

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

3 (411)

МАМЫР – МАУСЫМ 2015 ж.

МАЙ – ИЮНЬ 2015 г.

MAY – JUNE 2015

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і :

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Баешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://наука-нанрк.kz / chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkibayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

N E W S

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 26 – 33

**CATALYTIC AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES
OF COPPER-CONTAINING CATALYSTS
IN THE NATURAL GAS CONVERSION**

B. Tuktin, L. B. Shapovalova, R. I. Egizbaeva

D. V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: ioce.kz@gmail.com

Keywords: natural gas, the catalyst, ruthenium, copper, zinc.

Abstract It was investigated the physico-chemical and catalytic properties of the copper-containing catalysts (Cu– Ru- /Al₂O₃, Cu– Zn /Al₂O₃, Cu–Ru–Zn/Al₂O₃) of the interaction of the natural gas and carbon dioxide and its non-oxidative conversion of natural gas. It was established that the most active of these catalysts exhibit during the reaction of carbon dioxide and natural gas. The products of the reaction CO₂ + natural gas Cu- Ru- / Al₂O₃, Cu- Zn / Al₂O₃ and Cu-Ru-Zn / Al₂O₃ catalysts found C₁ - C₄₊ - oxygenates.

It was shown that the dispersion, structure and the state of the components of the active centers define activity catalyst systems and a process direction by reacting carbon dioxide and natural gas. It is shown that an increase in dispersion of the surface of the particles is accompanied by a change in the energy state of the active sites of the catalyst and the adsorption capacity with respect of CO₂ and natural gas. High dispersion increases the activity of the catalyst during the reaction of CO₂ with the natural gas and increases the yield of C₅₊ - oxygenate.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Б. Т. Туктин, Л. Б. Шаповалова, Р. И. Егизбаева

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: природный газ, катализатор, рутений, медь, цинк.

Аннотация. Исследованы каталитические и физико-химические свойства медьсодержащих катализаторов (Cu–Ru/Al₂O₃, Cu–Zn/Al₂O₃ и Cu–Ru–Zn/Al₂O₃) процесса взаимодействия природного газа с диоксидом углерода и его неокислительной конверсии. Установлено, что наибольшую активность эти катализаторы проявляют в процессе взаимодействия диоксида углерода и природного газа. В продуктах реакции CO₂+ПГ на Cu–Ru/Al₂O₃, Cu–Zn/Al₂O₃ и Cu–Ru–Zn/Al₂O₃-катализаторах обнаружены C₁-C₄₊-оксигенаты.

Дисперсность, структура и состояние компонентов активных центров каталитической системы оказывают существенное влияние на направление процесса при взаимодействии диоксида углерода и природного газа. Показано, что увеличение дисперсности поверхностных частиц сопровождается изменением энергетического состояния активных центров катализатора и их адсорбционной способности по отношению CO₂ и метану. Высокая дисперсность увеличивает активность катализатора в процессе взаимодействия CO₂ с природным газом и приводит к увеличению выхода C₅₊-кислородсодержащих соединений.

Природный газ, основным компонентом которого является метан, в настоящее время в основном используется для домашнего и промышленного отопления, а также для выработки электроэнергии. Во многих отношениях, природный газ является идеальным топливом для этих целей из-за своей доступности в большинстве населенных пунктов и тем, что среди углеводородов, он выделяет наибольшее количество тепла при сгорании относительно образующегося CO₂. Однако его потенциал для производства кислородсодержащих соединений, ароматических углеводородов или жидких углеводородных топлив практически не реализован. Ряд направлений его использования в настоящее время изучается как в области фундаментальной науки, так и инженерной технологии. Они включают в себя: (а) взаимодействие диоксида углерода и метана с образованием кислородсодержащих соединений или монооксида углерода и водорода с последующим синтезом Фишера-Тропша, (б) прямое окисление метана до метанола и формальдегида, (в) окислительное сочетание метана с получением этилена, и (г) прямой конверсии в ароматические и водорода в отсутствие кислорода [1-6].

Известно, что медь- и цинксодержащие катализаторы используют в процессах неокислительной конверсии метана, природного газа в ароматические соединения [7-10]. В данной работе представлены результаты исследования каталитических и физико-химических свойств медьсодержащих катализаторов (Cu–Ru/Al₂O₃, Cu–Zn/Al₂O₃ и Cu–Ru–Zn/Al₂O₃) процессах неокислительной и окислительной конверсии природного газа.

Экспериментальная часть

Катализаторы Cu–Ru/Al₂O₃, Cu–Zn/Al₂O₃ и Cu–Ru–Zn/Al₂O₃ готовили методом пропитки носителя из водных растворов солей рутения, цинка и меди с последующей обработкой в токе водорода при 773К в течение 3ч.

Исследование процесса взаимодействия природного газа с диоксидом углерода на Cu–Ru/Al₂O₃, Cu–Zn/Al₂O₃ и Cu–Ru–Zn/Al₂O₃-катализаторах проводили в установке проточного типа при варьировании температуры реакции (t_{оп}) в интервале 200-600 °С. Соотношение CO₂ : природный газ = 1:1, скорость подачи рабочей смеси = 100-150 ч⁻¹, давление = 0,1 МПа. Процесс неокислительной конверсии природного газа осуществляли в установке проточного типа при варьировании температуры в пределах 600 – 800°С и P = 0,1 МПа, скорость подачи рабочей смеси = 100-150ч⁻¹ соотношение природный газ : аргон = 1 : 1.

Состав природного газа: метан - 88,4%, этан - 8,5%, пропан + пропилен - 2,6%, изобутан + бутан – остальное.

Состав исходных и образующихся соединений анализировали на хроматографе ЛХМ-8, колонка 350-0,5 см, заполненная полисорбом –1 с нанесенным 15% ПЭГ-20 000, и хроматографе «Газохром» (колонки, заполненные молекулярными ситами).

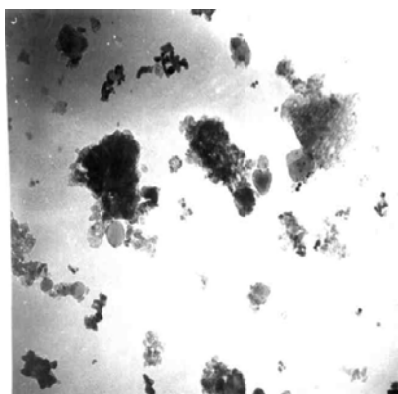
Структура и состояние активных центров би- и триметаллических медьсодержащих катализаторов исследованы с помощью комплекса физико-химических методов: ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и дифракции электронов [11-13].

Результаты и обсуждение

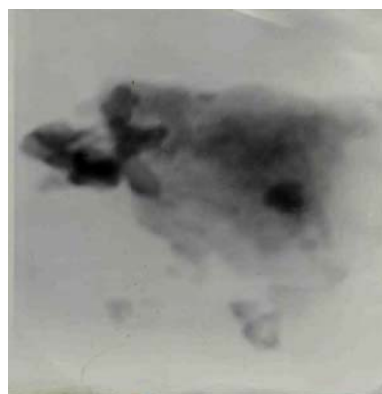
Элементы побочной подгруппы 1-ой группы, к которым относится медь, существенно отличаются по своим свойствам от щелочных металлов и в большой степени напоминают переходные металлы, предшествующие элементам подгруппы меди. Медь с металлами переходного ряда сближают способность проявлять переменную валентность (Cu^{1+} и Cu^{2+}), легкость восстановления, довольно высокая устойчивость кристаллической решетки, склонность к комплексообразованию. Для каталитических свойств меди наиболее характерны окислительно-восстановительные реакции.

Как следует из результатов электронно-микроскопических исследований структура и состояние активных центров $\text{Cu-Ru-Zn / Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-Ru / Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu-Zn / Al}_2\text{O}_3$ - катализаторов существенно отличается.

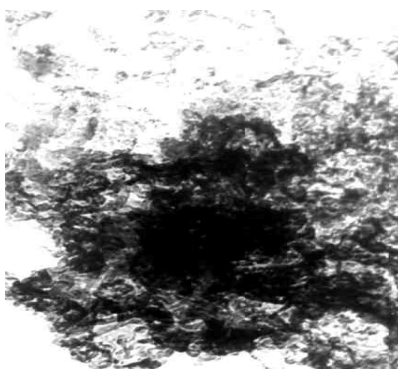
Анализ данных электронно-микроскопических и дифракционных исследований позволил установить, что размер частиц на поверхности $\text{Cu-Ru / Al}_2\text{O}_3$ биметаллического катализатора колеблется от 4,0 до 8,0 нм (рисунок, а). Рутений находится в основном в виде Ru^0 , а медь – Cu^0 и CuO . Некоторая часть мелкодисперсного рутения объединяется в своеобразные структуры, имеющие вид цепочек. Кроме того, обнаружены тонкие слоистые структуры.



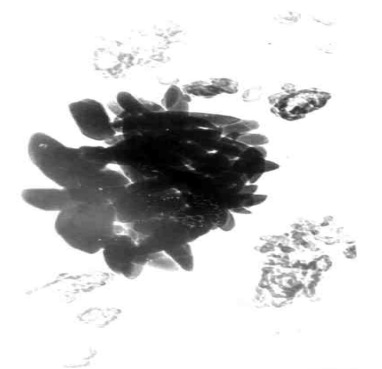
а – $\text{Cu-Ru / Al}_2\text{O}_3$



б – $\text{Cu-Zn / Al}_2\text{O}_3$



в – $\text{Cu-Ru-Zn / Al}_2\text{O}_3$



г – $\text{Cu-Ru-Zn / Al}_2\text{O}_3$

Электронно-микроскопические снимки $\text{Cu-Ru / Al}_2\text{O}_3$ (а), $\text{Cu-Zn / Al}_2\text{O}_3$ (б) и $\text{Cu-Ru-Zn / Al}_2\text{O}_3$ (в, г)- катализаторов. Увеличение 120 000

Их появление связано с образованием кластеров-ассоциатов Ru-Cu, в которых медь, обладающая меньшей поверхностной энергией, сегрегирует на рутении. Подобные кластеры обнаружены на поверхности Cu-Ru /носитель-катализаторов [14-21]. Показано, что частицы в Cu-Ru/Al₂O₃-катализаторе состоят из центрального ядра атомов рутения, на поверхности которых располагается медь.

Полученные результаты хорошо согласуются с проведенными ранее нами исследованиями Cu-Ru/Al₂O₃-катализаторов с помощью метода РФЭС [21]. Согласно данным РФЭ-спектроскопии в невосстановленных исходных образцах Cu-Ru/Al₂O₃ рутений находится в окисленном состоянии. Энергия связи Ru 3p_{3/2}-электронов составляет 464,5 эВ. В РФЭ-спектре Cu 2p_{3/2}-электронов наблюдается широкая полоса при 932,8 и 934,0 эВ, что характерно для Cu¹⁺ и Cu²⁺-состояний металла.

После восстановления водородом при 773К с последующей пассивацией на воздухе химическое состояние катализатора изменяется: энергия связи Ru 3p_{3/2}-электронов снижается от 464,5 до 462,2 эВ (Ru⁰). Энергия связи Cu 2p_{3/2} также смещается в сторону более низких значений (932,2 эВ) вследствие электронного взаимодействия меди с атомами рутения с образованием кластеров-ассоциатов, в которых медь находится в виде Cu¹⁺.

Подобно Cu-Ru /Al₂O₃ структура поверхности Cu-Zn /Al₂O₃ – катализатора достаточно однородна (рисунок, б). Для Cu-Zn /Al₂O₃ характерно преобладание высокодисперсных равномерно распределенных рентгеноаморфных образований с d < 1,0-1,5 нм, не дающих четкой дифракционной картины. Подобные структуры указывают на образование высокодисперсных кластеров-ассоциатов, в состав которых входят металлы-компоненты активной фазы в различном валентном состоянии как восстановленном, так и окисленном. Кроме того обнаружены агрегаты с d ≈ 10,0 нм, состоящие из более высокодисперсных частиц (d < 0,5 нм) одновалентной меди в смеси с ZnO.

Исследования позволили установить, что на поверхности Cu-Ru-Zn /Al₂O₃-катализатора имеется несколько типов структур, существенно отличающихся как по размеру, так и по химическому состоянию компонентов от биметаллических Cu-Ru и Cu-Zn – образцов (рисунок 1 в, г).

Так, на поверхности Cu-Ru-Zn /Al₂O₃ преобладают мелкодисперсные частицы Cu⁰ с D ≈ 3,0 нм (рисунок, в), имеются единичные скопления Cu⁰ с D ≈ 7,0 – 20,0 нм и небольшие (D ≈ 5,0 нм) структуры, образованные CuZn и AlCu₃. Кроме того, обнаружены единичные скопления полупрозрачных и плотных частиц с D ≈ от 20,0- 40,0 до ≥ 100,0 нм, в состав которых входят Ru⁰ и Cu₂O (рисунок, г).

Свойства Cu-Ru/Al₂O₃-катализатора были исследованы нами с применением методов ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах молекулы-зонда оксида углерода, хемосорбированного на Cu-Ru /Al₂O₃, восстановленного при 773К, отмытого от ионов хлора и запассивированного при комнатной температуре, присутствуют полосы поглощения у 1970, 1990, 2070, 2140 см⁻¹, соответствующие мостиковой и линейной структурам CO_{адс}, связанным с M⁰ и Mⁿ⁺-центрами. После повторной обработки катализатора водородом в ячейке при 373К в течение часа полосы CO_{адс} сливаются в широкую полосу с максимумом в области 2000-2200 см⁻¹. При увеличении температуры восстановления эта полоса несколько сужается и максимум смещается до 2040 см⁻¹ (473К) и 2050 см⁻¹ (573-673К). Дальнейшее повышение температуры восстановления катализатора на положение полос поглощения не влияет.

В ИК-спектрах оксида углерода, хемосорбированного на поверхности Cu-Zn /Al₂O₃ имеются п.п. 2160 и 2105 см⁻¹, относящиеся к CO, линейно адсорбированному на Mⁿ⁺-центрах. Наряду с п.п. 2160 и 2105 см⁻¹, проявляется п.п. 2000 см⁻¹, характерная для линейных форм CO_{адс} на M⁰-центрах.

Катализаторы Cu-Ru/Al₂O₃, Cu-Zn/Al₂O₃ и Cu-Ru-Zn/Al₂O₃ были испытаны нами в процессах неокислительной и окислительной конверсии природного газа с целью получения ароматических соединений.

Установлено, что в условиях неокислительной конверсии природного газа (ПГ) катализаторы Cu-Ru/Al₂O₃, Cu-Zn/Al₂O₃ и Cu-Ru-Zn/Al₂O₃ мало активны: в течение 10 часов работы степень конверсии ПГ не превышает 3-5%, образуются следовые количества бензола. Имеет место сильное зауглероживание катализатора.

Иная картина наблюдается в условиях окислительной конверсии. В качестве окислителя был выбран диоксид углерода. Из данных, представленных в таблице 1, видно, что степень превращения диоксида углерода при его взаимодействии с природным газом на Cu-Ru/Al₂O₃ катализаторе при температуре 250°C равна 37,5%. Рост температуры до 450°C приводит к увеличению степени конверсии CO₂ до 48,0%. Дальнейшее повышение температуры сопровождается снижением его конверсии до 39,1% при t = 500°C. Необходимо отметить, в интервале 250- 500°C конверсия природного газа также меняется экстремально: сначала растет от 38,7% при 250°C, достигая максимального значения 41,3% при 350°C. При 500°C конверсия природного газа – 25,1%.

Таблица 1 – Взаимодействие CO₂ + природный газ на Cu-Ru/Al₂O₃–катализаторе

Температура, °C	Конверсия, %		Продукты реакции, %				
	CO ₂	ПГ	Формальдегид	Метанол	Уксусно-этиловый эфир	Муравьиная кислота	ΣC ₄₊ -оксигенаты
250	37,5	38,7	9,0	43,0	сл	11,5	36,5
300	42,0	40,6	10,9	42,6	сл	7,1	39,4
350	44,3	41,3	11,2	39,6	сл	7,0	42,2
400	47,2	33,5	12,1	34,2	сл	6,2	47,5
450	48,0	31,1	13,1	32,1	сл	13,3	41,5
500	39,1	25,1	14,5	30,6	сл	29,6	27,8

При взаимодействии диоксида углерода с природным газом на катализаторе Cu-Ru/Al₂O₃ - образуются формальдегид, метанол, муравьиная кислота и ΣC₄₊ - ΣC₅-оксигенаты (таблица 1).

Выявлена сложная зависимость качественного и количественного состава образующихся соединений от температуры проведения процесса взаимодействия диоксида углерода с природным газом на Cu-Ru /Al₂O₃ катализаторе. При t = 250°C продуктах реакции преобладают метанол (43,0%) и C₄₊ -оксигенаты (34,8%). В катализате также имеются формальдегид (9,0%), муравьиная кислота (11,5%) и C₅₊ -оксигенаты (1,7%).

С ростом температуры интервале 250-500 °C наблюдается снижение выхода метилового спирта до 30,6%. Количество формальдегида в этих условиях монотонно возрастает и при t = 500 °C достигает 14,5%. Концентрация муравьиной кислоты в катализате при варьировании температуры от 250 до 500 °C меняется экстремально: сначала снижается от 11,5 (250 °C) до 6,2% (400 °C), но при 500 °C резко возрастает до 29,6 %. Содержание C₄₊ - оксигенатов в этих условиях меняется антибатно: растет от 36,5 (250 °C) до 47,5 (400°C) %, а при изменении температуры до 500 °C падает до 27,8% (таблица 1).

Следует отметить, что кроме того при взаимодействии диоксида углерода с природным газом на Cu-Ru /Al₂O₃ катализаторе при 250-500 °C образуются следовые количества (≤ 1,0%) уксусноэтилового эфира, углеводородов C₂₊, CO, водорода, воды.

Замена рутения на цинк в составе биметаллического медьсодержащего катализатора приводит к существенным изменениям процесса взаимодействия диоксида углерода с природным газом (таблица 2).

Таблица 2 – Взаимодействие CO₂ +природный газ на Cu-Zn/Al₂O₃ –катализаторе при атмосферном давлении

Температура, °C	Конверсия, %		Продукты реакции, %				
	CO ₂	ПГ	ДМЭ	Метанол	Уксусно-этиловый эфир	Муравьиная кислота	ΣC ₄₊
250	99,0	52,3	5,1	18,2	10,4	6,4	69,8
300	54,6	79,6	4,0	13,6	8,8	4,0	59,4
350	50,1	75,6	4,8	13,5	8,8	2,1	71,9
400	45,5	70,0	4,8	13,1	0,8	2,2	84,5
450	54,5	72,9	сл.	10,1	сл.	сл.	89,9
500	90,0	99,0	сл.	сл.	сл.	сл.	99,8

Степень конверсии CO_2 и ПГ при 250°C на $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ составляет 99,0 и 52,3% соответственно (таблица 2). Для ПГ характерен рост конверсии с повышением температуры процесса. При варьировании температуры в интервале $250-500^\circ\text{C}$ конверсия ПГ меняется от 52,3 до 99,0%. Конверсия диоксида углерода при изменении температуры от 250°C до 400°C снижается от 99,0 до 45,5%, но при дальнейшем росте температуры до 500°C повышается до 90,0%.

В продуктах реакции CO_2 + ПГ на $\text{Cu-Zn /Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе присутствуют ДМЭ, метанол, уксусноэтиловый эфир, метиловый спирт, C_{4+} - и C_{5+} -оксигенаты. Анализ результатов, приведенных в таблице 2, показывает, что максимальное количество ΣC_1 - C_2 – оксигенатов и уксусно-этилового эфира образуется при $250-300^\circ\text{C}$ – 29,7 и 10,4% соответственно. Причем при варьировании температуры от 250 до 400°C их выход уменьшается: до 20,1 и 0,8% соответственно. При 500°C ДМЭ, метанол, уксусноэтиловый эфир и метиловый спирт не обнаружены. В этих условиях содержание ΣC_{4+} и C_{5+} - оксигенатов в катализаторе растет от 69,8 до 81,1% и от следовых количеств до 18,9% соответственно.

При взаимодействии CO_2 и природного газа на триметаллическом $\text{Cu-Ru-Zn/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе в интервале $300-600^\circ\text{C}$ конверсия природного газа изменяется от 58,3 до 15,7%. Конверсия диоксида углерода при растёт от 31,2 (300°C) до 44,3% (500°C), понижаясь при 600°C до 35,5% (таблица 3).

Таблица 3 – Взаимодействие CO_2 + природный газ на $\text{Cu- Ru- Zn/Al}_2\text{O}_3$ – катализаторе

Температура, $^\circ\text{C}$	Конверсия, %		Продукты реакции, %				
	CO_2	CH_4	ДМЭ	Метанол	Уксусно-этиловый эфир	Муравьиная кислота	ΣC_{4+}
300	31,2	58,3	10,5	36,7	сл	45,9	3,4
350	32,4	41,3	14,1	34,0	сл	45,2	6,4
400	33,5	27,7	18,5	32,5	сл	40,0	9,0
450	35,5	28,1	19,4	32,2	сл	36,4	12,0
500	44,3	24,0	17,9	31,5	сл	34,5	16,1
550	40,9	20,1	16,5	32,3	сл	31,5	19,7
600	35,5	15,7	14,9	27,9	сл	28,0	29,2

В продуктах реакции CO_2 +ПГ на $\text{Cu-Ru-Zn/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе обнаружены ДМЭ, метанол, муравьиная кислота и C_{4+} - оксигенаты. В следовых количествах, как и на $\text{Cu-Ru/Al}_2\text{O}_3$, присутствуют уксусноэтиловый эфир, углеводороды C_{2+} , CO , водород и вода (таблица 3). При варьировании температуры от 300 до 600°C содержание метанола и муравьиной кислоты в катализаторе меняется от 36,7 до 27,9% и от 45,9 до 28,0% соответственно, тогда как выход C_{4+} - оксигенатов растёт от 3,4% до 29,2 %.

Выход ДМЭ в этих условиях меняется экстремально: при 300°C равен 10,5%, при переходе к более высоким температурам его выход растёт до 19,4% (450°C), но уменьшается до 14,9% при 600°C (таблица 3).

Наблюдаемые изменения направления реакции связаны с различием дисперсности и структуры активных центров, формирующихся на поверхности Al_2O_3 , используемого в качестве носителя.

Сравнение результатов, полученных при изучении взаимодействия диоксида углерода с природным газом на $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-Ru-Zn/Al}_2\text{O}_3$ $\text{Cu-Ru/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах, показывает, что в равных условиях (например: $T = 450^\circ\text{C}$, CO_2 : метан = 1:1; $V = 100 \text{ ч}^{-1}$; $P = 0,1 \text{ МПа}$) наибольшей активностью обладает биметаллический $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ -катализатор, имеющий наименьший размер частиц активной фазы. Степень конверсии исходных соединений растёт в следующем ряду:

Диоксид углерода

$\text{Cu-Ru-Zn/Al}_2\text{O}_3$ (35,5%) < $\text{Cu -Ru/Al}_2\text{O}_3$ (48,0%) < $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ (54,5%)

Природный газ

$\text{Cu-Ru- Zn/Al}_2\text{O}_3$ (28,1%)< $\text{Cu-Ru / Al}_2\text{O}_3$ (31,1%) < $\text{Cu- Zn / Al}_2\text{O}_3$ (72,9%)

Согласно [3], активность катализаторов синтеза метанола связана с состояниями M^0 на поверхности катализатора. На поверхности Cu-Zn/Al₂O₃ катализатора преобладают рентгено-аморфные структуры, в которых наиболее легко осуществляются окислительно-восстановительные переходы $M^{n+} \rightarrow M^0$ под воздействием компонентов реакционной смеси [11].

Симбатно активности меняется выход C₄₊-оксигенатов:

Cu- Ru- Zn / Al₂O₃ (12,0%) < Cu -Ru / Al₂O₃ (41,5 %) < Cu-Zn / Al₂O₃ (89,9%)

Количество образующихся метанола и муравьиной кислоты меняется в противоположной последовательности.

Метанол

Cu-Zn/Al₂O₃ (10,1%) < Cu-Ru / Al₂O₃ (32,1%) \approx Cu-Ru-Zn/Al₂O₃ (32,2%)

Муравьиная кислота

Cu-Zn/Al₂O₃ (сл) \ll Cu-Ru/Al₂O₃ (13,3%) < Cu- Ru- Zn/Al₂O₃ (36,4%)

Изменение дисперсности сопровождается изменением энергетического состояния активных центров катализатора и их адсорбционной способности по отношению к CO₂ и метану, повышает активность катализатора в процессе взаимодействия CO₂ с природным газом и приводит к увеличению выхода C₅₊-кислородсодержащих соединений за счет усиления процессов диспропорционирования и вторичных реакций при взаимодействии поверхностно-адсорбированных фрагментов, образующихся при превращении углеводородов природного газа и диоксида углерода.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // *Catalysis Today*. – 2000. – Vol. 63. – P. 165–174.
- [2] Skutil J, Taniewski M. Some technological aspects of methane aromatization (direct and via oxidative coupling) // *Fuel Processing Technology*. – 2006. – Vol. 87. – P. 511–521.
- [3] Choudhary T.V., Aksoylu E., and Goodman D.W. Nonoxidative Activation of Methane // *Catalysis reviews*. – 2003. – Vol. 45, N 1. – P. 151–203.
- [4] Weckhuysen B.V., Dingjun Wang Rosynek M.P., Jack H. Lunsford J.H. Catalytic Conversion of Methane into Aromatic Hydrocarbons over Iron Oxide Loaded ZSM-5 Zeolites // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1997. – Vol. 36, N 2. – P. 55–62.
- [5] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. Study on the induction period of methane aromatization over Mo/HZSM-5: partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit // *Catal. Lett.* – 1999. – Vol. 57. – P. 95–102.
- [6] Vosmerikova A.V., Zaikovskii V.I., Kozlov V.V. Methane conversion into aromatic hydrocarbons over Ag-Mo/ZSM-5 catalysts // *Reaction kinetics and catalysis letters*. – 2011. – Vol. 52, N 3. – P. 427–433.
- [7] Angorro D.D., Amin N.A.S. Methane to liquid fuels over metal loaded HZSM catalyst // *J. Sustainable energy@environment*. – 2011. – N 2. – P. 57–59.
- [8] Weckhuysen B.M., Wang D.J., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites - II. Catalyst characterization by x-ray photoelectron spectroscopy // *J. Catal.* – 1998. – Vol. 175. – P. 347–351.
- [9] Pashkov V.V., Chesak S.V., Belyi A.S. Simultaneous transformation of methane and the higher alkanes in conditions of cracking reaction // 3-d Russia-China Seminar on Catalysis. Russia. – Novosibirsk, 2003. – Abstracts part 1. – P. 86–87.
- [10] Восмерикува Л.Н., Барбашин Я.Е., Восмерикув А.В. Каталитическая ароматизация этана на цеолитах различного структурного типа, модифицированных цинком // *Нефтехимия*. – 2014. – Т. 54, № 6. – С. 430–435.
- [11] Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. Методика и применение. – М.: Наука, 1960. – 290 с.
- [12] Лохов Ю.А., Давыдов А.А. Влияние состояния центров адсорбции на частоту валентного колебания адсорбированного оксида углерода // *Кинетика и катализ*. – 1980. – Т. 21, № 6. – С. 1523–1529.
- [13]. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. – Наука СО РАН, 1992. – 253 с.
- [14] Sinfelt J.H., Via G.H., Lytle F.W. Application of EXAFS in catalysts. Structure of bimetallic cluster catalysts // *Catal. Rev.* – 1984. – Vol. 26, № 1. – P. 81–140.
- [15] Sinfelt J.H., Via G.H., Lytle F.W. Structure of bimetallic cluster. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) study of Ru-Cu clusters // *J. Chem. Phys.* – 1980. – Vol. 72, N 9. – P. 4832–4844.
- [16] Crisafulli C., Maggiore R., Scire S., Galvagno S., Milone C. Bimetallic Ru-Cu/SiO₂ catalysts: effect of total surface area on the catalytic properties // *J. Mol. Catal.* – 1993. – Vol. 83. – P. 237–250.
- [17] Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B., Shlygina I.A. Interaction between CO₂ and propylene on Ru-Co/Al₂O₃-catalysts of cluster type // *Pros. 4 Intern. Confer. on CO₂ Utilis.* – Kyoto, Japan, 1997. – P. 0-07.
- [18] Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B., Shlygina I.A. Interaction between CO₂ and propylene on Ru-Co/Al₂O₃-catalysts of cluster type // *In book: Advances in chemical conversions for mitigating carbon dioxide.* – Elsevier Science B.V., 1998. – P. 171–175.
- [19] Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B., Efremenko I.G., Gabdrakipov A.V. Bimetallic catalysts in reaction of synthesis gas transformation // *Pros. 8 Sympos. Heterogen. Catal.* – Varna, Bulgaria, 1996. – P. 177–182.

[20] Shapovalova L.B., Zakumbaeva G.D. The bimetallic Ru-containing Catalysts of Fischer-Tropsch synthesis // *Petroleum Chemistry*. – 2004. – N 5. – P. 290-299.

[21] Алтынников А.А., Ануфриенко В.Ф., Розовский А.Я., Лин Г.И., Лунина Е.В., Садыков В.А. Обнаружение кластеров ионов меди в оксидных Cu-Zn-Al-катализаторах синтеза метанола по данным ЭПР // *Кинетика и катализ*. – 1999. – Т. 40, № 1. – С. 129-133.

REFERENCES

- [1] Lunsford J. H. *Catalysis Today* **2000**, 63, 165–174 (in Eng).
 [2] Skutil J, Taniowski M. *Fuel Processing Technology* **2006**, 87, 511–521 (in Eng).
 [3] Choudhary T.V., Aksoylu E., Goodman D.W. *Catalysis reviews* . **2003**, 45, 1, 151–203, (in Eng).
 [4] Weckhuysen B.V., Dingjun Wang Rosynek M.P., Jack H. Lunsford J.H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2, 55-62. (in Eng).
 [5] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. *Catal. Lett.* **1999**, 57, 95–102. (in Eng).
 [6] Vosmerikova A.V., Zaikovskii V.I., Kozlov V.V. *Reaction kinetics and catalysis letters*. **2011**, 52, 3, 427-433. (in Eng).
 [7] Angorro D.D., Amin N.A.S. *J.Sustainable energy@environment*. **2011**, 2, 57-59. (in Eng).
 [8] Weckhuysen B.M., Wang D.J., Rosynek M.P., Lunsford J.H. *J. Catal.* **1998**, 175, 347–351 (in Eng).
 [9] Pashkov V.V., Chesak S.V., Belyi A.S. 3-d Russia-China Seminar on Catalysis. Russia. Novosibirsk. **2003**, Abstracts part 1, 86-87 (in Eng).
 [10] Vosmerikova L.N., Barbashin Ya.E., Vosmerikov A.V. *Neftekhimiya*. **2014**, 54, 6, 430-435. (in Russ).
 [11] Lukyanovich V.M. Electron microscopy in the physico-chemical studies. Technique and application. М.: *Nauka*, **1960**, 290 p. (in Russ).
 [12] Lokhov U.A., Davydov A.A. *Kinetika i cataliz*. **1980**, 21, 6, 1523-1529. (in Russ).
 [13] Paukshtis E.A. Infrared spectroscopy in heterogeneous acid-base catalysis.: *Nauka CO RAN*, **1992**, 253p. (in Russ).
 [14] Sinfelt J.H., Via G.H., Lytle F.W. *Catal. Rev.* **1984**, 26, 1, 81-140. (in Eng).
 [15] Sinfelt J.H., Via G.H., Lytle F.W. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 9, 4832-4844. (in Eng).
 [16] Crisafulli C., Maggiore R., Scire S., Galvagno S., Milone C. *J. Mol. Catal.* **1993**, 83, 237-250/ (in Eng).
 [17] Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B., Shlygina I.A. *Pros. 4 Intern. Confer. on CO2 Utilis.* Kyoto, Japan. **1997**, 0-07. (in Eng).
 [18] Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B., Shlygina I.A. In book: Advances in chemical conversions for mitigating carbon dioxide. *Elsevier Science B.V.*, **1998**, 171-175. (in Eng).
 [19] Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B., Efremenko I.G., Gabdrakipov A.V. *Pros. 8 Sympos. Heterogen. Catal.* Varna, Bulgaria. **1996**, 177-182. (in Eng).
 [20] Shapovalova L.B., Zakumbaeva G.D. *Petroleum Chemistry*, **2004**, 5, 290-299. (in Eng).
 [21] Altynnikov A.A., Anufrienko V.F., Rozovskii A.Ya., Lin G.I., Lunina E.V., Sadykov V.A. *Kinetika i cataliz*. **1999**, 40, 1, 129-133. (in Russ).

ТАБИҒИ ГАЗДЫ ӨНДЕУ ПРОЦЕСТЕРІНДЕ МЫС ҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Б. Т. Туктин, Л. Б. Шаповалова, Р. И. Егізбаева

Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрхимия институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: табиғи газ, катализатор, рутений, мыс, мырыш.

Аннотация. Табиғи газдың көмірсутектің екі оксидімен әрекеттесу және оны тотықтырмай конверсиялау процесінде мыс құрамды катализаторлардың (Cu-Ru-/Al₂O₃, Cu-Zn-/Al₂O₃ және Cu-Ru-Zn /Al₂O₃) каталитикалық және физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Табиғи газ бен көмірсутектің екі оксидінің өзара әрекеттесу процесінде осы катализаторлар жоғары активтілік көрсететіндігі анықталды. Табиғи газ бен көмірсутектің екі оксидінің өзара әрекеттесу процесінің бағытына каталитикалық жүйенің компоненттердің дисперстілігі, құрылымы және күйі айтарлықтай әсер етеді.

Поступила 03.06.2015г.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www:nauka-nanrk.kz

chemistry-technology.kz

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 15.06.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
10,75 п.л. Тираж 300. Заказ 3.