

КОБАЛЬТАТ САМАРИЯ/КАРБИД КРЕМНИЯ – НОВЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА

© 2023 г. А. С. Локтев^{1,2,*}, В. А. Архипова¹, М. А. Быков³, А. А. Садовников², А. Г. Дедов^{1,2}

¹ Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

*E-mail: al57@rambler.ru; genchem@gubkin.ru

Поступила в редакцию 31 октября 2022 г.

После доработки 7 февраля 2023 г.

Принята к публикации 27 марта 2023 г.

Разработан новый композитный материал – кобальтат самария/карбид кремния, образующий эффективный, устойчивый к зауглероживанию катализатор углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Показано, что композитный материал, содержащий 30 мас. % кобальтата самария и 70 мас. % карбида кремния, без предварительного восстановления водородом, при атмосферном давлении и скорости подачи эквимольной смеси метана и диоксида углерода 15 (л/г кат.)·ч⁻¹ позволяет достигать выходов водорода и монооксида углерода 92 и 91 мольн. % при 900°C и соответственно 20 и 28 мольн. % при 700°C. Методами рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрического анализа и растровой электронной микроскопии показано отсутствие зауглероживания поверхности катализатора. Установлено, что после использования в углекислотной конверсии метана исходный композит преобразуется в материал, содержащий карбид кремния, силикат и оксид самария, а также металлический кобальт с размерами частиц менее 20 нм.

Ключевые слова: углекислотная конверсия метана, синтез-газ, композитный материал, кобальтат самария, карбид кремния, устойчивый к зауглероживанию катализатор

DOI: 10.31857/S0028242123030115, **EDN:** JCIJPK

Природный газ широко используется в качестве легко транспортируемого и экологичного топлива. В то же время его применение в России в качестве сырья для получения водорода и продуктов нефтехимии нуждается в дальнейшем развитии, что отражено в направлении H₂ из Стратегии научно-технологического развития РФ в части, касающейся повышения эффективности глубокой переработки углеводородного сырья, формирования новых источников, способов транспортировки и хранения энергии.

В процессе получения водорода и продуктов нефтехимии из природного газа или из возобновляе-

мого сырья – биогаза – ключевой стадией является производство синтез-газа (смеси CO и H₂). В настоящее время основным промышленным процессом производства синтез-газа и водорода служит паровая конверсия метана, являющаяся высокоэнерготратным эндотермическим процессом, требующим производства значительных объемов водяного пара. Внимание исследователей привлекают альтернативные паровой конверсии метана подходы к получению синтез-газа – кислородная [1–4] и углекислотная конверсия метана [1, 5–19].

Достоинства процесса кислородной конверсии метана (ККМ) – экзотермичность, высо-

кая скорость реакции и такой состав синтез-газа ($\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$), который позволяет без дополнительной обработки применять его в синтезах метанола и углеводов по Фишеру–Тропшу. В то же время, данный процесс основан на использовании взрывоопасной смеси метана с кислородом и требует создания дорогостоящего производства чистого кислорода.

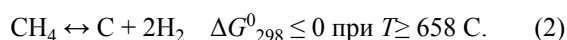
Реакции углекислотной конверсии метана (УКМ) посвящено огромное количество публикаций, число которых в 1990–2022 гг. согласно [5], превысило 1000, в том числе 863 научных статей с числом цитирований более 6, и 34 обзора. Последние достижения в области создания эффективных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов УКМ, анализ представлений о термодинамике, механизме и кинетике реакции УКМ в достаточной мере отражены в недавно опубликованных обзорах [5–19].

Огромный интерес к изучению УКМ обусловлен, прежде всего, возможностью утилизации основных парниковых газов – углекислого газа и метана. Кроме того, в [1, 5–19] отмечается, что образующаяся эквимольная смесь CO и H_2 является удобным полупродуктом для получения углеводов по Фишеру–Тропшу и целого ряда оксигенатов. В [12] приведены ссылки на возможное использование данной газовой смеси в различных топливных элементах. В [9] и других обзорах получение синтез-газа по реакции УКМ рассматривается как возможность утилизации солнечной или ядерной энергии в системах передачи химической энергии. При этом катализаторы процесса УКМ позволяют получать синтез-газ из биогаза, других продуктов переработки биомассы и отходов [9, 12, 17, 18].

Согласно данным, опубликованным в [16, 18–20], процесс УКМ в настоящее время реализован преимущественно в пилотном масштабе в сочетании с процессом паровой конверсии метана, поскольку добавление CO_2 позволяет регулировать состав получаемого синтез-газа и утилизировать парниковый газ. Примером реализации процесса УКМ без добавления водяного пара является процесс CALCOR [16, 18, 19, 21]. Однако он нацелен на получение преимущественно монооксида углерода ($\text{H}_2:\text{CO} = 0.42:1$) и ведется при большом избытке CO_2 .

Реализация собственно процесса УКМ сдерживается рядом факторов, к числу которых принято относить высокую эндотермичность, обусловленную стабильностью молекул CO_2 и CH_4 , а также вероятность значительного образования коксовых отложений и «спекания» активных центров катализаторов, связанные с высокой температурой процесса. Кроме того, интенсивному зауглероживанию может способствовать проведение процесса УКМ при высоких давлениях, тогда как последующая переработка получаемого при невысоких давлениях синтез-газа потребует, как правило, затратной стадии компримирования [7, 9, 12, 16, 18, 22, 23].

Термодинамические расчеты показывают, что оптимальными условиями проведения реакции УКМ (1), обеспечивающими близкую к 100% степень конверсии реагентов, состав синтез-газа $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$ и пониженное образование углерода по реакции (2), являются соотношение подаваемых $\text{CO}_2:\text{CH}_4 = 1:1$, температура более 850°C и атмосферное давление [11, 12, 14, 16, 19, 23]:



В указанных условиях термодинамически разрешенной является обратная реакция водяного газа (3), влияющая на соотношение продуктов реакции и наблюдаемое значение конверсии CO_2 :



В [11] указано, что при высоких температурах образование углерода возможно также и в результате протекания экзотермических реакций диспропорционирования CO и гидрирования CO_2 .

Большинство публикаций по УКМ, отраженных в обзорах [5–19] и др., посвящено именно созданию стабильных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов УКМ. Анализ литературных данных, приведенных в этих обзорах, а также, например, в статьях [24–33] позволяет выделить следующие основные подходы к созданию стабильных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов УКМ:

1) разработка методик синтеза катализаторов, обеспечивающих формирование наноразмерных металлических активных центров, в том числе определенной кристаллической структуры.

Данный подход может включать использование малых количеств металла, наносимого на носитель, предварительный синтез и термолиз прекурсоров на основе перовскитов, пироксенов, шпинелей, гидроталькитов и др., добавление хелатирующих агентов, использование носителей с высокоразвитой поверхностью, подбор оптимальных условий термообработки и восстановления катализаторов и др.;

2) введение щелочных промоторов или использование носителей с основными свойствами;

3) формирование на поверхности носителя кислородных вакансий и использование добавок, являющихся поставщиками активного кислорода;

4) использование систем, обеспечивающих сильное взаимодействие металл-носитель;

5) использование биметаллических систем, сочетающих благородные и неблагородные металлы (преимущественно никель, кобальт и металлы платиновой группы);

6) создание «корочковых» катализаторов путем инкапсулирования активных металлических центров в газопроницаемую оксидную оболочку;

7) частичное отравление активных центров катализаторов.

Как правило, известные стабильные и при этом высокопроизводительные катализаторы УКМ были изготовлены при одновременном использовании нескольких перечисленных подходов. Поскольку общепризнано, что лимитирующей стадией процесса УКМ является диссоциативная адсорбция метана, перечисленные подходы нацелены как на предотвращение спекания активных центров, так и на предотвращение формирования стабильных форм поверхностного углерода (графит, углеродные волокна и нанотрубки), образование которых дезактивирует активные центры, разрушает катализатор, блокирует прохождение газов через реактор. Интересно отметить, что авторы [32] сообщают и о положительном влиянии поверхностного углерода на протекание процесса УКМ.

Ранее нами было установлено [34, 35], что кобальт самария структуры перовскита, получаемый термическим разложением специально синтезированного гетерометаллического кобальт-самариевого комплексного соединения

$(\text{Co}(\text{phen})_3)[\text{Sm}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{MeCN}$, где phen – *o*-фенантролин, MeCN – метилацетат) эффективно катализирует реакции ККМ и УКМ, преобразуясь *in situ* в композит, содержащий металлический кобальт, диспергированный в матрице оксида самария. Однако при проведении процесса УКМ на его поверхности формировалось значительное количество углерода, что даже приводило к блокированию газового потока в реакторе, несмотря на термодинамически благоприятные условия проведения УКМ. Уменьшить зауглероживание этого катализатора удалось в результате достаточно сложной процедуры сверхкритического антисольвентного осаждения комплексного соединения-предшественника перовскита, что позволило уменьшить размеры частиц получаемого из него SmCoO_3 – катализатора УКМ и ККМ.

Известно, что нанесение перовскитных прекурсоров на различные носители способствует формированию более стабильных катализаторов УКМ [6, 9, 13, 19].

Эффективным способом получения устойчивого к зауглероживанию катализатора УКМ Ni-SBA-15 оказалась простая процедура помола мезопористого мезоструктурированного материала SBA-15 с нитратом никеля [29].

В [26, 37] описано получение эффективных катализаторов УКМ с использованием карбида кремния. Авторы [26] использовали β -SiC, покрытый CeZrO_2 , в качестве подложки для нанесения Ni-Co активных центров. Аналогичный подход использован в [37] для синтеза катализатора УКМ Ni/CeO₂-CDC-SiC, где CDC – поверхностный углерод, образовавшийся из карбида кремния.

Карбид кремния – материал, характеризующийся химической стабильностью и высокой теплопроводностью, широко используется как инертный носитель в гетерогенном катализе [36]. Как отмечено в [26, 37], высокая теплопроводность карбида кремния создает равномерное температурное поле в слое катализатора, препятствуя образованию «горячих» точек и протеканию связанных с этим процессов зауглероживания катализатора и спекания активных центров. Получение катализаторов УКМ и ККМ путем диспергирования перовскитов в матрице карбида кремния в литературе не описано.

Цель настоящей работы – реализация нового, более простого подхода к уменьшению зауглеро-

живания катализатора на основе SmCoO_3 , синтезированного термоллизом металлокомплексного прекурсора, в процессах УКМ и ККМ. Данный подход к получению катализатора основан на использовании несложной процедуры механического диспергирования SmCoO_3 с избытком карбида кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кобальтат самария был синтезирован термическим разложением при 800°C гетерометаллического кобальт-самариевого комплексного соединения, аналогичного использованному в работах [34, 35]. Методика синтеза и характеристики исходного комплексного соединения описаны в [38]¹. Процедура термического разложения комплекса с образованием кобальтата самария и его характеристика аналогичны приведенным в [34, 35]. По данным рентгеновской дифрактометрии синтезированный кобальтат самария SmCoO_3 является однофазным материалом со структурой перовскита и имеет удельную площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}} = 5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Диспергирование смеси кобальтата самария и карбида кремния проводили в течение 1 ч в шаровой мельнице SPEX SamplePrep Mixer/Mill 800 (SPEX, США), используя контейнер и шарики из карбида вольфрама. В контейнер загружали карбид кремния (SiC 1-S2/3-M β -SiC 2-3mm spheric, SICAT, Германия, $S_{\text{БЭТ}} = 29.4 \text{ м}^2/\text{г}$) и порошок кобальтата самария, содержание которого составляло 30% от массы получаемого композита.

Порошкообразный продукт диспергирования ($S_{\text{БЭТ}} = 33.6 \text{ м}^2/\text{г}$), подвергали прессованию в форме таблеток, которые затем измельчали и отбирали фракцию 0.5–1 мм. Далее полученный катализатор обозначен как 30% $\text{SmCoO}_3/\text{SiC}$.

Фазовый состав исходного и отработанного катализатора исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK_α излучение, $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) с использованием базы данных International Center for Diffraction Data.

Удельная площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ образцов была измерена методом низкотемператур-

ной адсорбции азота с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) пятиточечным методом в диапазоне парциальных давлений 0.05–0.25 P/P_0 на сорбтометре АТХ-06 (Катакон, Россия).

Термогравиметрический анализ отработанного катализатора проводили в потоке воздуха при скорости нагрева $10^\circ/\text{мин}$ от 35 до 900°C . Обработку данных термогравиметрического анализа выполняли с использованием пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Исследования отработанного катализатора методом растровой электронной микроскопии проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при увеличении до 200000 $\times$. Использовали детекторы вторичных электронов (SE или InLens; ускоряющее напряжение 7 кВ) и обратно рассеянных электронов (ESB; ускоряющее напряжение 1 кВ). Микроскоп оснащен детектором Oxford Instruments X-MAX (80 mm) с ускоряющим напряжением 1–20 кВ для определения элементного состава образцов методом локального рентгено-спектрального микроанализа.

Исследование отработанного катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии проведено на микроскопе JEOL JEM-2100, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение ячейки 0.19 нм. Микроскоп оборудован камерой Olympus Quemesa 11 и анализатором энергодисперсионного анализа EX-24065JGT. Образцы обрабатывали этанолом и наносили на медную сетку (Ted Pella, Inc.)².

Исследования исходного и отработанного катализатора методом термопрограммированного восстановления проводили в проточном кварцевом реакторе внутренним диаметром 2 мм при нагреве со скоростью $7.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в токе 5% H_2/Ar (50 мл/мин). Масса навески 50 мг. Содержание водорода определяли с использованием хроматографа Кристаллюкс-4000М с детектором по теплопроводности³.

² Авторы выражают благодарность к.х.н. К.А. Чередниченко, с.н.с. РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина за проведение исследований методом просвечивающей электронной микроскопии.

³ Авторы выражают благодарность А.Е. Сотниковой, м.н.с. ИНХС РАН за проведение исследований методом термопрограммированного восстановления.

¹ Авторы выражают благодарность с.н.с. ИОНХ РАН, к.х.н. А.В. Гаврикову, синтезировавшему и предоставившему исходное комплексное соединение.

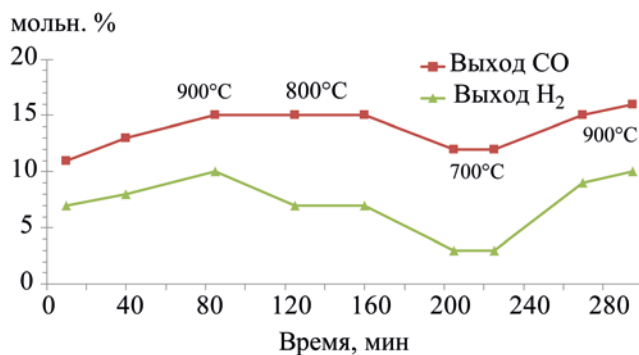


Рис. 1. Выходы продуктов кислородной конверсии метана на катализаторе на основе 30%SmCoO₃/SiC.

Реакции ККМ и УКМ проводили в вертикальном обогреваемом кварцевом реакторе проточного типа (внутренний диаметр 18 мм) с аксиально расположенным карманом для термопары диаметром 8 мм. Конец термопары (хромель-алюмелевая, К-тип) располагали в центре слоя катализатора. Катализатор (0.2 г, фракция 0.5–1 мм, высота слоя 1 мм) размещали на подложке из кварцевого волокна. При проведении ККМ свободный объем реактора заполняли кварцевой крошкой. Катализатор разогревали до 900°C в потоке неразбавленного инертным газом смесей CH₄ с CO₂ или O₂ (х.ч., 99.9 %, ОАО «Московский газоперерабатывающий завод») в соотношении CH₄/CO₂ = 1; CH₄/O₂ = 2, подаваемых в верхнюю часть реактора. Скорость подачи газовой смеси составляла в экспериментах по ККМ 12 (л/г кат.)·ч⁻¹, а в экспериментах по УКМ – 15 (л/г кат.)·ч⁻¹. При фиксированной температуре измеряли скорость газов на входе в реактор и выходе из реактора, проводили анализ исходных смесей и продуктов, после чего, не прекращая подачу газов, приводили температуру к другим заданным значениям.

Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ, аналогично описанному в [34, 35]. Расчет величин конверсии метана, кислорода и углекислого газа, выходов водорода и CO в мольн. % выполнен по формулам, приведенным в [34, 35, 39] с использованием результатов ГЖХ-анализа исходных смесей и продуктов реакции. При расчете использовали данные о числах молей атомов водорода и углерода в подаваемых газах и в полученных продуктах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор условий проведения экспериментов по ККМ и УКМ обусловлен, прежде всего, необходимостью корректного сопоставления результатов, полученных на новом катализаторе, с результатами экспериментов по ККМ [34] и УКМ [35] на не содержащем карбида кремния кобальтате самария. Эти условия в целом мало отличаются от условий проведения реакций в большом числе публикаций по ККМ и УКМ, в том числе на никелатах и кобальтатах редкоземельных элементов. Обзор литературы по ККМ и УКМ с использованием катализаторов на основе перовскитов и других систем показывает, что скорости подачи реагентов варьируются в широких пределах – от 1 до 1000 (л/г кат.)·ч⁻¹. При этом реагенты часто разбавляют инертным газом. Используемые нами скорости подачи неразбавленного инертным газом реагентов позволяют избежать диффузионных ограничений и не вызывают перепада давлений в реакторе, но в то же время позволяют оценить производительность катализатора при существенной нагрузке по сырью. Детальное изучение зависимости результатов ККМ и УКМ от скорости подачи реагентов и их соотношения не входило в задачу данной работы и может быть предметом дальнейших исследований.

Результаты испытаний синтезированного материала 30%SmCoO₃/SiC в реакции ККМ при 700–900°C приведены на рис. 1. Из него следует, что выходы CO и H₂ составили соответственно, 11–16% и 3–10 мольн. % при конверсии CH₄ 31–34% и близкой к количественной конверсии кислорода.

В то же время, в [34] было показано, что при проведении ККМ с использованием SmCoO₃, не содержавшего карбид кремния, уже при первоначальном разогреве до 900°C достигались близкие к 100% конверсии CH₄ и O₂ и выходы CO и H₂. Даже при 750°C выходы CO и H₂ в [34] сохраняли высокие значения 65 мольн. %. Таким образом, катализатор на основе 30%SmCoO₃/SiC, содержавший наряду с кобальтатом самария 70% карбида кремния, оказался малоэффективен в ККМ по сравнению с исследованным в [34] катализатором на основе 100% кобальтата самария. Это может быть связано не только с уменьшением количества перовскита в прекатализаторе, но и с возможным протеканием процесса окисления карбида кремния кислородом

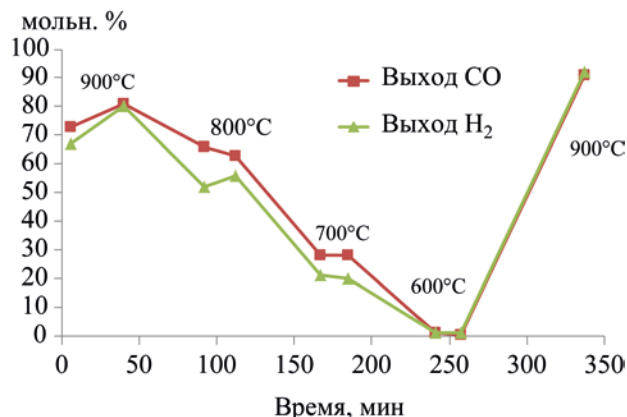


Рис. 2. Выходы продуктов углекислотной конверсии метана на катализаторе на основе 30%SmCoO₃/SiC.

подаваемой в реактор метан-кислородной смеси. Последующее взаимодействие образовавшегося оксида кремния с кобальтатом самария могло привести к образованию устойчивого к восстановлению и неэффективного в катализе силиката кобальта. Дифрактограмма отработанного в ККМ катализатора не содержала интенсивных пиков и не поддавалась расшифровке, что указывает на образование аморфного материала, оказавшегося малоэффективным в реакции ККМ.

Эксперименты по УКМ, выполнявшиеся при подаче в реактор метан-углекислотной смеси, которая, в отличие от экспериментов по ККМ не содержит кислорода показали, (рис. 2), что катализатор на основе 30%SmCoO₃/SiC проявил высокую эффективность в образовании синтез-газа. После разогрева катализатора до 900°C в метан-углекислотной смеси достигались конверсия CH₄ 84%, конверсия CO₂ 91%, а выходы CO и H₂ составили 81 и 80 мольн. %

Последующее снижение температуры до 800°C привело к уменьшению выходов CO и H₂, соответственно, до 63–66 и 52–56 мольн. %. Дальнейшее снижение температуры до 700°C уменьшило выход CO до 28 мольн. % и выход H₂ до 20 мольн. %. Наблюдавшееся при снижении температуры образование значительного количества воды и более высокие выходы CO по сравнению с водородом могут быть связаны с возрастанием вклада в образование продуктов обратной реакции водяного газа (3).

При 600°C образовывались лишь следовые количества синтез-газа, но последующий нагрев ка-

тализатора до 900°C восстановил его эффективность в получении синтез-газа. Выходы CO и H₂ составили, соответственно, 91 и 92%, что превышает значения, наблюдавшиеся при первоначальном разогреве до 900°C и указывает на возросшую эффективность катализатора в УКМ после повторного повышения температуры до 900°C.

Следует отметить, что ранее исследованный в реакции УКМ кобальтат самария, не содержащий карбида кремния, уже при разогреве до 800°C в метан-углекислотной смеси показывал конверсию CH₄ 97–99%, конверсию CO₂ 95–96%, выходы CO и H₂ составляли 90–93 и 91–95 мольн. % [35]. При 900°C выходы продуктов достигали 98–100 мольн. %, после чего происходила блокировка реактора образовавшимся углеродом. По данным термогравиметрического анализа отработанного катализатора потеря массы, соотносимая со сгоранием углерода, составляла 49% [35].

Сопоставление результатов УКМ, полученных в [35], с результатами настоящей работы показывает, что разработанный катализатор на основе 30%SmCoO₃/SiC, при 900°C и скорости подачи эквимолярной смеси CH₄ и CO₂ 15 (л/г кат.)·ч⁻¹ лишь незначительно уступает по выходам целевых продуктов катализатору на основе 100%-ного кобальтата самария, несмотря на существенно меньшее содержание кобальтата самария в 30%SmCoO₃/SiC.

В [35] и ряде других работ показано, что в процессе УКМ катализаторы на основе кобальтата самария трансформируются в композиты, содержащие металлические частицы кобальта, диспергированные в матрице оксида самария. Частицы металлического кобальта являются ключевым компонентом, катализирующим УКМ. Разработанный нами катализатор на основе 30%SmCoO₃/SiC показал в УКМ производительность по CO и H₂ соответственно, 512 моль/г-ат. Со в ч, а производительность по данным продуктам катализатора на основе 100%-ного кобальтата самария, согласно [35] не превышала 160 моль/г-ат. Со в ч. То есть, диспергирование кобальтата самария в карбиде кремния позволило в три раза увеличить производительность по синтез-газу образующихся в ходе УКМ кобальтовых активных центров. Кроме того, использование разработанного катализатора на основе 30%SmCoO₃/SiC не привело к блокировке реактора углеродом.

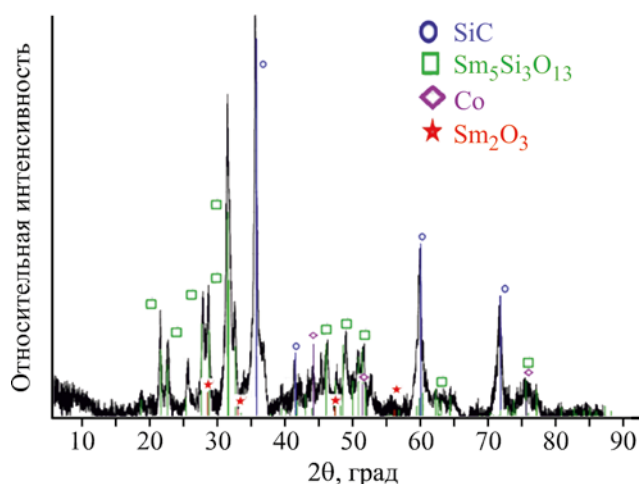


Рис. 3. Дифрактограмма порошка отработанного в УКМ катализатора на основе 30%SmCoO₃/SiC.

Результаты анализа методом рентгеновской дифрактометрии порошка катализатора на основе 30%SmCoO₃/SiC после проведения реакции УКМ (рис. 3) показали, что в реакторе сформировался композитный материал, являющийся истинным катализатором УКМ, содержащий (в мас. % по Ритвельду) 32% силиката самария Sm₅Si₃O₁₃, 63% карбида кремния SiC, 4% металлического кобальта, и лишь 1% Sm₂O₃. Выгруженный из реактора катализатор обладал выраженными ферромагнитными свойствами, что вероятно связано с присутствием существенного количества металлического кобальта. Другие компоненты с ферромагнитными свойствами на дифрактограмме не зафиксированы. Широкий малоинтенсивный пик металлического кобальта на дифрактограмме указывает на малые размеры его частиц, что затрудняет оценку их размеров по формуле Шеррера.

Согласно данным термогравиметрического анализа (рис. 4), отработанный в УКМ катализатор на основе 30%SmCoO₃/SiC при нагреве в токе воздуха от 100 до 350°C незначительно уменьшал свою массу за счет десорбции воды, а в интервале температур от 350 до 520°C фиксировалось незначительное увеличение массы, соотносимое с окислением металлического кобальта. При увеличении температуры до 540–750°C наблюдалось уменьшение массы на 3%, которое можно соотнести как со

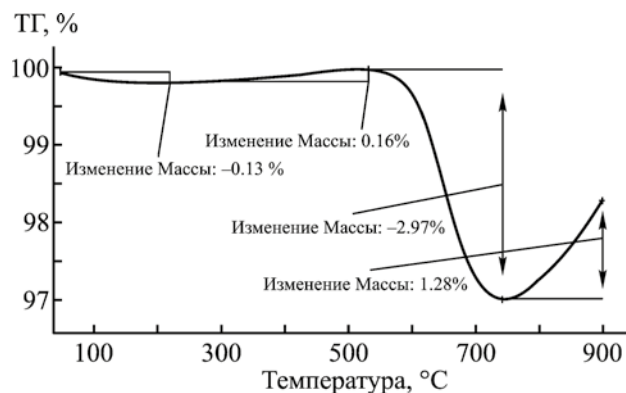
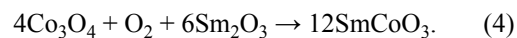


Рис. 4. Результаты термогравиметрического анализа отработанного в УКМ катализатора на основе 30%SmCoO₃/SiC.

сгоранием небольшого количества углеродистых отложений, так и с разложением карбоната самария Sm₂(CO₃)₃ и оксикарбоната самария (SmO)₂CO₃.

Возможное формирование незначительных количеств поверхностного углерода в известной мере может быть связано не только с превращениями компонентов метан-углекислотной смеси, но и с зафиксированным частичным преобразованием карбида кремния в силикат самария.

Наблюдаемое на рис. 4 увеличение массы образца отработанного в УКМ катализатора при нагреве выше 740°C можно связать как с окислением карбида кремния до оксида кремния, так и с взаимодействием оксидов кобальта и самария с кислородом воздуха, ведущим к образованию кобальтата самария (4):



На рис. 5 приведены результаты исследования отработанного в УКМ катализатора методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии в режиме детектирования вторичных электронов (рис. 5а) и обратно рассеянных электронов (рис. 5б). Рисунок 5а показывает наличие агрегатов равномерно распределенных по размеру частиц диаметром 50–100 нм. На микрофотографии в режиме обратно отраженных электронов (рис. 5б) наблюдаются светлые равномерно распределенные

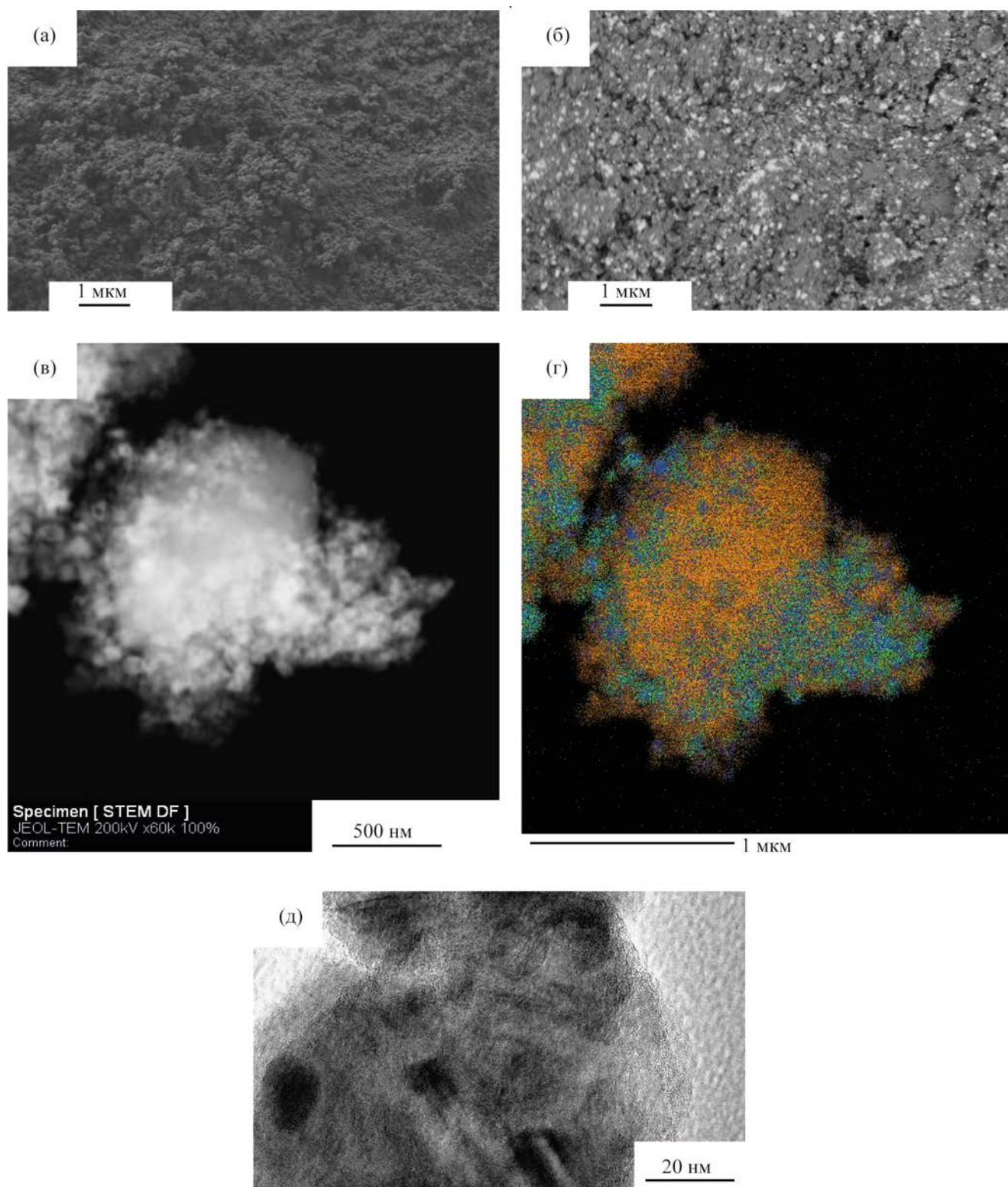
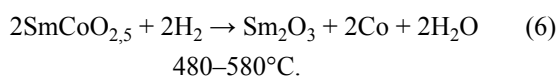
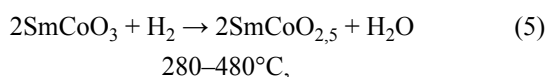


Рис. 5. Микрофотографии и распределение элементов в катализаторе на основе $30\text{SmCoO}_3/\text{SiC}$ после УКМ: а, б – микрофотографии, полученные на растровом электронном микроскопе в режиме детектирования вторичных электронов и обратно рассеянных электронов; в, г – микрофотография частицы катализатора и распределение в ней элементов: оранжевый – Si, синий – Co, зеленый – Sm; д – микрофотография высокого разрешения (в, г, д получены на просвечивающем электронном микроскопе).

частицы, видимо, являющиеся соединениями самария. При этом на микрофотографиях поверхности катализатора отсутствуют образования, которые можно связать с формированием поверхностного углерода.

Распределение элементов на поверхности катализатора (рис. 5в, г) демонстрирует локализацию существенных количеств самария и кобальта на поверхности карбида кремния, а также заметное перекрывание областей, содержащих атомы кобальта, самария и кремния. Микрофотография высокого разрешения (рис. 5д) указывает на присутствие в отработанном катализаторе наноразмерных частиц кобальта, размером менее 20 нм.

Свежеприготовленный и отработанный в УКМ катализатор также были исследованы методом термопрограммированного восстановления водородом (рис. 6). Области поглощения водорода свежеприготовленным и отработанным в УКМ катализатором соответствуют протеканию реакций (5) и (6), типичных для восстановления SmCoO_3 [40] и других подобных перовскитов [6]:



В работе [41] при термопрограммированном восстановлении кобальтата самария, синтезированного цитратным методом, наблюдались аналогичные интервалы поглощения водорода, но второй пик содержал плечо, что позволило авторам предположить образование эквимольной смеси Sm_2CoO_4 и CoO (соответствующей составу $\text{SmCoO}_{2,5}$) и дальнейшее восстановление этих продуктов в близких температурных интервалах.

Сравнение рис. 6а и 6б показывает, что отработанный катализатор также может содержать кобальтат самария, восстановлению которого по реакции (5) соответствует более интенсивный пик на рис. 6б. Отсутствие рефлексов кобальтата самария на дифрактограмме отработанного катализатора (рис. 3) можно связать с малыми размерами частиц или малым количеством этого компонента.

Совокупность полученных результатов показывает, что в результате диспергирования в ма-

трице карбида кремния 30% кобальтата самария, синтезированного термолизом нетрадиционного прекурсора – гетерометаллического комплексного соединения $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Sm}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{MeCN}$, содержащего в качестве лиганда *o*-фенантролин, удастся получить материал, который в условиях УКМ образует катализатор, обеспечивающий высокий (более 90%) выход синтез-газа, и не подверженный зауглероживанию. Исследованные ранее не содержащий карбида кремния кобальтат самария, полученный аналогичным методом [35], и кобальтат самария, полученный цитратным методом [41], также показали высокие выходы синтез-газа, но содержали существенно большее количество фазы перовскита и подвергались зауглероживанию. Разработанный катализатор на основе 30% $\text{SmCoO}_3/\text{SiC}$ показал в УКМ производительность по CO и H_2 512 моль/г-ат. Co в ч, что существенно превосходит производительность по данным продуктам катализаторов на основе 100%-ного кобальтата самария.

Сформировавшийся на основе полученного в работе композита катализатор УКМ характеризуется наличием более производительных по синтез-газу кобальтовых частиц размером менее 20 нм, малый размер которых, видимо, и предотвращает возможность их участия в формировании углеродистых отложений, углеродных волокон и нанотрубок. Присутствие карбида кремния позволяет обеспечить равномерное распределение температурного поля по слою катализатора, что способно положительно влиять на устойчивость катализатора к зауглероживанию и устойчивость кобальтовых частиц к спеканию. Можно предположить, что обнаруженное формирование фазы силиката самария также оказало влияние на устойчивость катализатора к зауглероживанию и спеканию, возможно, благодаря эффекту сильного взаимодействия металл-носитель. Существенное совпадение областей распределения кобальта, самария и кремния согласуется с такой возможностью. Однако это предположение нуждается в дальнейшем изучении. Следует отметить, что синтезированный катализатор не содержит сильноосновных компонентов и поставщиков активного кислорода и не характеризуется развитой удельной поверхностью, что отличает его от многих известных, устойчивых к зауглероживанию катализаторов УКМ.

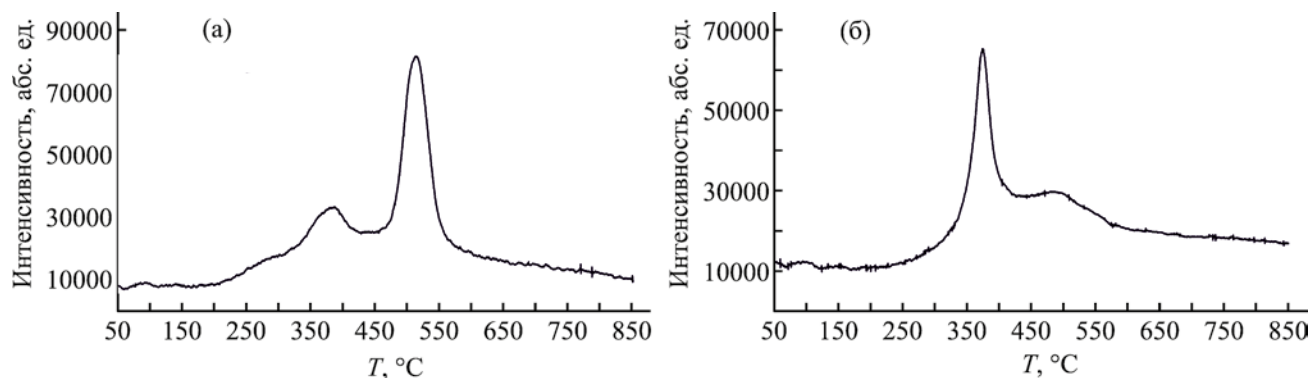


Рис. 6. Результаты термопрограммированного восстановления водородом свежеприготовленного 30%SmCoO₃/SiC (а) и отработанного в УКМ (б) катализатора на основе 30%SmCoO₃/SiC.

В целом, предложенный подход может оказаться эффективным и для повышения устойчивости к зауглероживанию в УКМ других перовскитов состава РЗЭCo(Ni)O₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы разработан новый подход к формированию эффективного и устойчивого к зауглероживанию катализатора углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Его суть состоит в механическом диспергировании перовскитного материала – кобальтата самария, продукта термолитического разложения специально синтезированного гетерометаллического комплексного соединения [Co(phen)₃][Sm(NO₃)₅(H₂O)]·2MeCN, содержащего в качестве лиганда *o*-фенантролин, с карбидом кремния. Полученный композитный материал, содержащий 30 мас. % кобальтата самария и 70 мас. % карбида кремния, без предварительного восстановления водородом, при атмосферном давлении, скорости подачи эквимолярной смеси метана и диоксида углерода 15 (л/г кат.)·ч⁻¹ позволяет достигать выходов водорода и монооксида углерода 92 и 91 мольн. % при 900°C и соответственно 20 и 28 мольн. % при 700°C. Эти показатели практически не уступают полученным при использовании 100% кобальтата самария и других высокоэффективных катализаторов УКМ. Методами рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрического анализа и растровой электронной микроскопии показано отсутствие зауглероживания поверхности катали-

затора. Установлено, что после использования в катализе углекислотной конверсии метана исходный композит преобразуется в материал, содержащий карбид кремния, силикат и оксид самария, а также металлический кобальт с размерами частиц менее 20 нм. Наличие в составе катализатора значительного количества карбида кремния позволяет снизить стоимость катализатора и может способствовать поддержанию равномерного температурного поля в слое катализатора при укрупненных испытаниях. Сравнительно высокие выходы синтез-газа и устойчивость катализатора к зауглероживанию могут быть обусловлены малыми размерами кобальтовых частиц и формированием фазы силиката самария, стабилизирующей кобальтовые активные центры. Разработанный катализатор в случае успешного проведения его укрупненных испытаний может быть рекомендован для практической реализации процесса УКМ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФ № 20–13–00138 (синтез катализатора) и в рамках государственного задания ИНХС РАН (каталитические эксперименты, исследование свойств катализатора).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глу-

бокой переработки нефти и нефтехимии» ИХС РАН. Авторы выражают благодарность ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за содействие в проведении исследований свойств катализаторов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Г. Дедов входит в состав редакционной коллегии журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Локтев Алексей Сергеевич, д.х.н., профессор, и.о. г.н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5841-8085>

Архипова Вероника Александровна, магистрант РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2751-4840>

Быков Михаил Арнольдович, н.с. МГУ им. М.В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5000-9199>

Садовников Алексей Александрович, м.н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3574-0039>

Дедов Алексей Георгиевич, д.х.н., академик РАН, зав. лаб. №3 ИХС РАН, зав. кафедрой общей и неорганической химии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8086-2345>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Holmen A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals // *Catal. Today*. 2009. V. 142. P. 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.004>
2. Dedov A.G. Materials and technologies for gas feedstock processing: challenges, prospects, and solutions // *Herald of the Russian academy of sciences*. 2016. V. 86. № 3. P. 234–241. DOI: 10.1134/S1019331616030023 [Дедов А.Г. Материалы и технологии для переработки газового сырья: проблемы, перспективы, решения // *Вестник Российской академии наук*. 2016. Т. 86. № 5. С. 10–19. DOI: 10.7868/S0869587316050054. 0.327].
3. Elbadawi A.H., Ge L., Li Z., Liu S., Wang S., Zhu Z. Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors. *Catal. Rev.* 2021. V. 63. P. 1–67. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1743420>
4. Moiseev I.I., Loktev A.S., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Dedov A.G. New approaches to the design of nickel, cobalt, and nickel–cobalt catalysts for partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. P. S1–S20. <https://doi.org/10.1134/S0965544119130115>
5. Alhassan M., Jalil A.A., Nabgan W., Hamid M.Y.S., Bahari M.B., Ikram M. Bibliometric studies and impediments to valorization of dry reforming of methane for hydrogen production // *Fuel*. 2022. V. 328. I. 125240. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125240>
6. Bhattar S., Abedin Md.A., Kanitkar S., Spivey J.J. A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts // *Catal. Today*. 2021. V. 365. P. 2–23. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.041>
7. Jang W.-J., Shim J.-O., Kim H.-M., Yoo S.-Y., Roh H.-S. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties // *Catalysis Today*. 2019. V. 324. P. 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.032>
8. Zhang G., Liu J., Xu Y., Sun Y. A review of CH₄–CO₂ reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010–2017) // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. № 32. P. 15030–15054. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.091>
9. Usman M., Wan Daud W.M.A., Abbas H.F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters. A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. V. 45. P. 710–744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.026>
10. Макарян И.А., Седов И.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С. Современные подходы к получению водорода из углеводородного сырья // *Научный журнал российского газового общества*. 2020. № 1 (24). С. 50–68. ISSN: 2412-6497. eLIBRARY ID: 47224164.
11. Teh L.P., Setiabudi H.D., Timmiati S.N., Aziz M.A.A., Annuar N.H.R., Ruslan N.N. Recent progress in ceria-based catalysts for the dry reforming of methane: A review // *Chem. Engineering Science*. 2021. V. 242. I. 116606. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116606>
12. Yentekakis I.V., Panagiotopoulou P., Artemakis G. A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. V. 296. I. 120210. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120210>
13. Wang C., Wang Y., Chen M., Liang D., Yang Z., Cheng W., Tang Z., Wang J., Zhang H. Recent advances during CH₄ dry reforming for syngas production: A mini review // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 7. P. 5852–5874. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.240>
14. Yusuf M., Farooqi A.S., Keong L.K., Hellgardt K., Abdullah B. Contemporary trends in composite

- Ni-based catalysts for CO₂ reforming of methane // Chem. Engineering Science. 2021. V. 229. I. 116072. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116072>
15. Guharoy U., Reina T.R., Liu J., Sun Q., Gu S., Cai Q. A theoretical overview on the prevention of coking in dry reforming of methane using non-precious transition metal catalysts // J. of CO₂ Utilization. 2021. V. 53. I. 101728. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101728>
 16. Baharudin L., Rahmat N., Othman N.H., Shah N., Syed-Hassan S.S.A. Formation, control, and elimination of carbon on Ni-based catalyst during CO₂ and CH₄ conversion via dry reforming process: A review // J. of CO₂ Utilization. 2022. V. 61. I. 102050. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102050>
 17. Gao Y., Jiang J., Meng Y., Yan F., Aihemaiti A. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming // Energy Conversion and Management. 2018. V. 171. P. 133–155. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.083>
 18. le Saché E., Reina T.R. Analysis of dry reforming as direct route for gas phase CO₂ conversion. The past, the present and future of catalytic DRM technologies // Progress in Energy and Combustion Science. 2022. V. 89. I. 100970. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100970>
 19. Hambali H.U., Jalil A.A., Abdulrasheed A.A., Siang T.J., Gambo Y., Umar A.A. Zeolite and clay based catalysts for CO₂ reforming of methane to syngas: A review // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 72. P. 30759–30787. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.214>
 20. Mortensen P.M., Dybkjær I. Industrial scale experience on steam reforming of CO₂-rich gas // Applied Catalysis A: General. 2015. V. 495. P. 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.022>
 21. Teuner S.C., Neumann P., Linde F.V. Beitrage-Processing-CO through CO₂ reforming: The calcor standard and calcor economy processes // Erdol Erdgas Kohle. 2001. V. 117. № 12. P. 580–582.
 22. Schulz L.A., Kahle L.C.S., Delgado K.H., Schunk S.A., Jentys A., Deutschmann O., Lercher J.A. On the coke deposition in dry reforming of methane at elevated pressures // Applied Catalysis A: General. 2015. V. 504. P. 599–607. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.002>
 23. Jang W.-J., Jeong D.-W., Shim J.-O., Kim H.-M., Roh H.-S., Son I.H., Lee S.J. Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application // Applied Energy. 2016. V. 173. P. 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.006>
 24. Horiuchi T., Sakuma K., Fukui T., Kubo Y., Osaki T., Mori T. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst // Applied Catalysis A: General. 1996. V. 144. № 1–2. P. 111–120. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00100-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00100-7)
 25. Gould T.D., Izar A., Weimer A.W., Falconer J.L., Medlin J.W. Stabilizing Ni Catalysts by molecular layer deposition for harsh, dry reforming conditions // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 2714–2717. <https://doi.org/10.1021/cs500809w>
 26. Aw M.S., Zorko M., Djinić P., Pintar A. Insights into durable NiCo catalysts on β-SiC/CeZrO₂ and γ-Al₂O₃/CeZrO₂ advanced supports prepared from facile methods for CH₄–CO₂ dry reforming // Applied Catalysis B: Environmental. 2015. V. 164. P. 100–112. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.012>
 27. Wang Y.-H., Liu H.-M., Xu B.-Q. Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: activity and metal–support interaction // J. Mol. Catal. A Chem. 2009. V. 299. P. 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.09.025>
 28. Wang F., Han B., Zhang L., Xu L., Yu H., Shi W. CO₂ reforming with methane over small-sized Ni@SiO₂ catalysts with unique features of sintering-free and low carbon // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 235. P. 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.069>
 29. Zhang Q., Zhang T., Shi Y., Zhao B., Wang M., Liu Q., Wang J., Long K., Duan Y., Ning P. A sintering and carbon-resistant Ni-SBA-15 catalyst prepared by solid-state grinding method for dry reforming of methane // J. of CO₂ Utilization. 2017. V. 17. P. 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.11.002>
 30. Chong C.C., Bukhari S.N., Cheng Y.W., Setiabudi H.D., Jalil A.A., Phalakornkule C. Robust Ni/Dendritic fibrous SBA-15 (Ni/DFSBA-15) for methane dry reforming: Effect of Ni loadings // Applied Catalysis A: General. 2019. V. 584. I. 117174. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117174>
 31. Han K., Yu W., Xu L., Deng Z., Yu H., Wang F. Reducing carbon deposition and enhancing reaction stability by ceria for methane dry reforming over Ni@SiO₂@CeO₂ catalyst // Fuel. 2021. V. 291. I. 120182. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120182>
 32. Wang D., Littlewood P., Marks T.J., Stair P.C., Weitz E. Coking can enhance product yields in the dry reforming of methane // ACS Catalysis. 2022. V. 12. № 14. P. 8352–8362
 33. Schrenk F., Lindenthal L., Drexler H., Urban G., Rameshan R., Summerer H., Berger T., Ruh T., Opitz A.K., Rameshan C. Impact of nanoparticle exsolution on dry reforming of methane: Improving catalytic activity by reductive pre-treatment of perovskite-type catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2022. V. 318. I. 121886. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121886>

34. Gavrikov A.V., Loktev A.S., Ilyukhin A.B., Mukhin I.E., Bykov M.A., Vorobei A.M., Parenago O.O., Cherednichenko K.A., Sadovnikov A.A., Dedov A.G. Partial oxidation of methane to syngas over SmCoO₃-derived catalysts: the effect of the supercritical fluid assisted modification of the perovskite precursor // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 8. P. 2998–3012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.068>
35. Gavrikov A.V., Loktev A.S., Ilyukhin A.B., Mukhin I.E., Bykov M.A., Maslakov K.I., Vorobei A.M., Parenago O.O., Sadovnikov A.A., Dedov A.G. Supercritical fluid assisted modification combined with the resynthesis of SmCOO₃ as effective tool to enhance long-term performance of SmCoO₃-derived catalysts for dry reforming of methane to syngas // Dalton Transactions. 2022. V. 51. P. 18446–18461. <https://doi.org/10.1039/D2DT03026H>
36. Westphalen G., Baldanza M.A.S., de Almeida, A.J., Salim V.M.M., da Silva M.A.P., da Silva V.T. Improvement of C–C coupling using SiC as a support of cobalt catalysts in Fischer Tropsch synthesis // Catal Lett. 2022. V. 152. P. 2056–2066.
37. Guo Y., Zou J., Shi X., Rukundo P., Wang Z.-J. A Ni/CeO₂–CDC–SiC catalyst with improved coke resistance in CO₂ reforming of methane // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 2330–2338. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02661>
38. Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Belova E.V., Yaprystsev A.D., Dobrokhotova Z.V., Khrushcheva A.V., Efimov N.N. Rapid preparation of SmCoO₃ perovskite via uncommon though efficient precursors: Composition matters! // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 13014–13024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.071>
39. Loktev A.S., Arkhipova V.A., Bykov M.A., Sadovnikov A.A., Dedov A.G. Cobalt–samarium oxide composite as a novel high-performance catalyst for partial oxidation and dry reforming of methane into synthesis gas // Petrol. Chemistry. 2023. V. 63. P. 317–326 <https://doi.org/10.1134/S0965544123010048>
40. Ma F., Chen Y., Lou H. Characterization of perovskite-type oxide catalysts RECoO₃ by TPR // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 31. № 1. P. 47–53.
41. Osazuwa O.U., Cheng C.K. Catalytic conversion of methane and carbon dioxide (greenhouse gases) into syngas over samarium-cobalt-trioxides perovskite catalyst // J. Clean Prod. 2017. V. 148. P. 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.177>