

МРНТИ 31.15.28

**Л. К. Мылтыкбаева<sup>1</sup>, К. Досумов<sup>1</sup>, Г. Е. Ергазиева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби  
г. Алматы, Казахстан

<sup>1</sup>Центр физико-химических методов исследования  
г. Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Институт проблем горения  
г. Алматы, Казахстан

## **НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ**

---

**Аннотация.** Разработан высокоэффективный, стабильный NiLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор для получения синтез-газа парциальным окислением метана. Определены оптимальные условия проведения процесса (T=750 °C, W=1000 ч<sup>-1</sup> и соотношение CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=2:1). При данных условиях конверсия метана составляет 91 %. Результаты метода БЭТ показали, что температура термообработки влияет на каталитическую активность и текстурные характеристики катализатора.

**Ключевые слова:** метан, синтез-газ, катализатор.



**Түйіндеме.** Метанның жартылай тотығуы арқылы синтез газ алу үшін NiLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторының тұрақтылығы және жоғары эффективтілігі зерттелді. Процесті жүргізу барысында оңтайлы жағдай (T=750 °C, W=1000 сағ<sup>-1</sup> және қатынасы CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=2:1) анықталды, берілген жағдай бойынша метанның конверсиясы 91 %. Катализатордың текстуралық сипаты мен каталитикалық белсенділігіне температуралық термоөңдеудің әсер ететінін БЭТ әдісінің нәтижесі көрсетті.

**Түйінді сөздер:** метан, синтез-газ, катализатор.



**Abstract.** Highly effective is developed stable NiLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the production of synthesis gas by partial oxidation of methane. The optimal process conditions ( $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $W = 1000\text{ h}^{-1}$  and the ratio of  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$ ), under the given conditions the conversion of methane is 91 %. The results of the BET method showed that the temperature of the heat treatment affects the catalytic activity of the catalyst and textural characteristics.

**Key words:** methane, synthesis gas, catalysts.

**Введение.** Процесс парциального окисления метана – основного компонента природного газа в синтез-газ привлекает повышенное внимание зарубежных и отечественных исследователей. Это связано с тем, что природный газ становится одним из основных энергоносителей на ближайшее 100-150 лет, постепенно заменяя нефть в производстве целого ряда полупродуктов нефтехимии [1-4]. Синтез-газ – один из мостиков, связывающих химию метана и химию нефти. Кроме того, из всех известных способов получения синтез-газа наиболее перспективным считается окислительная конверсия метана. Это связано с тем, что состав синтез-газа, получаемого этим способом, более предпочтителен для его переработки в метанол или жидкие продукты по реакции Фишера – Тропша [5, 6], а себестоимость получения синтез-газа парциальным окислением метана почти в 1,5 раза ниже его паровой или углекислотной конверсии [7-9]. Основной причиной, сдерживающей практическое использование процесса окислительной конверсии метана, является отсутствие активных, стабильных, устойчивых к повышенным температурам и зауглероживанию недорогих катализаторов [10-16].

В настоящей работе в качестве катализатора для процесса парциального окисления метана до синтез-газа изучены нанесенные никельсодержащие катализаторы, а также влияние текстурных и фазовых характеристик катализаторов на их каталитическую активность.

**Экспериментальная часть.** Эксперименты по испытанию эффективности работы катализаторов проводили на автоматизированной проточной каталитической установке (ПКУ-1) в лаборатории Казахского национального университета им. аль-

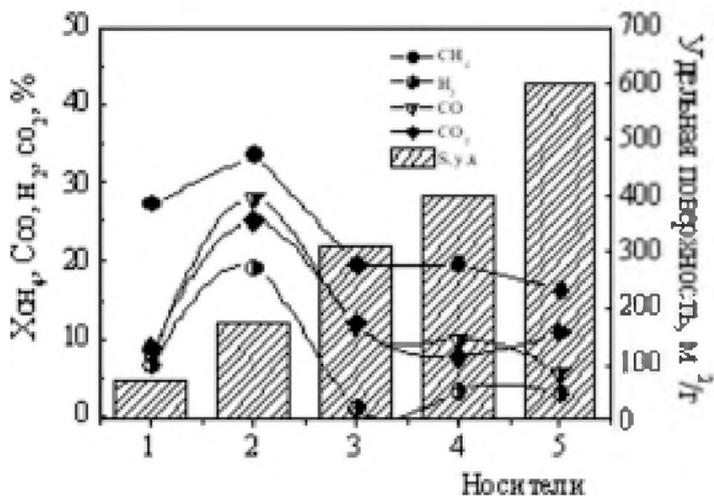
Фараби Республики Казахстан. Установка состоит из трех основных частей: подготовка исходной газовой смеси, каталитический кварцевый реактор проточного типа и хроматограф для анализа газов. Реактор представляет собой кварцевую ампулу длиной 25 см и внутренним диаметром 9-9,5 мм. В ходе экспериментов реактор размещается вертикально. Поступающий поток подается в открытую верхнюю часть и выходит через отверстие в нижней части ампулы. Управление составом и расходом исходных реагирующих смесей (ИРС), регулирование температур реактора, испарителя, запуск анализов осуществляются через программное обеспечение. Продукты реакции идентифицировали хроматографически на приборе «ХРОМОС ГХ-1000» с использованием метода абсолютной калибровки и детекторами по теплопроводности. Разделение компонентов проводили на 3-х колонках (длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм), заполненных цеолитом NaX (2 колонки) и порпаком-Т, газ-носитель – гелий и аргон. Условия проведения процесса: 0,1 МПа, температура задавалась в интервале 600-900 °С.

Катализаторы готовили методом совместной пропитки носителя растворами азотнокислых солей и последующими сушкой при 350 °С (2 ч) и прокаливанием при 550 °С в течение 3 ч.

Для исследования физико-химических свойств никелевых катализаторов проводилось: определение текстурных свойств (удельной поверхности  $S_{уд}$ , объема пор и распределения пор по размерам) методами низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на автоматической установке «BELJapanInc». и тепловой десорбции аргона на приборе «BELSORP-minill», исследование морфологии поверхности катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «Hitachi High-Technologies Corporation».

**Результаты и обсуждение.** В реакции парциального окисления метана были исследованы носители ( $\theta$  –  $Al_2O_3$ ,  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ·HZSM-5, ZSM-5 и NaX) с разной удельной поверхностью. Активность носителей была изучена при объемной скорости реакции, равной  $4500 \text{ ч}^{-1}$ , соотношение компонентов реакционной смеси  $CH_4:O_2:Ar=2:1:3,6$  в интервале температур 600-900 °С.

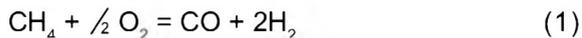
На рис. 1 приведены данные, полученные при температуре реакции, равной 750 °С. На приведенных носителях в результате реакции окисления метана в продуктах реакции получена смесь  $\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ .



1 –  $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ ; 4 – ZSM-5; 5 – NaX

Рис. 1. Изменение показателей процесса при температуре реакции 750 °С на различных носителях

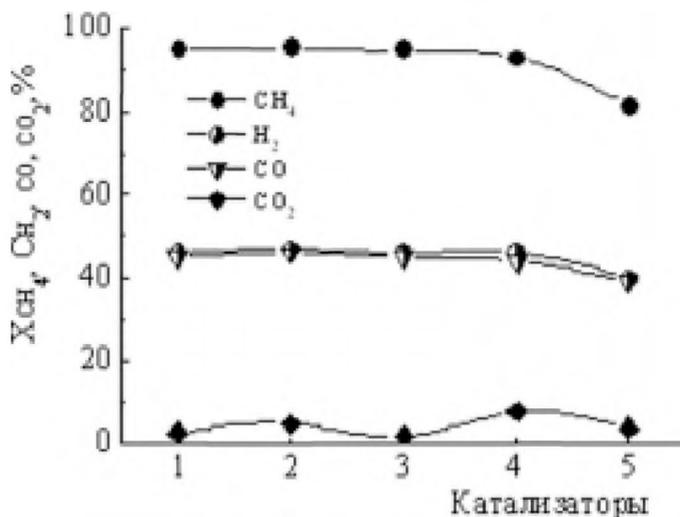
Реакцию парциального окисления метана кислородом проводили при концентрациях реагентов, соответствующих стехиометрии реакции:



Однако в результате реакции получается равновесная концентрация  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Вследствие влияния удельной поверхности носителя на его каталитическую активность в реакции парци-

ального окисления метана наибольшую активность проявляет  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с удельной поверхностью, равной  $171 \text{ м}^2/\text{г}$ . На данном носителе в продуктах реакции соотношение водорода к монооксиду углерода равно  $\text{H}_2/\text{CO} = 1:1,5$ . С увеличением удельной поверхности носителей до  $600 \text{ м}^2/\text{г}$  показатели каталитической активности носителя снижаются. Конверсия метана составляла от 33,7 до 19,5 %, концентрация водорода – от 19 до 3,2 об.% и CO – от 28 до 10 об.%.

На исследованные носители методом пропитки был нанесен оксид никеля. Полученные катализаторы также испытаны в реакции окисления метана. Установлено (рис. 2), что с нанесением никеля на носители наблюдается 98 %-ная конверсия метана, кроме катализатора Ni /NaX, на котором конверсия метана



1 –  $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ ; 4 – ZSM-5; 5 – NaX

Рис. 2. Исследование Ni-содержащего катализатора, нанесенного на различные носители, в реакции окисления метана при температуре реакции  $750 \text{ }^\circ\text{C}$

равна 82 %. Также увеличивается концентрация водорода и монооксида углерода в продуктах реакции. На всех катализаторах наблюдается равновесная концентрация  $H_2/CO$ . С нанесением никеля снижается концентрация диоксида углерода.

Изучено влияние температуры термообработки на величину удельной поверхности, объема и размера пор, а также на каталитическую активность Ni/  $\gamma-Al_2O_3$  катализатора. Результаты представлены в таблице. Повышение температуры прокалики от 300 до 800 °С незначительно влияет на каталитическую активность катализатора. После прокалики при 1000 °С активность уменьшается в 5,5 раза.

**Влияние температуры термообработки  
на текстурные характеристики  
и каталитическую активность Ni/  $\gamma-Al_2O_3$**

Катализатор	Температура прокалики, °С	$X_{CH_4}$ , %	$C_{H_2}$ , об. %	$C_{CO}$ , об. %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм
$\gamma-Al_2O_3$	—	53	19	24	171	0,084	1,98
Ni/ $Al_2O_3$	300	95	46	46	172	0,085	1,99
Ni/ $Al_2O_3$	500	94	47	46	163	0,081	1,99
Ni/ $Al_2O_3$	800	95	46	45	152	0,075	1,98
Ni/ $Al_2O_3$	1000	26	7,6	11	118	0,059	1,99

Увеличение температуры прокалики с 300 до 1000 °С влияет на величину удельной поверхности катализатора, последняя снижается от 172 до 118 м<sup>2</sup>/г. Кроме того, происходит уменьшение удельного объема пор от 0,084 до 0,059 см<sup>3</sup>/г. Однако средний размер пор практически остается без изменений [16]. Причиной наблюдаемого эффекта является спекание частиц катализатора (рис. 3).

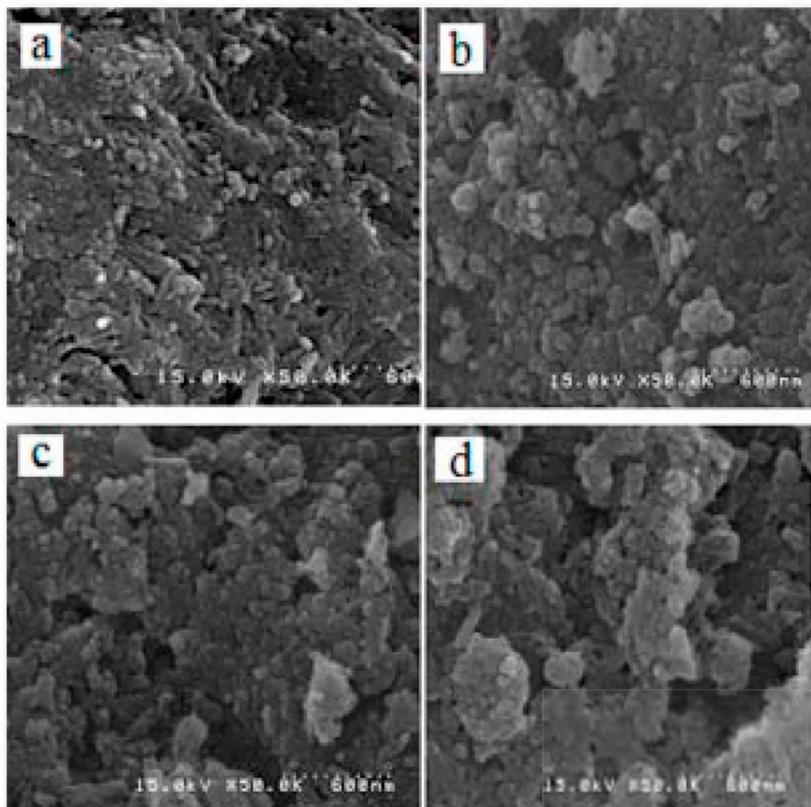
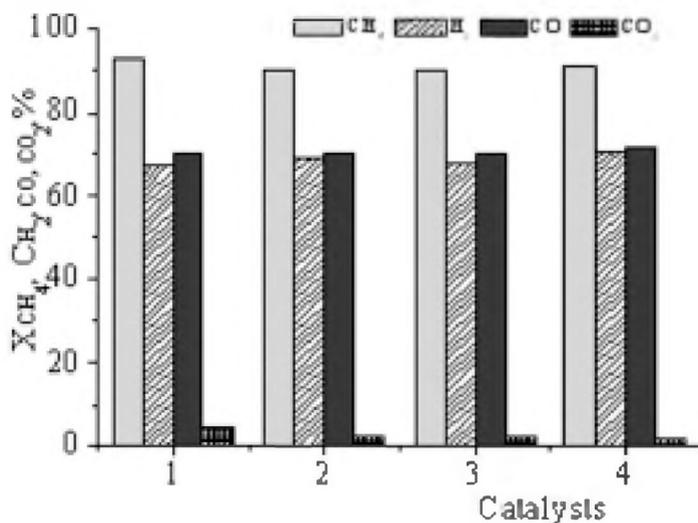


Рис. 3. Микрофотографии никелевого катализатора, прокаленного при 300 (а), 500 (b), 800 (с) и 1000 °С (d)

Ni/  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатор был модифицирован оксидами кобальта, церия и лантана. Катализаторы исследованы в условиях без подачи аргона в исходную реакционную смесь при соотношении  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$  и объемной скорости реакции, равной  $1000 \text{ ч}^{-1}$ .



1 – Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – NiCe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – NiLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Рис. 4. Активность катализаторов в окислении метана при температуре реакции 750 °С

Как видно (рис. 4), без подачи аргона концентрация по водороду и монооксиду углерода увеличивается почти на 20 %. При этом соотношение H<sub>2</sub>/CO остается также равным единице. С введением модифицирующих добавок в состав никелевого катализатора снижается концентрация диоксида углерода в продуктах реакции. На катализаторе NiLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышается концентрация водорода от 67 до 71 об.% и монооксида углерода от 70 до 72 об.%, содержание CO<sub>2</sub> в продуктах реакции понижается от 4,1 до 1,8 об.%.

В лабораторных условиях в течение 30 ч исследована стабильность NiLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в реакции окисления метана кислородом при следующих условиях процесса: T = 750 °С, W = 1000 ч<sup>-1</sup> и соотношении CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 2:1 (рис. 5).

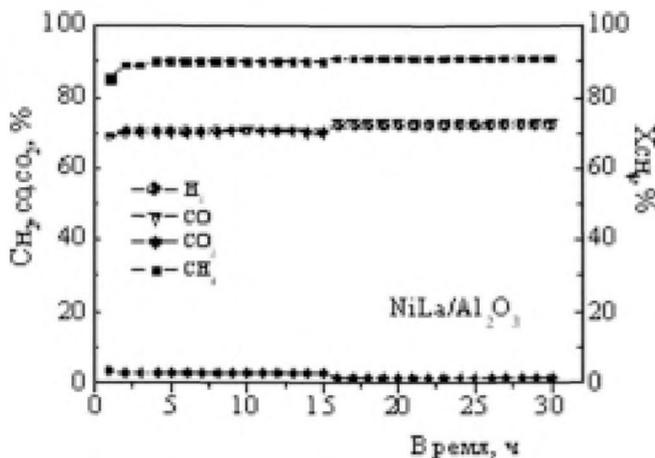


Рис. 5. Влияние продолжительности процесса на активность катализатора

**Выводы.** Основными продуктами реакции окисления метана являются водород, монооксид углерода и в незначительных количествах диоксид углерода. Катализатор в течение 30 ч не теряет своей активности. Соотношение  $H_2/CO$  также остается равным единице. После 16 ч проведения эксперимента концентрация водорода и  $CO$  повышаются до 72 и 73 об.% соответственно. При этом конверсия метана составляет 91 %, концентрация  $CO_2$  – 1,6 об.%.

Таким образом, нами разработан высокоэффективный, стабильный  $NiLa/Al_2O_3$  катализатор для получения синтез-газа частичным окислением метана. Установлены оптимальные технологические параметры процесса:  $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $W = 1000\text{ ч}^{-1}$  и соотношение  $CH_4:O_2 = 2:1$ , в которых конверсия метана составляет 91 %, концентрация водорода – 71 об.% и монооксида углерода – 72 об.%.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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*, 7 (2013) 92-94.

2 *Dossumov K., Tungatarova S. A., Baizhumanova T. S., Myltykbaeva L. K.* Processing of methane of natural gas to C<sub>2</sub>-hydrocarbons and hydrogen-containing compounds // *International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies Journal*, 7 (2013) 11-16.

3 *Ozdemir H., Faruk Orsuzomer M. A., AliCurkaynak M.* Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H<sub>2</sub>/CO ratio and carbon deposition // *International journal of hydrogen energy*, 35 (2010) 12147-60.

4 *Nishimo H. A., Nakagawa K., Ikenaga N. O., Nishitani-Gamo M., Ando T., Suziki T.* Partial oxidation of methane to synthesis gas over oxidized diamond catalysts// *Applied Catalysis A:General* 264 (2004) 65-72.

5 *Ji Yaying, Li Wenzhao, Chen Yanxin.* Partial oxidation of methane with air or O<sub>2</sub> and steam to synthesis gas over a Ni-based catalyst // *Journal of Natural Gas Chemistry*, 4 (2000) 291-303.

6 *APE. York, T. Xiao, MLN. Green.* Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas // *Topics in Catalysis*, 22 (2003) 345-58.

7 *Lemke B., Roodhouse C., Glumae N., Krier H.* Hydrogen Synthesis via Combustion of Fuel-Rich Natural Gas/Air Mixtures at Elevated Pressure // *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 893-902.

8 *Frontera P., Aloise A., Macario A., Crea F. et al.* Zeolite – supported Ni catalyst for methane reforming with carbon dioxide // *Res ChemIntermed*, 37 (2011) 267-279.

9 *Forman A. J., Park J. N., Tang W., Hu Y. S., Stucky G. D., McFarland E. W.* *ChemCatChem* 2 (2010) 1318.

10 *MMVM. Souza, Glave L., Dubois V., Perez CAC., Schmal M.*

Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *ApplCatal* // 272 (2004) 133-39.

11 *Vella L., Villoria J., Specchia S., Mota N., Fierro J., Specchia V.* // *Catalysis Today* 171 (2011) 84.

12 *Beatriz Valle, BorjaAramburu, AingeruRemiro, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo*, Effect of calcination/reduction conditions of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyston its activity and stability for hydrogen production by steamreforming of raw bio-oil/ethanol // *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 402- 410.

13 *Yu L., Yuan S. H., Tian J. Y.* Effect of support and promoter on catalytic performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in partial oxidation of methane to syngas // *Chinese Journal of Catalysis*, 4 (2001) 383.

14 *Geske M., Pelza K., Morn R.* // *Catalysis Today*, 142 (2009) 61-69.

15 *Nguyen T. T., Aouine M., Millet M. M.* *Catalysis Communications*, 21 (2012) 22-26.

16 *Kondratenko E. V., H. Wang, Caro J.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 297 (2009) 142-149.