

NEWS**OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 157 – 167

UDC 542.943;547.21

**S.A. Tungatarova, T.S. Baizhumanova, Z.T. Zheksenbaeva, D.B. Abdukhalykov,
M. Zhumabek, K. Kassymkan, R. Sarsenova**D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty
tungatarova58@mail.ru**OXIDATION OF LIGHT ALKANES INTO HYDROGEN AND
HYDROGEN-CONTAINING MIXTURE**

Abstract. Results of the study of rational ways of selection of catalysts for the synthesis of hydrogen and hydrogen-containing fuel mixtures of alkanes have been presented in the work. Investigation of the variation of technological parameters (temperature, space velocity, concentrations of substances, composition of reaction mixture) of the oxidative conversion of alkanes of natural and associated petroleum gas was carried out.

Supported mono-, bi- and multicomponent catalysts for oxidation of methane of natural gas to hydrogen and hydrogen-containing mixtures were established. It was determined that bimetallic and three-component catalyst systems are optimal for the conversion of feed reaction mixture into hydrogen and hydrogen-containing mixtures.

It was found that $T = 800-900^{\circ}\text{C}$ and $V = 6000\text{ h}^{-1}$ are optimal for the conversion of methane of natural gas into 65-69% hydrogen on the developed active bimetallic 5,0% Cu-La / ZSM-5 + Al_2O_3 catalyst. On the other hand, $T = 800-900^{\circ}\text{C}$ and $V = 1058 \cdot 10^3 - 900 \cdot 10^3\text{ h}^{-1}$ are optimal for the conversion of initial methane to hydrogen-containing mixture on the low-percentage 1,0% Pt-Ru / 2% Ce / $(\theta + \alpha)\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. It has been determined that up to 70% hydrogen at $T = 550^{\circ}\text{C}$ and $V = 3150\text{ h}^{-1}$ was obtained on supported 1% MoCrGa catalyst at oxidation of $\text{C}_3 - \text{C}_4$ mixture.

Key words: alkanes, catalyst, hydrogen, hydrogen-containing mixture.

УДК 542.943;547.21

**С.А. Тунгатарова, Т.С. Байжуманова, З.Т. Жексенбаева, Д.Б. Абдухалыков,
М. Жумабек, К. Касымхан, Р. Сарсенова**

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы

**ОКИСЛЕНИЕ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ В ВОДОРОД
И ВОДОРОДСОДЕРЖАЩУЮ СМЕСЬ**

Аннотация. В работе представлены результаты исследования установления рациональных путей подбора катализаторов синтеза водорода и водородсодержащих топливных смесей из алканов. Проведено исследование варьирования технологических параметров реакции (температура, объемная скорость, варьирование концентрации веществ, состав реакционной смеси) окислительной конверсии алканов природного и попутного нефтяного газов.

Разработаны нанесенные моно-, би- и многокомпонентные катализаторы для реакции окисления метана природного газа в водород и водородсодержащую смесь. Определено, что по превращению исходной реакционной смеси в водород и водородсодержащую смесь оптимальными являются биметаллические и трехкомпонентные каталитические системы.

Установлено, что оптимальными условиями в превращении исходного метана природного газа на разработанном активном биметаллическом 5,0% Cu-La/ZSM-5+ Al_2O_3 катализаторе являются: $T=800-900^{\circ}\text{C}$ и $V = 6000\text{ ч}^{-1}$ с получением в реакционной системе 65-69% водорода. Для превращения исходного метана в водородсодержащую смесь на низкопроцентном 1,0%Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$) Al_2O_3 катализаторе оптимальными

условиями являются: $T = 800-900^{\circ}\text{C}$ и $V = 1058 \cdot 10^3 - 900 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Определено, что на нанесенном 1%MoCrGa катализаторе при окислении $\text{C}_3\text{-C}_4$ смеси получено до 70% водорода при $T=550^{\circ}\text{C}$ и $V=3150 \text{ ч}^{-1}$.

Ключевые слова: алканы, катализатор, водород и водородсодержащие смеси.

Введение. Целью исследования является установление рациональных путей подбора катализаторов путем варьирования технологических параметров реакции (температура, объемная скорость, варьирование концентрации веществ, состав реакционной смеси) окислительной конверсии алканов природного и попутного нефтяного газов для синтеза водорода и водородсодержащих топливных смесей.

В настоящее время для химической и нефтехимической промышленности происходящие изменения в структуре добычи и потребления углеводородов свидетельствуют о неуклонном возрастании роли природного газа как энергоносителя и сырья. Данному факту содействуют две наиболее важные причины:

- значительные запасы природного газа, существенно превосходящие запасы нефти;
- более высокая экологическая безопасность используемых газообразных углеводородов.

Между тем широкому использованию метана – основного компонента природного газа – в качестве сырья для производства нефтехимических продуктов препятствует его химически высокая устойчивость. Поэтому осуществление химического превращения метана является не только практически важной задачей, но и фундаментальной первопричиной, связанной с активацией инертных молекул [1].

Энергетика – основа развития человеческой цивилизации. В настоящее время суммарное потребление энергии в мире составляет около 460 млн. ТДж в год и продолжает расти. Основными видами первичных энергоресурсов являются нефть, природный газ и уголь. В меньшей степени для получения электроэнергии используются также гидроэнергетика и уран. Ресурсы ископаемых энергоносителей, в первую очередь нефти, ограничены. Кроме того, использование углеродных энергоносителей является причиной нарастающего экологического кризиса, в том числе глобальных климатических изменений.

Отрицательные экологические последствия использования нефтяных топлив на транспорте в первую очередь заметны в крупных промышленных и культурных центрах. Например, для города с населением примерно 1 млн. человек на долю автотранспорта приходится примерно 70% от суммарного количества (несколько сот тонн в сутки) экологически вредных, в том числе токсичных выбросов, суммарный ущерб от которых составляет в год десятки миллионов тенге, хотя в общем энергетическом балансе города на моторное топливо приходится не более 20%.

Водород может быть идеальным в качестве синтетического энергоносителя для транспортного сектора в виду высокой энергии гравиметрической плотности, он в изобилии находится в комбинированной форме на земле, а продукт окисления – вода не является источником эмиссии парниковых газов. Тем не менее, его стабильное производство из возобновляемых ресурсов пока что не налажено. Существуют определенные технические проблемы по обеспечению желаемой инфраструктуры от производства, до хранения и доставки конечному пользователю [2].

В настоящее время невозобновляемые источники доминируют в процессе производства водорода, актуальным является проблема по развитию и продвижению доли возобновляемых источников для производства водорода, чтобы сделать его производство полностью стабильным. Водород может быть использован в качестве топлива, где используется ископаемое топливо [3].

Многие исследователи, промышленные и государственные организации ищут пути решения технических проблем связанных с ранним зажиганием, неправильным сгоранием, и высокой скоростью нарастания давления при работе двигателя на водороде. В работе [4] проведена работа по определению наилучших технологических параметров работы от свечи зажигания и от воспламенения путем сжатия водородного топлива для получения оптимальной производительности и низких характеристик по выбросам отработавших газов, без каких-либо нежелательных явлений сгорания. Также исследованы влияние добавок водорода и потенциала смешанных видов топлива с водородом на технические характеристики. Обсуждены различия между обычным двигателем и на водородном топливе.

В работе [5] был использован другой подход, для преодоления трудности применения водорода в качестве топлива двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Смесь газов водорода и

кислорода производится электролизером и далее используются одновременно, чтобы исключить необходимость применения системы хранения газов. Для оптимизации электролизера, параметры зазора между пластинами, концентрации раствора и напряжения контролировались и менялись. Затем газовая смесь H_2/O_2 используется в качестве вторичного топлива в ДВС, сгенерированного электролизером для оптимальных условий эксплуатации. В впускной коллектор двигателя смеси H_2/O_2 подавалась при помощи газовых форсунок скоростью 0 и 20 л/мин, в качестве дополнительного топлива, где 0 л/мин ссылается на случай без водорода и 20 л/мин в случае водорода. Показано, что за счет введения водорода, энергия и тепловая эффективность тормозной системы увеличилась. Кроме того, наблюдается снижение выбросов углеводородов и окиси углерода, в то время как резкое увеличение выбросов оксидов азота не может быть предотвращено во время экспериментальных работ.

В работе [6] авторы представляют сравнительный анализ энергии топливной смеси водород-метан для прямого впрыска в дизельный двигатель. Двигатель был изменен, создан порт для впрыска водорода, установлены форсунки для водорода в впускной коллектор. Двигатель использовался для получения экспериментальных данных при полной нагрузке при постоянной скорости 3100 оборотов в минуту. Показано, что выхлопная эксергия обратно пропорциональна добавлению водорода, а также биодизеля.

После добавления водорода тепловая эффективность тормозной системы увеличилась и достигла почти постоянного значения. Что касается уровня выбросов, то CO_2 и углеводороды снижались при добавлении водорода, но выбросы CO имели тенденцию к увеличению, когда коэффициент избытка воздуха приближается к стехиометрическим условиям. Выбросы оксидов азота увеличиваются с увеличением водорода из-за повышенной температуры цилиндра. Эти данные также очень полезны для оперативного изменения, необходимых для оптимизации дизайна двигателя на водороде. Таким образом, показано, что водород является хорошей альтернативой в качестве моторного топлива.

Исследования по изучению состава водородных смесей, используя гидропровод с контактом жесткого чистого металла, показали, что увеличение содержания в топливе кислорода с 0,16 до 0,35 в 15% смеси водорода приводит к значительной степени вероятности возгорания. Возможные причины таких результатов обсуждены и сделан вывод, что увеличение скорости возгорания вероятно связано из-за механического действия металлов [8].

В работе [9] исследованы влияние на расход топлива и выбросы загрязняющих веществ от транспортного средства, работающих на топливной смеси бензино-этанольной смеси (E22), водного этанола (E100) и водорода, получаемого отдельно. Целью исследования являлось выяснить, может ли водород способствовать сокращению потребления топлива и выбросов. Водород подавался к транспортному средству, и смешивался с потоком воздуха в впускном коллекторе. Двигатель протестировали на динамометрическом стенде, с двигателем, работающим на холостом ходу и при 1400 об/мин. Результаты показали, что небольшие количества водорода могут обеспечить стабильную работу двигателя с обедненной топливно-воздушной смесью и, таким образом, уменьшить расход топлива без ущерба по выбросам выхлопа. Сокращение составило до 11,8% и 13,1% по расходу топлива на E22 и E100 соответственно.

На основании характеристик исследованной смеси генераторного газа и водорода в соотношении 60:40, сделан вывод о возможности использования в качестве дополнительного топлива для экономии дизельного топлива [10].

В работе [11] исследовали влияние добавления водородно-кислородных смесей (ВКС) на производительность бензинового двигателя с искровым зажиганием. Испытание проводили на модифицированном двигателе с искровым зажиганием оснащенной системой впрыска водорода и кислорода. Применен гибридный электронный блок управления, чтобы управлять открытием и закрытием ввода через форсунки водорода, кислорода и бензина. В эксперименте применены три стандарта ВКС с фиксированным соотношением мольной доли $H_2:O_2 = 2:1$ и в совокупном объеме на входе составил 0%, 2% и 4%. Далее сравнивали работу двигателя на бензине, водороде и ВКС. Результаты испытаний показали, что оптимальным топливом является ВКС, его применение увеличивает тепловую эффективность тормозной системы, а также способствовали снижению выбросов углеводородов и CO выбросов, но наблюдается увеличение выбросов NOx .

В отличие от используемых уже не одну сотню лет в энергетике и хорошо изученных процессов полного окисления или горения бедных и стехиометрических смесей углеводородов, процессы в богатых углерод-кислородных смесях, являющиеся основой окислительных газохимических процессов, пока изучены не столь хорошо. Их основой является кинетика окисления углеводородов в среднетемпературной области от примерно 300°C и почти до 1200°C, т.е. значительно ниже характерных температур газофазного горения углеводородов. Различие между горением и парциальным окислением носит принципиальный характер и определяется не только различием в температуре процесса, но, прежде всего, в его механизме. В качестве одной из отличительных особенностей механизма парциального окисления алканов следует указать на большую роль пероксидных соединений и радикалов. В низкотемпературной части указанного диапазона определяющую роль играют радикалы $ROO\cdot$ и молекулы $ROOH$ и R_1OOR_2 (для метана, соответственно, $CH_3OO\cdot$ и CH_3OOH), а в высокотемпературной - радикалы $HO\cdot$ и молекулы $HOOH$. В то же время роль таких частиц, как O , CH , CH_2 , C_2 , а также возбужденных молекул и радикалов, активно участвующих в процессах горения, в парциальном окислении незначительна [12].

Не традиционный способ получения водорода представлен исследователями в работе [13]. Пиролиз смеси шин/угольные отходы проводили с использованием кварцевого реактора в стационарном слое. Смесью нагревали со скоростью 5°C/мин до конечной температуры 900°C с временем замачивания 30 мин при требуемой температуре. Полученный при пиролизе или совместного пиролиза отходов шин/угольных смесей газ содержит большое количество водорода (выше 60% по объему) и метана (свыше 20% по объему).

Исследования по определению времени задержки воспламенения с помощью смесей первичных эталонных топлив и водорода проводились при сжатых температурах в диапазоне 735-847K [14]. Отношение эквивалентности топливо/воздуха варьировали, чтобы исследовать его влияние на задержку воспламенения *n*-гептана и изооктана. Водород был добавлен с коэффициентами водородной энергии в диапазоне 0-10%, а это означает, что энергия водорода заменена на 0-10% от веса либо *n*-гептана или изооктана. При добавлении водорода к *n*-гептану наблюдалось значительное увеличение времени задержки воспламенения, особенно в области реакции первой стадии. Было обнаружено, что эффекты концентрации водорода зависят от отношения эквивалентности и температуры для обоих видов топлива.

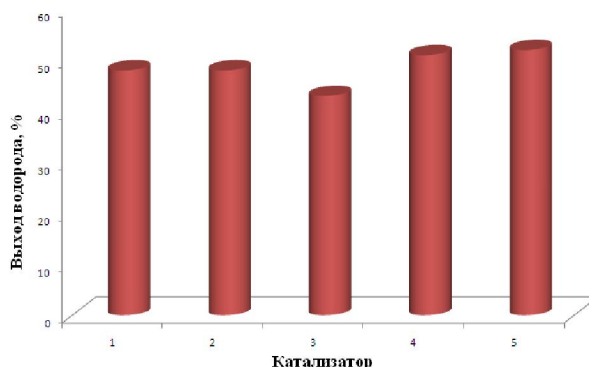
С развитием техники и технологии усиливаются требования к эксплуатации, так транспорт должен быть безопасным, экономическим и незначительно загрязнять окружающую среду. Лидером топливного сектора являются легкие фракции нефти, в частности бензин для легкового автотранспорта. Для достижения требуемых нормами параметров по качеству топлива, необходимо проводить очистку от различных вредных веществ и примесей. Данные процессы энергоемки и многостадийны. Для улучшения состава топлива и его удешевления применяют различные модифицирующие топливные смеси – водород, водородсодержащие и кислородсодержащие составы.

Методы исследования - разработанные составы катализаторов готовились методом капиллярной пропитки смешанных водных растворов азотнокислых солей металлов, нанесенных на природные и синтетические носители по влагоемкости с последующей сушкой при $T=473K$ в течение 2 часов, а затем для разложения нанесенных солей металлов и соответственного улетучивания нитратов с поверхности катализаторов была проведена прокалка образцов при $T=773K$ также 2 часа в атмосфере воздуха [15]. Проведено исследование последовательного и совместного способа введения активных компонентов в состав разработанных катализаторов. Определено, что в случае оксидных катализаторов последовательное введение одного или двух компонентов отрицательно влияет на эффективность катализатора.

Однако, биметаллический низкопроцентный 1,0% Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$)Al₂O₃ катализатор готовился путем последовательного нанесения элементов на ($\theta+\alpha$)-Al₂O₃ (100 - 200 мкм, $S_{уд} = 70,2$ м²/г) из водных растворов солей металлов методом капиллярной пропитки по влагоемкости с последующим прогревом на воздухе при 873 K в течение 3 часов [16].

Результаты исследования - изучено окислительное превращение метана природного газа в водород на моно-, би- и трехкомпонентных каталитических системах при соотношении

реакционных газов в рабочей смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar}=7,0:1,0:92,0$ (36,0:5,0:59,0%), $V=7800\text{ч}^{-1}$, $\tau=0,45\text{с}$ и $T=750^\circ\text{C}$ (рисунок 1).

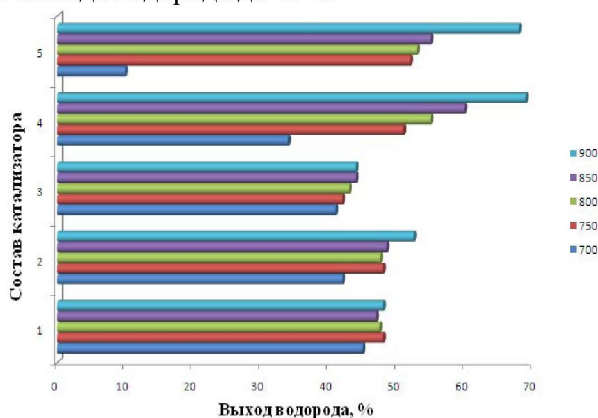


Обозначения: 1 - 5,0% Ni/ZSM-5+ Al₂O₃; 2 - 5,0% Ni-K/ZSM-5+ Al₂O₃; 3 - 5,0% Ni-La/ZSM-5+ Al₂O₃;
4 - 5,0% Cu-La/ZSM-5+ Al₂O₃; 5 - 5,0% Ni-Cu-Nd/ZSM-5+Al₂O₃

Рисунок 1 – Окислительное превращение метана природного газа в водород на моно-, би- и трехкомпонентных каталитических системах

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных работ определено, что по выходу водорода активными катализаторами являются как монометаллические, так и биметаллические каталитические системы, а также трехкомпонентные системы, где выход водорода составил от 42 до 52%.

На разработанных каталитических системах было изучено окислительное превращение метана природного газа в водород при варьировании температуры реакции от 700 до 900°C с интервалом в 50°C (рис. 2). При температуре реакции 700°C выход водорода варьировался от 10 до 48%, так максимальный выход водорода определен на 5,0%Ni/ZSM-5+Al₂O₃ катализаторе, а минимальный на 5,0%Ni-Cu-Nd/ZSM-5+Al₂O₃ катализаторе. При повышении температуры реакции на 50°C наблюдается резкое увеличение выхода водорода до 52% на трехкомпонентном катализаторе. При дальнейшем повышении температуры реакции до 800°C также наблюдается постепенное увеличение выхода водорода до 55%. Рост температуры реакции до 850 и 900°C приводит к дальнейшему повышению выхода водорода до 69%.



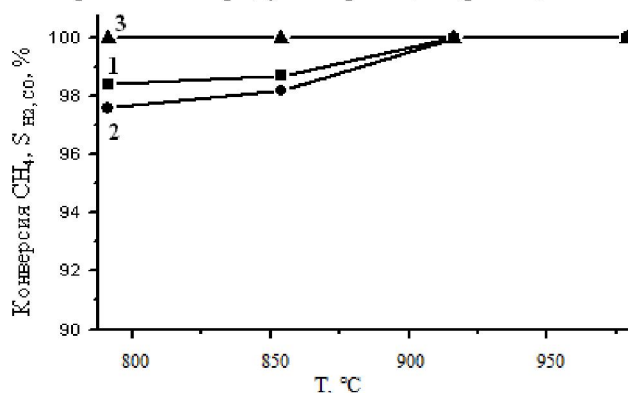
Обозначения кривых: 1 - 5,0% Ni/ZSM-5+Al₂O₃; 2 - 5,0% Ni-K/ZSM-5+Al₂O₃; 3 - 5,0% Ni-La/ZSM-5+Al₂O₃; 4 - 5,0% Cu-La/ZSM-5+Al₂O₃; 5 - 5,0% Ni-Cu-Nd/ZSM-5+Al₂O₃.

Рисунок 2 – Окислительное превращение метана природного газа в водород на моно-, би- и трехкомпонентных каталитических системах при варьировании температуры реакции при

$\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar}=7,0:1,0:92,0$ (36,0:5,0:59,0%), $V=7800\text{ч}^{-1}$, $\tau=0,45\text{с}$

Но, необходимо отметить, что на 5,0% Ni/ZSM-5+Al₂O₃ катализаторе вне зависимости от варьирования температуры выход водорода не изменялся от первоначального значения и составил 48%. На остальных каталитических системах с увеличением температуры реакции выход водорода повышался. Выявлено, что начиная с температуры 750°C и выше превращение исходной смеси в водород активно проходит на биметаллическом 5,0%Cu-La/ZSM-5+Al₂O₃ катализаторе.

Исследование влияния температуры процесса на активность низкопроцентного биметаллического 1,0%Pt-Ru катализатора на носителе показало, что с повышением температуры реакции степень конверсии возрастала, причем начиная с 800⁰С происходило резкое повышение конверсии и селективности образования продуктов реакции (рис. 3).



Обозначения кривых: 1 - X_{CH₄}, 2 - S_{CO}, 3 - S_{H₂}
 Условия опыта: T=800–950⁰С, τ=0,004с, V=9·10⁵ ч⁻¹.
 Рисунок 3 - Изменение X_{CH₄}, селективности по H₂ и CO в зависимости от температуры реакции на 1,0% Pt-Ru/2%Ce/(θ+α)Al₂O₃ катализаторе

Конверсия метана составила 98,4% при аналогичном увеличении селективности по CO 97,6%. При последующем увеличении температуры до 850⁰С конверсия метана увеличивается до 98,7% при селективности по CO 98,0%. После увеличения температуры до 900 и 950⁰С конверсия метана и селективности равны 100%. Селективность по основному продукту реакции водороду, начиная с 800 и до 950⁰С в ходе всей реакции стабильно равна 100%. Установлено, что для низкопроцентного 1,0%Pt-Ru/2%Ce/(θ+α)Al₂O₃ катализатора оптимальным по показателям конверсии и селективности процесса окислительного превращения метана в водородсодержащую смесь является температурный интервал от 800 до 900⁰С.

Далее нами проведено исследование влияния варьирования температуры реакции каталитического окисления C₃-C₄ смеси до водородсодержащих топливных смесей на нанесенных 1%MoCrGa/ТБГ, 10%MoCrGa/ТБГ и 5%MoCrGa/ТБГ+ZSM-5+Al_n(OH)_{3n-1}NO₃ катализаторах (рис. 4). Определено, что с повышением температуры реакции в продуктах реакции обнаружены C₂H₄, H₂, CO и CO₂. Как видно из рисунка 4 наиболее оптимальным составом для синтеза водорода является 1%MoCrGa/ТБГ на котором наблюдается образование до 70,0% водорода.



Обозначения: 1 – 1%MoCrGa/ТБГ; 2 – 10% MoCrGa/ТБГ; 3- 5% MoCrGa/ТГ+ZSM-5+Al_n(OH)_{3n-1}NO₃.
 Рисунок 4 - Влияние состава активной фазы катализатора на выход водорода при C₃-C₄ УВ:O₂:N₂:Ar=0,95:1:3,76:0,95, T=550⁰С, V=3150 ч⁻¹

Далее нами исследовалось влияние варьирования объемной скорости реакции на выход водорода в процессе окислительного превращения метана на оптимальном 5%Cu-La/ZSM-5+Al₂O₃ катализаторе (рис. 5). Эксперименты проводились при температуре 800⁰С с исследованием реакционной смеси состава 67%CH₄+33%O₂ и варьировании объемной скорости от 1000 до 12000 ч⁻¹. При исследовании процесса с объемной скоростью 1000 ч⁻¹ выход водорода составил 10%.

Увеличение объемной скорости до 3000 ч^{-1} не привело к значительным изменениям показателей процесса (14%), однако повышение до 6000 ч^{-1} положительно повлияло на выход водорода, где наблюдалось образование 65,0% водорода. Однако, дальнейшее увеличение объемной скорости привело к снижению выхода водорода до 20%.

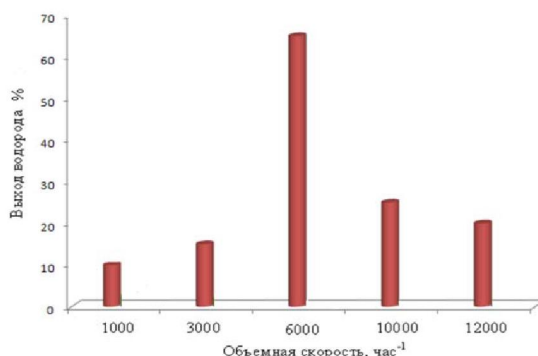


Рисунок 5 – Влияние объемной скорости на выход водорода в процессе окислительного превращения метана на 5%Cu-La/ZSM-5+Al₂O₃ катализаторе

Группа американских ученых исследовали в реакции парциального окисления метана восстановленные Pt, Pd, Rh катализаторы на носителях и показали, что при $\tau = 10^{-2} - 10^{-4} \text{ с}$ в избытке CH₄ при высокой температуре образуется синтез-газ с высокой селективностью по H₂ и CO ~ 80% [17-20]. Подробный анализ литературных данных о новом процессе селективного каталитического окисления (СКО) CH₄ в смеси с недостатком кислорода показывает, что эта реакция протекает при высоких объемных скоростях (до $10^6 - 10^7 \text{ ч}^{-1}$) с предотвращением протекания вторичных реакций, т.е. с большой производительностью с получением смеси CO и H₂ в соотношении 2, идеально подходящим для производства метанола, аммиака, более высокомолекулярных углеводородов (синтез Фишера-Тропша), в качестве восстановительных смесей в металлургии.

Таблица 1 - Влияние объемной скорости на выход водородсодержащей смеси на восстановленном 1,0%Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$)Al₂O₃ катализаторе

Условия опыта: исходная реакционная смесь CH₄:O₂:Ar=1,6:0,8:97,6%, T=1173K, V=1·10⁶ - 6·10⁵ ч⁻¹

Объемная скорость, ч ⁻¹	Содержание продуктов реакции на выходе, %				H ₂ /CO
	C _{CH₄}	C _{H₂}	C _{CO}	C _{CO₂}	
1560000	0,07	2,39	0,97	0,01	2,46
1530000	0,07	2,39	1,08	0,02	2,21
1500000	0,08	3,04	1,38	0,02	2,20
1385000	0,08	3,04	1,42	0,02	2,14
1200000	0,07	3,06	1,49	0,02	2,05
1058000	0	3,20	1,60	0	2,0
900000	0	3,20	1,60	0	2,0
750000	0	2,81	1,32	0,01	2,12
666000	0	2,76	1,28	0,01	2,15
632000	0	2,72	1,28	0,01	2,12

Так, влияние объемной скорости на процесс СКО CH₄ исследовалось на восстановленном при 1173 K в H₂ 1,0%Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$)Al₂O₃ катализаторе в исходной реакционной смеси CH₄:O₂:Ar=1,6:0,8:97,6%, T=1173K, V=1·10⁶-6·10⁵ ч⁻¹. Из таблицы 1 видно, что при снижении объемной скорости от $1560 \cdot 10^3$ до $632 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ наблюдается уменьшение выхода непрореагировавшего метана. Выход CO повышается от 0,97 до 1,6, а затем снова понижается до 1,28% при уменьшении объемной скорости от $1560 \cdot 10^3$ до $1058 \cdot 10^3$ ($900 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) и до $632 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ соответственно. При уменьшении V от $1560 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ до $632 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ содержание CO₂ в реакционной смеси изменяется от 0,01 до 0,02, а соотношение H₂/CO от 2,12 до 2,46. Однако, при V=900·10³ и 1058·10³ ч⁻¹ выход водорода и CO равны максимальному значению, а также в системе не

обнаруживаются CO_2 и соотношение H_2/CO равно 2 оптимальному значению процесса каталитического окисления метана в синтез-газ.

Установлено, что оптимальной объемной скоростью для каталитического окисления метана в водородсодержащую смесь на Pt - Ru катализаторе на носителе является $V = 1058 \cdot 10^3 - 900 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$.

Далее нами проведено исследование влияние варьирования объемной скорости реакции каталитического окисления $\text{C}_3\text{-C}_4$ углеводородов до водородсодержащих топливных смесей на нанесенном 1% MoCrGa катализаторе (рис. 6).

Как видно из рисунка 6 при повышении объемной скорости от 330 до 2700 ч^{-1} максимальные значения выходов водорода получены при малой и высокой объемной скорости (69,7% при 330 ч^{-1} и 65,5% при 2700 ч^{-1}), а при промежуточных объемных скоростях наблюдались значительно низкие выходы водорода. Причины подобной закономерности предстоит изучить в дальнейших запланированных исследованиях с помощью физико-химических методов исследования.

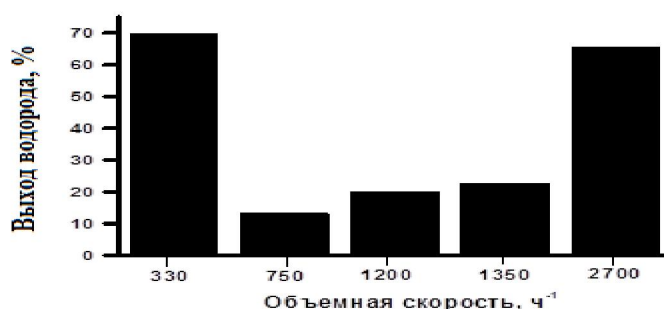


Рисунок 6 – Влияние объемной скорости на выход водорода при окислительном превращении $\text{C}_3\text{-C}_4$ смеси на нанесенном 1% MoCrGa катализаторе при $T=500^\circ\text{C}$

Проведены исследования по определению оптимальной концентрации веществ и состава реакционной смеси окислительной конверсии алканов. Так, для определения оптимального состава реакционной смеси основных реакционных газов было изучено влияние соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в парциальном окислении метана на 5%Cu-La/ZSM-5+ Al_2O_3 катализаторе при ранее определенных оптимальных условиях реакции $T=800^\circ\text{C}$, $W=6000 \text{ ч}^{-1}$. Из данных таблицы 2 видно, что при исследовании превращения метана при соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=1,0:1,0$, с процентным содержанием реакционных газов $\text{CH}_4(50,0\%):\text{O}_2(50,0\%)$ конверсия метана составила 10,0% с образованием 20,0% водорода, а также 1,0 и 2,0% этана и этилена, соответственно. При увеличении содержания метана в исходной реакционной смеси (соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2=2,0:1,0$, или в процентном отношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=67,0:33,0$) превращение исходного метана повышается до 35,0% с выходом 65,0% водорода, 8,0% C_2 -углеводородов (2,0% этана и 6,0% этилена) и незначительного количества (0,2%) пропилена.

Таблица 2 - Влияние соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в процессе окислительного превращения метана на 5%Cu-La/ZSM-5+ Al_2O_3 катализаторе
Условия реакции: $T=800^\circ\text{C}$, $V=6288 \text{ ч}^{-1}$, $\tau=0,57\text{c}$

Концентрация $\text{CH}_4 : \text{O}_2$, %	Соотношение $\text{CH}_4 : \text{O}_2$	X_{CH_4} , %	Выход H_2 , %	Выход C_2H_6 , %	Выход C_2H_4 , %
50,0% : 50,0%	1,0 : 1,0	10,0	20,0	1,0	2,0
67,0% : 33,0%	2,0 : 1,0	35,0	65,0	2,0	6,0
75,0% : 25,0%	3,0 : 1,0	15,0	28,0	1,5	3,3
80,0% : 20,0%	4,0 : 1,0	5,0	5,0	1,2	2,9

Однако при дальнейшем повышении содержания метана $\text{CH}_4:\text{O}_2=3,0:1,0$ ($\text{CH}_4:\text{O}_2=75,0:25,0$, (%)) конверсия метана уменьшилась до 15,0% с одновременным понижением количества образования водорода до 28,0% и C_2 -углеводородов до 4,8% (1,5% этана и 3,3% этилена). При дальнейшем повышении содержания метана до $\text{CH}_4:\text{O}_2=4,0:1,0$ ($\text{CH}_4:\text{O}_2=75,0:25,0$, (%)) превращение метана уменьшалась до 5,0%. При варьировании объемной скорости реакции в реакционной смеси наблюдалось образование малого количества пропилена до 1,0% и незначительного количества диоксида углерода.

Таким образом, показано, что при $T=800^{\circ}\text{C}$, $V=6000\text{ч}^{-1}$, $\tau=0,57\text{с}$ процесс идет селективно согласно стехиометрии реакции при оптимальном соотношении исходной реакционной смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=2,0:1,0$.

Для определения оптимального соотношения основных реакционных газов было изучено влияние соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в СКО CH_4 на $1,0\%\text{Pt-Ru}/2\%\text{Ce}/(\theta+\alpha)\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе при оптимальной $T=1173\text{K}$, $V=9 \cdot 10^5\text{ч}^{-1}$, $\tau=0,004\text{ с}$. Из данных таблицы 3 видно, что при соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:1$ конверсия метана составляла 50,0%, селективности H_2 и CO 50,0 и 40,0%, соответственно, соотношение $\text{H}_2/\text{CO}=2,5$. Увеличение соотношения до 2,0:1,0 при изменении концентрации CH_4 от 2,0 до 1,6 улучшает все показатели процесса до максимальных значений, однако при дальнейшем повышении соотношения до 3,0:1,0 и 4,0:1,0 превращение исходного метана постепенно уменьшалось до 41,2%.

Таблица 3 - Влияние соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в процессе СКО CH_4 на $1,0\%\text{Pt-Ru}/2\%\text{Ce}/(\theta+\alpha)\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе
Условия опыта: $T=1173\text{ K}$, $V=9 \cdot 10^5\text{ч}^{-1}$, $\tau=0,004\text{ с}$

Концентрация $\text{CH}_4:\text{O}_2, \%$	Соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2$	$X_{\text{CH}_4}, \%$	$S_{\text{H}_2}, \%$	$S_{\text{CO}}, \%$	H_2/CO
1,0% : 1,0%	1,0 : 1,0	50,0	50,0	40,0	2,5
2,0% : 1,0%	2,0 : 1,0	100	100	100	2,0
1,6% : 0,8%	2,0 : 1,0	100	100	100	2,0
2,7% : 0,9%	3,0 : 1,0	66,6	100	100	2,0
3,4% : 0,85%	4,0 : 1,0	41,2	100	100	2,0

Определено, что при $T=1173\text{K}$, $V=9 \cdot 10^5\text{ч}^{-1}$, $\tau=0,004\text{ с}$ процесс идет селективно согласно стехиометрии реакции СКО метана в синтез-газ $\text{CH}_4+\frac{1}{2}\text{O}_2\rightarrow\text{CO}+2\text{H}_2$ при оптимальном соотношении исходной реакционной смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=2,0:1,0$.

Таким образом, установлено, что при варьировании концентрации веществ и состава реакционной смеси в окислительном превращении метана природного газа в водород и водородсодержащую смесь на разработанных каталитических системах вне зависимости от состава катализатора оптимальным является соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2=2,0:1,0$ при котором достигается полное превращение исходного метана в целевые продукты.

Выводы – проведено исследование варьирования температуры и объемной скорости при окислительном превращении метана и пропан бутановой смеси в водород и водородсодержащую смесь на $5,0\%\text{Ni}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$, $5,0\%\text{Ni-K}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$, $5,0\%\text{Ni-La}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$, $5,0\%\text{Cu-La}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$, $5,0\%\text{Ni-Cu-Nd}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$, $1,0\%\text{Pt-Ru}/2\%\text{Ce}/(\theta+\alpha)\text{Al}_2\text{O}_3$, а также на нанесенном 1% MoCrGa катализаторе. Установлено, что оптимальными условиями в превращении исходного метана природного газа на разработанном активном биметаллическом $5,0\%\text{ Cu-La}/\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе являются: $T=800-900^{\circ}\text{C}$ и $V=6000\text{ч}^{-1}$ с получением в реакционной системе от 65-69% водорода. Установлено, что для превращения исходного метана в водородсодержащую смесь на низкопроцентном $1,0\%\text{Pt-Ru}/2\%\text{Ce}/(\theta+\alpha)\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе оптимальными условиями являются: $T=800-900^{\circ}\text{C}$ и $V=1058 \cdot 10^3-900 \cdot 10^3\text{ ч}^{-1}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2=2,0:1,0$. Определено, что на нанесенном 1% MoCrGa катализаторе при окислении C_3-C_4 смеси получено до 70% водорода при $T=550^{\circ}\text{C}$ и $V=3150\text{ч}^{-1}$.

Источник финансирования исследований. Эта работа была поддержана Министерством образования и науки Республики Казахстан, грант 0220/ПЦФ-15-МОН/1-15от.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана // М., Наука, 1998, с. 361.
- [2] Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология // К., Наукова думка, 2006, с. 761.
- [3] Sonal S., Shikha J., Venkateswaran P., Avaniish K., Mansa R., Jitendra K., Sanket G. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector V. 51, 2015, p. 623–633.
- [4] Das L.M. Hydrogen-fueled internal combustion engines, Compendium of Hydrogen Energy V.3, 2016, p. 177–217.
- [5] Karagöz Y., Yuca N., Sandalcı T. Effect of hydrogen and oxygen addition as a mixture on emissions and performance characteristics of a gasoline engine, *International Journal of Hydrogen Energy* V.40, Issue 28, 2015, p. 8750–8760.
- [6] Açıkgöza B., Çelika C., Soyhanb H., Gökalpa B., Karabağa B. Emission characteristics of an hydrogen- CH_4 fuelled spark ignition engine, *Fuel* V.159, 2015, p. 298–307.

[7] Zhi-jun Zhanga, Shu-juan Suia, Shun Tana, Qing-wen Wanga Catalytic conversion of bio-oil to oxygen-containing fuels by simultaneous reactions with 1-butanol and 1-octene over solid acids: Model compound studies and reaction pathways, *Bioresource Technology* V.130, 2013, p. 789–792.

[8] Averill A.F., Ingram J.M., Battersby P., Holborn P.G. Ignition of flammable hydrogen in air (and other H₂/N₂/O₂ mixtures) by mechanical stimuli. Part 3: Ignition under conditions of low sliding velocity (<0.8 m/s), *International Journal of Hydrogen Energy* V.40, Issue 31, 2015, p. 9847–9853.

[9] Leandro Quetz de Almeida, Luis Carlos Monteiro, José Ricardo Sodré. Fuel consumption and emissions from a vehicle operating with ethanol, gasoline and hydrogen produced on-board, *International Journal of Hydrogen Energy* V.40, Issue 21, 2015, p. 6988–6994.

[10] Dholea A.E., Yarasub R.B., Latac D.B. Effect on performance and emissions of a dual fuel diesel engine using hydrogen and producer gas as secondary fuels, *Priyam International Journal of Hydrogen Energy* V.39, Issue 15, 2014, p. 8087–8097.

[11] Wang S., Ji C., Zhang J., Zhang B. Improving the performance of a gasoline engine with the addition of hydrogen-oxygen mixtures, *International Journal of Hydrogen Energy*, V.36, Issue 17, 2011, p. 11164–11173.

[12] Арутюнов В.С. Перспективные технологии на основе парциального окисления углеводородных газов, *Газохимия*, 2009, № 2(6), с. 50-61.

[13] Bicaikova O., Straka P. Co-pyrolysis of waste tire/coal mixtures for smokeless fuel, maltenes and hydrogen-rich gas production, *Energy Conversion and Management*, V.116, 2016, p.203-213.

[14] An H., Chung J., Lee S., Song S., The effects of hydrogen addition on the auto-ignition delay of homogeneous primary reference fuel/air mixtures in a rapid compression machine, *International Journal of Hydrogen Energy*, V.40, 2015, p.13994-14005.

[15] Досумов Қ., Масалимова Б.Қ., Тунгатарова С.А., Кузембай К.Қ. Пропан-бутан қоспасының ароматты көмірсутектерге жартылай тотығуы, *Известия НАН РК серия химическая*, №4, 2009, с. 8-12.

[16] Досумов К., Байжуманова Т.С., Н.М. Попова, С.А. Тунгатарова Низкопроцентные Pt-Ru катализаторы селективного окисления метана в синтез-газ, *Известия НАН РК серия химическая*, №3, 2009, с.15-19.

[17] Дедов А.Г., Локтев А.С., Махлин В.А. Место метана в сырьевой базе нефтехимии // III Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии», 2009. - С.93.

[18] Argentinier Ph., Cavani F., Trifiro F. The contribution of gomonogenous reactions in catalytic oxidation process: safety and selectivity aspects, *Catalysis today* Vol.99, №1, 2005, p.15-22.

[19] Zhu T., Flytzani-Stephanou M. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂, *Appl. Catal.* V.208, №3, 2001, p.403-417.

[20] Basile F., Basini L., Fornasari G., Guarinoni A., Trifirò F., Vaccari A. Catalytic behavior of Ni- and Rh-containing catalysts in the partial oxidation of methane at short residence times, *Studies in Surface Science and Catalysis* V.119, №1, 1998, p.693-698.

REFERENCES

- [1] Arutyunov V.S., Krylov O.V. The oxidative conversion of methane. M.: *Nauka*, 1998, 361p. (in Russ.).
- [2] Kozin L.F., Volkov S.V. Modern energy and ecology. K.: *Naukova Dumka*, 2006, 761p. (in Russ.).
- [3] Sonal S., Shikha J., Venkateswaran P., Avani K., Mansa R., Jitendra K., Sanket G. Renewable and Sustainable Energy Reviews, *Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector*, **2015**, 51, 623–633 (in Eng.).
- [4] Das L.M. Hydrogen-fueled internal combustion engines, *Compendium of Hydrogen Energy*, **2016**, 3, 177–217 (in Eng.).
- [5] Karagöz Y., Yuca N., Sandalcı T. Effect of hydrogen and oxygen addition as a mixture on emissions and performance characteristics of a gasoline engine, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, *40*, 8750–8760 (in Eng.).
- [6] Açıkgöza B., Çelika C., Soyhanb H., Gökalpa B., Karabağ B. Emission characteristics of an hydrogen-CH₄ fuelled spark ignition engine, *Fuel*, **2015**, 159, 298–307 (in Eng.).
- [7] Zhi-jun Zhanga, Shu-juan Suia, Shun Tana, Qing-wen Wanga Catalytic conversion of bio-oil to oxygen-containing fuels by simultaneous reactions with 1-butanol and 1-octene over solid acids: Model compound studies and reaction pathways, *Bioresource Technology*, **2013**, 130, 789–792 (in Eng.).
- [8] Averill A.F., Ingram J.M., Battersby P., Holborn P.G. Ignition of flammable hydrogen in air (and other H₂/N₂/O₂ mixtures) by mechanical stimuli. Part 3: Ignition under conditions of low sliding velocity (<0.8 m/s), *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 9847–9853 (in Eng.).
- [9] Leandro Quetz de Almeida, Luis Carlos Monteiro, José Ricardo Sodré. Fuel consumption and emissions from a vehicle operating with ethanol, gasoline and hydrogen produced on-board, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 6988–6994 (in Eng.).
- [10] Dholea A.E., Yarasub R.B., Latac D.B. Effect on performance and emissions of a dual fuel diesel engine using hydrogen and producer gas as secondary fuels, *Priyam International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 8087–8097 (in Eng.).
- [11] Wang S., Ji C., Zhang J., Zhang B. Improving the performance of a gasoline engine with the addition of hydrogen-oxygen mixtures, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 11164–11173 (in Eng.).
- [12] Arutyunov V.S., Advanced technologies based on partial oxidation of hydrocarbon gases, *Gas Chemistry*, **2009**, 2(6), 50-61 (in Russ.).
- [13] Bicaikova O., Straka P. Co-pyrolysis of waste tire/coal mixtures for smokeless fuel, maltenes and hydrogen-rich gas production, *Energy Conversion and Management*, **2016**, 116, 203-213 (in Eng.).

- [14] An H., Chung J., Lee S., Song S., The effects of hydrogen addition on the auto-ignition delay of homogeneous primary reference fuel/air mixtures in a rapid compression machine, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 13994-14005 (in Eng.).
- [15] Dossunov K., Massalimova B.K., Tungatarova S.A., Kuzembaev K.K. Partial oxidation of propane-butane mixture into aromatic hydrocarbons, *Izvestiya of NAS RK, series chemical*, **2009**, 4, 8-12 (in Russ.).
- [16] Dossunov K., Baizhumanova T.S., Popova N.M., Tungatarova S.A. Low percentage Pt-Ru catalysts of selective oxidation of methane to synthesis gas, *Izvestiya of NAS RK, series chemical*, **2009**, 3, 15-19 (in Russ.).
- [17] Dedov A.G., Loktev A.S., Makhlin V.A. Place methane resource base petrochemicals. , III «Russian conference "Actual problems of petrochemistry"», Zvenigorod, Russia, october 27-30, 2009. - P.93.
- [18] Arpentinier Ph., Cavani F., Trifiro F. The contribution of homogenous reactions in catalytic oxidation process: safety and selectivity aspects, *Catalysis today*, **2005**, 99, 15-22 (in Eng.).
- [19] Zhu T., Flytzani-Stephanou M. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂, *Appl. Catal*, **2001**, 208, 403-417 (in Eng.).
- [20] Basile F., Basini L., Fornasari G., Guarinoni A., Trifirò F., Vaccari A. Catalytic behavior of Ni- and Rh-containing catalysts in the partial oxidation of methane at short residence times, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1998**, 119, 693-698 (in Eng.).

**С.А. Тунгатарова, Т.С. Байжуманова, З.Т. Жексенбаева, Д.Б. Абдухальков,
М. Жумабек, К. Касымхан, Р. Сарсенова**

Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электролиз институты, Алматы қ.

ЖЕҢІЛ АЛКАНДАРДЫҢ СУТЕК ПЕН СУТЕКТІ ҚОСПАҒА ТОТЫҒУЫ

Аннотация. Жұмыста алкандардан жасалған сутегі бар және сутекті отын қоспаларды синтездеу үшін катализаторларды іріктеу тиімді жолдарын құруға нәтижелері ұсынылған. Табиғи және ілеспе мұнай газдарының алкандар қышқылдану айырбастау реакция (температура, жалдамдық көлемі, заттектер концентрациясының түрлендіруі, реакциялық қоспаның құрамы) технологиялық параметрлерінің түрлендіру зерттеуі өткізілген.

Табиғи газдағы метанды сутек және сутекті қоспаға тотығу реакциясы үшін моно-, би- және көпкомпонентті катализаторлар өндірілген. Биметаллды мен үш компонентті каталитикалық жүйелер алғашқы реакциялық қоспаның сутек және сутекті қоспаларға айналуы бойынша оңтайлы екені анықталды.

5,0% Cu-La/ZSM-5+ Al₂O₃ өңделген белсенді биметаллды катализаторда табиғи газдың алғашқы метанының айналуында оңтайлы жағдайлар: реакциялық жүйеде 65-69% сутекті алуымен T=800-900°C және V = 6000 ч. Алғашқы металдың сутекті қоспаға айналуы үшін 1,0%Pt-Ru/2%Ce/(θ+α)Al₂O₃ төменпайыздық катализаторда оңтайлы жағдайлар: T = 800-900°C және V = 1058·10³ - 900·10³ ч⁻¹. 1%MoCrGa катализаторында C₃-C₄ қоспасының тотығу нәтижесінде T=550°C және V=3150 ч⁻¹ жағдайында 70% дейін сутек өндірілді.

Түйін сөздер: алкандар, катализатор, сутек және сутекті қоспалар.