

## ПИРОЛИЗ МЕТАНА НА НАНЕСЕННЫХ РЕЗИСТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ $MeO_x$ /КАРБОРУНД, ГДЕ $MeO_x$ : $MgO$ , $CaO$ , $MgO/Al_2O_3$ , $MgO/ZrO_2$ , $CaO/Al_2O_3$ , $CaO/ZrO_2$

© 2017 г. С.С. Сигаева\*, В.Л. Темерев, Н.В. Кузнецова, П.Г. Цырульников

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

В бескислородном пиролизе метана исследованы термостабильные оксидные ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$  и  $CaO$ ) катализаторы, нанесенные на резистивный носитель – карборунд. Добавление  $MgO$ ,  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  к чистому карборунду приводит к значительному увеличению конверсии метана и селективности по ацетилену. При этом нанесение  $CaO$ , наоборот, в целом снижает активность нанесенных катализаторов. Максимальная селективность по ацетилену 23,6 % была получена на катализаторе  $MgO/SiC$  при конверсии метана 68 % при  $t = 1290$  °С. Исследование образца  $MgO/SiC$  показало, что в течение более 4 ч работы в пиролизе метана (15 %  $CH_4$  в азоте) при температуре 1300 °С катализатор сохранял свои каталитические характеристики (степень превращения метана  $\approx 69$  % и селективность по ацетилену  $\approx 22$  %) и не разрушался, что связано с отсутствием углеродной коррозии резистивного носителя карборунда в сравнении с металлическими катализаторами.

**Ключевые слова:** пиролиз, метан, резистивные катализаторы, карборунд, ацетилен.

### Введение

Использование природного и попутных газов, основным компонентом которых является метан, в качестве сырья для получения ценных химических продуктов, например  $C_2$ -углеводородов, — насущная проблема современной химии [1, 2]. Согласно термодинамическим расчетам [3, 4], превращение метана в один из ценных продуктов — ацетилен — наиболее выгодно осуществлять при температурах свыше 1000 °С. Но ацетилен легко разлагается до углерода и водорода, поэтому для увеличения выхода ацетилена необходимо точное соблюдение следующих условий протекания реакции: температура выше 1000 °С, минимальное время контакта, быстрое охлаждение реакционной смеси до температур ниже 300 °С.

Пиролиз метана можно разделить на три большие

группы процессов, с помощью которых получают целевой продукт:

1) *термический пиролиз* [5];

2) *окислительный пиролиз* [6–8];

3) *плазмохимический пиролиз*, который осуществляют либо непосредственно в электрической дуге (электрокрекинг), либо в плазменной струе (низкотемпературная плазма) водорода или другого газа [8–10].

Необходимые условия реакции могут быть получены также при проведении пиролиза метана с использованием токопроводящих (резистивных) материалов в качестве катализаторов [11–16]. Ранее нами были проведены исследования по получению  $C_2$ -углеводородов, в первую очередь ацетилена, на резистивных катализаторах на основе тугоплавких сплавов и металлов с высоким омическим сопротивлением типа фехраля, нихрома, молибдена, платины [17–19]. Были определены особенности протекания субокислительного и бескислородного пиролиза метана и этана, условия получения максимальных выходов ацетилена, исследованы углеродные отложения на катализаторах. В пиролизе метана были также

Сигаева С.С. – канд. хим. наук, науч. сотрудник.

E-mail: s\_in\_cube@mail.ru

Темерев В.Л. – мл. науч. сотрудник. Тел.: (381) 267-22-75.

E-mail: tvls@rambler.ru

Кузнецова Н.В. – магистрант. Тел. тот же.

E-mail: nadschda\_more\_@mail.ru

Цырульников П.Г. – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник

исследованы нанесенные оксидные катализаторы на резистивных носителях. Было установлено, что основным препятствием для использования металлических катализаторов и носителей является углеродная коррозия, приводящая к их разрушению [20]. Поэтому на роль катализатора, а также и носителя нами был выбран известный резистивный материал, используемый в качестве нагревательных элементов муфельных печей, а именно карбид кремния (карборунд), не подвергающийся углеродной коррозии по своей природе.

В работе [21] нами были исследованы фехраль и карборунд, а также эти материалы с нанесенными на них термостабильными оксидами ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) в качестве катализаторов реакции бескислородного пиролиза метана в ацетилен. Было установлено, что превращение метана на карборунде начинается при температуре  $600^\circ\text{C}$ . Первыми продуктами реакции являются этан и этилен, для которых максимум селективности достигается при температурах  $1000$  и  $1050^\circ\text{C}$  соответственно, т.е. гораздо более высоких, чем в случае термообработанного фехраля ( $800$ – $900^\circ\text{C}$ ). Селективность по ацетилену при  $1200^\circ\text{C}$  не превышала  $5\%$ , при этом поверхность карборунда практически однородно была покрыта углеродом. Нанесение оксидов на карборунд привело к увеличению конверсии метана по сравнению с исходным носителем. Максимальная селективность по ацетилену была получена на катализаторах  $3 \text{ мас.}\% \text{ ZrO}_2/\text{SiC}$  и  $3 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ . Исследование самого карборунда и образцов с нанесенными на него оксидами показало, что температурный максимум селективности по ацетилену коррелирует с температурой начала образования на поверхности катализатора углеродных волокон. При этом образование волокон происходит преимущественно на поверхности нанесенных оксидов алюминия и циркония [21].

В ранее выполненных работах для пиролиза метана использовали оксиды с кислотными ( $\text{ZrO}_2$ ) и амфотерными ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) свойствами. Интересно было испытать в пиролизе метана нанесенные на карборунд оксиды основного типа — щелочноземельные  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ .

Целью настоящей работы было получить данные по образованию ацетилена в бескислородном пиролизе метана на катализаторах  $5 \text{ мас.}\% \text{ CaO}$  и  $5 \text{ мас.}\% \text{ MgO}$ , нанесенных на  $\text{SiC}$  и на системы  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  и  $\text{ZrO}_2/\text{SiC}$ , а также данные о ресурсном времени работы лучшего катализатора в условиях максимального выхода ацетилена.

## Экспериментальная часть

### *Синтез нанесенных на SiC катализаторов MgO/SiC, MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC, MgO/ZrO<sub>2</sub>/SiC, и CaO/SiC, CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC, CaO/ZrO<sub>2</sub>/SiC*

В качестве предшественников оксидных подложек  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  использовали  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Поскольку поверхность карборунда гидрофобна, то для его пропитки использовали водно-спиртовые (1 : 1) растворы предшественников. После пропитки образцы сушили при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 1 ч в сушильном шкафу, затем прокачивали в муфельной печи при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Процесс пропитки и термообработку повторяли до нанесения  $10 \text{ мас.}\%$  оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Затем на полученные образцы, а также на исходный карборунд наносили  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ . Синтез образцов с нанесенными  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  осуществляли также пропиткой из водно-спиртовых (1 : 1) растворов нитратов соответствующих металлов. После нанесения нитратов образцы сушили при  $120^\circ\text{C}$  в течение 1 ч и прокачивали в муфельной печи при  $700^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Пропитки и термообработки повторяли до нанесения  $\approx 5 \text{ мас.}\%$   $\text{MgO}$  или  $\text{CaO}$ .

### *Испытание катализаторов в пиролизе метана*

Для изучения пиролиза метана на резистивных катализаторах использовали проточную установку [1] с кварцевым реактором. Нагрев катализатора до температур  $700$ – $1400^\circ\text{C}$  и выше осуществляли переменным электрическим током. Температуру измеряли бесконтактным методом с использованием оптического пирометра (ПД-10, производитель ОАО НПП «Эталон», г. Омск) с лазерным наведением на катализатор. На разогретый электрическим током катализатор подавали исходную реакционную смесь, содержащую  $15\%$  метана в азоте. Исследование катализаторов на основе карборундовых стержней (рабочая часть составляла  $30 \text{ мм}$ , диаметр  $8 \text{ мм}$ ) проводили в реакторе диаметром  $32 \text{ мм}$  при скорости подачи газовой смеси  $100 \text{ мл/мин}$ .

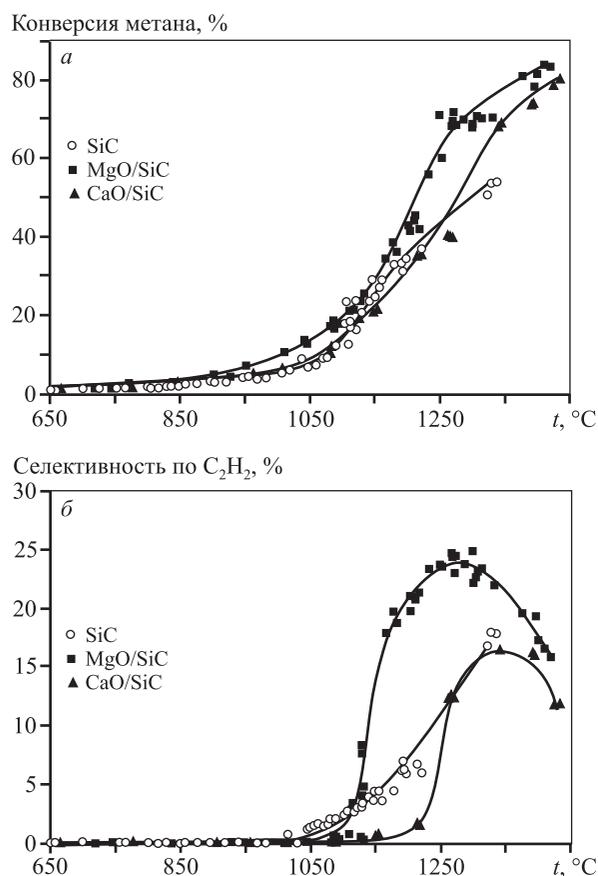
Пробу смеси после реактора направляли на хроматографический анализ, который проводили на хроматографе «ЦВЕТ-500М». Содержание остаточного метана и образовавшихся продуктов — этана, этилена и ацетилена — определяли с помощью пламенно-ионизационного детектора. Условия хроматографирования: капиллярная колонка длиной  $30 \text{ м}$  с неподвижной фазой  $\text{SiO}_2$ , давление газа-носителя (азот) —  $1 \text{ кгс/см}^2$ , расход воздуха  $300 \text{ мл/мин}$ , расход водорода

30 мл/мин, температура колонки 50 °С. Содержание азота (позволяет учитывать разбавление смеси, которое происходит за счет выделяющегося водорода в процессе химической реакции) и образующегося  $H_2$  анализировали с помощью детектора по теплопроводности. Условия хроматографирования: насадочная колонка с цеолитом CaA длиной 1,5 м, скорость газа-носителя (аргон) — 50 мл/мин, ток детектора 164 мА, температура колонки 50 °С.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты испытаний катализаторов MgO/SiC и CaO/SiC, а также исходного карборунда в пиролизе метана.

Конверсия метана (см. рис. 1, а) на катализаторах в области температур до 1000 °С не превышает 10 %, но при 1000 °С конверсия на образце MgO/SiC заметно выше, чем на CaO/SiC и SiC. Основными продуктами реакции в этой области являются этан и этилен. При этом на карборунде селективность по этим углеводо-



**Рис. 1.** Зависимость конверсии метана (а) и селективности (б) по ацетилену от температуры для катализаторов SiC, MgO/SiC, CaO/SiC

Таблица 1

**Конверсия метана и селективность по ацетилену в реакции пиролиза метана при температуре 1200 °С на чистом карборунде и с нанесенными на него оксидами алюминия и циркония**

Катализатор	Конверсия метана, %	Селективность по ацетилену, %
SiC	34	6,5
10 мас.% $Al_2O_3/SiC$	57	13,0
10 мас.% $ZrO_2/SiC$	59	21,0

родом (этан — 10 % при 1000 °С, этилен — 19 % при 1050 °С) значительно выше полученных значений на катализаторах, содержащих кальций и магний (этан — 2 % при 1000 °С, этилен — 4 % при 1150 °С). В области более высоких температур конверсия метана на нанесенных оксидах щелочноземельных металлов выше полученной на чистом карборунде, что может быть связано с изменением состава катализатора — формированием углеродных отложений и возможным образованием поверхностных соединений щелочноземельных оксидов с углеродом (карбидов и оксикарбидов). Из нанесенных щелочноземельных оксидов наиболее активным и селективным катализатором образования ацетилена является нанесенный на карборунд оксид магния (см. рис. 1, б). Нанесение оксида кальция, наоборот, приводит к снижению селективности по ацетилену.

В табл. 1 приведены данные по каталитическим характеристикам образцов 10 мас.%  $Al_2O_3/SiC$  и 10 мас.%  $ZrO_2/SiC$  до их модифицирования оксидами кальция и магния. Как видно, эти системы также более активны в реакции пиролиза метана, чем чистый карборунд. Из данных табл. 1 также следует, что чем больше степень превращения, тем выше селективность по ацетилену.

Зависимости конверсии метана и селективности по ацетилену во всей изученной области температур для катализаторов  $Al_2O_3/SiC$ ,  $ZrO_2/SiC$  приведены на рис 2. Видно, что для данных образцов температурные зависимости конверсии метана в области до 1100 °С (см. рис. 2, а) совпадают. Значения селективности по ацетилену (см. рис. 2, б) при температурах выше 1000 °С для этих катализаторов различаются, но и для  $Al_2O_3/SiC$ , и для  $ZrO_2/SiC$  максимум селективности по ацетилену наблюдается при 1200 °С. По данным хроматографического анализа (здесь не приводятся), селективности по другим  $C_2$ -продуктам (этан, этилен) невысоки (не более 15 % в сумме). Необходимо отметить, что низкой селективности по ацетилену

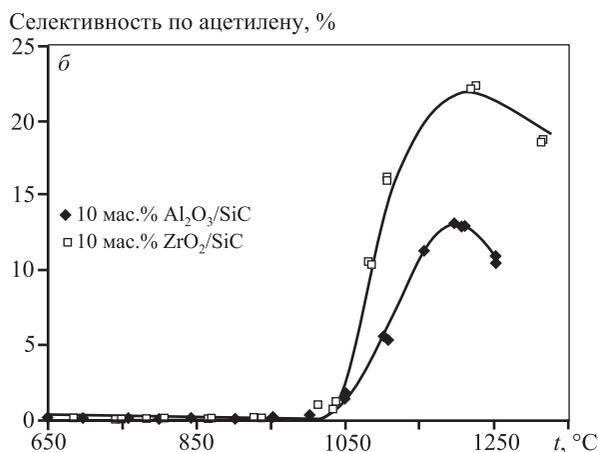
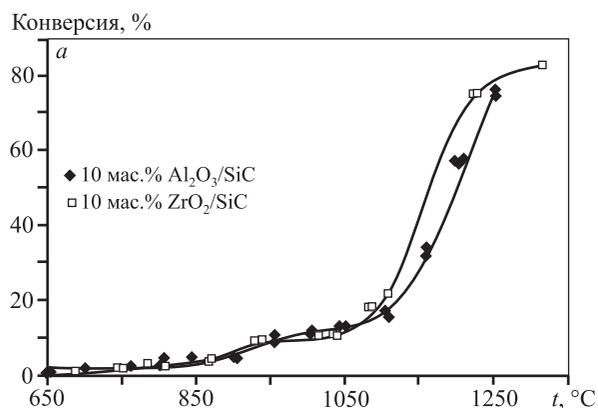


Рис. 2. Зависимости конверсии метана (а) и селективности по ацетилену (б) от температуры для катализаторов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{SiC}$

сопутствует образование большого количества углерода на стенках реактора над катализатором. Вследствие невысокой скорости газового потока отложение углерода в этой зоне может быть связано с достаточно сильным тепловым потоком частиц конденсированного углерода с поверхности резистивного катализатора (аналогичного стефановскому).

При модифицировании катализаторов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  и  $\text{ZrO}_2/\text{SiC}$  оксидом магния конверсия метана на них снижается, т.е. кривые конверсии метана сдвигаются в область более высоких температур (рис. 3). Необходимо отметить, что, несмотря на смещение кривых конверсии и селективности в высокотемпературную область, для катализатора  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  максимальное значение селективности по ацетилену возрастает почти в два раза (см. рис. 3, а) по сравнению с немодифицированным  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ , а для  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2/\text{SiC}$  (см. рис. 3, б) максимум селективности остается на прежнем уровне. В табл. 2 сопоставлены при одной температуре (1290 °C) конверсии метана и селективности по ацетилену для MgO-содер-

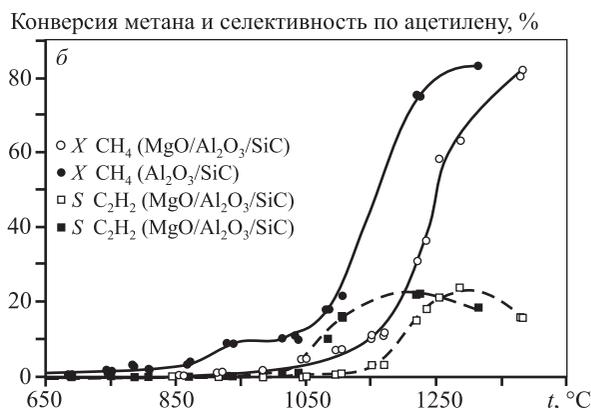
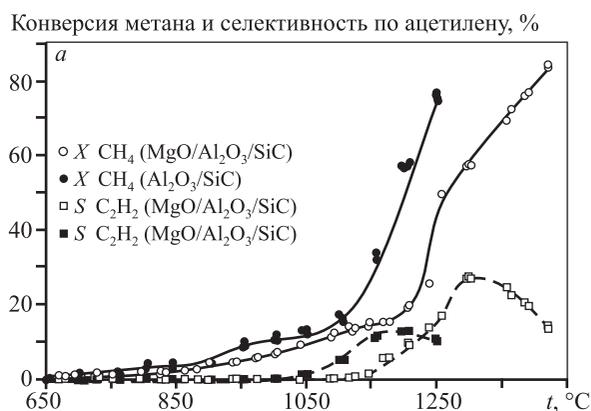


Рис. 3. Зависимость конверсии метана (X) и селективности (S) по ацетилену от температуры для пар катализаторов: а –  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ; б –  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2/\text{SiC}$  и  $\text{ZrO}_2/\text{SiC}$

Таблица 2

Конверсия метана и селективность по ацетилену в реакции пиролиза метана для MgO-содержащих катализаторов при  $t = 1290$  °C

Катализатор	Конверсия метана, %	Селективность по ацетилену, %
5 мас.% $\text{MgO}/\text{SiC}$	68	23,6
5 мас.% $\text{MgO}/10$ мас.% $\text{ZrO}_2/\text{SiC}$	61	22,7
5 мас.% $\text{MgO}/10$ мас.% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$	57	27,1

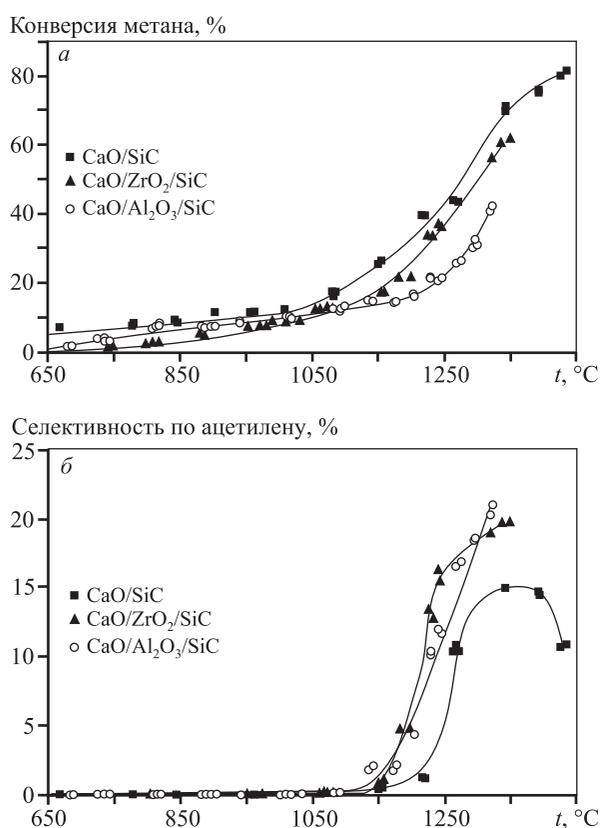
жащих катализаторов. Видно, что наибольшую активность проявляет катализатор 5 мас.%  $\text{MgO}/\text{SiC}$ , а наиболее высокую селективность — катализатор 5 мас.%  $\text{MgO}/10$  мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ .

В случае модифицирования катализаторов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  и  $\text{ZrO}_2/\text{SiC}$  оксидом кальция наблюдается значительное уменьшение конверсии метана по сравнению с чистым карборундом (см. рис. 1), а также с  $\text{CaO}/\text{SiC}$  в области высоких температур (рис. 4, а).

Таблица 3

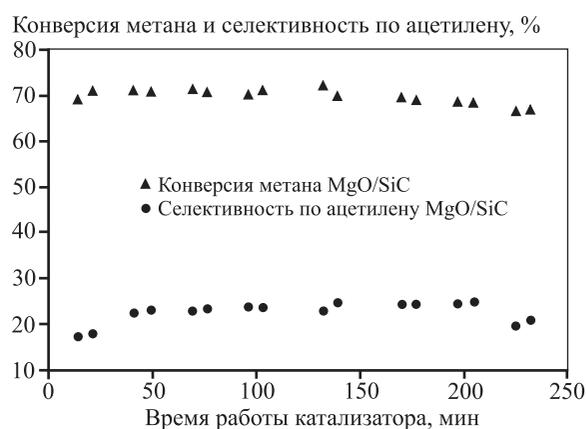
**Конверсия метана и селективность по ацетилену в реакции пиролиза метана для катализаторов CaO/SiC, CaO/ZrO<sub>2</sub>/SiC, CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC**

Катализатор	Температура, °C	Конверсия метана, %	Селективность по ацетилену, %
SiC	1342±10	54	18
CaO/SiC	1342±10	71	15,0
CaO/ZrO <sub>2</sub> /SiC	1336±10	60	19,5
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC	1320±10	41	20,5



**Рис. 4.** Зависимость конверсии метана (а) и селективности по ацетилену (б) от температуры для катализаторов CaO/SiC, CaO/ZrO<sub>2</sub>/SiC, CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC

Селективность по ацетилену возрастает по сравнению с CaO/SiC (см. рис. 4, б), но при этом она значительно ниже значений селективностей, полученных на катализаторах, не модифицированных CaO, и кроме того, при температурах выше 1350 °C селективность по ацетилену резко уменьшается. Максимальная селективность по ацетилену получена на катализаторе CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC — 20,5 % при конверсии метана 41 % (табл. 3).



**Рис. 5.** Конверсия метана и селективность по ацетилену для катализатора MgO/SiC в течение 250 мин работы при  $t = 1300$  °C

Результаты испытания катализаторов показывают незначительное влияние кислотности оксидов на их каталитическую активность в реакции пиролиза метана.

Наиболее активный и селективный образец MgO/SiC был испытан в реакции пиролиза метана при 1300 °C в течение 4 ч (рис. 5). Как и ожидалось, катализатор не терял активности, при этом конверсия метана составляла 69 %, а селективность была в среднем на уровне ≈22 %.

## Заключение

1. Модифицирование щелочноземельными оксидами MgO и CaO карборунда и катализаторов на его основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC и ZrO<sub>2</sub>/SiC существенно изменяет их каталитические характеристики в реакции пиролиза метана:

— модифицирование чистого карборунда оксидом магния (MgO/SiC) приводит к значительному увеличению конверсии метана и селективности по ацетилену (при  $t = 1290$  °C конверсия увеличивается с 46 до 68 %, селективность — с 14,1 до 23,6 %);

— добавление MgO к каталитическим системам Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC и ZrO<sub>2</sub>/SiC приводит к уменьшению конверсии метана (с 57 и 59 до 20 и 25 % соответственно при  $t = 1200$  °C) и селективности по ацетилену (с 13 и 21 до 10 и 11 % соответственно при  $t = 1200$  °C);

— добавление CaO к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC и ZrO<sub>2</sub>/SiC также отрицательно сказывается на их каталитических свойствах: конверсия метана и селективность по ацетилену снижаются.

2. В результате исследований найдена перспективная в реакции пиролиза метана каталитическая система MgO/SiC, которая как минимум в течение 4 ч

при 1300 °С сохраняла свои каталитические характеристики (конверсия метана ≈69 %, селективность по ацетилену ≈22 %).

## Литература

1. Книжников А.Ю., Пусенкова Н.Н. Проблемы и перспективы использования нефтяного попутного газа в России / М.: WWF России и ИМЭМО РАН, 2009. 25 с.
2. Синев М.Ю. Дис. ... д-ра хим. наук / М.: Институт химической физики РАН, 2011.
3. Holmen A., Olsvik O., Rokstad O.A. // Fuel Processing Technology. 1995. V. 42. P. 249–267.
4. Holmen A. // Catalysis Today. 2009. V. 142. P. 2–8.
5. Holmen A., Rokstad O.A., Solbakken A. // Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development. 1976. V. 15. P. 439–444.
6. Харламов В.В., Алипов Н.Е., Коновалов Н.И. Окислительный пиролиз метана до ацетилена. М., 2003. 386 с.
7. Sean C. Gattis, Edward R. Peterson, Marvin M. Johnson // SYNFUELS International Inc. / www.Sunfuel.com.
8. Арутюнов В.С., Магомедов Р.Н. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 9. С. 790–822.
9. Словецкий Д.И. Плазмохимическая переработка углеводородов: современное состояние и перспективы / Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. М., 2011.
10. Fincke J.R., Anderson R.P., Hyde T. et al. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2002. V. 22. № 1. P. 107–138.
11. Fincke J.R., Anderson R.P., Hyde T., Wright R., Bewley R., Haggard D.C., Swank W.D. // Idaho National Engineering and Environmental Laboratory Idaho Falls, Idaho. 2000.
12. Sun Qi., Tang Yo., Gavalas G.R. // Energy & Fuels. 2000. № 14. С. 490–494.
13. Shamil K. Shaikhutdinov, L.B. Avdeeva, O.V. Goncharova, D.I. Kochubey, B.N. Novgorodov, L.M. Plyasova // Applied Catalysis A: General. 1995. V. 126. № 1. P. 125–139.
14. Секине И., Фуджимото К. // Кинетика и катализ. 1999. № 3. С. 327–333.
15. Quiceno R., Perez-Ramirez Ja., Warnatz Ju., Deutschmann O. // Applied Catalysis A: General. 2006. № 303. P. 166–176.
16. Порсин А.В., Куликов А.В., Амосов Ю.И., Рогожников В.Н., Носков А.С. // Fuel Processing Technology. 2014. V. 42. P. 249–267.
17. Сигаева С.С., Лихолобов В.А., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 2. С. 208.
18. Сигаева С.С., Слептерев А.А., Темерев В.Л., Цырульников П.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 1. С. 91–98.
19. Сигаева С.С., Цырульников П.Г., Темерев В.Л., Борисов В.А. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 2. С. 6–9.
20. Борисов В.А., Сигаева С.С., Цырульников П.Г., Тренихин М.В., Леонтьева Н.Н., Слептерев А.А., Кан В.Е., Бирюков М.Ю. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 3. С. 334.
21. Сигаева С.С., Темерев В.Л., Кузнецова Н.В., Цырульников П.Г. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 2. С. 94–101.