

**NEWS**

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

**ISSN 2224-5286**

**Volume 5, Number 413 (2015), 117 – 125**

**SYNGAS PRODUCTION BY DRY AND COMBINED  
CO<sub>2</sub>-STEAM REFORMING OF METHANE OVER POLYMETALLIC  
Co-CONTAINING CATALYSTS**

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

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

E-mails: zh.kenzhebulatov@gmail.com, s.itkulova@ioce.kz

**Keywords:** syngas, catalysts, conversion, methane, carbon dioxide.

**Abstract.** This work deals with the production of synthesis gas by carbon dioxide (DRM) and combined CO<sub>2</sub>-steam (CDSRM) reforming of methane over the new polymetallic Co-M<sub>1</sub>-M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, where M<sub>1</sub> and M<sub>7</sub> is the transition metals. The content of Co and M<sub>1</sub> metals was equal to 5 mas.% from total mass of the catalyst. The mass ratio of Co:M<sub>1</sub>=9:1. The content of M<sub>7</sub> additive was varied within 5-10 mas.% from the total catalyst mass. The effect of temperature and steam addition into a feed on the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> conversion has been studied depending on the amount of the metal – M<sub>7</sub> in the catalyst composition. It has been observed that the Co-M<sub>1</sub>-M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts are the high effective ones in syngas production from the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> feed. Complete (100%) conversion of both the initial products – methane and carbon dioxide occurs at 700-755°C depending on the process type (DRM or CDSRM) and the amount of M<sub>7</sub> metal. Introduction of steam into a feed leads to decrease in temperature of complete conversion of both methane and carbon dioxide by 40-50°C and enriching syngas with hydrogen. A ratio of H<sub>2</sub>/CO grows from ~1 to ~1,5 at addition of small amount of steam (20 vol.%).

## **ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА УГЛЕКИСЛОТНОЙ И ПАРОУГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА НА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Со-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

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

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

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

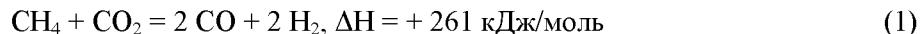
**Аннотация.** В работе синтезированы и протестираны в углекислотной (УКМ) и пароуглекислотной (ПУКМ) конверсии метана новые полиметаллические Co-M<sub>1</sub>-M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы, где M<sub>1</sub> и M<sub>7</sub> являются переходными металлами. Сумма металлов Co и M<sub>1</sub> составляет 5 мас.% от общей массы катализатора. Соотношение (масс.) Co:M<sub>1</sub>=9:1. Содержание добавки M<sub>7</sub> варьировалось в пределах 5-10 мас.% от общей массы катализатора. Было изучено влияние температуры процесса, введения паров воды в исходную реакционную смесь и количество добавки металла M<sub>7</sub> на процесс конверсии CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>. Было обнаружено, что 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы являются высокоэффективными для производства синтез-газа из CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>. Полная (100%) конверсия обоих исходных продуктов – метана и диоксида углерода, происходит при температурах 700-755°C в зависимости от типа процесса (УКМ или ПУКМ) и количества металла M<sub>7</sub>. Введение паров воды способствует снижению температуры полной конверсии метана и диоксида углерода на 40-50°C и обогащению синтез-газа водородом. Отношение H<sub>2</sub>/CO растет от ~1 до ~1,5 при введении небольших количеств паров воды (20 об.%).

Увеличение потребления энергии ведет к ускоренному исчерпанию нефти – основному источнику получения различных видов топлива и нефтехимических продуктов и вызывает необходимость поиска альтернативного сырья для энергетики и нефтехимического синтеза. В этом качестве в первую очередь выступают природный газ, уголь и другое ненефтяное сырье. Среди различных подходов производство синтез-газа с последующим получением из него синтетического жидкого топлива или оксигенаторов является наиболее проработанным и, в некоторых случаях, экономически выгодным уже в настоящее время вне зависимости от ценообразования на нефть. Так, переработка природного попутного газа непосредственно на месторождении значительно снижает объемы капиталовложений на его транспортировку, на которую затрачивается 30-50% от стоимости готового продукта [1-4].

Синтез-газ представляет собой смесь водорода и оксида углерода в различных соотношениях и может быть получен из любого углеродсодержащего сырья [1-3]. Синтез-газ служит исходным сырьем для производства многих химических и нефтехимических продуктов (метanol и другие оксигенаторы, продукты синтеза Фишера - Тропша), а также используется для восстановления железной руды [4-6]. Он также используется в качестве экологически чистого источника тепла и энергии. Синтетическое жидкое топливо не уступает, а полученное методом GTL – значительно превосходит по своим характеристикам традиционное [5-8]. В промышленном масштабе наибольшее количество синтез-газа потребляется в производстве метанола (более 50%), продуктов оккосинтеза (15%) и уксусной кислоты (10-15%). В небольших количествах CO используется в производстве гербицидов и фармацевтических препаратов [7-11].

В зависимости от применяемого сырья и метода получения соотношение компонентов в синтез-газе CO:H<sub>2</sub> изменяется в широких пределах от 1:1 до 1:3. Данное соотношение является приблизительным, поскольку повышением температуры в процессе синтеза можно увеличить количество CO, а увеличив давление можно повысить содержание H<sub>2</sub> [11-13].

В углекислотной конверсии метана (УКМ) в синтез-газ (ур.1) основная реакция процесса является сильно эндотермической и протекает при температуре 1000-1100°C, атмосферном давлении в присутствии катализатора [12-14]. Кроме реакции (1), в смеси CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> протекают различные реакции образования углерода, вызывающие науглероживание поверхности и дезактивацию катализатора.



Процесс углекислотной конверсии практически не применяется в качестве самостоятельного из-за низкого соотношения  $\text{CO}/\text{H}_2$  в синтез-газе и высокой вероятности закоксовывания катализатора. Недостатком процесса является также образование  $\text{C}_2^+$  углеводородов, что требует очистки получаемого синтез-газа [12-19]. Тем не менее, перспективность УКМ растет в связи с появлением новых катализаторов и ростом интереса к процессам утилизации промышленных выбросов  $\text{CO}_2$  (парниковый газ).

Получение синтез-газа требуемого состава возможно путем совмещения углекислотной и паровой конверсии метана (пароуглекислотная конверсия метана – ПУКМ). Например, в промышленности при необходимости получения синтез-газа с мольным соотношением  $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$ , которое используется при синтезе метанола, основного продукта, производимого из синтез-газа, к исходному сырью для паровой конверсии метана добавляют 5 – 7%  $\text{CO}_2$ .

В процессе ПУКМ, помимо реакции 1, протекают обратимые реакции паровой конверсии метана (ур.2) и водяного сдвига (ур.3):



Все методы конверсии метана в синтез-газ имеют общие черты: это высокотемпературные процессы ( $800^\circ\text{C}$  и выше) протекают в присутствии металлов VIII группы, в условиях, близких к равновесным [12, 13]. Наибольшей проблемой, препятствующей внедрению процесса УКМ в производство, является науглероживание поверхности существующих катализаторов [14-17]. Поэтому активно ведется поиск более стабильных и эффективных катализаторов.

Катализаторы на основе благородных металлов характеризуются высокой реакционной способностью, пониженным образованием кокса из-за меньшей растворимости в них углерода, и более стабильны в процессе риформинга. Однако низкая доступность и высокая стоимость ограничивает их применение [14-16]. Кобальтовый катализатор менее активен, но более устойчив к отравлению продуктами уплотнения [15]. Поэтому благородные металлы используются в небольших количествах в качестве промоторов для Ni и Co катализаторов.

В работе были синтезированы и протестированы в процессах углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана в синтез-газ новые полиметаллические катализаторы на основе кобальта, промотированные добавками переходных металлов  $M_1$  и  $M_7$  и нанесенные на оксид алюминия. Было изучено влияние температуры процесса, влияние количества добавок металла  $M_7$  на свойства 5%Co- $M_1(9-1)-M_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов.

### Экспериментальная часть

Процессы проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в отсутствии (УКМ) и присутствии паров воды (ПУКМ) при соотношении  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , равном 1:1, объемной скорости подачи сырья  $1000\text{ч}^{-1}$  и варьировании температуры процесса от 300 до  $755^\circ\text{C}$ . Анализ исходных и конечных продуктов реакции проводился с помощью газовой хроматографии в режиме “on-line”.

Были синтезированы 5%Co- $M_1(9-1)-M_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторы с добавкой 5 и 10 мас.% металла  $M_7$ . Было проведено термопрограммированное восстановление в среде  $\text{H}_2$  отработанных катализаторов при линейном повышении температуры до  $800^\circ\text{C}$  с целью обнаружения образования кокса.

### Результаты и их обсуждение

Конверсию метана проводили с использованием мягких окислителей, таких как, диоксид углерода (УКМ) и смеси диоксида углерода и воды (ПУКМ). Процесс углекислотной конверсии метана был проведен на 5%Co- $M_1(9-1)-M_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторах с добавкой 5 и 10 мас.% металла  $M_7$  в интервале температур 300-755°C, при атмосферном давлении и отношении  $\text{CO}_2:\text{CH}_4=1:1$ . При пароуглекислотной конверсии (ПУК) в исходную смесь добавляли 20 об.% паров воды.

Данные по влиянию температуры на степени конверсии метана и диоксида углерода на 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-5%M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> графически представлены на рисунке 1. С повышением температуры степени конверсии метана и диоксида углерода возрастают. Так, степени конверсии метана и диоксида углерода повышаются от 16,7 и 2,2 соответственно до 100% с увеличением температуры от 325 до 755°C.

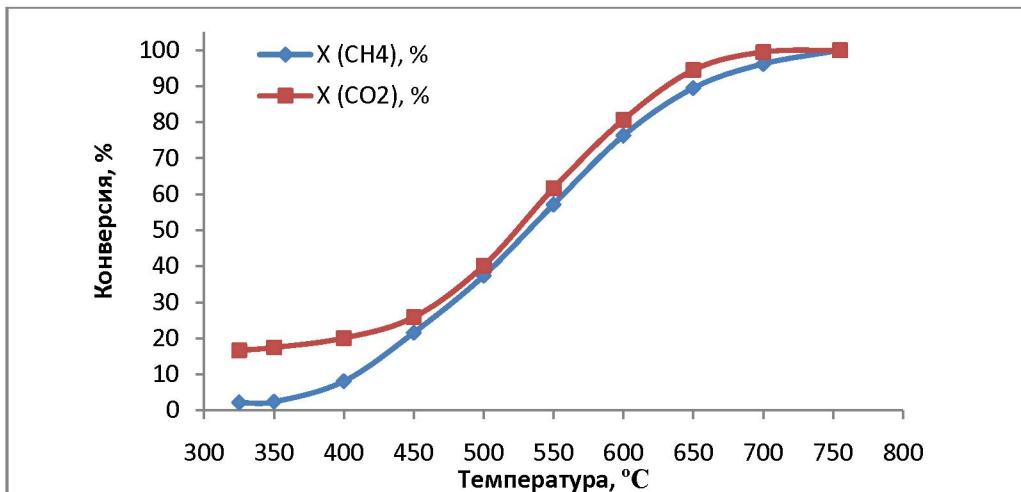


Рисунок 1 – Влияние температуры на конверсию CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> при углекислотной конверсии метана на 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-5%M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1, P=0,1 МПа, V<sub>o</sub>=1000 ч<sup>-1</sup>)

Во всем изученном интервале температур продуктом углекислотной конверсии метана на катализаторе с добавкой 5% M<sub>7</sub> является синтез-газ, выход которого возрастает, а состав изменяется с ростом температуры. При полной конверсии метана и диоксида углерода (X<sub>CH<sub>4</sub></sub>=X<sub>CO<sub>2</sub></sub>=100%), происходящей при t=755°C, соотношение H<sub>2</sub>/CO в полученном синтез-газе составляет 1,03 (таблица 1).

Полученные данные свидетельствуют о высокой активности синтезированного 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-5%M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в процессе углекислотной конверсии метана с получением синтез-газа.

Таблица 1 – Зависимость состава синтез-газа от температуры на катализаторе 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-5%M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1, V<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=20 об.%, P=0,1 МПа, V<sub>o</sub>=1000 ч<sup>-1</sup>)

Процесс	t, °C	Выходы продуктов, мкмоль/г <sub>кат</sub> *с		Отношение H <sub>2</sub> /CO
		H <sub>2</sub>	CO	
УКМ	450	0,030	0,030	1,00
	500	0,050	0,050	1,00
	650	0,135	0,135	1,00
	700	0,143	0,141	1,01
	755	0,150	0,146	1,03
ПУКМ	450	0,020	0,005	4,00
	500	0,050	0,020	2,50
	600	0,147	0,090	1,63
	650	0,160	0,105	1,52
	700	0,168	0,114	1,47

Пароуглекислотная конверсия метана на 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-5%M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводилась с добавлением 20 об.% паров воды к исходной CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1/1 смеси. На рисунке 2 приведена зависимость конверсии метана и диоксида углерода от температуры.

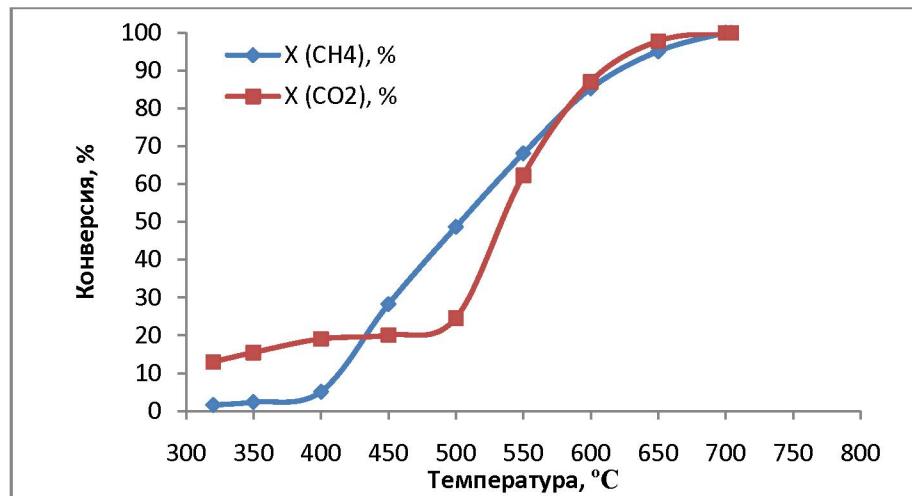


Рисунок 2 – Влияние температуры на конверсию  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  при пароуглекислотной конверсии метана на катализаторе 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-5%M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:1$ ,  $P=0,1$  МПа,  $V_o=1000$   $\text{ч}^{-1}$ )

Степени конверсии метана и диоксида углерода растут от 1,6 и 13% соответственно до 100 % с повышением температуры от 300 до 700°C. Также с увеличением температуры возрастают выходы водорода и оксида углерода, достигающие при 700°C значений 0,168 и 0,114 мкмоль/г<sub>кат</sub>\*с соответственно. Образующийся синтез-газ имеет отношение  $\text{H}_2/\text{CO}=1,47-4,00$  в зависимости от температуры (таблица 1).

Сравнение процессов УК и ПУК (таблица 2) на 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-5%M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе демонстрирует, что пары воды оказывают положительное влияние на процесс получения водорода и оксида углерода из  $\text{CH}_4-\text{CO}_2$ . Температура полной конверсии сырья в процессе ПУКМ ниже на 55°C по сравнению с УКМ, отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  выше (1,03 и 1,47 в УК и ПУК соответственно).

Таблица 2 – Влияние воды на риформинг метана на 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-5%M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе ( $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:1$ ,  $P=0,1$  МПа,  $V_o=1000$   $\text{ч}^{-1}$ )

Процесс	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ , об.%	$t$ , °C	$X_{\text{CH}_4}$ , %	$X_{\text{CO}_2}$ , %	$\text{H}_2/\text{CO}$	Разница(Δ) показателей процессов УК и ПУК			
						$\Delta \text{H}_2/\text{CO}$	$\Delta X_{\text{CH}_4}$	$\Delta X_{\text{CO}_2}$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$
УК	0	755	100	100	1,03	+ 0,44	0	0	-55
ПУК	20	700	100	100	1,47				

С целью изучения влияния количества металла M<sub>7</sub> на процесс углекислотной конверсии метана был синтезирован катализатор с большим его содержанием – 10 мас.%.

Углекислотная конверсия метана на катализаторе 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-10%M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводилась в диапазоне температур 300-750°C. Влияние температуры на конверсию газов проиллюстрировано на рисунке 3. Конверсия  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  растет с увеличением температуры. Так, степень конверсии метана повышается от 10,5 до 100%, а диоксида углерода – от 7,9 до 100% в данном интервале температур. В диапазоне температур 450-750°C наблюдается рост выходов и водорода, иmonoоксида углерода от 0,025 до 0,151 мкмоль/г<sub>кат</sub>\*с и от 0,030 до 0,141 мкмоль/г<sub>кат</sub>\*с соответственно (таблица 3).

Пароуглекислотная конверсия метана проводилась с добавлением 20 об.% воды. Увеличение степени конверсии метана и диоксида углерода от 1,1 и 0,3 соответственно до 100% происходит в температурном диапазоне 300-710°C (рисунок 4).

Повышение температуры сопровождается ростом выхода синтез-газа. В диапазоне температур 450-710°C выходы водорода и monoоксида углерода растут от 0,022 и 0,006 до 0,173 и 0,121 мкмоль/г<sub>кат</sub>\*с соответственно. Отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  при 710° составляет 1,43 (таблица 3).

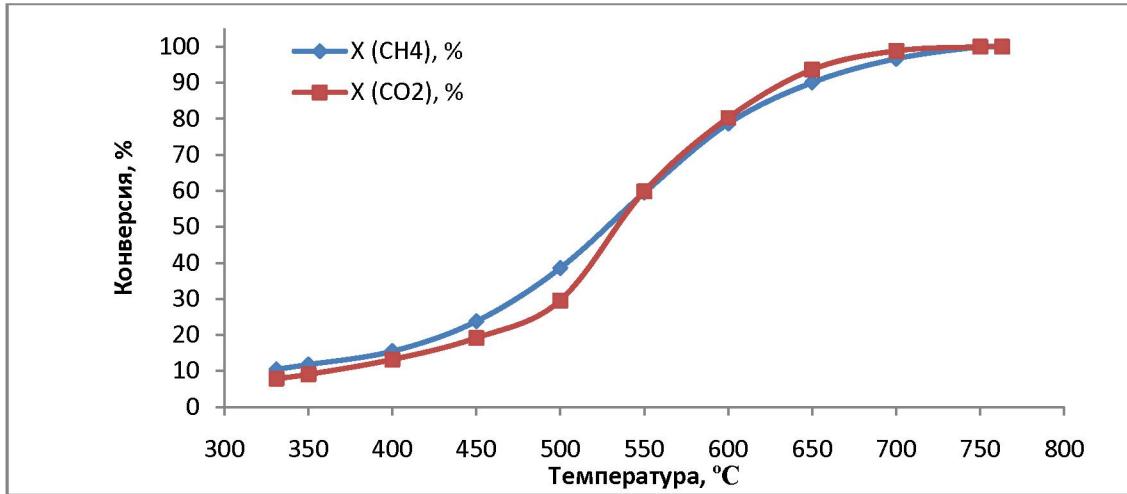


Рисунок 3 – Влияние температуры на конверсию  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  при углекислотной конверсии метана на катализаторе 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-10%M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ ,  $P=0,1 \text{ МПа}$ ,  $V_0=1000 \text{ ч}^{-1}$ )

Таблица 3 – Зависимость состава синтез-газа от температуры процесса углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана на катализаторе 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-10%M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ ,  $P=0,1 \text{ МПа}$ ,  $V_0=1000 \text{ ч}^{-1}$ )

Процесс	t, °C	Выходы продуктов, мкмоль/г <sub>кат</sub> *с		Отношение H <sub>2</sub> /CO
		H <sub>2</sub>	CO	
УКМ	450	0,025	0,030	0,83
	500	0,050	0,055	0,90
	650	0,133	0,127	1,05
	700	0,145	0,136	1,07
	750	0,151	0,141	1,07
ПУКМ	450	0,022	0,006	3,66
	500	0,071	0,030	2,36
	650	0,160	0,110	1,45
	700	0,172	0,120	1,43
	710	0,173	0,121	1,43

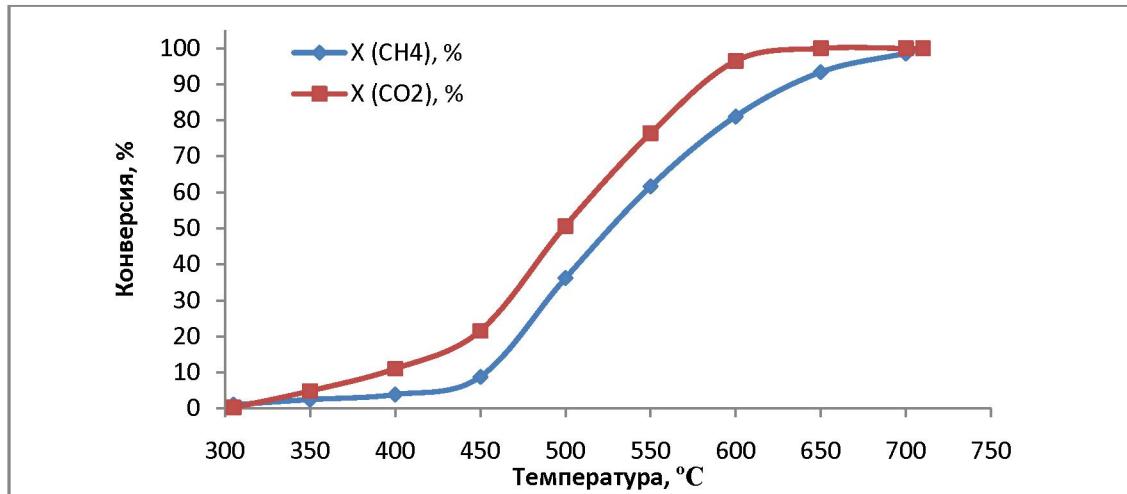


Рисунок 4 – Влияние температуры на степени конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  при ПУКМ на катализаторе 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-10%M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ ,  $P=0,1 \text{ МПа}$ ,  $V_0=1000 \text{ ч}^{-1}$ )

Сравнительные данные по углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана на 5%Co-M<sub>1</sub>-10% M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены в таблице 4. При углекислотной конверсии метана полное превращение диоксида углерода и метана происходит при 750°С, синтез-газ имеет состав H<sub>2</sub>/CO=1,07. При пароуглекислотной конверсии метана степень конверсии CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> достигает ~100% при более низкой температуре –710°С, при этом образуется синтез-газ с более высоким отношением H<sub>2</sub>/CO=1,43 (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние воды на процесс риформинга метана на 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-10%M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
при P=0,1 МПа, V<sub>об</sub>=1000 ч<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>=1: 1

Процесс	V <sub>H2O</sub> , об. %	t, °C	X <sub>CH4</sub> , %	X <sub>CO2</sub> , %	H <sub>2</sub> /CO	Разница показателей процессов УК и ПУК			
						ΔH <sub>2</sub> /CO	ΔX <sub>CH4</sub>	ΔX <sub>CO2</sub>	Δt, °C
УК	0	750	100	100	1,07		-0,35	0	0
ПУК	20	710	100	100	1,43		0	0	40

В таблице 5 представлено сравнение катализаторов с различным содержанием M<sub>7</sub> на процесс получения синтез-газа при полной степени превращения исходного сырья CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> в обоих процессах (УКМ и ПУКМ).

Таблица 5 – Влияние состава 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора на выход синтез-газа при 100%-ной конверсии метана и диоксида углерода (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1, P=0,1 МПа, V<sub>об</sub>=1000 ч<sup>-1</sup>)

Количество M <sub>7</sub> , мас. %	Процесс	t, °C	Выходы продуктов, мкмоль/г <sub>кат</sub> *с		Отношение H <sub>2</sub> /CO
			H <sub>2</sub>	CO	
5	УК	755	0,150	0,146	1,03
	ПУК	700	0,168	0,114	1,47
10	УК	750	0,151	0,141	1,07
	ПУК	710	0,173	0,121	1,43

Приведенные данные показывают, что при 100%-ной конверсии сырья на катализаторах с добавкой 5 и 10% M<sub>7</sub> температуры процесса УКМ, выходы водорода и CO и, соответственно, состав синтез-газа близки по значению (750–755°С; H<sub>2</sub>/CO=1,03-1,07). Различие в поведении катализаторов наблюдается в процессе ПУКМ. На катализаторе с большей добавкой металла M<sub>7</sub> (10%), несмотря на относительно низкое по сравнению с 5% добавкой M<sub>7</sub> соотношение H<sub>2</sub>:CO (1,43 и 1,47 соответственно), происходят более высокие выходы как водорода, так и оксида углерода: 0,173 и 0,121 мкмоль/г<sub>кат</sub>\*с соответственно. В то время как на катализаторе с 5%-ной добавкой M<sub>7</sub> выходы H<sub>2</sub> и CO составляют 0,168 и 0,114 мкмоль/г<sub>кат</sub>\*с соответственно.

Надо отметить, что на обоих катализаторах в процессе ПУКМ наблюдается меньший выход оксида углерода по сравнению с УКМ, причем в большей степени это характерно для катализатора с 5%-ной добавкой металла M<sub>7</sub> (0,114 по сравнению с 0,121 мкмоль/г<sub>кат</sub>\*с на катализаторе с 10% M<sub>7</sub>). Возможной причиной уменьшения выхода оксида углерода является прохождение реакции водяного сдвига (ур.3).

Было проведено термопрограммированное восстановление отработанных катализаторов, которое не было обнаружено образование метана в диапазоне температур 300–800°С. Катализаторы отработали более 50 часов без снижения каталитической активности. Эти данные указывают на стабильность обоих катализаторов и отсутствие коксообразования.

Сравнение 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ранее изученным 5%Co-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатором [19] показывает большую эффективность новых полиметаллических катализаторов, синтезированных в данной работе. Полная конверсия метана на них достигается при t=700–710°С против 720°С на известном катализаторе. На новых катализаторах происходит и полная (100%) конверсия диоксида углерода (на известном X<sub>CO2</sub>=71,9%), при этом образуется синтез-газ с более высоким содержанием водорода: H<sub>2</sub>/CO=1,43-1,47 по сравнению с 1,2 на известном [19].

**Выводы:**

1. Полиметаллические 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы с добавкой 5 и 10 мас.% металла M<sub>7</sub> являются высокоэффективными катализаторами производства синтез-газа путем углекислотной конверсии метана. На них происходит 100%-ная конверсия обоих исходных продуктов метана и диоксида углерода в синтез-газ при сравнительно низких температурах 750-755°C.
2. 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы проявляют активность и в пароуглекислотной конверсии метана. При этом полная конверсия сырья происходит при более низких температурах – 700-710°C, что на 40-50°C ниже, чем в процессе УКМ. Образующийся синтез-газ обогащен водородом, соотношение H<sub>2</sub>/CO=1,43-1,47, что приемлемо для производства метанола и синтеза Фишера-Тропша.
3. Увеличение содержания металла M<sub>7</sub> в составе катализатора до 10 масс.% приводит к более высоким выходам водорода и оксида углерода при пароуглекислотной конверсии метана.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Zhaoyin Hou, Tatsuaki Yashima. Supported Co catalysts for methane reforming with CO<sub>2</sub> // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. - 2004. – №1.-P. 153-159.
- [2] Сатеев А.А., Смирнов В.М. Потенциальные возможности синтеза биогаза и его использование // V Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум-2013».
- [3] Quesito F., Novaresio V., Guerra C., Lanzini A., Beretta D. Direct reforming of biogas on Ni-based SOFC anodes: Modelling of heterogeneous reactions and validation with experiments // Journal of Power Sources. - 2013. – Vol. 242. – P. 405-414.
- [4] Storch H. H., Gombic, N., Anderson R. The Fischer-Tropsch and Related Syntheses, New York: Wiley, 1951.
- [5] Whilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook // Fuel Processing Technology. – 2001. – V. 71. – P. 139-148.
- [6] Ферера А. Конверсия природного газа в химические продукты через синтез-газ: альтернативные варианты и возможности // Газохимия. – 2009. – № 1. – С. 68.
- [7] Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Российский химический журнал. – 2000. – №1. – С. 19-33.
- [8] Усачев Н. Я., Харламов В. В., Белanova Е. П., Старостина Т. С. Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. ЛII, № 4. – С.22-33.
- [9] J. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Norskov. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming // Advances in Catalysis. - 2002. - P. 65-139.
- [10] Tsang S.C., Claridge J.B. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas // Catalysis Today. – 1995. – Vol. 23. – P.3.
- [11] Aasberg-Petersen K., Bak Hansen J.H., Christensen T.S., Dybkjaer I., Seier Christensen P., Stub Nielsen C., Winter Madsen S.E.L., Rostrup-Nielsen J.R. Technologies for large-scale gas conversion // Applied Catalysis A: General. -2001. - V. 221. - P. 379-387.
- [12] Пармон В.Н., Носков А.С. Каталитические методы подготовки и переработки попутных нефтяных газов // Сборник материалов Инновационные технологии переработки и использования попутного нефтяного газа. - 2010.- С. 104-113.
- [13] M. P. Kohn. Catalytic Reforming of Biogas for Syngas Production // COLUMBIA UNIVERSITY. – 2012. – P. 148.
- [14] H. Shao, E.L. Kugler, D.B. Dadyburjor. Catalysts for hydrogen production from methane. // Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. – 2004. – P. 49.
- [15] Р. Р. Григорян, Л. А. Вартиկян, С. Г. Алоян и В.Т.Арутунян. Углекислотная конверсия метана на нанопорошках металлов Ni, Co и их сплава, полученных методом плазмомеханохимии. Химический журнал Армении. –2011. – Vol. 64. – P. 581.
- [16] Tsuji M., Miyao T., Naito S. Remarkable support effect of ZrO<sub>2</sub> upon CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over supported molybdenum carbide catalysts // Catalysis Letters, 2000. – P. 195-198.
- [17] Budiman A.W., Song S.-H., Chang T.-S., Shin C.-H., Choi M.-J. Dry Reforming of Methane Over Cobalt Catalysts: A Literature Review of Catalyst Development // Catalyst Survey Asia, 2012. – P. 183-197.
- [18] Bakkerud, P.K., Proc. Conf. “LNG & GTL: World and Russian Prospects,” Moscow, May 26–27, 2004.
- [19] Eliseev O. L. Gas-to-Liquid Technologies // Russian Journal of General Chemistry. 2009 - № 11. - P. 2509–2519.
- [20] S.S. Itkulova, G.D. Zakumbaeva, Y.Y. Nurmakanov,A.A. Mukazhanova, A.K. Yermaganbetova. Syngas production by bireforming of methane over Co-based alumina-supported catalysts // Catalysis Today . 2014 - P. 194- 198.

**REFERENCES**

- [1] Zhaoyin Hou, Tatsuaki Yashima. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2004**, 81, 1, 153-159. (in Eng.).
- [2] Satayev A.A., Smirnov V.M. «*Studencheskiy forum*». **2013**. (in Russ.).
- [3] Santarelli., Quesito F., Novaresio V., Guerra C., Lanzini A., Beretta D. *Journal of Power Sources*. **2013**, 242, 405-414. (in Eng.)

- [4] Storch, H H, Golumbic, N., and Anderson, R., *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, New York:Wiley. **1951**, 3. (in Eng.).
- [5] Wilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L. *Fuel Processing Technology*. **2001**, 71, 139-148. (in Eng.).
- [6] Ferrera A. *Gazohimiya*. **2009**, 1, 68.
- [7] Krylov O. V. *Rossiyskii khimicheskii zhurnal*. **2000**, 1, 19-33. (in Russ.)
- [8] Usachev N.Y., Kharlamov V. V., Belanova E. P., Starostina T. S., Krugovskiy I. M. *Rossiyskii khimicheskii zhurnal*. **2008**, 4, 22-33. (in Russ.)
- [9] J. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Norskov. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming. *Advances in Catalysis*. **2002**, 65-139.
- [10] Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H. *Catalysis Today*. **1995**, 23, 3. (in Eng.).
- [11] Aasberg-Petersen K., Bak Hansen J.H., Christensen T.S., Dybkjaer I., Seier Christensen P., Stub Nielsen C., Winter Madsen S.E.L., Rostrup-Nielsen J.R. *Applied Catalysis A: General*. **2001**, 221, 379-387. (in Eng.).
- [12] Parmon V.N., Noskov A.S. *Sbornik materialov Innovacionnye tekhnologii pererabotki i ispolzovaniya poputnogo neftyanogo gaza*. **2010**, 104-113. (in Russ.)
- [13] M. P. Kohn. *COLUMBIA UNIVERSITY*. **2012**, 148 p. (in Eng.).
- [14] H. Shao, E.L. Kugler, D.B. Dadyburjor. *American Chemical Society Division Fuel Chemichals*. **2004**, 49 p. (in Eng.).
- [15] R. R. Grigoryan, L. A. Vartikyan, S. G. Aloyan and V.T.Arutyunyan. *Uglekislotnaya konversiya metana na nanoporoshkah metallov Ni, Co I ih splava, poluchennyh metodom Plazmomehanohimii. Himicheskii zhurnal Armenii*. **2011**, 64, 581. (in Russ.)
- [16] Tsuji M., Miyao T., Naito S. *Catalysis Letters*. **2000**, 195-198. (in Eng.).
- [17] Budiman A.W., Song S.-H., Chang T.-S., Shin C.-H., Choi M.-J. *Catalyst Survey Asia*. **2012**, 183-197. (in Eng.).
- [18] Bakkerud, P.K., Proc. Conf. "LNG & GTL: World and Russian Prospects," Moscow. **2004**. (in Eng.).
- [19] Eliseev O. L. Gas-to-Liquid Technologies. *Russian Journal of General Chemistry*. **2009**, 79, 11, 2509–2519. (in Russ.)
- [20] S.S. Itkulova, G.D. Zakumbaeva, Y.Y. Nurmakanov,A.A. Mukazhanova, A.K. Yermaganbetova. Syngas production by bireforming of methane over Co-based alumina-supported catalysts. *Catal. Today*, **2014**, 194- 198. (in Eng.).

## Со-ҚҰРАЙТЫН ПОЛИМЕТАЛДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА МЕТАННЫҢ КӨМІРҚЫШҚЫЛДЫ ЖӘНЕ БУЛЫ КӨМІРҚЫШҚЫЛДЫ КОНВЕРСИЯСЫМЕН ЖҮРЕТИН СИНТЕЗ-ГАЗДЫ АЛУ

**Ж. Е. Қенжеболатов, Ш. С. Итқурова, Ш. К. Кусанова, Е. А. Болеубаев, А. И. Тумабасева**

Д. В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** метан, көміртек диоксиді, конверсия, синтез-газ, катализатор.

**Аннотация.** Жұмыста M<sub>1</sub> және M<sub>7</sub> өтпелі металдары 5-10% шамада ауытқытын 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> жана полиметалды катализаторлары синтезделген, сондай-ак метанның көмірқышқылды (МКК) және булы көмірқышқылды (МБКК) конверсиясында тестілеуден өткен. Жалпы катализатор массасынан Со және M<sub>1</sub> металдар қатынасы 5 мас.-%-ға тең, яғни массалық қатынасы Co:M<sub>1</sub>=9:1. M<sub>7</sub> металының үлестік мөлшері жалпы катализатор массасынан 5-10 мас.% шамасында ауытқиды. Метанның конверсия процесіне температураның әсері, бастапқы реакциялық қоспаға су буының енгізілуі және M<sub>7</sub> металының үстеме мөлшері зерттелді. 5%Co-M<sub>1</sub>(9-1)-M<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторлары CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> қоспасынан синтез-газды өндіру алу үшін жоғары тиімділікті болып табылатыны байқалған. Метан мен көміртек қос totығының, яғни екі бастапқы өнімнің толық (100%) конверсиясы процестің түріне (МКК немесе БМКК) және M<sub>7</sub> металдың мөлшеріне байланысты 700-755°C температураларда жүзеге асырылады. Су буының енгізілуі метанның және көміртек қос totығының толық конверсиясының 40-50°C-де төмен журуіне мүмкіндік береді және синтез-газды сутегімен байытады. Аздаған су буы мөлшерінің енгізілуі кезінде H<sub>2</sub>/CO қатынасы ~1 -ден ~1,5-ке дейін өседі.

Поступила 29.07.2015г.