

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**

5 (413)

**ҚЫРКҮЙЕК – ҚАЗАН 2015 ж.
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2015 г.
SEPTEMBER – OCTOBER 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 **Мангашян 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. Башов**; 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://nauka-nanrk.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. Burkhitbayev**, 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

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 117 – 125

**SYNGAS PRODUCTION BY DRY AND COMBINED
CO₂-STEAM REFORMING OF METHANE OVER POLYMETALLIC
Co-CONTAINING CATALYSTS****Z. E. Kenzhebulatov, S.S. Itkulova,
S.K. Kussanova, A.I. Tumabayeva, Y.A. Boleubayev**D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
E-mails: zh.kenzhebulatov@gmail.com, s.itkulova@ioce.kz**Keywords:** syngas, catalysts, conversion, methane, carbon dioxide.

Abstract. This work deals with the production of synthesis gas by carbon dioxide (DRM) and combined CO₂-steam (CDSRM) reforming of methane over the new polymetallic Co-M₁-M₇/Al₂O₃ catalysts, where M₁ and M₇ is the transition metals. The content of Co and M₁ metals was equal to 5 mas.% from total mass of the catalyst. The mass ratio of Co:M₁=9:1. The content of M₇ additive was varied within 5-10 mas.% from the total catalyst mass. The effect of temperature and steam addition into a feed on the CH₄-CO₂ conversion has been studied depending on the amount of the metal – M₇ in the catalyst composition. It has been observed that the Co-M₁-M₇/Al₂O₃ catalysts are the high effective ones in syngas production from the CH₄-CO₂ feed. Complete (100%) conversion of both the initial products – methane and carbon dioxide occurs at 700-755°C depending on the process type (DRM or CDSRM) and the amount of M₇ metal. Introduction of steam into a feed leads to decrease in temperature of complete conversion of both methane and carbon dioxide by 40-50°C and enriching syngas with hydrogen. A ratio of H₂/CO grows from ~1 to ~1,5 at addition of small amount of steam (20 vol.%).

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА УГЛЕКИСЛОТНОЙ И ПАРОУГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА НА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СО-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ж. Е. Кенжебулатов, Ш. С. Иткулова,
Ш. К. Кусанова, А. И. Тумабаева, Е. А. Болеубаев

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: синтез-газ, катализаторы, конверсия, метан, диоксид углерода.

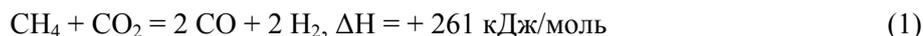
Аннотация. В работе синтезированы и протестированы в углекислотной (УКМ) и пароуглекислотной (ПУКМ) конверсии метана новые полиметаллические $\text{Co-M}_1\text{-M}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы, где M_1 и M_7 являются переходными металлами. Сумма металлов Co и M_1 составляет 5 мас.% от общей массы катализатора. Соотношение (масс.) $\text{Co}:\text{M}_1=9:1$. Содержание добавки M_7 варьировалось в пределах 5-10 мас.% от общей массы катализатора. Было изучено влияние температуры процесса, введения паров воды в исходную реакционную смесь и количество добавки металла M_7 на процесс конверсии $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Было обнаружено, что 5% $\text{Co-M}_1(9-1)\text{-M}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы являются высокоэффективными для производства синтез-газа из $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Полная (100%) конверсия обоих исходных продуктов – метана и диоксида углерода, происходит при температурах 700-755°C в зависимости от типа процесса (УКМ или ПУКМ) и количества металла M_7 . Введение паров воды способствует снижению температуры полной конверсии метана и диоксида углерода на 40-50°C и обогащению синтез-газа водородом. Отношение H_2/CO растет от ~1 до ~1,5 при введении небольших количеств паров воды (20 об.%).

Увеличение потребления энергии ведет к ускоренному истощению нефти – основному источнику получения различных видов топлива и нефтехимических продуктов и вызывает необходимость поиска альтернативного сырья для энергетики и нефтехимического синтеза. В этом качестве в первую очередь выступают природный газ, уголь и другое нефтяное сырье. Среди различных подходов производство синтез-газа с последующим получением из него синтетического жидкого топлива или оксигенатов является наиболее проработанным и, в некоторых случаях, экономически выгодным уже в настоящее время вне зависимости от ценообразования на нефть. Так, переработка природного попутного газа непосредственно на месторождении значительно снижает объемы капиталовложений на его транспортировку, на которую затрачивается 30-50% от стоимости готового продукта [1-4].

Синтез-газ представляет собой смесь водорода и оксида углерода в различных соотношениях и может быть получен из любого углеродсодержащего сырья [1-3]. Синтез-газ служит исходным сырьем для производства многих химических и нефтехимических продуктов (метанол и другие оксигенаты, продукты синтеза Фишера - Тропша), а также используется для восстановления железной руды [4-6]. Он также используется в качестве экологически чистого источника тепла и энергии. Синтетическое жидкое топливо не уступает, а полученное методом GTL – значительно превосходит по своим характеристикам традиционное [5-8]. В промышленном масштабе наибольшее количество синтез-газа потребляется в производстве метанола (более 50%), продуктов оксосинтеза (15%) и уксусной кислоты (10-15%). В небольших количествах CO используется в производстве гербицидов и фармацевтических препаратов [7-11].

В зависимости от применяемого сырья и метода получения соотношение компонентов в синтез-газе $\text{CO}:\text{H}_2$ изменяется в широких пределах от 1:1 до 1:3. Данное соотношение является приблизительным, поскольку повышением температуры в процессе синтеза можно увеличить количество CO , а увеличив давление можно повысить содержание H_2 [11-13].

В углекислотной конверсии метана (УКМ) в синтез-газ (ур.1) основная реакция процесса является сильно эндотермической и протекает при температуре 1000-1100°C, атмосферном давлении в присутствии катализатора [12-14]. Кроме реакции (1), в смеси CH_4 и CO_2 протекают различные реакции образования углерода, вызывающие науглероживание поверхности и дезактивацию катализатора.



Процесс углекислотной конверсии практически не применяется в качестве самостоятельного из-за низкого соотношения CO/H_2 в синтез-газе и высокой вероятности закоксовывания катализатора. Недостатком процесса является также образование C_2^+ углеводородов, что требует очистки получаемого синтез-газа [12-19]. Тем не менее, перспективность УКМ растет в связи с появлением новых катализаторов и ростом интереса к процессам утилизации промышленных выбросов CO_2 (парниковый газ).

Получение синтез-газа требуемого состава возможно путем совмещения углекислотной и паровой конверсии метана (пароуглекислотная конверсия метана – ПУКМ). Например, в промышленности при необходимости получения синтез-газа с мольным соотношением $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$, которое используется при синтезе метанола, основного продукта, производимого из синтез-газа, к исходному сырью для паровой конверсии метана добавляют 5 – 7% CO_2 .

В процессе ПУКМ, помимо реакции 1, протекают обратимые реакции паровой конверсии метана (ур.2) и водяного сдвига (ур.3):



Все методы конверсии метана в синтез-газ имеют общие черты: это высокотемпературные процессы (800°C и выше) протекают в присутствии металлов VIII группы, в условиях, близких к равновесным [12, 13]. Наибольшей проблемой, препятствующей внедрению процесса УКМ в производство, является науглероживание поверхности существующих катализаторов [14-17]. Поэтому активно ведется поиск более стабильных и эффективных катализаторов.

Катализаторы на основе благородных металлов характеризуются высокой реакционной способностью, пониженным образованием кокса из-за меньшей растворимости в них углерода, и более стабильны в процессе риформинга. Однако низкая доступность и высокая стоимость ограничивает их применение [14-16]. Кобальтовый катализатор менее активен, но более устойчив к отравлению продуктами уплотнения [15]. Поэтому благородные металлы используются в небольших количествах в качестве промоторов для Ni и Co катализаторов.

В работе были синтезированы и протестированы в процессах углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана в синтез-газ новые полиметаллические катализаторы на основе кобальта, промотированные добавками переходных металлов M_1 и M_7 и нанесенные на оксид алюминия. Было изучено влияние температуры процесса, влияние количества добавок металла M_7 на свойства 5%Co- $M_1(9-1)$ - $M_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

Экспериментальная часть

Процессы проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в отсутствие (УКМ) и присутствии паров воды (ПУКМ) при соотношении CH_4/CO_2 , равном 1:1, объемной скорости подачи сырья 1000ч^{-1} и варьировании температуры процесса от 300 до 755°C . Анализ исходных и конечных продуктов реакции проводился с помощью газовой хроматографии в режиме “on-line”.

Были синтезированы 5%Co- $M_1(9-1)$ - $M_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы с добавкой 5 и 10 мас.% металла M_7 . Было проведено термопрограммированное восстановление в среде H_2 отработанных катализаторов при линейном повышении температуры до 800°C с целью обнаружения образования кокса.

Результаты и их обсуждение

Конверсию метана проводили с использованием мягких окислителей, таких как, диоксид углерода (УКМ) и смеси диоксида углерода и воды (ПУКМ). Процесс углекислотной конверсии метана был проведен на 5%Co- $M_1(9-1)$ - $M_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах с добавкой 5 и 10 мас.% металла M_7 в интервале температур $300\text{--}755^\circ\text{C}$, при атмосферном давлении и отношении $\text{CO}_2:\text{CH}_4=1:1$. При пароуглекислотной конверсии (ПУК) в исходную смесь добавляли 20 об.% паров воды.

Данные по влиянию температуры на степени конверсии метана и диоксида углерода на 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ графически представлены на рисунке 1. С повышением температуры степени конверсии метана и диоксида углерода возрастают. Так, степени конверсии метана и диоксида углерода повышаются от 16,7 и 2,2 соответственно до 100% с увеличением температуры от 325 до 755°C.

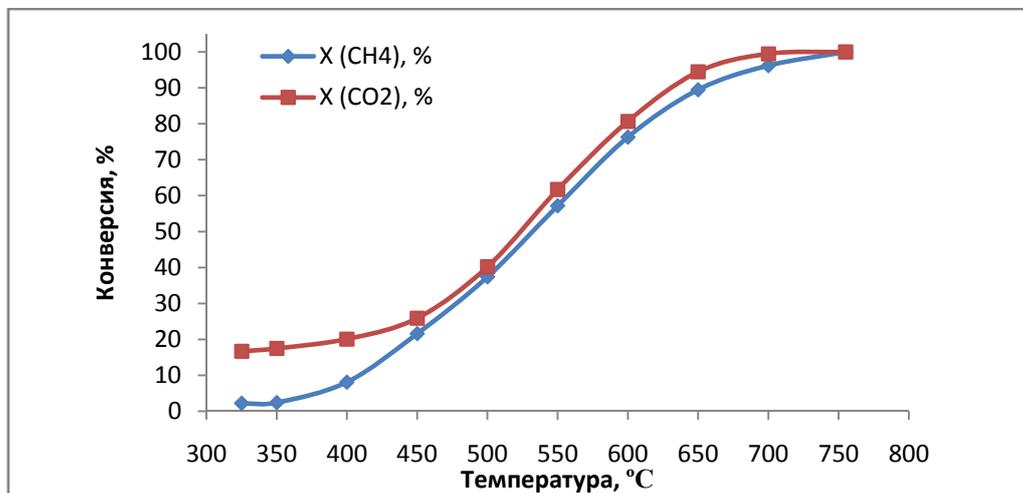


Рисунок 1 – Влияние температуры на конверсию CH₄ и CO₂ при углекислотной конверсии метана на 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ катализаторе (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Во всем изученном интервале температур продуктом углекислотной конверсии метана на катализаторе с добавкой 5% M₇ является синтез-газ, выход которого возрастает, а состав изменяется с ростом температуры. При полной конверсии метана и диоксида углерода (X_{CH₄}=X_{CO₂}=100%), происходящей при t=755°C, соотношение H₂/CO в полученном синтез-газе составляет 1,03 (таблица 1).

Полученные данные свидетельствуют о высокой активности синтезированного 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ катализатора в процессе углекислотной конверсии метана с получением синтез-газа.

Таблица 1 – Зависимость состава синтез-газа от температуры на катализаторе 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ (CH₄:CO₂=1:1, V_{H₂O}=20 об.%, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Процесс	t, °C	Выходы продуктов, мкмоль/г _{кат} *с		Отношение H ₂ /CO
		H ₂	CO	
УКМ	450	0,030	0,030	1,00
	500	0,050	0,050	1,00
	650	0,135	0,135	1,00
	700	0,143	0,141	1,01
	755	0,150	0,146	1,03
ПУКМ	450	0,020	0,005	4,00
	500	0,050	0,020	2,50
	600	0,147	0,090	1,63
	650	0,160	0,105	1,52
	700	0,168	0,114	1,47

Пароуглекислотная конверсия метана на 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ проводилась с добавлением 20 об.% паров воды к исходной CH₄/CO₂=1/1 смеси. На рисунке 2 приведена зависимость конверсии метана и диоксида углерода от температуры.

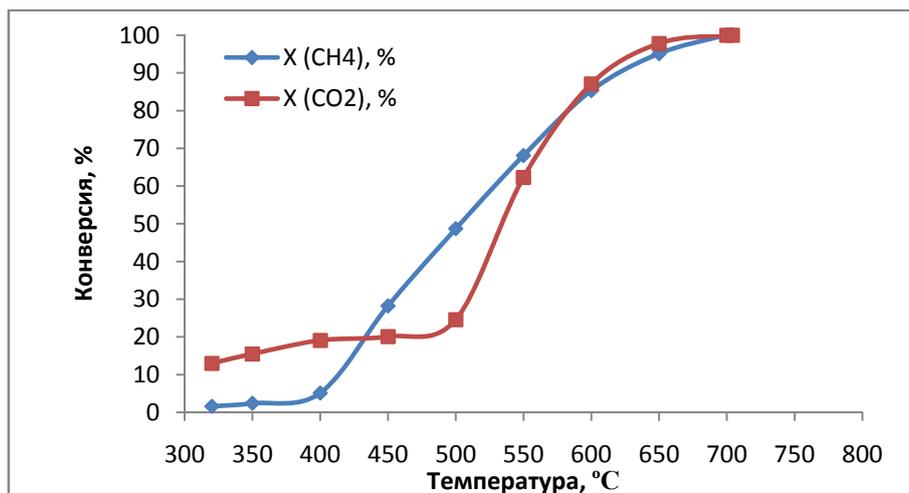


Рисунок 2 – Влияние температуры на конверсию CH₄ и CO₂ при пароуглекислотной конверсии метана на катализаторе 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Степени конверсии метана и диоксида углерода растут от 1,6 и 13% соответственно до 100 % с повышением температуры от 300 до 700°C. Также с увеличением температуры возрастают выходы водорода и оксида углерода растут, достигающие при 700°C значений 0,168 и 0,114 мкмоль/г_{кат}*с соответственно. Образующийся синтез-газ имеет отношение H₂/CO= =1,47-4,00 в зависимости от температуры (таблица 1).

Сравнение процессов УК и ПУК (таблица 2) на 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ катализаторе демонстрирует, что пары воды оказывают положительное влияние на процесс получения водорода и оксида углерода из CH₄-CO₂. Температура полной конверсии сырья в процессе ПУКМ ниже на 55°C по сравнению с УКМ, отношение H₂/CO выше (1,03 и 1,47 в УК и ПУК соответственно).

Таблица 2 – Влияние воды на риформинг метана на 5%Co-M₁(9-1)-5%M₇/Al₂O₃ катализаторе (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Процесс	V _{H₂O} , об.%	t, °C	X _{CH₄} , %	X _{CO₂} , %	H ₂ /CO	Разница(Δ) показателей процессов УК и ПУК			
						Δ H ₂ /CO	Δ X _{CH₄}	Δ X _{CO₂}	Δ t, °C
УК	0	755	100	100	1,03	+ 0,44	0	0	-55
ПУК	20	700	100	100	1,47				

С целью изучения влияния количества металла M₇ на процесс углекислотной конверсии метана был синтезирован катализатор с большим его содержанием – 10 мас. %.

Углекислотная конверсия метана на катализаторе 5%Co-M₁(9-1)-10%M₇/Al₂O₃ проводилась в диапазоне температур 300-750°C. Влияние температуры на конверсию газов проиллюстрировано на рисунке 3. Конверсия CH₄ и CO₂ растет с увеличением температуры. Так, степень конверсии метана повышается от 10,5 до 100%, а диоксида углерода – от 7,9 до 100% в данном интервале температур. В диапазоне температур 450-750°C наблюдается рост выходов и водорода, и монооксида углерода от 0,025 до 0,151 мкмоль/г_{кат}*с и от 0,030 до 0,141 мкмоль/г_{кат}*с соответственно (таблица 3).

Пароуглекислотная конверсия метана проводилась с добавлением 20 об.% воды. Увеличение степени конверсии метана и диоксида углерода от 1,1 и 0,3 соответственно до 100% происходит в температурном диапазоне 300-710°C (рисунок 4).

Повышение температуры сопровождается ростом выхода синтез-газа. В диапазоне температур 450-710°C выходы водорода и монооксида углерода растут от 0,022 и 0,006 до 0,173 и 0,121 мкмоль/г_{кат}*с соответственно. Отношение H₂/CO при 710° составляет 1,43 (таблица 3).

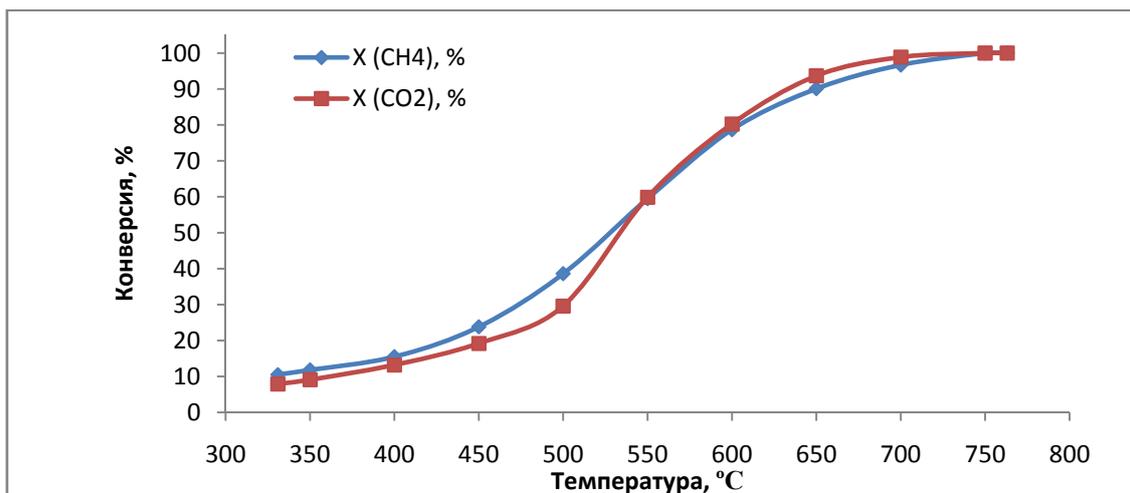


Рисунок 3 – Влияние температуры на конверсию CH₄ и CO₂ при углекислотной конверсии метана на катализаторе 5%Co-M₁(9-1)-10%M₇/Al₂O₃ (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Таблица 3 – Зависимость состава синтез-газа от температуры процесса углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана на катализаторе 5%Co-M₁(9-1)-10%M₇/Al₂O₃ (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Процесс	t, °C	Выходы продуктов, мкмоль/Г _{кат} *с		Отношение H ₂ /CO
		H ₂	CO	
УКМ	450	0,025	0,030	0,83
	500	0,050	0,055	0,90
	650	0,133	0,127	1,05
	700	0,145	0,136	1,07
	750	0,151	0,141	1,07
ПУКМ	450	0,022	0,006	3,66
	500	0,071	0,030	2,36
	650	0,160	0,110	1,45
	700	0,172	0,120	1,43
	710	0,173	0,121	1,43

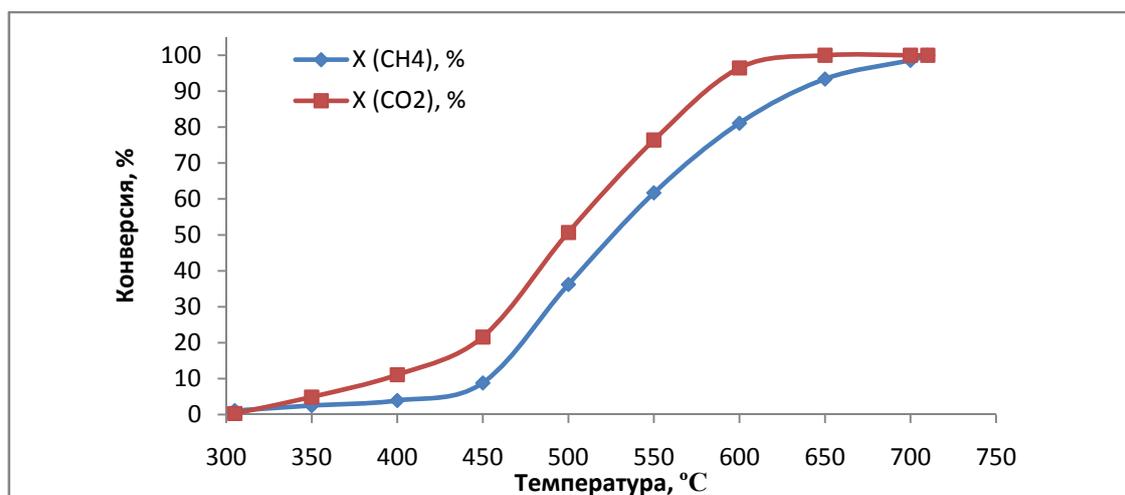


Рисунок 4 – Влияние температуры на степени конверсии CH₄ и CO₂ при ПУКМ на катализаторе 5%Co-M₁(9-1)-10%M₇/Al₂O₃ (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Сравнительные данные по углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана на 5%Co-M₁-10% M₇/Al₂O₃ приведены в таблице 4. При углекислотной конверсии метана полное превращение диоксида углерода и метана происходит при 750⁰С, синтез-газ имеет состав H₂/CO=1,07. При пароуглекислотной конверсии метана степень конверсии CH₄ и CO₂ достигает ~100% при более низкой температуре –710⁰С, при этом образуется синтез-газ с более высоким отношением H₂/CO=1,43 (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние воды на процесс риформинга метана на 5%Co-M₁(9-1)-10%M₇/Al₂O₃ при P=0,1МПа, V₀₆=1000ч⁻¹, CO₂:CH₄ =1: 1

Процесс	V _{H2O} , об.%	t, °С	X _{CH4} , %	X _{CO2} , %	H ₂ /CO	Разница показателей процессов УК и ПУК			
						ΔH ₂ /CO	ΔX _{CH4}	ΔX _{CO2}	Δt, °С
УК	0	750	100	100	1,07	-0,35	0	0	40
ПУК	20	710	100	100	1,43				

В таблице 5 представлено сравнение катализаторов с различным содержанием M₇ на процесс получения синтез-газа при полной степени превращения исходного сырья CH₄-CO₂ в обоих процессах (УКМ и ПУКМ).

Таблица 5 – Влияние состава 5%Co-M₁(9-1)-M₇/Al₂O₃ катализатора на выход синтез-газа при 100%-ной конверсии метана и диоксида углерода (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀₆=1000 ч⁻¹)

Количество M ₇ , мас.%	Процесс	t, °С	Выходы продуктов, мкмоль/г _{кат} *с		Отношение H ₂ /CO
			H ₂	CO	
5	УК	755	0,150	0,146	1,03
	ПУК	700	0,168	0,114	1,47
10	УК	750	0,151	0,141	1,07
	ПУК	710	0,173	0,121	1,43

Приведенные данные показывают, что при 100%-ной конверсии сырья на катализаторах с добавкой 5 и 10% M₇ температуры процесса УКМ, выходы водорода и СО и, соответственно, состав синтез-газа близки по значению (750-755⁰С; H₂/CO=1,03-1,07). Различие в поведении катализаторов наблюдается в процессе ПУКМ. На катализаторе с большей добавкой металла M₇ (10%), несмотря на относительно низкое по сравнению с 5% добавкой M₇ соотношение H₂:СО (1,43 и 1,47 соответственно), происходят более высокие выходы как водорода, так и оксида углерода: 0,173 и 0,121 мкмоль/г_{кат}*с соответственно. В то время как на катализаторе с 5%-ной добавкой M₇ выходы H₂ и СО составляют 0,168 и 0,114 мкмоль/г_{кат}*с соответственно.

Надо отметить, что на обоих катализаторах в процессе ПУКМ наблюдается меньший выход оксида углерода по сравнению с УКМ, причем в большей степени это характерно для катализатора с 5%-ной добавкой металла M₇ (0,114 по сравнению с 0,121 мкмоль/г_{кат}*с на катализаторе с 10% M₇). Возможной причиной уменьшения выхода оксида углерода является прохождение реакции водяного сдвига (ур.3).

Было проведено термопрограммированное восстановление отработанных катализаторов, которое не было обнаружено образование метана в диапазоне температур 300-800⁰С. Катализаторы отработали более 50 часов без снижения каталитической активности. Эти данные указывают на стабильность обоих катализаторов и отсутствие коксообразования.

Сравнение 5%Co-M₁(9-1)-M₇/Al₂O₃ с ранее изученным 5%Co-Pt/Al₂O₃ катализатором [19] показывает большую эффективность новых полиметаллических катализаторов, синтезированных в данной работе. Полная конверсия метана на них достигается при t=700-710⁰С против 720⁰С на известном катализаторе. На новых катализаторах происходит и полная (100%) конверсия диоксида углерода (на известном X_{CO2}=71,9%), при этом образуется синтез-газ с более высоким содержанием водорода: H₂/CO=1,43-1,47 по сравнению с 1,2 на известном [19].

Выводы:

1. Полиметаллические 5%Co-M₁(9-1)-M₇/Al₂O₃ катализаторы с добавкой 5 и 10 мас.% металла M₇ являются высокоэффективными катализаторами производства синтез-газа путем углекислотной конверсии метана. На них происходит 100%-ная конверсия обоих исходных продуктов метана и диоксида углерода в синтез-газ при сравнительно низких температурах 750-755°C.

2. 5%Co-M₁(9-1)-M₇/Al₂O₃ катализаторы проявляют активность и в пароуглекислотной конверсии метана. При этом полная конверсия сырья происходит при более низких температурах – 700-710°C, что на 40-50°C ниже, чем в процессе УКМ. Образующийся синтез-газ обогащен водородом, соотношение H₂/CO=1,43-1,47, что приемлемо для производства метанола и синтеза Фишера-Тропша.

3. Увеличение содержания металла M₇ в составе катализатора до 10 масс.% приводит к более высоким выходам водорода и оксида углерода при пароуглекислотной конверсии метана.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Zhaoyin Hou, Tatsuaki Yashima. Supported Co catalysts for methane reforming with CO₂ // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. - 2004. – №1.-P. 153-159.
- [2] Сатаев А.А., Смирнов В.М. Потенциальные возможности синтеза биогаза и его использование // V Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум-2013».
- [3] Quesito F., Novaresio V., Guerra C., Lanzini A., Beretta D. Direct reforming of biogas on Ni-based SOFC anodes: Modelling of heterogeneous reactions and validation with experiments // *Journal of Power Sources*. –2013. – Vol. 242. – P. 405-414.
- [4] Storch H. H., Golumbic, N., Anderson R. *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, New York: Wiley, 1951.
- [5] Whilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook // *Fuel Processing Technology*. – 2001. – V. 71. – P. 139-148.
- [6] Ферера А. Конверсия природного газа в химические продукты через синтез-газ: альтернативные варианты и возможности // *Газохимия*. – 2009. – № 1. – С. 68.
- [7] Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // *Российский химический журнал*. – 2000. –№1. – С. 19-33.
- [8] Усачев Н. Я., Харламов В. В., Беланова Е. П., Старостина Т. С. Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы // *Рос. хим. жур.* – 2008. – Т. LII, № 4. – С.22-33.
- [9] J. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Norskov. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming // *Advances in Catalysis*. - 2002. - P. 65-139.
- [10] Tsang S.C., Claridge J.B. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas // *Catalysis Today*. – 1995. – Vol. 23. – P.3.
- [11] Aasberg-Petersen K., Bak Hansen J.H., Christensen T.S., Dybkjaer I., Seier Christensen P., Stub Nielsen C., Winter Madsen S.E.L., Rostrup-Nielsen J.R. Technologies for large-scale gas conversion // *Applied Catalysis A: General*. -2001. - V. 221. - P. 379-387.
- [12] Пармон В.Н., Носков А.С. Каталитические методы подготовки и переработки попутных нефтяных газов // Сборник материалов Инновационные технологии переработки и использования попутного нефтяного газа. - 2010.- С. 104-113.
- [13] M. P. Kohn. Catalytic Reforming of Biogas for Syngas Production // COLUMBIA UNIVERSITY. – 2012. – P. 148.
- [14] H. Shao, E.L. Kugler, D.B. Dadyburjor. Catalysts for hydrogen production from methane. // *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* – 2004. – P. 49.
- [15] Р. Р. Григорян, Л. А. Вартикян, С. Г. Алоян и В.Т.Арутюнян. Углекислотная конверсия метана на нанопорошках металлов Ni, Co и их сплава, полученных методом плазмомеханохимии. *Химический журнал Армении*. –2011. – Vol. 64. – P. 581.
- [16] Tsuji M., Miyao T., Naito S. Remarkable support effect of ZrO₂ upon CO₂ reforming of CH₄ over supported molybdenum carbide catalysts // *Catalysis Letters*, 2000. – P. 195-198.
- [17] Budiman A.W., Song S.-H., Chang T.-S., Shin C.-H., Choi M.-J. Dry Reforming of Methane Over Cobalt Catalysts: A Literature Review of Catalyst Development // *Catalyst Survey Asia*, 2012. – P. 183-197.
- [18] Bakkerud, P.K., Proc. Conf. “LNG & GTL: World and Russian Prospects,” Moscow, May 26–27, 2004.
- [19] Eliseev O. L. Gas-to-Liquid Technologies // *Russian Journal of General Chemistry*. 2009 - № 11. - P. 2509–2519.
- [20] S.S. Itkulova, G.D. Zakumbaeva, Y.Y. Nurmakanov, A.A. Mukazhanova, A.K. Yermaganbetova. Syngas production by bireforming of methane over Co-based alumina-supported catalysts // *Catalysis Today* . 2014 - P. 194- 198.

REFERENCES

- [1] Zhaoyin Hou, Tatsuaki Yashima. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2004**, 81, 1, 153-159. (in Eng.).
- [2] Satayev A.A., Smirnov V.M. «*Studencheskiy forum*». **2013**. (in Russ.).
- [3] Santarelli., Quesito F., Novaresio V., Guerra C., Lanzini A., Beretta D. *Journal of Power Sources*. **2013**, 242, 405-414. (in Eng.)

- [4] Storch, H H, Golumbic, N., and Anderson, R., The Fischer-Tropsch and Related Syntheses, New York:Wiley. **1951**, 3. (in Eng.).
- [5] Whilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L. *Fuel Processing Technology*. **2001**, 71, 139-148. (in Eng.).
- [6] Ferrera A. *Gazohimiya*. **2009**, 1, 68.
- [7] Krylov O.V. *Rossiyskii khimicheskii zhurnal*. **2000**, 1, 19-33. (in Russ.)
- [8] Usachev N.Y., Kharlamov V. V., Belanova E. P., Starostina T. S., Krukovskiy I. M. *Rossiyskii khimicheskii zhurnal*. **2008**, 4, 22-33. (in Russ.)
- [9] J. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Norskov. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Advances in Catalysis*. **2002**, 65-139.
- [10] Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H. *Catalysis Today*. **1995**, 23, 3. (in Eng.).
- [11] Aasberg-Petersen K., Bak Hansen J.H., Christensen T.S., Dybkjaer I., Seier Christensen P., Stub Nielsen C., Winter Madsen S.E.L., Rostrup-Nielsen J.R. *Applied Catalysis A: General*. **2001**, 221, 379-387. (in Eng.).
- [12] Parmon V.N., Noskov A.S. *Sbornik materialov Innovacionnye tekhnologii pererabotki i ispolzovaniya poputnogo nefyanogo gaza*. **2010**, 104-113. (in Russ.)
- [13] M. P. Kohn. *COLUMBIA UNIVERSITY*. **2012**, 148 p. (in Eng.).
- [14] H. Shao, E.L. Kugler, D.B. Dadyburjor. *American Chemical Society Division Fuel Chemichals*. **2004**, 49 p. (in Eng.).
- [15] R. R. Grigoryan, L. A. Vartikyan, S. G. Aloyan and V.T.Arutyunyan. *Uglekislotnaya konversiya metana na nanoporoshkah metallov Ni, Co I ih splava, poluchennyh metodom Plazmomehanohimii. Himicheskii zhurnal Armenii*. **2011**, 64, 581. (in Russ.)
- [16] Tsuji M., Miyao T., Naito S. *Catalysis Letters*. **2000**, 195-198. (in Eng.).
- [17] Budiman A.W., Song S.-H., Chang T.-S., Shin C.-H., Choi M.-J. *Catalyst Survey Asia*. **2012**, 183-197. (in Eng.).
- [18] Bakkerud, P.K., Proc. Conf. "LNG & GTL: World and Russian Prospects," Moscow. **2004**. (in Eng.).
- [19] Eliseev O. L. Gas-to-Liquid Technologies. *Russian Journal of General Chemistry*. **2009**, 79, 11, 2509–2519. (in Russ.)
- [20] S.S. Itkulova, G.D. Zakumbaeva, Y.Y. Nurmakanov, A.A. Mukazhanova, A.K. Yermaganbetova. Syngas production by bireforming of methane over Co-based Alumina-supported catalysts. *Catal. Today*, **2014**, 194- 198. (in Eng.).

Со-ҚУРАЙТЫН ПОЛИМЕТАЛДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА МЕТАННЫҢ КӨМІРҚЫШҚЫЛДЫ ЖӘНЕ БУЛЫ КӨМІРҚЫШҚЫЛДЫ КОНВЕРСИЯСЫМЕН ЖҮРЕТІН СИНТЕЗ-ГАЗДЫ АЛУ

Ж. Е. Кенжеболатов, Ш. С. Итқұлова, Ш. К. Қусанова, Е. А. Болеубаев, А. И. Тумабаева

Д. В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: метан, көміртек диоксиді, конверсия, синтез-газ, катализатор.

Аннотация. Жұмыста М₁ және М₇ өтпелі металдары 5-10% шамада ауытқитын 5%Co-М₁(9-1)-М₇/Al₂O₃ жаңа полиметалды катализаторлары синтезделген, сондай-ақ метанның көмірқышқылды (МКК) және булы көмірқышқылды (МКК) конверсиясында тестілеуден өткен. Жалпы катализатор массасынан Со және М₁ металдар қатынасы 5 мас.%-ға тең, яғни массалық қатынасы Со:М₁=9:1. М₇ металының үлестік мөлшері жалпы катализатор массасынан 5-10 мас.% шамасында ауытқиды. Метанның конверсия процесіне температураның әсері, бастапқы реакциялық қоспаға су буының еңгізілуі және М₇ металының үстеме мөлшері зерттелді. 5%Co-М₁(9-1)-М₇/Al₂O₃ катализаторлары СН₄-СО₂ қоспасынан синтез-газды өндіру алу үшін жоғары тиімділікті болып табылатыны байқалған. Метан мен көміртек қос тотығының, яғни екі бастапқы өнімнің толық (100%) конверсиясы процестің түріне (МКК немесе БМКК) және М₇ металдың мөлшеріне байланысты 700-755°С температураларда жүзеге асырылады. Су буының еңгізілуі метанның және көміртек қос тотығының толық конверсиясының 40-50°С-де төмен жүруіне мүмкіндік береді және синтез-газды сүтегімен байытады. Аздаған су буы мөлшерінің еңгізілуі кезінде Н₂/СО қатынасы ~1 -ден ~1,5-ке дейін өседі.

Поступила 29.07.2015г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

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

Подписано в печать 16.10.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
10,25 п.л. Тираж 300. Заказ 5.