

## ХИМИЯ

УДК 547.7/8

МРНТИ 31.21.27

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА МЕТАНА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ТОПЛИВНЫЕ СМЕСИ

*К. Досумов, д.х.н., проф., Д. Б. Абдухалыков, к.х.н.*

Казахский национальный университет им. аль-Фараби  
Институт органического катализа и электрохимии  
им. Д. В. Сокольского

Представлены результаты исследования парциального окисления метана на 1,5 %  $H_3PW_{12}O_{40}/AlSi$  катализаторах и образцах, модифицированных Pt и Ru, а также на 0,5- и 0,1 % Pt катализаторах, нанесенных на  $ZSM-5+Al_2O_3$ . Установлено, что на 1,5 %  $H_3PW_{12}O_{40}/AlSi$  катализаторе оптимальный выход этилена, равный 8,4 %, достигается при 1073 К. Для получения водорода с выходом 18,0 % и оксида углерода - 9,0 % оптимальная объемная скорость составляет 12000 ч<sup>-1</sup>. На 0,5- и 0,1 % Pt катализаторах, нанесенных на  $ZSM-5+Al_2O_3$ , максимальный выход водорода равен 46,2 и 48,0 % соответственно при 8000 ч<sup>-1</sup>.

**Ключевые слова:** метан, парциальное окисление метана, каталитическая переработка метана, топливные смеси.

1,5 %  $H_3PW_{12}O_{40}/AlSi$  және түрлендірілген Pt және Ru катализаторларында, сонымен қатар  $ZSM-5+Al_2O_3$  тасымалдағышқа отырғызылған 0,5- және 0,1 % Pt катализаторларда метанның парциалды тотығу реакцияларындағы зерттеу нәтижелері көрсетілген. 1,5 %  $H_3PW_{12}O_{40}/AlSi$  катализаторында реакцияның температурасы 1073К-де этиленің қолайлы шығымы 8,4%-ға дейін жететіні анықталды. Шығымы 18,0 % сутегі және 9,0 % - көміртегі оксидін алу үшін қолайлы көлемдік жылдамдығы 12000 сағ.<sup>-1</sup> болып табылады. 0,5 және 0,1 % Pt катализаторлары  $ZSM-5+Al_2O_3$  тасымалдағышқа отырызылғанда, көлемдік жылдамдығы 8000 сағ.<sup>-1</sup> болғанда ең жоғарғы сутек шығымы сәйкесінше 46,2 және 48,0 % көрсетті. Түйінді сөздер: метан, метанның парциалды тотығуы, метанды катализаторлық өңдеу, отындық қоспалар.

The results of studying the partial oxidation of methane on 1.5%  $H_3PW_{12}O_{40}/AlSi$  catalysts and samples modified by Pt and Ru, and also on 0.5- and 0.1% Pt supported on ZSM-5 +  $Al_2O_3$ . It was found that optimum yield of ethylene (8.4%) is achieved at 1073K on 1.5%  $H_3PW_{12}O_{40}/AlSi$  catalyst. To produce 18.0% hydrogen and 9.0% carbon monoxide is necessary the optimum space velocity equal to  $12000h^{-1}$ . Maximum yields of hydrogen equal to 46.2 and 48.0%, respectively, were received at  $8000h^{-1}$  on 0.5- and 0.1% Pt catalysts supported on ZSM-5 +  $Al_2O_3$ .

**Key words:** methane, partial oxidation of methane, catalytic processing of methane, fuel mixture.

На сегодняшний день рациональная утилизация природных и попутных нефтяных газов и прекращение их сжигания в факелах являются одной из острых и нерешенных экологических и экономических проблем. Особенно в условиях кризиса и ограниченности запасов нефти как природный, так и попутный нефтяной газ можно рассматривать как альтернативный источник получения ценных продуктов нефтехимии и органического синтеза [1]. По экспертным оценкам, в 2015 г. доля нефти на мировом энергетическом рынке сократится до 36-38 %. В то время как доля газа возросла до 24-26 %, гидро- и атомная энергетика занимает по 5-6 %.

При переработке природного газа - метана первой стадией практически всегда является получение синтез-газа, из которого в дальнейшем получают различные полезные химические продукты [2-11].

Большой практический интерес представляет добавление синтез-газа к ультрабедным топливно-воздушным смесям в камерах сгорания турбин, поскольку это позволяет стабилизировать процесс горения и добиться снижения уровня выбросов оксидов азота до 1-5ppm [12].

Целью работы является разработка оптимальных составов катализаторов на основе гетерополисиодинений W 12-го ряда с центральным атомом фосфора нанесенного на кремнийсодержащий оксидный и синтетический алюмосиликат, а также промотированные платиной катализаторы для процесса окислительной конверсии метана в топливные смеси.

Процесс парциального окисления метана проводился на 1,5 %  $H_3PW_{12}O_{40}/AlSi$  катализаторе при варьировании объемных

скоростей от 8000 до 24000 ч<sup>-1</sup>, и соотношении исходных компонентов 4,0 % CH<sub>4</sub>: 2,0 % O<sub>2</sub>: 7,5 % N<sub>2</sub>: 86,5 % Ar, P=1 атм. (табл. 1).

Таблица 1

**Влияние варьирования объемной скорости процесса на парциальное окисление метана на 1,5 % H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/AlSi катализаторе**

T, K	Концентрация продуктов реакции на выходе, %					X <sub>CH<sub>4</sub></sub> , %	S <sub>H<sub>2</sub></sub> , %	S <sub>CO</sub> , %	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> , %	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> , %	H <sub>2</sub> /CO
	C <sub>CH<sub>4</sub></sub>	C <sub>H<sub>2</sub></sub>	C <sub>CO</sub>	C <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub>	C <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>						
0,45 с – 8000 ч <sup>-1</sup>											
973	12,0	0,0	0,2	0,1	0,1	31,3	0,0	0,7	0,4	0,2	0,0
1073	0,2	14,3	8,0	0,0	0,0	98,9	14,5	8,1	0,0	0,0	1,8
1173	0,3	16,4	9,5	0,0	0,0	98,3	16,7	9,6	0,0	0,0	1,7
0,3 с – 12000 ч <sup>-1</sup>											
973	16,6	0,0	0,1	0,1	0,1	5,0	0,0	2,0	2,0	2,6	0,0
1073	13,7	2,3	3,5	0,3	0,6	21,3	10,8	16,4	1,5	2,8	0,7
1173	1,9	18,0	9,0	0,0	0,3	89,3	20,2	10,1	0,0	0,4	2,0
0,15 с – 24000 ч <sup>-1</sup>											
973	14,8	0,0	0,1	0,1	0,9	14,9	0,0	0,4	0,6	6,0	0,0
1073	11,6	2,3	0,9	0,2	0,1	33,3	7,0	2,7	0,5	0,3	2,6
1173	1,9	17,0	8,0	0,0	0,4	89,0	19,1	9,0	0,0	0,4	2,1

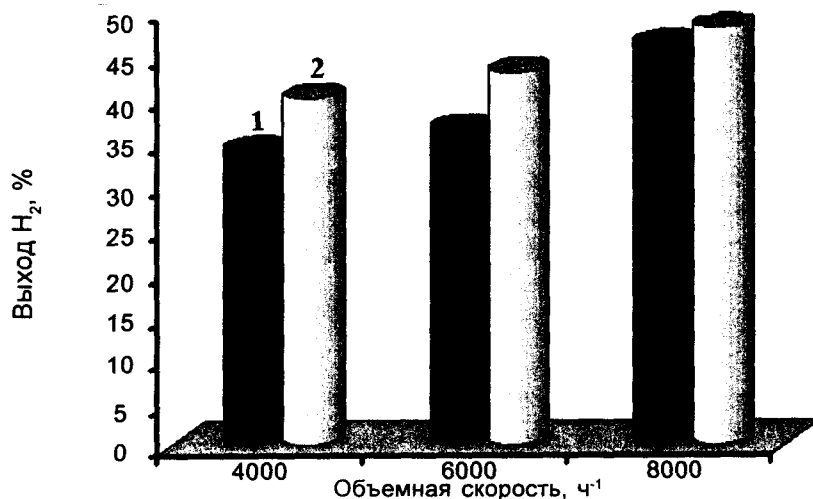
*Примечание.* Условия опыта: 4,0 % CH<sub>4</sub>: 2,0 % O<sub>2</sub>: 7,5 % N<sub>2</sub>: 86,5 % Ar, P = 1 атм.

Как видно, оптимальная объемная скорость – 12000 ч<sup>-1</sup> (время контакта 0,3 с), где на 1,5 % H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/AlSi катализаторе основными образующимися продуктами являются водородсодержащие топливные смеси с выходом водорода 18,0 % и оксида углерода - 9,0 %. Экспериментально выявлено влияние температуры реакции в интервале 573-1073K на выход продуктов окислительной конверсии метана на 1,5 % H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/AlSi при

W – 8000 ч<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 75,0:25,0 об. %. На данном катализаторе показано, что при температурах 573-673 К образование продуктов окисления не наблюдается. Начиная с 773 К образуются в незначительных количествах C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – 0,5 %, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – 2,1 %, CO – 0,7 % и CO<sub>2</sub> – 0,7 %.

С повышением температуры реакции от 773 до 1073 К выход продуктов растет и составляет в пределах, %: CO – 0,7 - 8,1; CO<sub>2</sub> – 0,7 - 13,6; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 0,1 - 0,2; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> – 0,1 - 0,2. Максимум по выходу этилена достигается при 1073 К – 8,4 %. Конверсия исходной смеси составляет 0,7-25,3 %.

Испытания, проведенные на однокомпонентных (Mo, Fe, Zn, Mg), а также двухкомпонентных (Mo-Zn, Mo-Mg, Mo-Fe, Mo-Co) оксидных катализаторах, нанесенных на различные носители (цеолиты, природные глины), показали, что двухкомпонентные системы являются более активными. Выход водорода составлял 30-64 %, а среди ароматических углеводородов кроме бензола были определены толуол, о-ксилол, стирол, этилбензол.



Влияние изменения объемной скорости на выход водорода на 0,1 и 0,5 % Pt/ZSM-5 + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах: 1 - 0,1 % Pt/ZSM-5 + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 - 0,5 % Pt/ZSM-5 + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Их суммарное содержание составило 24-30 %. Оптимальной температурой образования ароматических и водородсодержащих смесей является 700-750 °С.

Проведены также испытания на 0,5 и 0,1 % Pt катализаторах, нанесенных в качестве модифицирующей добавки на ZSM-5+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при найденной опытным путем оптимальной температуре 750 °С с варьированием объемной скорости 4000-8000 ч<sup>-1</sup> (рисунок).

Как видно, при испытании 0,5 и 0,1 % Pt катализаторов, нанесенных в качестве модифицирующей добавки на ZSM-5+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при оптимальной температуре 750 °С с варьированием объемной скорости 4000-8000 ч<sup>-1</sup> выход водорода увеличивается с повышением объемной скорости на двух составах катализатора. Установлена оптимальная объемная скорость реакции 8000 ч<sup>-1</sup> с максимальным выходом водорода, равным 46,2 и 48,0 % соответственно, на 0,1 и 0,5 % Pt/ZSM-5 +Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах.

С целью увеличения эффективности катализатора в синтезе целевых продуктов в структуру гетерополикислоты были введены соли Pt и Ru в количестве 0,1 %. В оптимальных условиях изучена активность 0,08 % Pt + 0,02 % Ru + 1,5 % H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/AlSi катализатора при исходной реакционной смеси состава: 17,4 % CH<sub>4</sub>: 17,4 % O<sub>2</sub>: 65,3 % N<sub>2</sub>, время контакта 0,3 с (табл. 2).

Следует отметить, что введение благородных металлов в структуру гетерополикислоты положительно отразилось на выходе продуктов при 1073 К, выход водорода составил 11,0 % при селективности 52,4 %. Выход СО – 4,7 % при селективности 22,4 %, что выше по сравнению с данными на 1,5 % H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/AlSi катализаторе без добавления благородных металлов в качестве промотирующих добавок. Однако при оптимальной температуре реакции 1173 К выходы продуктов ниже на 3-4 %. Конверсия исходного метана составила 8,4-80,9 %.

Таким образом, установлено, что на всех исследованных составах катализатора наилучшими температурами парциального окисления метана в водородсодержащие смеси является область температур 700–750 °С, объемная скорость 8000-12000 ч<sup>-1</sup>. В указанных оптимальных условиях проведения реакций в основном образуются водород и оксид углерода с высокой

Таблица 2

**Влияние температуры на выход продуктов реакции при окислении метана на катализаторах с введением и без благородных металлов**

Т, К	Концентрация продуктов реакции на выходе, %					X <sub>CH<sub>4</sub></sub> , %	S <sub>H<sub>2</sub></sub> , %	S <sub>CO</sub> , %	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> , %	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> , %	H <sub>2</sub> /CO
	C <sub>CH<sub>4</sub></sub>	C <sub>H<sub>2</sub></sub>	C <sub>CO</sub>	C <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub>	C <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>						
0,08% Pt + 0,02% Ru + 1,5% H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /AlSi											
973	15,9	0	0,8	0	0	8,4	0,0	9,5	0	0	0
1073	13,8	11,0	4,7	0,1	0,1	21,0	52,4	22,4	0,5	0,6	2,3
1173	3,3	13,6	7,5	0	0,4	80,9	16,8	9,3	0	0,5	1,8
1,5% H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /AlSi											
973	16,6	0,0	0,1	0,1	0,1	4,7	0,0	2,1	2,1	2,8	0,0
1073	13,7	2,3	3,5	0,3	0,6	21,0	10,9	16,6	1,6	2,8	0,7
1173	1,9	18,0	9,0	0,0	0,3	89,3	20,2	10,1	0,0	0,4	2,0

*Примечание.* Условия опыта: τ = 0,3 с, исходная реакционная смесь: 17,4 % CH<sub>4</sub> : 17,4 % O<sub>2</sub> : 65,3% N<sub>2</sub>

селективностью процесса и низкими выходами других продуктов, что указывает на высокую эффективность применения разработанных нами составов катализаторов.

### Литература

1. Исмагилов З. Р. Разработка эффективных и наноструктурированных катализаторов конверсии природных и нефтяных попутных газов в ценные химические продукты // Актуальные проблемы нефтехимии: Матер. III Рос. конф. - Звенигород, 2009. - С.132-133.
2. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. - 679 с.

3. Арутюнов В. С, Крылов О. В. Окислительные превращения метана. - М.: Наука, 1998. - 361 с.
4. Pantu P., Gavalas G.R. Methane partial oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // Appl. Catal. - A: Gen., 2002. - Vol. 223, № 1. - P. 253-260.
5. Aghalayam P., Park Y. K., Fernandes N., Papavassiliou V., Mhadeshwar A. B., Vlachos D. G. A C1 mechanism for methane oxidation on platinum // Journal of Catalysis. - 2003. - Vol. 213, № 2. - P. 23-38.
6. Крылов О. В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Российский химический журнал. - 2000. - Т. 44, № 1. - С. 19-33.
7. Brandao S. T., Simplicio L.M.T., Silva Jr.R.B. Partial oxidation of Methane over Ni, Pd and Pt catalysts - Mechanism Investigation // 21th North American Catalysis Society Meeting. - San Francisco, 2009. - 2071 p.
8. Соловьев С. А., Губарени Е. В., Курилец Я. П. Роль оксидов редкоземельных элементов в катализаторах окислительной конверсии метана на основе NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Теоретическая и экспериментальная химия. - 2008. - Т. 44, № 6. - С. 359-364.
9. Калачева Л. П., Федорова А. Ф. Новые подходы к химической переработке природного газа // Химия нефти и газа: Матер. VII Междунар. конф. - Томск, 2009. - С. 545-548.
10. Аркатова Л. А., Курина Л. Н., Галактионова Л. В. Влияние модифицирующих добавок на каталитические свойства интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al в процессе углекислотной конверсии метана // Журн. физ. химии. - 2009. - Т.83, № 4. - С. 726-732.
11. Розовский А. Я. Экологически чистые моторные топлива на базе природного газа // Химия в интересах устойчивого развития. - 2005. - Т.13, № 1. - С. 701-712.
12. Lyubovsky M., Smith L.L., Castaldi M., Karim H., Nentwick B., Etemad Sh., LaPierre R., Pfefferle W.C. Catalytic combustion over platinum group catalysts: fuel-lean versus fuel-rich operation // Catalysis Today. - 2003. - Vol. 83, № 6. - P. 71-84.