

Characteristics Optimisation of Tubular-Plate Electrodes for Chemical Current Sources

Rakityanskaya O.F., Truchtanova L.V., Polischuk V.E.

Odessa National University, Ukraine

The conditions of various types electrodes formation (including tubular-plate) containing nickel and cobalt spinel are investigated. The electrode properties are investigated depending on various technological factors. The explanation of the founded laws is given. The optimum structure of the material is determined. The electrodes can be applied for new current sources modifications with increased resource service life are developed.

Key words: tubular-plate electrode, spinel, chemical source of electrical energy.

Received October 17, 2009

УДК 547.211:542.943

Синтез цеолита типа шабазита и изучение свойств катализаторов на их основе в процессе углекислотной конверсии метана

Рустамова С.Т., Ахмедов М.М., Аббасова Н.И., Талыблы А.И., Мунишиева М.К., Ганбаров Д.М., Алиева С.Б.

Институт химических проблем НАН Азербайджана, Баку

Синтезированы образцы цеолита типа шабазита. Охарактеризованы свойства катализаторов на их основе в процессе углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Показано, что природа катиона цеолита оказывает влияние на активность катализатора. Полученные катализаторы охарактеризованы методами температурно-программированного восстановления водородом и термопрограммированной десорбции аммиака.

Ключевые слова: метан, цеолит, углекислотная конверсия, синтез-газ.

Синтезовано зразки цеоліта типу шабазита. Охарактеризовано властивості катализаторів на їх основі у процесі вуглекислотної конверсії метану у синтез-газ. Показано, що природа катіона цеоліта впливає на активність катализатора. Одержані катализатори охарактеризовано методами температурно-програмованого відновлення воднем та термопрограмованої десорбції аміаку.

Ключові слова: метан, цеоліт, вуглекислотна конверсія, синтез-газ.

Оксиды переходных металлов, диспергированные на поверхности оксидных или цеолитных носителей, являются активными катализаторами окисления метана. Процесс углекислотной конверсии метана (УКМ) изучен на кобальтовых системах [1–3], на никеле, нанесенном на оксиды, кордиерит, цеолит [4–8].

При окислении метана в синтез-газ наибольшей активностью и изученностью характеризуются никельсодержащие катализаторы, которые неустойчивы во времени вследствие зауглероживания. Анализ литературных данных показывает, что решение данной проблемы заключается в увеличении степени дисперсности активного компо-

нента, вплоть до наноразмерного состояния, а также увеличение основности поверхности носителя, что можно добиться введением щелочных или щелочно-земельных металлов.

Представляется перспективным использование цеолитов в качестве носителя никелевого катализатора, так как высокая термическая и химическая устойчивость молекулярных сит, система каналов и полостей строго определенного размера представляет собой почти идеальные матрицы для стабилизации ультрадисперсных частиц требуемых размера, формы и состава.

Высокая активность модифицированных цеолитсодержащих туфов в процессе конверсии

метана в синтез-газ описана в [8, 9]. В процессе УКМ для повышения стабильности работы никель-алюминиевых катализаторов используют добавки оксидов щелочных металлов (K_2O , Na_2O , Li_2O), которые замедляют процесс зауглероживания [10]. Поэтому вызывает интерес роль природы катионов цеолита на свойства катализаторов процесса УКМ, приготовленных на их основе. Так как цеолитсодержащие туфы характеризуются поликатионным составом, нами решено синтезировать цеолит высокой чистоты с определенным катионом.

Одним из цеолитов, обладающих повышенной устойчивостью к действию высоких температур и переменных тепловых нагрузок, является шабазит. Размеры входных окон цеолита типа шабазита составляют 0,489–0,558 нм; термостойкость для натриевой формы — более 840 °С, калиевой формы — 900 °С [11].

В настоящей работе синтезированы образцы натриевой и калиевой форм цеолита типа шабазита и охарактеризованы каталитические свойства образцов цеолитов, допированных оксидом никеля, в процессе УКМ. Катализаторы УКМ, содержащие литий, при повышенных температурах, обеспечивающих достижение высоких степеней конверсии метана, характеризуются нестабильной работой во времени, что, по предположению исследователей [9], связано с переводом металлического никеля при высоких температурах в оксид никеля, неактивный в этом процессе.

Образцы цеолита типа шабазита синтезированы в системе каолинит (К) — обсидиан (Об) с участием термального раствора NaOH и KOH с концентрациями 1–3,5 моль/л при температуре гидротермальной кристаллизации 145 ± 5 °С в течение 5 сут. Синтез натриевой и калиевой форм цеолитов проведен при соотношении К : Об = 1 : 2 и 1 : 1 с коэффициентом заполнения $f = 0,8$. Гидротермальная кристаллизация проводилась из реакционной массы, состав которой приведен в табл.1.

Продукты гидротермальной кристаллизации изучены рентгенодифрактометрическим (ДРОН-3,5; CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр), дериватографическим (дериватограф-1500 Д) и

Таблица 1. Состав реакционной массы

Номер образца	Состав	К : Об
1	$4,9 Na_2OAl_2O_3 \cdot 4,6 SiO_2 \cdot 129 H_2O$	1 : 2
2	$2,9 Na_2OAl_2O_3 \cdot 4,6 SiO_2 \cdot 137 H_2O$	1 : 1
3	$2,3 Na_2OAl_2O_3 \cdot 4,6SiO_2 \cdot 141 H_2O$	1 : 2
4	$2,8 K_2OAl_2O_3 \cdot 4,6SiO_2 \cdot 137 H_2O$	1 : 2

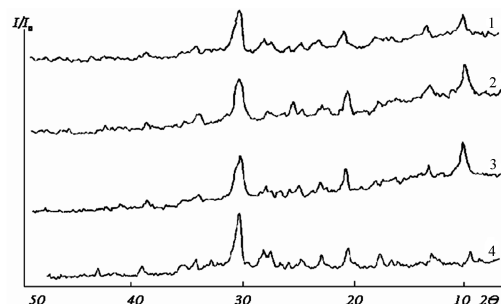


Рис.1. Дифрактограммы цеолита типа шабазита, полученного из образцов: 1 — № 1; 2 — № 2; 3 — № 3; 4 — № 4.

рентгеноспектральным (СРМ-18) методами анализа. Установлено, что продуктами кристаллизации являются цеолиты типа шабазита с высокой степенью кристалличности (рис.1)

Из полученных образцов цеолитов были приготовлены катализаторы пропиткой их азотнокислой солью никеля с последующей сушкой и прокалкой в токе воздуха при постепенном повышении температуры до 600 °С в течение 4 ч. (Обозначение образцов приготовленных катализаторов соответствует номерам опытов в табл.1.) Перед каталитическими исследованиями образцы катализаторов были восстановлены в токе водорода при 420 °С в течение 5 ч.

Каталитические исследования проведены в установке проточного типа со стационарным слоем катализатора. Объемная скорость потока реакционной газовой смеси 500 ч^{-1} . Исходная газовая смесь, % (об.): CH_4 — 50; CO_2 — 50. Каталитическая активность полученных образцов охарактеризована по степени конверсии метана. Анализ компонентов реакционной смеси осуществлен хроматографически (хроматограф марки ЛХМ-80, детектор по теплопроводности).

Оценку прочности связи никель — кислород проводили методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВВ) в интервале температур 20–810 °С со скоростью повышения температуры 17 °С/мин газовой смесью аргон — водород, содержащей 15 % водорода.

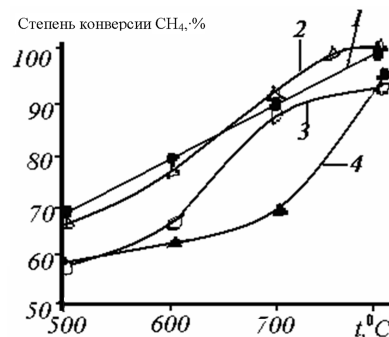


Рис.2. Зависимость степени конверсии метана от температуры в присутствии образцов катализаторов: 1 — № 3; 2 — № 2; 3 — № 1; 4 — № 4.

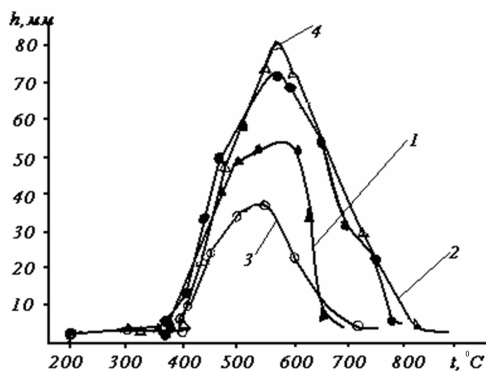


Рис.3. Спектры ТПВВ для натриевых (1–3) и калиевой (4) форм образцов катализаторов: 1 – № 1; 2 – № 2; 3 – № 3; 4 – № 4.

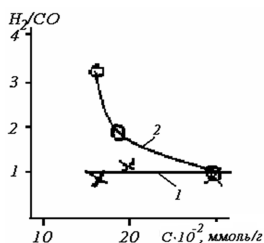


Рис.4. Зависимость соотношения H_2/CO от суммарной кислотности катализатора при разных температурах, °С: 1 – 800; 2 – 600.

Все образцы перед экспериментами прокаливали в токе воздуха при 250 °С в течение 1 ч. Навеска катализатора 0,55 г.

Термопрограммированную десорбцию аммиака (ТПДА) проводили по методике [12] в диапазоне температур 100–600 °С с отключением программы при 600 °С и продолжением записи в изотермическом режиме до выхода самописца на нулевую линию.

На рис.2 представлены результаты исследования активностей синтезированных катализаторов. В присутствии катализаторов № 2 и № 3 наблюдается полная конверсия метана, а в присутствии образца № 1 полная конверсия метана в условиях эксперимента не достигается. Возможно, данное явление объясняется тем, что существует предел эффективности введения добавок щелочных металлов, действие которых сводится к повышению действующей концентрации окислителя на активной поверхности и ускорению реакции газификации углерода [13]. Увеличенное содержание оксида натрия в образце № 1 (см. табл.1), возможно, и приводит к химическому действию углекислого газа с образованием устойчивых малоактивных поверхностных карбонатов.

Как видно из рис.2, калиевый образец катализатора оказался наименее активным.

Каталитическую активность образцов обычно связывают с величиной энергии связи кислород – катализатор, относительной характери-

Таблица 2. Концентрация кислотных центров по десорбции аммиака

Номер образца	[A], ммоль/г, 150–300 °С	[B], ммоль/г, 300–600 °С	ΣK_{NH_3} , ммоль/г	$T_{CH_4}^{80}$, °С
1	0,08	0,11	0,19	663
2	0,06	0,27	0,33	625
3	0,06	0,10	0,16	600

стикой которой является температура начала процесса восстановления, а также температура максимумов на кривых ТПВВ.

На рис.3 приведены спектры ТПВВ для натриевых и калиевой форм образцов катализаторов. Видно, что скорость восстановления водородом образца катализатора № 2 больше, чем калиевого образца № 4. Аналогично изменяется и активность катализаторов в процессе УКМ (ср. рис.2 кривые 2, 4). Согласно результатам этих экспериментов, можно предположить, что продукт диссоциативной адсорбции метана, поверхностный углерод, окисляется кислородом поверхности катализатора.

В свете полученных данных было интересно выявить связь между кислотными свойствами поверхности и активностью отдельных образцов катализаторов. Анализ полученных данных показывает (табл.2), что четкой корреляции между суммарной хемосорбцией аммиака и активностью образцов не наблюдается. Поэтому следующим этапом было сопоставление свойств образцов со спектрами распределения кислотных центров по силе.

Как видно, взаимосвязь между силой кислотных центров поверхности катализатора и активностью также не прослеживается. При сопоставлении суммарной кислотности этих катализаторов и соотношением H_2/CO при температурах 600 и 800 °С (рис.4) выявлено, что при температуре 800 °С соотношение H_2/CO в зависимости от кислотности остается постоянным (см. рис.3, кривая 1), а при 600 °С этот показатель падает с увеличением кислотности. Таким образом, у наиболее активного катализатора, обладающего самой высокой суммарной кислотностью, температура процесса не влияет на соотношение H_2/CO .

Дериватографические исследования образца № 2 после проведения процесса УКМ в течение 10 ч при 700 °С показали отсутствие кокса на поверхности катализатора.

Выводы

На основе синтезированных цеолитов получены активные катализаторы процесса УКМ. Методом ТПДА показано, что активность их

практически не зависит от кислотности поверхности катализатора, природа катиона цеолита оказывает влияние на активность, что, возможно, связано с величиной энергии связи кислород – катализатор, определенного методом ТПВВ.

Список литературы

1. Choudhary V.R., Mondal K.C., Choudhary T.V. CO₂ reforming of methane to syngas over CoO_x/MgO supported on low surface area macroporous catalyst carrier Influence of Co loading and process conditions // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – Vol. 45, № 13. – P. 4597–4602.
2. Фирсова А.А., Тюлений Ю.П., Хоменко Т.И. и др. Углекислотная конверсия метана на Со-содержащих катализаторах // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44, № 6. – С. 893–901.
3. Topalidis A., Petrakis D. E., Ladavos A. et al. A kinetic study of methane and carbon dioxide interconversion over 0.5 % Pt/SrTiO₃ catalysts // Catal. Today. – 2007. – Vol. 127, № 1–4. – P. 238–245.
4. Rezaei M., Alavi S.M., Sahebdehfar S. et al. CO₂ reforming of CH₄ over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts // Appl. Catal. B. – 2008. – Vol. 77, № 3–4. – P. 346–354.
5. Samulkiewicz P.M., Nazimek D., Rynkowski Ja. Badania reakcji reformingu metanu ditlenkiem wegla na katalizatorach Ni/La₂O₃ modyfikowanych wapniem // Przem. chem. – 2006. – Т. 85, № 8–9. – S. 751–753.
6. Pechimuthu N.A., Pant K.K., Dhingra S.C. Deactivation studies over Ni-K/CeO₂-Al₂O₃ catalyst for dry reforming of methane // Ind. Eng. Chem. Res. – 2007. – Vol. 46, № 6. – P. 1731–1736.
7. Соловьев С.А., Капран А.Ю., Орлик С.Н. Окислительная конверсия метана и метанола на структурированных металлоксидных катализаторах М/Al₂O₃/кордиерит (М = Ni, Cu, Sn) // Теорет. и эксперимент. химия. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 299–306.
8. Ахмедов М.М., Рустамова С.Т., Аббасова Н.И. и др. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ на модифицированных цеолитах // Тез. докл. V Всерос. конф. «Цеолиты и мезопористые материалы: Достижения и перспективы» (Звенигород, 8–11 июня 2008 г.). – Звенигород, 2008. – С. 174.
9. Ахмедов М.М., Исмаилова Н.С., Касумова Н.М. и др. Исследование каталитической активности Ni/цеолитных катализаторов в процессе паровой конверсии природного газа // Хим. пром-сть сегодня. – 2007. – № 7. – С. 8–11.
10. Соловьев С.А., Зателепа Р.Н., Губарен Е.В. и др. Влияние добавок оксидов щелочных металлов (K₂O, Na₂O, Li₂O) на активность и стабильность работы Ni/Al₂O₃ катализаторов в процессе углекислотной конверсии метана // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 11. – С. 1858–1863.
11. Брэк Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 457 с.
12. Яковенко А.В., Патриляк Л.К., Манза И.А., Патриляк К.И. Изучение кислотности цеолитных катализаторов алкилирования методом термoprogramмированной десорбции аммиака // Теорет. и эксперимент. химия. – 2000. – Т. 36, № 4. – С. 247–250.
13. Мелентьев Д.Н. Особенности зауглероживания никелевых катализаторов конверсии метана и их роль в разработке новых контактов // Хим. пром-сть. – 1992. – № 3. – С. 149–152.

Поступила в редакцию 05.08.09

Zeolite of Chabazite Type Synthesis and Catalysts on Zeolite Basis Properties Investigation During Carbon Dioxide Methane Conversion

Rustamova S.T., Ahmedov M.M., Abbasova N.I., Talybly A.I., Munishieva M.K., Ganbarov D.M., Alieva S.B.

Institute of chemical problems of NAS of Azerbaijan, Baku

Zeolite samples of chabazite type are synthesised and catalysts properties on their basis during carbon dioxide methane conversion in gas synthesis are characterised. It is displayed, that zeolite cation nature influences on catalyst activity. The obtained catalysts are characterised by methods of temperature programmed hydrogen reduction and ammonia desorption.

Key words: methane, zeolite, carbon dioxide conversion, gas synthesis.

Received August 5, 2009