 274 — 275.
- [10] Тимонова О.А., Мардашев Ю.С. Инверсия селективности окисления метана под влиянием носителя. *Журнал общей химии*, 2007, т. 77, вып. 12, с. 2069.
- [11] Тимонова О.А., Мардашев Ю.С. Каталитические системы на основе соединений железа, титана, циркония в реакции окисления метана. *XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*, Москва, 2007, с. 445.
- [12] Тимонова О.А., Мардашев Ю.С., Соколов И.В. Зависимость селективности катализаторов мягкого окисления метана от их кислотно-основных свойств. *XLIV Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии*. Секция химии, 2008, с. 111.
- [13] Тимонова О.А., Иванников Д.И., Мардашев Ю.С. Учет фактора «инфляции» при проведении процесса окисления метана в проточной циркуляционной системе. *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2009, т. 52, вып. 4, с. 116 — 117.
- [14] Тимонова О.А., Мардашев Ю.С. Влияние кислотно-основных свойств поверхности контактов на их селективность в реакции парциального окисления метана. *Естественные и технические науки*, 2008, №2, с. 71 — 73.
- [15] Facatusu N., Kurita N., Kolytyn E.A. Ohashi T. Hydrogen sensor for molten metals usable up to 1500 K. *Solid State Ionics*, 1998, vol. 113 — 115, pp. 219 — 227.
- [16] Iwahara H., Uchida H., Maeda N. Relation between proton and hole conduction in SrCeO₃-based solid electrolytes under water-containing atmospheres at high temperatures. *Solid State Ionics*, 1983, vol. 11, p. 103.
- [17] Месяц Г.А., Прохоров М.Д. Водородные элементы и топливная энергетика. *Вестник российской академии наук*, 2004, т. 74, № 7, с. 579 — 597.
- [18] Харитонов Ю.Я. *Физическая химия*. Москва, ГЭОТАР-Медиа, 2004, с. 228 — 232.
- [19] Мардашев Ю.С., Гришина М.А. Methan Fuelcells глазами химика. *Integrated Scientific Journal*, 2012, №3, с. 40 — 44.

- [20] Leen van Rij, Louis Winnubst, Le Jun, Joop Schoonman. Analysis of the preparation of In-doped CaZrO_3 using a peroxy-oxalate complexation method *Chem. J. Mater. Chem.*, 2000, vol. 10, pp. 2515 — 2521.
- [21] Rostrup-Nielsen J.R., Hansen J.-H.B. CO_2 -Reforming of Methane over Transition Metals. *J. Catal.*, 1993, vol. 144, p. 38.
- [22] Qin D., Lapszewicz J. Study of mixed steam and CO_2 reforming of CH_4 to syngas on MgO-supported metals. *Catal. today*, 1994, vol. 21, (2-3), pp. 551 — 560.

Статья поступила в редакцию 26.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Гришина М.А., Мардашев Ю.С., Горячева В.Н. Каталитические системы на основе металлических катализаторов в реакции окисления метана. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 6. URL: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/chem/794.html>

Гришина Мария Александровна родилась в 1990 г., закончила химический факультет Московского педагогического государственного университета в 2012 г. Инженер кафедры «Физическая и аналитическая химия» МПГУ, аспирант второго года обучения. Научная работа связана изучением вопросов каталитического окисления метана над различными катализаторами. Научные интересы касаются катализа и топливных элементов. Является автором нескольких статей по этим темам. e-mail: katiwilh@yandex.ru

Мардашев Юрий Сергеевич родился в 1930 г., окончил химический факультет МГУ им. Ломоносова. Д-р хим. наук, профессор кафедры «Физическая и аналитическая химия» Московского педагогического университета. Автор более 50 научных работ, опубликованных в отечественных и иностранных научных журналах. Большинство статей посвящено гетерогенному катализу. e-mail: mardashevMPGU@yandex.ru

Горячева Валентина Николаевна родилась в 1952 г., окончила химический факультет МГПИ им. В.И. Ленина. Канд. хим. наук, доцент кафедры МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор свыше 13 научных работ в области катализа и исследования гетерогенных катализаторов. e-mail: Vanigor2009@vandex.ru