

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), 96 – 103

**CO₂ REFORMING OF METHANE
OVER BIMETALLIC Co-M/Al₂O₃ CATALYSTS**

S. K. Kussanova, S. S. Itkulova, Z. E. Kenzhebulatov, Y. A. Boleubayev, A. I. Tumabayeva

D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mails: kusanova_sholpan@mail.ru, s.itkulova@ioce.kz

Keywords: methane, carbon dioxide, conversion, synthesis gas, catalyst.

Abstract. This work deals with the production of synthesis gas by carbon dioxide conversion of methane over the new bimetallic Co-M/Al₂O₃ catalysts, where the second metal (M) has been chosen from the VI Group of Elements. The effect of temperature and steam addition into the feed on the methane conversion over the synthesised catalysts has been studied depending on the amount of the second metal. For comparison, the monometallic Co/Al₂O₃ catalyst has been tested in both the CO₂ and combined CO₂-steam reforming of methane. It has been observed that the addition of the certain amount (0.25-2 mas.%) of second metal significantly increased the activity of the Co/Al₂O₃ catalyst in the dry (CO₂) reforming of methane. Syngas with a ratio of H₂/CO₂ ≥ 1 is only the product of dry reforming of methane over the bimetallic catalysts under high temperatures. Increasing the content of the second metal up to 4 mas.% is accompanied with the declining of the catalyst activity in the CO₂-CH₄ reforming and less producing hydrogen and consequently decrease in H₂/CO ratio. Addition of steam into a CO₂-CH₄ feed is depressed the methane conversion over both the mono- and bimetallic Co-containing catalysts.

УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Co-M/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ

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

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

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

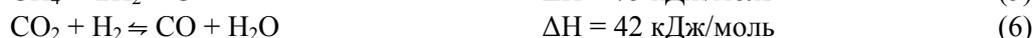
Аннотация. В работе рассмотрен процесс получения синтез-газа углекислотной конверсией метана на новых биметаллических Co-M/Al₂O₃ катализаторах, где второй металл относится к VI -ой группе элементов. Было изучено влияние температуры процесса, добавок паров воды и количества добавок второго металла на процесс углекислотной конверсии метана. Для сравнения в процессах углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана был протестирован монометаллический Co/Al₂O₃ катализатор. Было обнаружено, что добавление определенных количеств (0,25-2 масс.%) второго металла значительно усиливает активность Co/Al₂O₃ катализатора в процессе сухого риформинга метана. Единственным продуктом сухого риформинга метана на биметаллических катализаторах является синтез-газ с соотношением H₂/CO ≥ 1. Увеличение содержания второго металла до 4% сопровождается падением активности катализатора в CO₂-CH₄ риформинге и меньшим образованием водорода и, соответственно, уменьшением соотношения H₂/CO. Введение паров воды в исходную CO₂-CH₄ смесь подавляет конверсию метана как на моно-, так и биметаллических Co-содержащих катализаторах.

Углекислотная конверсия метана (УКМ), называемая также сухой риформинг метана, является одной из важнейших химических реакций (ур.1), в результате которой происходит преобразование смеси CH₄ и CO₂ в синтез-газ (H₂ и CO). Этот процесс пригоден для промышленного получения водорода и дает начало производству из синтез-газа углеводородов по методу Фишера-Тропша и других промышленно важных продуктов [1].



Синтез-газ является ценной газовой смесью и используется не только для промышленного получения синтетических углеводородов и метанола, но и, в частности, как усилитель сгорания вследствие своей высокой реакционной способности. Это способствует улучшению эффективности сгорания и снижению выбросов двигателя [2]. Синтез-газ дополнительно обогащенный H₂ может использоваться в топливных элементах [3]. Для полного перевода CH₄ и CO₂ в синтез-газ необходимы высокие температуры (до 900°C), поскольку реакция является эндотермической (ур.1) [4].

УКМ обычно сопровождается побочными реакциями, такими как реакция конверсии водяного газа (ур.2) и образования углерода по реакции Будуара (ур.3), восстановления CO (ур.4) и разложения CH₄ (ур.5). Обратная реакция водяного газа (6) – слегка эндотермическая и усиливается при высоких концентрациях CO₂ при сухом риформинге, что приводит к образованию воды и уменьшает соотношение H₂/CO в образующемся синтез-газе. Соотношение H₂/CO меньше единицы в диапазоне температур 400-800°C. При температуре выше 900°C происходит полная конверсия CH₄ и CO₂, что ведет к получению синтез-газа с H₂/CO=1.



Соотношение H₂/CO, приблизительно равное 1, пригодно для некоторых процессов таких как, синтез Фишера-Тропша с получением жидких видов топлива, и, в особенности, для производства высших спиртов [5]. Реакции Будуара, восстановления CO и разложения CH₄ (ур. 3-5) вносят вклад в формирование углерода, что снижает селективность по отношению к синтез-газу [6] и, в целом,

ведет к дезактивации катализатора. Науглероживание поверхности является основным недостатком катализаторов и препятствием для промышленного использования процесса углекислотной конверсии метана, при котором утилизируются два парниковых газа: метан и углекислый газ. В отличие от паровой конверсии метана УКМ может быть применена в местах, где вода не доступна, а также на месторождениях природного газа, содержащего значительное количество CO_2 [7, 8].

Катализаторы для процесса УКМ, как правило, состоят из металлов VIII группы. Среди них катализаторы на основе никеля, коммерчески предпочтительные из-за доступности и низкой стоимости никеля. Также большой интерес вызывает кобальт [9-15]. Катализаторы на его основе имеют высокую активность при низких температурах ($< 523\text{K}$) и высокую селективность [16]. Имеются работы по изучению влияния носителя [11, 14], способа приготовления [13] и пр. с целью оптимизации кобальтовых катализаторов для процесса УКМ и минимизации углеродистых отложений [9-15]. Проблемой как никелевых, так и кобальтовых катализаторов является образование кокса, что приводит к их дезактивации [17]. Катализаторы на основе благородных металлов характеризуются высокой реакционной способностью, пониженным образованием кокса и более стабильны в процессе риформинга. Однако низкая доступность и высокая стоимость ограничивает их применение [18]. Поэтому благородные металлы предпочтительнее использовать в небольших количествах в качестве промоторов [4]. В настоящее время основные усилия направлены на создание дешевых катализаторов, обладающих высокой активностью, стабильностью и устойчивостью к коксообразованию.

Целью данной работы являлась разработка нового биметаллического Со-содержащего катализатора с добавкой второго металла, не относящегося к благородным (6-ая группа элементов) и изучение их поведения в процессе углекислотной конверсии метана. Также было изучено влияние температуры процесса, добавок паров воды и количества добавок второго металла на процесс углекислотной конверсии метана на синтезированных катализаторах. Для определения влияния второго металла на свойства Со-содержащего катализатора был протестирован и монометаллический $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор в процессах УКМ и пароуглекислотной конверсии метана.

Экспериментальная часть

Процессы проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в отсутствие (УКМ) и присутствии паров воды (пароуглекислотная конверсия метана – ПУКМ) при соотношении CH_4/CO_2 , равном 1:1, объемной скорости подачи сырья (V_0) 1000ч^{-1} и варьировании температуры процесса от 300 до 1050°C . Анализ исходных и конечных продуктов реакции проводился с помощью газовой хроматографии в режиме “on-line”. Объем катализатора составлял 6 мл, продолжительность процесса 10-12 часов.

Были синтезированы $4\%\text{Co-M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы, где М – металл 6-ой группы. Количество второго металла М варьировалось от 0,25 до 4 масс.% от массы катализатора, а количество Со оставалось постоянным – 4 масс.%. Площадь удельной поверхности свежих и отработанных образцов катализаторов определялась методом БЭТ. Были проведено изучение катализаторов методами РФА и ПЭМ.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 графически представлены данные по влиянию температуры на поведение монометаллического $2,5\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в процессе УКМ при атмосферном давлении.

$2,5\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор проявляет низкую активность в УКМ. В интервале температур $400-650^\circ\text{C}$ конверсия метана увеличивается незначительно от 1,3 до 10,2%, а конверсия диоксида углерода колеблется в пределах 6,8-7,8%. В области температур $650-700^\circ\text{C}$ наблюдается резкий подъем степени конверсии метана от 10,2 до 48,1%. При дальнейшем повышении температуры от 750 до 1000°C степень превращения исходных газов – CH_4 и CO_2 увеличивается от 49,3 до 91,1 и от 6,7 до 76,0% соответственно (рисунок 1). Характер зависимости конверсии CH_4 и CO_2 от температуры позволяет предположить прохождение параллельных реакций разложения CH_4 и CO_2 , причем активация CO_2 идет значительно труднее.

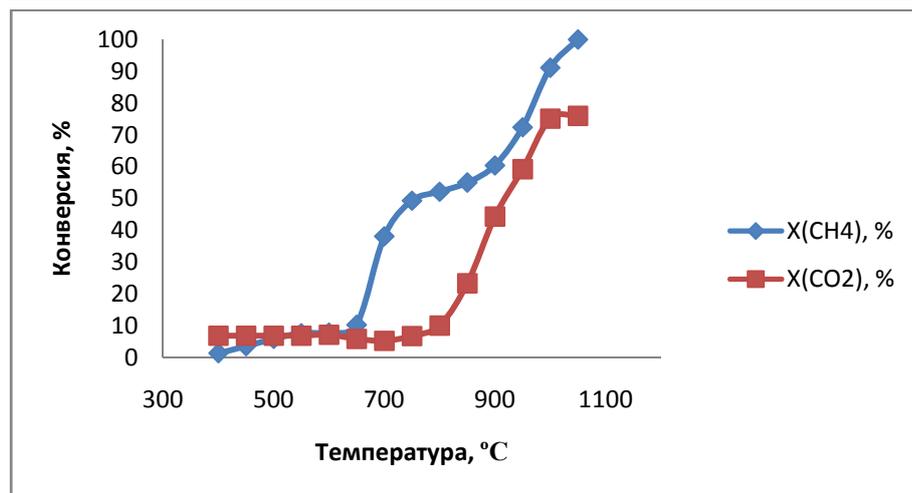


Рисунок 1 – Влияние температуры на степени конверсии CH₄ и CO₂ на 2,5% Co/Al₂O₃ в реакции CH₄+CO₂ (CH₄:CO₂=1:1; P=1 атм; V₀=1000 ч⁻¹)

Соотношение H₂/CO в образующемся синтез-газе меньше единицы, но с увеличением температуры приближается к единице. Например, с повышением температуры от 700 до 1050°C соотношение H₂/CO увеличивается от 0,38 до 0,92.

С целью повышения содержания водорода в синтез-газе была предпринята попытка проведения пароуглекислотной конверсии метана (ПУКМ) на 5%Co/Al₂O₃ катализаторе при следующем объемном соотношении реагентов CH₄:CO₂:H₂O =1:1:0,2, атмосферном давлении, объемной скорости – 1000 ч⁻¹ и варьировании температуры в пределах 350-800°C. 5%Co/Al₂O₃ катализатор проявляет очень низкую активность в ПУКМ. В интервале температур 350-800°C конверсия метана колеблется в пределах 0,5-5,9, а степень конверсии диоксида углерода – 2,5-4,9%. Синтез-газ является единственным продуктом и образуется при температуре ≥ 700 °C. При T<700°C не происходит образования CO, являющегося компонентом синтез-газа. Соотношение H₂/CO равно 0,9-1,2 в зависимости от температуры (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние температуры на активность 5%Co/Al₂O₃ в паровой конверсии метана (CH₄:CO₂:H₂O =1:1:0,2; P=1 атм; V₀=1000 ч⁻¹)

t, °C	Степень конверсии, %		H ₂ /CO
	X (CH ₄)	X (CO ₂)	
700	3,3	3,9	1,2
750	5,9	4,9	1,2
800	3,2	2,5	0,9

Таким образом, изучение влияния паров воды на монометаллический Co/Al₂O₃ катализатор выявило отрицательное воздействие воды. Возможной причиной этого является окисление металлического Co водой, приводящее к образованию неактивных в данной реакции гидроксидов Co, обнаруженных методом электронной микроскопии. Также ПЭМ было установлено образование графита на поверхности Co/Al₂O₃ катализатора, отработанного в процессе УКМ.

С целью модифицирования кобальтового катализатора были синтезированы биметаллические Co-M/Al₂O₃ катализаторы, где M – металл из 6-ой группы элементов. Содержание Co оставалось постоянным – 4 мас.%, а содержание второго металла M варьировалось в пределах 0,25-4 мас.% от массы катализатора.

Типичное влияние температуры на процесс УКМ представлено на примере 4%Co–1%M/Al₂O₃ катализатора (рисунок 2). С повышением температуры степени конверсии обоих исходных газов возрастают на всех катализаторах. Так, степень конверсии CH₄ на 4%Co–1%M/Al₂O₃ растет от 16,2 до 89,6%, а степень конверсии диоксида углерода повышается от 19,6 до 92,4% с увеличением температуры от 450 до 800°C.

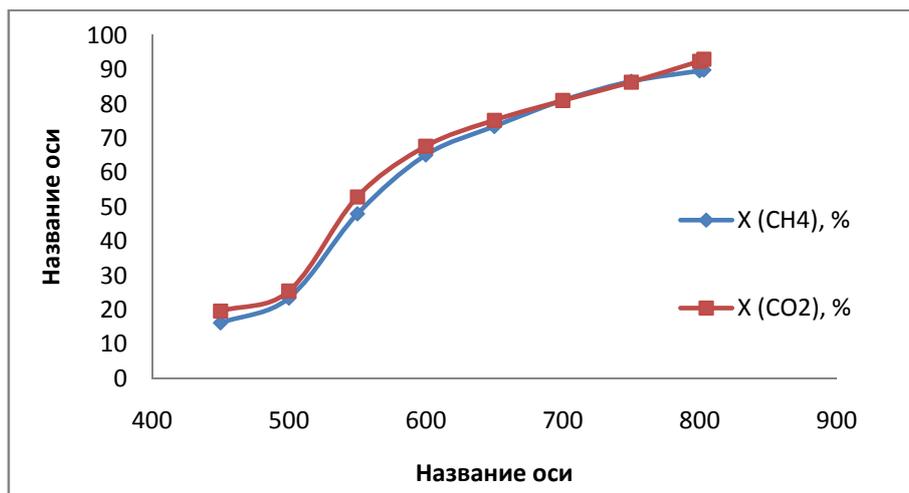


Рисунок 2 – Влияние на температуры на конверсию CH₄ и CO₂ в УКМ на 4%Co–1%M/Al₂O₃ (CH₄:CO₂=1:1, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Во всем изученном интервале температур основным продуктом углекислотной конверсии метана на 4%Co–1%M/Al₂O₃ катализаторе является синтез-газ, выход которого растет с повышением температуры.

Введение второго металла в состав Co/Al₂O₃ способствует образованию C₂–C₇ углеводородов из метана при его углекислотной конверсии при относительно низких температурах. Наиболее высокий выход наблюдается на катализаторе с добавкой М – 1 мас.%, на котором при температуре 400-450°C их суммарный выход достигает 20%, а при 800°C – 2%.

Было изучено влияние добавок паров воды в исходную смесь на поведение биметаллического 4%Co–1%M/Al₂O₃ катализатора в конверсии метана при объемном соотношении реагентов CH₄:CO₂:H₂O = 1:1:0,2, атмосферном давлении, объемной скорости – 1000 ч⁻¹ и варьировании температуры в пределах 350-750°C (рисунок 3).

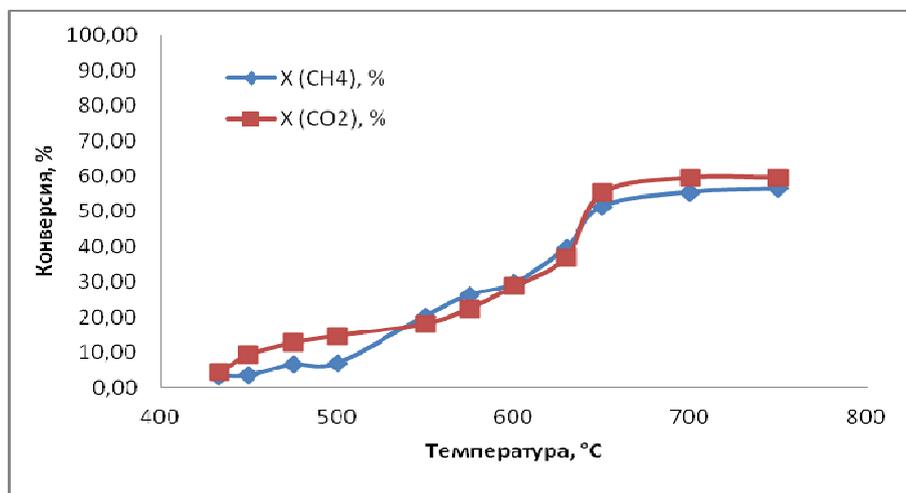


Рисунок 3 – Влияние температуры на конверсию CH₄ и CO₂ при пароуглекислотной конверсии метана на 4%Co–1%M/Al₂O₃ катализаторе (CH₄:CO₂:H₂O=1:1:0,2, P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹)

Протекание паровой конверсии приводит к изменению соотношения H₂/CO в зависимости от температуры. При 750°C отношение H₂/CO составляет 1,3.

Полученные результаты свидетельствуют об одновременном протекании углекислотной и паровой конверсии метана на катализаторе 4%Co–1% M/Al₂O₃. Пары воды отравляют катализатор, окисляя частицы металлов. По сравнению с монометаллическим Co/Al₂O₃ наблюдается большая устойчивость биметаллических катализаторов к воздействию паров воды.

На диаграмме (рисунок 4) представлена сравнительная характеристика моно- и биметаллических $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в углекислотной конверсии метана при 700°C (давление атмосферное, объемная скорость 1000 ч^{-1} , соотношение $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1$). В этих условиях на монометаллическом катализаторе конверсии CH_4 и CO_2 составляют всего 3,3 и 3,9% соответственно. Тогда как на биметаллических $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ катализаторах с добавкой второго металла 0,25-2% степени конверсии метана и диоксида углерода гораздо выше и колеблются в пределах 81-91,2 и 86,8-92,8% соответственно в зависимости от количества добавки.

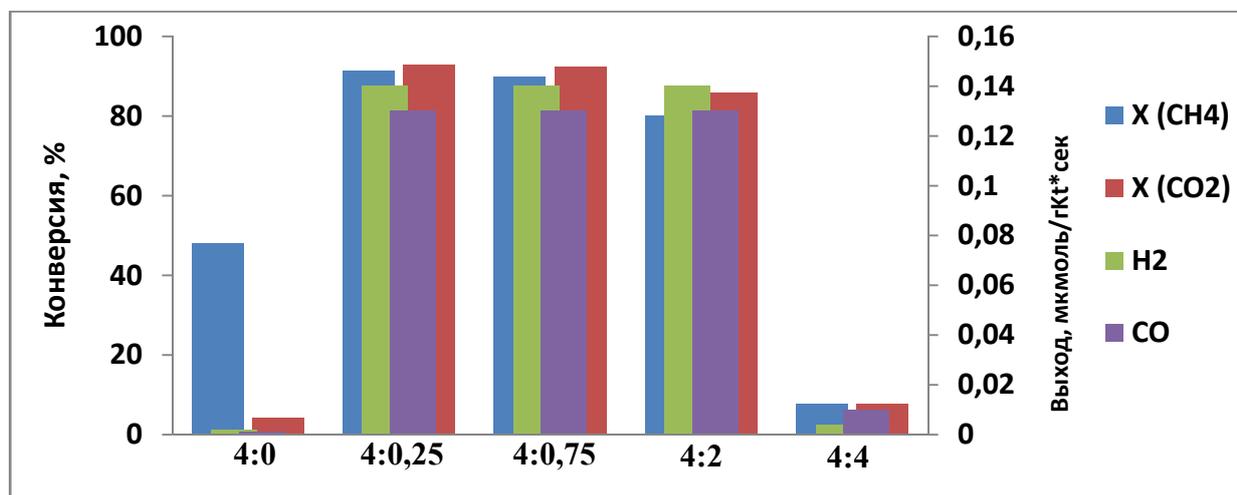


Рисунок 4 – Влияние количества добавки второго металла на активность $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в углекислотной конверсии метана ($\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$, $V_0 = 1000 \text{ ч}^{-1}$, $T = 700^\circ\text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$)

При увеличении содержания второго металла до 4 масс.% конверсии метана и диоксида углерода снижаются и не превышают 10%. Т.о. зависимость активности Co-M катализаторов от количества второго металла носит экстремальный характер. На биметаллических катализаторах с количеством добавки $M=0,25-2\%$ образование H_2 и CO начинается уже при 400°C , а на монометаллическом при $T \geq 700^\circ\text{C}$. На $4\%\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ ($M=0,25-2\%$) образовавшийся синтез-газ имеет состав $\text{H}_2/\text{CO} = 1,06-1,12$, а при содержании $M=4$ масс.% соотношение H_2/CO в два раза ниже (рисунок 4).

Таким образом, синтезированные Co-M катализаторы позволяют осуществить конверсию метана с образованием синтез-газа с соотношением $\text{H}_2/\text{CO} > 1$, что приемлемо для его дальнейшего использования в синтезе Фишера-Тропша с целью получения синтетических углеводородов. Изученные в данной работе $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ катализаторы превосходят по своей активности, например $9\%\text{Co-1\%Sr/Al}_2\text{O}_3$ катализатор, на котором при 700°C степени конверсии метана и диоксида углерода ниже – 72,0 и 62,0 соответственно [19-20]. На синтезированных в данной работе катализаторах степени конверсии метана и диоксида углерода при этой же температуре составляют 81-91,2 и 86,8-92,8% соответственно, а соотношение H_2/CO в полученном синтез-газе составляет 1,06-1,12 в зависимости от содержания второго металла.

В таблице 2 приведены данные по площади удельной поверхности биметаллических $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, полученных до и после процесса углекислотной конверсии метана.

Таблица 2 – Площадь удельной поверхности $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Соотношение Co:M	Удельная поверхность образцов катализаторов, $\text{м}^2/\text{г}$	
	Исходный	Отработанный в УКМ
4:0,25	151,7	133,7
4:0,5	163,1	146,5
4:0,75	167,0	136,8
4:2	159,4	114,5
4:4	149,4	135,0

Как видно из таблицы, в отработанных образцах катализаторов по сравнению со свежими происходит некоторое снижение удельной поверхности, что может быть связано с науглероживанием поверхности катализаторов.

Выводы. Добавка второго металла в количестве 0,25-2мас.% в состав Со-содержащего катализатора оказывает промотирующий эффект. Биметаллические катализаторы в отличие от монометаллического кобальтового активны уже при $t=400-500^{\circ}\text{C}$, а при 800°C конверсия метана составляет 89,6-98,6%.

Биметаллические катализаторы способствуют образованию $\text{C}_2\text{-C}_7$ углеводородов из метана при невысоких температурах процесса. Это позволяет получить в одну стадию высокомолекулярные углеводороды при соответствующем подборе условий процесса.

Изучение влияния паров воды на поведение биметаллических $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов выявило отрицательное воздействие воды на активность катализаторов в углекислотной конверсии метана.

Таким образом, введение второго металла (6-ая группа элементов) приводит к увеличению активности кобальтового катализатора в углекислотной конверсии метана и данный металл может использоваться как одна из промотирующих добавок.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] О.В. Крылов. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ. // Российский Химический Журнал. – 2000. – №1. – С.19 – 33.
- [2] M.P. Kohn, J. Lee, M.L. Basinger, M.J. Castaldi. Performance of an Internal Combustion Engine Operating on Landfill Gas and the Effect of Syngas Addition. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – P. 3570 – 3579.
- [3] R.J. Farrauto. C. Bartholomew. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. // John Wiley & Sons; American Institute of Chemical Engineers. Portland, Oregon. – 2006.
- [4] D. Pakhare, J. Sprivey. A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts. // *Chem. Soc. Rev.* – 2014 - №43 – P.7831-7837.
- [5] J. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Nørskov. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO_2 reforming. // *Advances in Catalysis*. – 2002. – P. 65 – 139.
- [6] M.P. Kohn, J. Lee, M.L. Basinger, M.J. Castaldi. Performance of an Internal Combustion Engine Operating on Landfill Gas and the Effect of Syngas Addition. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – P. 3570 – 3579.
- [7] J. Cheng, W. Huang. Effect of cobalt (nickel) content on the catalytic performance of molybdenum carbides in dry-methane reforming. // *Fuel Processing Technology*. – 2010 – P. 185 – 193.
- [8] M. Ocsachoque, C. E. Quinoces, M. G. Gonzalez. Effect of Rh addition on activity and stability over $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts during methane reforming with CO_2 . // *Elsevier B.V.* – 2007. – P. 397 – 403.
- [9] D. San-José-Alonso, J. Juan-Juan, M.J. Illán-Gómez, M.C. Román-Martínez. Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane. // *Appl. Catal.* – A 371 – 2009 – P. 54 – 59.
- [10] K. Takanabe, K. Nagaoka, K. Nariyai, K. Aika. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. // *J. Catal.* – 2005 – P. 268 – 275.
- [11] E. Ruckenstein, H.Y. Wang. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported cobalt catalysts. // *Appl. Catal.*, A 204 – 2000 – P. 257 – 263.
- [12] E. Ruckenstein, H.Y. Wang. Carbon Deposition and Catalytic Deactivation during CO_2 Reforming of CH_4 over $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts. // *J. Catal.* – 2002 – P. 289 – 293.
- [13] L. Ji, S. Tang, H.C. Zeng, J. Lin, K.L. Tan. CO_2 reforming of methane to synthesis gas over sol-gel-made $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts from organometallic precursors. // *Appl. Catal.* – 2001 – P. 247 – 255.
- [14] K.C. Mondal, V.R. Choudhary, U.A. Joshi. CO_2 reforming of methane to syngas over highly active and stable supported CoO_x . // *Appl. Catal.* – 2007. – P. 47 – 52.
- [15] K. Nagaoka, K. Takanabe, K. Aika. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. // *J.Catal.* – 2005. – P. 268 – 275.
- [16] G. Jacobs, T.K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B.H. Davis. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. // *Applied Catalysis*. – 2002. – P. 263 – 281.
- [17] J.R. Rostrup-Nielsen, J.-H.B. Hansen. CO_2 -reforming of methane over transition metals. // *J. Catal.* – 1993. – P. 144.
- [18] H. Shao, E.L. Kugler, D.B. Dadyburjor. Catalysts for hydrogen production from methane. // *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* – 2004. – P. 49.
- [19] A.W. Budiman, S.H. Song, T.S. Chang, C.H. Shin, M.J. Choi. Dry Reforming of Methane Over Cobalt Catalysts: A Literature Review of Catalyst Development. // *Catalyst Survey Asia*. – 2012. – P. 183 – 197.
- [20] SanJose-Alonso C., Illan-Gomez M.J., Roman-Martinez M.C. K and Sr promoted Co alumina supported catalysts for the CO_2 reforming of methane. // *Catalysis Today*. – V.176. –2011. – P.187 – 190.

REFERENCES

- [1] O. V. Krylov. Carbon dioxide conversion of methane to syngas. *Ross. Khim. Zh.*, **2000**, P. 19. (in Russ.)
- [2] M.P. Kohn, J. Lee, M.L. Basinger, M.J. Castaldi. Performance of an Internal Combustion Engine Operating on Landfill Gas and the Effect of Syngas Addition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**, 3570 - 3579. (in Eng.)
- [3] R.J. Farrauto. C. Bartholomew. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. *John Wiley & Sons; American Institute of Chemical Engineers, Portland, Oregon*, **2006**. (in Eng.)
- [4] P D. Pakhare, J. Sprivey. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 7831-7837.
- [5] J. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Norskov. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Advances in Catalysis*, **2002**, 65 – 139. (in Eng.)
- [6] M.P. Kohn, J. Lee, M.L. Basinger, M.J. Castaldi. Performance of an Internal Combustion Engine Operating on Landfill Gas and the Effect of Syngas Addition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**, 3570 – 3579. (in Eng.)
- [7] J. Cheng, W. Huang. Effect of cobalt (nickel) content on the catalytic performance of molybdenum carbides in dry-methane reforming. *Fuel Processing Technology*, **2010**, 185 –193. (in Eng.)
- [8] M. Ocsachoque, C. E. Quincoces, M. G. Gonzalez. Effect of Rh addition on activity and stability over Ni/γ-Al₂O₃ catalysts during methane reforming with CO₂. *Elsevier B.V.*, **2007**, 397 – 403. (in Eng.)
- [9] D. San-José-Alonso, J. Juan-Juan, M.J. Illán-Gómez, M.C. Román-Martínez. Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane. *Appl. Catal.*, **2009**, A 371, 54 – 59. (in Eng.)
- [10] K. Takanabe, K. Nagaoka, K. Nariai, K. Aika. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *J. Catal.*, **2005**, 268–275. (in Eng.)
- [11] E. Ruckenstein, H.Y. Wang, Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported cobalt catalysts. *Appl. Catal.*, **2000**, A 204, P. 257–263. (in Eng.)
- [12] E. Ruckenstein, H.Y. Wang, Carbon Deposition and Catalytic Deactivation during CO₂ Reforming of CH₄ over Co/γ-Al₂O₃ Catalysts. *J. Catal.*, **2002**, 289–293. (in Eng.)
- [13] L. Ji, S. Tang, H.C. Zeng, J. Lin, K.L. Tan. CO₂ reforming of methane to synthesis gas over sol-gel-made Co/γ-Al₂O₃ catalysts from organometallic precursors. *Appl. Catal.*, **2001**, 247 – 255. (in Eng.)
- [14] K.C. Mondal, V.R. Choudhary, U.A. Joshi. CO₂ reforming of methane to syngas over highly active and stable supported CoO_x. *Appl. Catal.*, **2007**, 47–52.
- [15] K. Nagaoka, K. Takanabe, K. Aika. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *J. Catal.* **2005**, 268 – 275. (in Eng.)
- [16] G. Jacobs, t.K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B.H. Davis. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Applied Catalysis*, **2002**, 263 – 281. (in Eng.)
- [17] J.R. Rostrup-Nielsen, J.-H.B. Hansen. CO₂-reforming of methane over transition metals. *J. Catal.*, **1993**, 144. (in Eng.)
- [18] H. Shao, E.L. Kugler, D.B. Dadyburjor. Catalysts for hydrogen production from methane. *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, **2004**, 49. (in Eng.)
- [19] A.W. Budiman, S.H. Song, T.S. Chang, C.H. Shin, M.J. Choi. Dry Reforming of Methane Over Cobalt Catalysts: A Literature Review of Catalyst Development. *Catalyst Survey Asia*, **2012**, 183 – 197. (in Eng.)
- [20] SanJose-Alonso C., Illan-Gomez M.J., Roman-Martinez M.C. K and Sr promoted Co alumina supported catalysts for the CO₂ reforming of methane. *Catalysis Today*, **2011**, 176, 187 – 190. (in Eng.)

СО-М/АІ₂О₃ БИМЕТАЛДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА МЕТАННЫҢ КӨМІРҚЫШҚЫЛДЫ КОНВЕРСИЯСЫ

Ш. К. Кусанова, Ш. С. Иткулова, Ж. Е. Кенжеболатов, Е. А. Бөлеубаев, 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 екінші металы VI топ элементіне жататын жаңа Со-М/АІ₂О₃ биметалды катализаторда метанның көмірқышқылды конверсиялануымен жүретін синтез-газ алу процесі қарастырылған. Метанның көмірқышқылды конверсиясымен жүретін процеске температураның әсері, су буының мөлшері және екінші металдың үлестік мөлшері зерттелді. Салыстырмалы түрде, метанның көмірқышқылды және булы көмірқышқылды конверсияларымен жүретін процестерде Со/АІ₂О₃ монометалды катализаторы тестілеуден өткен болатын. Екінші металдың белгілі мөлшерінің (0,25-2 масс.%) үстемеленуі метанның сусыз риформингі процесінде Со/АІ₂О₃ катализатор белсенділігін күшейтетіні байқалған. Биметалды катализаторларда метанның сусыз риформингінің бірден-бір өнімі Н₂/СО≥1 қатынасындағы синтез-газ болып табылады. Екінші металл мөлшерінің 4%-ға дейін өсуі, СО₂-СН₄ риформингінде катализатор белсенділігінің төмендеуіне және Н₂/СО қатынасының азаюына сәйкес сутектің аз түзілуіне алып келеді. СО₂-СН₄-ның бастапқы қоспасына су буының енгізілуі Со-құрайтын монометалды катализаторлардағыдай, биметалды катализаторларда да метан конверсиясын түсіреді.

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.