



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



ӘОЖ 542.943; 547.211

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_424-28

¹Досумов К., ¹Мылтыкбаева Л.К. *, ²Ергазиева Г.Е.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
Физико-химиялық әдістерінің зерттеу орталығы, Алматы қ., Қазақстан

²Жану проблемаларының Институты, Алматы қ., Қазақстан

*E-mail: laura.kaden@mail.ru

Метанды синтез-газға дейін тотықтыруға арналған никельқұрамды катализаторлар

Синтез газға дейін метанның жартылай тотығу реакциясында γ - Al_2O_3 тасымалдағышына енгізілген ауыспалы валентті металл (Mn, La, Cr и Ni) оксидтерінің әсері зерттелді. Зерттелген катализаторлардың ішінде метанның жартылай тотығу реакциясында көміртек монооксиді мен сутектің шығымы бойынша 3% Ni/ γ - Al_2O_3 катализаторы белсенділік көрсетті. Реакция температурасы 600°C, көлемдік жылдамдығы 4500 сағ⁻¹ және $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$ болатын қолайлы шартты процесте сутегінің концентрациясы 72,2көл.%, ал көміртек монооксиді 75,3көл.% тең болды. Ni/ Al_2O_3 катализаторының текстуралық сипаты мен каталитикалық белсенділігіне температуралық термоөңдеудің әсері зерттелді. Дайындалған NiCe/ Al_2O_3 катализаторы 30 сағат көлемінде жұмыс істеу тұрақтылығын көрсетті.

Түйін сөздер: метан; катализатор; никель; метанның жартылай тотығуы; синтез-газ.

¹ Dosumov K., ¹ Myltykbayeva L.K., ² Yergaziyeva G.Y.

¹ Al-Farabi Kazakh National University,
Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan
² Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

Nickel-containing catalysts for methane oxidation to synthesis gas

The partial oxidation of methane to synthesis gas was studied on oxides of metals of variable valence (Mn, La, Cr and Ni), supported on γ - Al_2O_3 carrier. Among the catalysts studied, the sample of 3% Ni/ γ - Al_2O_3 showed the best characteristics by yields of hydrogen and carbon monoxide in the reaction of partial oxidation of methane. The optimal conditions of the process (the reaction temperature of 850°C, the volume rate of 4500 h⁻¹, and the ratio $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$) cause the increase the concentration of hydrogen and carbon monoxide to 72.2 and 75.3%, respectively. The effect of the heat-treatment temperature and textural characteristics of the Ni/ Al_2O_3 catalyst on its catalytic activity was studied. The NiCe/ Al_2O_3 catalyst developed showed a high stability during 30 hours.

Key words: methane; catalyst; nickel; partial oxidation of methane; synthesis-gas.

¹ Досумов К., ¹ Мылтыкбаева Л.К., ² Ергазиева Г.Е.

¹ Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Центр физико-химических методов исследования, г. Алматы, Казахстан

² Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан

Никельсодержащие катализаторы для окисления метана в синтез газ

Изучено парциальное окисление метана до синтез газа на оксидах металлов переменной валентности (Mn, La, Cr и Ni), нанесенных на носитель – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Среди изученных катализаторов наилучшими показателями по водороду и оксиду углерода в реакции парциального окисления метана обладает образец 3% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При оптимальных условиях процесса (температуры реакции 850°C, объемная скорость 4500 ч⁻¹ и $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$) концентрация водорода достигает значения 72,2 об.%, а концентрация оксида углерода -75,3 об.%. Рассмотрено влияние температуры термообработки на каталитическую активность и текстурные характеристики Ni/ Al_2O_3 катализатора. Разработанный NiCe/ Al_2O_3 катализатор показал стабильность работы в течении 30 часов.

Ключевые слова: метан; катализатор; никель; парциальное окисление метана; синтез-газ.

Кіріспе

Халықаралық энергетикалық ұйымдардың болжамы бойынша 2020-жылға дейін табиғи газдан энергия көзін алу сұранысы өсе бермек. Метан тек табиғи газдың негізгі бөлігі емес экономикалық мақсатты өнім – синтез газ алу үшін және сутек өндірісінің шикізат көзі үшін қолданылады [1].

Синтез газға дейін метанның жартылай тотығуы мұнай өндірушілері үшін үлкен қызығушылық орнатуда, сондықтан 100-150 жылға жететін табиғи газды мұнай химия өндірісінің негізгі көзі ретінде қолдануға мүмкіншілік бар [2]. Синтез газ мұнай химиясы мен метан химиясын жалғастырып тұрған өткел. Себебі, мұнайдан алынатын өнімдердің барлығын тура жолмен синтездеу арқылы табиғи газдан да алуға болады. Бұндай заттардың құны (H_2 , этилен, формальдегид, бензол, синтез газ) бастапқы газдардан қарағанда 10–100 есе жоғары [3]. Синтез газ химия өнеркәсібінің дамуында Фишер–Тропш реакциясы бойынша метанол, полиэтилен, спирттер мен қышқылдар, сұйық мотор отындарын және жүздеген басқа да қосылыстар алу үшін негізгі шикізат көзі болып табылады. Сонымен қатар, синтез газды метанның жартылай тотығуы арқылы алу процесі барлығына мәлім және басқа процестермен салыстырғанда синтез газдың құны 1,5 есе арзан [4].

Метанның жартылай тотығу реакциясын практикада қолдануға жеткізу үшін экономикалық арзан, экологиялық тиімді, тұрақтылығы жоғары, селективті және белсенді катализаторлар қолданылады. Сонын бірі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ тасымалдағышына отырғызылған никель негізіндегі катализаторлар [5,6]. Бірақ бұл катализатордың

негізгі кемшілігі реакция барысында кокстың пайда болуы. Церий оксидін никель катализаторына енгізе отырып және катализаторды әртүрлі температурада термоөндеу арқылы дайындап, катализатордың белсенділігі мен тұрақтылығын арттырып, кокс түзілу процесін төмендетілгені анықталған [7].

Әр түрлі никель [8,9] негізіндегі және M- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ тасымалдағышына енгізілген металдар (M= La[10], Co[11], Ph[12], Cu[13]) метанның жартылай тотығу реакциясына қолданылған. Катализатордың кемшілігі метан конверсиясы 67-95%, ал синтез газдың селективтілігі төмен деңгейді көрсеткен.

Бұл жұмыста табиғаты әр-түрлі тасымалдағыштар ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZSM-5, NaH, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZSM-5}$) және $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ке отырғызылған ауыспалы валентті (Mn, La, Cr и Ni) металл оксидтері метанның синтез газға дейін жартылай тотығу реакциясында зерттелді, сонымен қатар никель катализаторының физика-химиялық қасиеттері сипатталды.

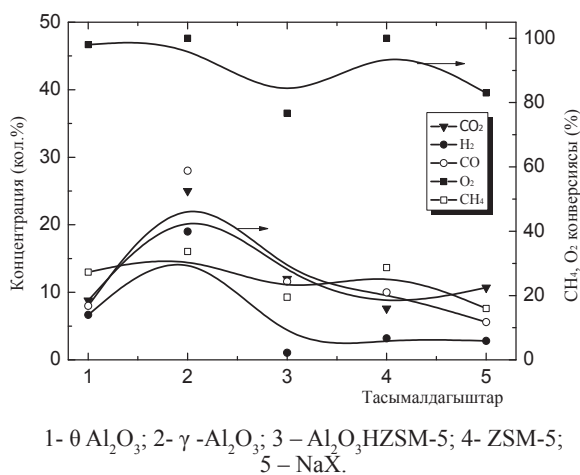
Тәжірибелік бөлім

Синтезделген катализаторлардың метанды жартылай тотықтыру реакциясындағы белсенділігі ағынды режимінде автоматты каталитикалық қондырғыда зерттелді. Қондырғы негізгі үш бөліктен тұрады: бастапқы газдар құрамын дайындау, каталитикалық кварцты реактор және газдарды анықтауға арналған хроматограф. Бастапқы газдардың құрамын, реактор температурасын белгілеу, анализді бастау барлығы компьютерлік бағдарлама арқылы жүзеге асады. Реактордан шыққан өнім және бастапқы заттар (CH_4 , O_2 , CO, H_2 , CO_2) хроматографиялық ана-

лиз арқылы “ХРОМОС ГХ-1000” қондырғысымен анықталды. Катализатордың көлемі барлық реакцияда $1,9 \text{ см}^3$ құрады. Реакция қысымы $0,1 \text{ МПа}$, температурасы $600\text{--}850^\circ\text{C}$ және көлемдік жылдамдығы $1000\text{--}4500 \text{ сағ}^{-1}$ аралықтарында жүргізілді.

Катализаторлар тасымалдағыштың ылғалдылығы бойынша капиллярлы сіңіру әдісімен дайындалды.

Эксперименттің алғашқы сатысында тасымалдағыштардың каталитикалық белсенділігі метанның парциалды тотығу реакциясында ($T_p = 750^\circ\text{C}$, $W=4500 \text{ сағ}^{-1}$ және $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar} = 2:1:3.6$) зерттелді. Бірінші суреттегі мәліметтер бойынша барлық тасымалдағыштарда сутегі және көміртек монооксиді түзіледі.

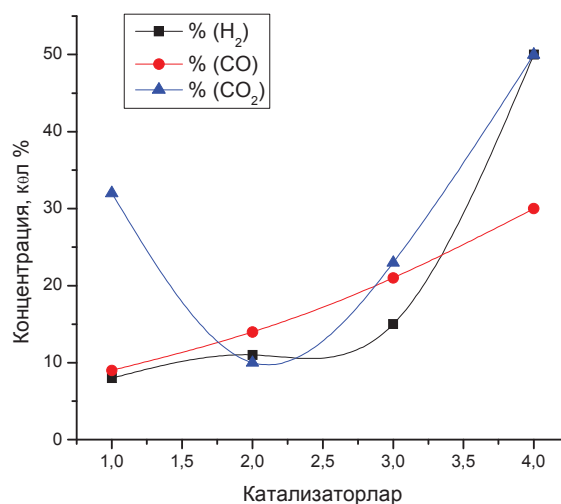


1-сурет – Реакция өнімінің концентрациясының тасымалдағыштардың табиғатына тәуелділігі

Метанның жартылай тотығу реакциясы нәтижесінде тасымалдағыштардың белсенділігі бойынша қатарын былай сипаттауға болады: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{H}_2 - 19 \text{ көл.}\%$, $\text{CO} - 28 \text{ көл.}\%$) $>$ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{H}_2 - 6,67 \text{ көл.}\%$, $\text{CO} - 8 \text{ көл.}\%$) \geq СВК ($\text{H}_2 - 3 \text{ көл.}\%$, $\text{CO} - 10 \text{ көл.}\%$) $>$ NaX ($\text{H}_2 - 2,8 \text{ көл.}\%$, $\text{CO} - 5,6 \text{ көл.}\%$) $>$ $20\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM-5}$ ($\text{H}_2 - 1 \text{ көл.}\%$, $\text{CO} - 12 \text{ көл.}\%$). Алынған нәтижелерден көріп тұрғандай тек қана тасымалдағыштардың өздері реакцияда белсенділік көрсетті, тасымалдағыштардың ішіндегі ең белсендісі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ болып табылды.

Эксперименттің келесі сатысында ауыспалы валентті металдардың оксидтерін (Mn, La, Cr және Ni) оптималды тасымалдағышқа отырғызып, оларды метанды оттегімен инертті газсыз жартылай тотықтыру реакциясында зерттедік.

Алынған нәтижелер 2-ші суретте көрсетілген. Екінші суретте $T_p = 750^\circ\text{C}$, $W=4500 \text{ сағ}^{-1}$ және $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$ реакция жағдайындағы катализаторлардың белсенділігінен өнімдердің көлемдік концентрацияларының өзгерістерінің нәтижелері көрсетілген. Суретте көріп отырғандай 750°C -та реакция нәтижесінде CO және H_2 барлық катализаторда түзіледі. Метанның тотығу реакциясында көміртек монооксиді мен сутегінің түзілуі бойынша белсенді катализаторлардың қатарлары былай өзгереді: Ni ($\text{H}_2 - 50 \text{ көл.}\%$, $\text{CO} - 31,7 \text{ көл.}\%$) $>$ Cr ($\text{H}_2 - 14,5 \text{ көл.}\%$, $\text{CO} - 22 \text{ көл.}\%$) $>$ La ($\text{H}_2 - 11,3 \text{ көл.}\%$, $\text{CO} - 13,9 \text{ көл.}\%$) $>$ Mn ($\text{H}_2 - 7,8 \text{ көл.}\%$, $\text{CO} - 9 \text{ көл.}\%$). Метанның жартылай тотығу реакциясында сутегі мен көміртек монооксидінің түзілуі бойынша катализаторлардың ішінде ең белсендісі $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ екені анықталды.

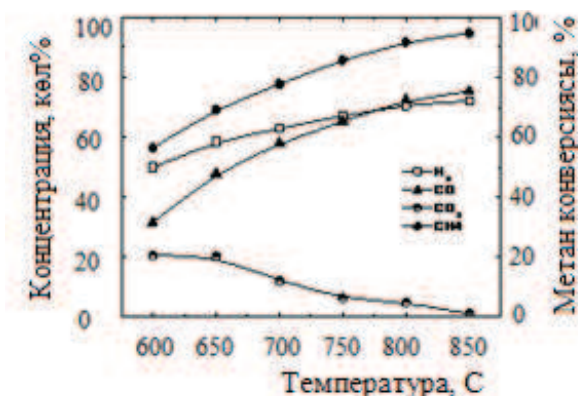


1-Mn-; 2- La-; 3- Cr-; 4- Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

2-сурет – Метанның тотығу реакциясында түзілген өнім концентрациясының катализаторлардың табиғатына тәуелділігі

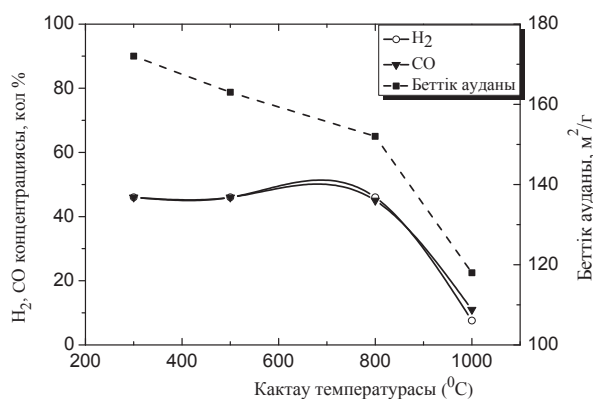
$\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторының белсенділігіне реакция температурасының әсері реакцияның қолайлы көлемдік жылдамдығында (4500 сағ^{-1}) зерттелді (сурет 3).

Берілген мәліметтерде, температура 600 -ден 850°C -қа көтерілген сайын бағалы өнімнің концентрациялары өсетіні көрсетілген: сутегі 50 -ден $72,2 \text{ көл.}\%$, ал көміртек монооксиді $31,7$ -ден $75,3 \text{ көл.}\%$. Көміртек диоксидінің концентрациясы $20,6$ -дан $1,3 \text{ көл.}\%$ -ға төмендеді. Сонымен қатар, аз мөлшерде этан мен этилен реакция өнімдерінің бірі болды.



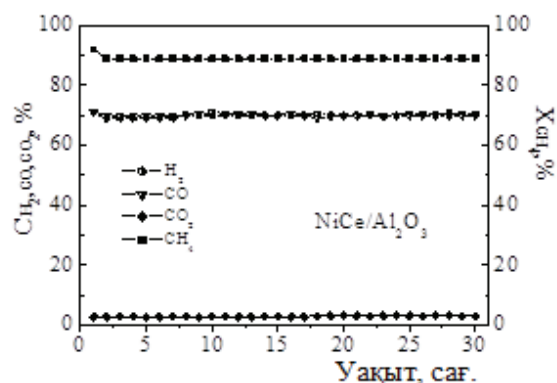
3-сурет – Реакция өнімдерінің концентрациясы және метан конверсиясының процесс температурасына тәуелділігі

Ni- γ -Al₂O₃ катализаторының беттік ауданына және каталитикалық белсенділігіне термоөңдеу температурасының әсері 300-1000°C аралықта зерттелді, алынған нәтижелер 4-ші суретте келтірілген. Суреттен көрініп тұрғандай, қақтау температурасын 300 ден 800°C жоғарлатқаннан катализатордың каталитикалық белсенділігіне айтарлықтай әсері байқалмады, қақтау температурасын 1000°C көтергеннен катализатордың белсенділігі 5,5 есе азаяды. Термоөңдеу температурасын 300 ден 1000°C-ге дейін жоғарлату катализатордың беттік ауданына әсер етеді, соңғысының мәні 172 ден 118 м²/г-ға дейін төмендейді.



4-сурет – Ni/Al₂O₃ катализаторының каталитикалық белсенділігі мен беттік ауданының термоөңдеу температурасына тәуелділігі

Ni/Al₂O₃ катализаторының белсенділігіне модифицирлеуші қоспалардың әсері (Co, Ce және La оксидтері) зерттелді. Зерттеу барысында модифицирлеуші қоспалардың әсерінен өнімдегі түзілетін CO₂ мөлшерінің азаятыны байқалды. NiCe/Al₂O₃ катализаторының метанның жартылай тотығу реакциясындағы тұрақтылығы зерттелді (сурет 5). Реакция жағдайы: 0,1 МПа, температура 750°C және көлемдік жылдамдығы 1000сағ⁻¹ және CH₄:O₂=2:1.



5-сурет – Катализатордың белсенділігіне процестің жүргізілу ұзақтығының әсері

Суреттен көрініп тұрғандай, катализатордың белсенділігі лабораториялық жағдайда 30 сағат жүргізілді. Тәжірибе барысында метанның конверсиясы 90% болды сонымен қатар синтез газдың көлемдік үлестері 70%-ға дейін жетіп, көміртек екі оксидінің көлемдік үлесі 3%-ға дейін төмендеді.

Қорыта келе, метанның жартылай тотығу реакциясына әртүрлі тасымалдағышқа енгізілген никель негізіндегі катализаторлар зерттелді. γ -Al₂O₃-не отырғызылған ауыспалы валентті элементтердің ішіндегі белсендісі никель катализаторы екені анықталды. γ -Al₂O₃-не отырғызылған никель катализаторының реакция температурасы өскен сайын белсенділігі өсетіні анықталды. Катализатордың каталитикалық белсенділігімен беттік ауданына термоөңдеу температурасының әсер ететіні анықталды. никель катализаторына церий оксидін енгізу барысында бағалы өнімнің концентрациялары өсіп, катализатордың тұрақтылығы 30 сағат бойы сақталатыны тәжірибе жүзінде зерттелді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Dossumov K., Churina D.Kh., Myltykbaeva L.K., Tungatarova S.A. Oxide catalysts for hydrogen production from natural gas-methane in one stage // *European Applied Sciences*. – 2013. – Vol.7. – P.92-94.
- 2 Dossumov K., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Myltykbaeva L.K. Processing of methane of natural gas to C₂-hydrocarbons and hydrogen-containing compounds // *Materials, Methods & Technologies*. – 2013. – Vol.7. – P.11-16.
- 3 Frontera P., Aloise A., Macario A., Crea F., Antonucci P.L., Giordano G., Nagy J.B. Zeolite – supported Ni catalyst for methane reforming with carbon dioxide // *Research on Chemical Intermediates*. – 2011. – Vol.37. – P.267-279.
- 4 Valle B., Aramburu B., Remiro A., Bilbao J., Gayubo A.G. Effect of calcination/reduction conditions of Ni/La₂O₃-γ-Al₂O₃ catalyst on its activity and stability for hydrogen production by steam reforming of raw bio-oil/ethanol // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol.147. – P.402-410.
- 5 Bayrakdar E., Altınçekiç T.G., Öksüzömer M.A.F. Effects of PVP on the preparation of nanosized Al₂O₃ supported Ni catalysts by polyol method for catalytic partial oxidation of methane // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – Vol.110. – P.167-175.
- 6 Jiubiao H., Changlin Y., Yadong B., Longfu W., Jianchai C., Xirong C. Preparation and characterization of Ni/CeO₂-6SiO₂ catalysts and their performance in catalytic partial oxidation of methane to syngas // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2014. – Vol.35. – P.8-20.
- 7 Navarro R.M., Pen M.A., Fierro J.L.G. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol.107. – P.3952-3991.
- 8 Son I.H., Lee S.J., Soon A., Roh H.-S., Lee H. Steam treatment on Ni/γ-Al₂O₃ for enhanced carbon resistance in combined steam and carbon dioxide reforming of methane // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – Vol.134-135. – P.103-109.
- 9 Wang Y., Peng J., Zhou C., Lim Z.-Y., Wu C., Ye S., Wang W.G. Effect of Pr addition on the properties of Ni/Al₂O₃ catalysts with an application in the autothermal reforming of methane // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol.39. – P.778-787.
- 10 Jilei Y., Zengxi L., Huachao D., Yuan L. Lanthanum modified Ni/γ-Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane // *Journal of Rare Earths*. – 2006. – Vol.24. – P.302-308.
- 11 Ruiyan L., Meihua Y., Chuanjing H., Weizheng W., Huilin W. Partial oxidation of methane to syngas over mesoporous Co□Al₂O₃ catalysts // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol.34. – P.146-151.
- 12 Cesar D.V., Baldanza M.A.S., Henriques C.A., Pompeo F., Santori G., Múnera J., Lombardo E., Schmal M., Cornaglia L., Nichio N. Stability of Ni and Rh-Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for the partial oxidation of methane // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol.38. – P.5616-5626.
- 13 De Rogatis L., Montini T., Cognigni A., Olivi L., Fornasiero P. Ethane partial oxidation on NiCu-based catalysts // *Catalysis Today*. – 2009. – Vol.145. – P.176-185.

References

- 1 Dossumov K, Churina DKh, Myltykbaeva LK, Tungatarova SA (2013) *European Applied Sciences* 7:92-94.
- 2 Dossumov K, Tungatarova SA, Baizhumanova TS, Myltykbaeva LK (2013) *Materials, Methods & Technologies* 7:11-16.
- 3 Frontera P, Aloise A, Macario A, Crea F, Antonucci PL, Giordano G, Nagy JB (2011) *Res Chem Intermed* 37:267-279. <http://dx.doi.org/10.1007/s11164-011-0249-3>
- 4 Valle B, Aramburu B, Remiro A, Bilbao J, Gayubo AG (2014) *Appl Catal B-Environ* 147:402-410. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.022>
- 5 Bayrakdar E, Altınçekiç TG, Öksüzömer MAF (2013) *Fuel Process Technol* 110:167-175. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.009>
- 6 Jiubiao H, Changlin Y, Yadong B, Longfu W, Jianchai C, Xirong C (2014) *Chinese J Catal* 35:8-20. [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60723-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60723-2)
- 7 Navarro RM, Pen MA, Fierro JLG (2007) *Chem Rev* 107: 3952-3991. <http://dx.doi.org/10.1021/cr0501994>
- 8 Son IH, Lee SJ, Soon A, Roh H-S, Lee H (2013) *Appl Catal B-Environ* 134-135:103-109. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.001>
- 9 Wang Y, Peng J, Zhou C, Lim Z-Y, Wu C, Ye S, Wang WG (2014) *Int J Hydrogen Energ* 39:778-787. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.071>
- 10 Jilei Y, Zengxi L, Huachao D, Yuan L (2006) *J Rare Earths* 24:302-308. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(06\)60114-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(06)60114-2)
- 11 Ruiyan L, Meihua Y, Chuanjing H, Weizheng W, Huilin W (2013) *Chinese J Catal* 34:146-151. [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60481-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60481-6)
- 12 Cesar DV, Baldanza MAS, Henriques CA, Pompeo F, Santori G, Múnera J, Lombardo E, Schmal M, Cornaglia L, Nichio N (2013) *Int J Hydrogen Energ* 38:5616-5626. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.064>
- 13 De Rogatis L, Montini T, Cognigni A, Olivi L, Fornasiero P (2009) *Catal Today* 145:176-185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.019>