

УДК 541.124

БЕСПЛАМЕННОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ СЖИГАНИЕ МЕТАНА ДО МЕТАНОЛА

К. Досумов, Ш.А. Гильмундинов, М.М. Тельбаева, Н.А. Асанов, У.С. Суюмбаева

Институт проблем горения, Боевобай батыра 172, Алматы, Казахстан, dosumov50@mail.ru

Аннотация

Разработаны высокоэффективные $\text{TiO}_2\text{-NiO}$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-NiO}$ полиоксидные катализаторы на блочном металлическом носителе сотовой структуры для одностадийного прямого превращения метана в метанол. И продуктах реакции образовавшийся метанол определялся количественно хроматографическим методом. Образование метилового спирта в ходе парциального каталитического окисления метана было подтверждено также ИК – спектроскопическим методом. Методом электронной микроскопии было определено, что катализаторы содержат наноразмерные частицы оксидов металлов (10-40нм), предположительно, ответственные за активность полиоксидных катализаторов. Установлено, что наиболее эффективным среди исследованных катализаторов является ванадий-вольфрамовый катализатор, промотированный никелем, где степень превращения CH_4 в CH_3OH достигается 49% при 550 °С и объемной скорости 400 ч⁻¹.

Ключевые слова: катализ, метан, метанол, пламя, горение

Введение

В литературе известен ряд способов получения метанола из метана и метаносодержащих газов. В данное время интенсивно исследуется возможность создания эффективных каталитических процессов прямого окисления метана в метанол минуя стадию получения синтез-газа.

Метанол применяется для производства уксусной кислоты, формальдегида, а также как растворитель для красителей и лекарственных средств. Он используется в производстве метилтретбутилового эфира, являющегося одной из широко применяемых октано - повышающих присадок к бензинам и является метилирующим агентом для получения метил-метакрилата, диметилтерефталата и др. Метанол получает в основном из синтез - газа [1-3]. Синтез-газ может быть получен каталитической конверсией любого углеродсодержащего сырья, в том числе нефтяных остатков и углей: $\text{C}_y\text{H}_x(\text{C}) + \text{кислород (вода)} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$. На цинкхромовых катализаторах процесс проводят при температуре около 400 °С и давлении примерно 30 МПа, на медьцинкалюминиевых - при 200 – 300 °С и 5-8 МПа. Процесс получения метанола в настоящее время является двухстадийным и требует больших энергозатрат. В данной работе предлагается одностадийный каталитический способ получения метанола из метана на поли-

оксидных катализаторах, нанесенных на блочный металлический носитель сотовой структуры. Аналогичные работы были выполнены ранее [4-6] на нанесенных гетерополисоединениях 12 ряда молибдена и вольфрама, а также на катализаторах, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3,7].

Экспериментальная часть

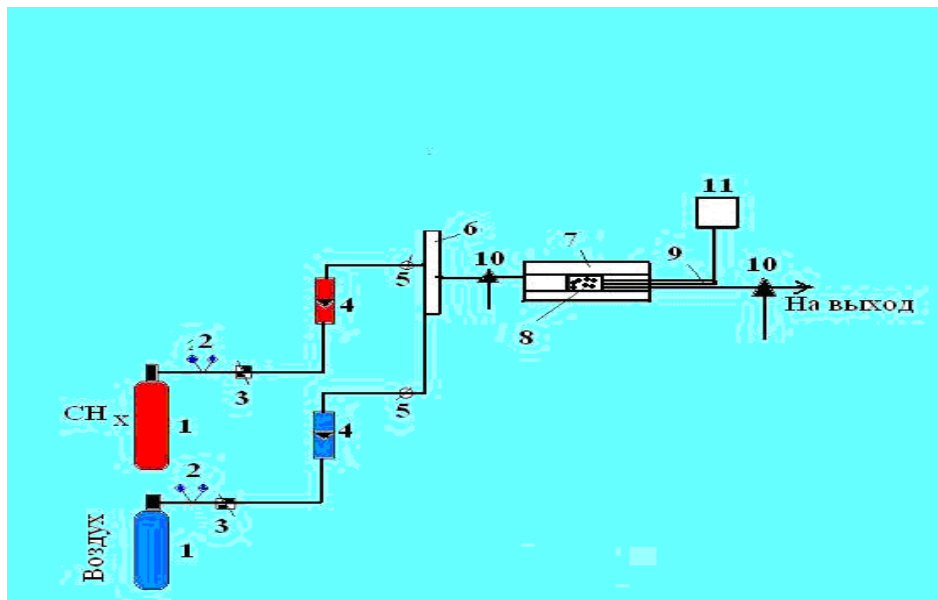
Реакция беспламенного сжигания метана до метанола исследовалась в проточной установке [рисунок 1] на блочном металлическом катализаторе в интервале температур 350 - 600°С, при объемных скоростях 400 – 1200 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Соотношение метан : воздух варьировалось в пределах от 6:3 до 3:3 Объем металлического блочного катализатора составлял 2 см³.

По результатам эксперимента было выявлено, что оптимальным соотношением CH_4 : воздух оказалось 5:3. При высоком содержании метана почти на всех катализаторах образовывалась сажа, в то же время, при избытке кислорода наблюдалось образование CO и CO_2 .

Анализ продуктов реакции проводился на хроматографах Кристалл 2000М и Chrom 370. Катализаторы готовились методом пропитки полимер – солевых композиции оксидов титана, вольфрама, ванадия, которые наносились как вторичный носитель на металлический каркас

блока из нитратных солей и в течение 2-х часов сушились при 150°C и 4-х часов прокаливались при $T=600^{\circ}\text{C}$. В качестве полимерных компонентов были использованы во-

дорастворимые неионные полимеры (поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль), которые образуют устойчивые водные смеси с солевыми растворами.



1-Газовый баллон; 2- Манометр; 3- Вентиль тонкого регулирования; 4-Ротаметр;
5- Кран; 6- Смеситель; 7- Система обогрева; 8- Катализатор; 9- Термопара;
10- Отборники проб до и после катализатора, 11 – КСП-3.

Рис. 1 – Установка для парциального окисления метана в метанол

В результате были получены наноразмерные частицы оксидов титана, ванадия, вольфрама (10-40 нм).

В качестве активного компонента катализаторов использовался оксид никеля в пределах 5%, нанесенный на вторичный носитель.

Результаты и обсуждения

Каталитические свойства переходных элементов –титана, вольфрама, ванадия в составе никель содержащих катализаторов исследованы в процессе одностадийного беспламенного сжигания метана до метанола.

Кривые зависимости степени превращения CH_4 в CH_3OH от температуры и объемной скорости потока газа, на титан - никелевом катализаторе, нанесенном на металлический блок с каналами сотовой структуры представлены на рисунке 2. Видно, по мере повышения температуры реакции от 350 до 600°C степень превращения CH_4 в CH_3OH возрастает. Наибольшая степень превращения CH_4 в CH_3OH до 43,0% на катализаторе достигается

при 600°C .

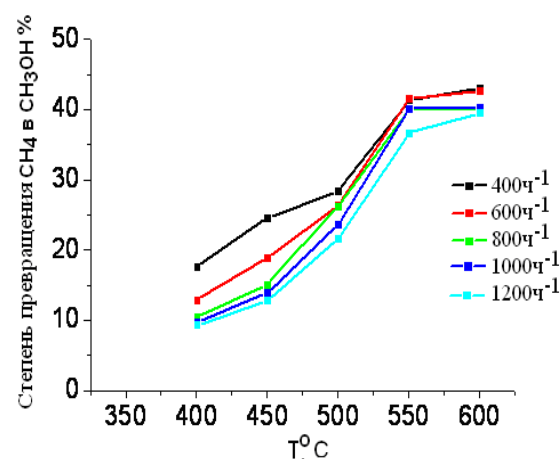


Рис. 2 – Влияние температуры и объемной скорости на степень окисления CH_4 в CH_3OH на титан-никелевом катализаторе, нанесенном на металлический блок с сотовой структурой

Повышение объемной скорости реакции окисления на металлическом блочном катализаторе, содержащем оксиды титана и никеля от 400 до 1200 ч^{-1} , приводит к снижению превращения CH_4 в CH_3OH . Высокая степень

превращения CH_4 в CH_3OH (43,0 %) достигается при малой объемных скоростях 400 – 600 ч^{-1} .

Таким образом, результаты исследований показывают, что оптимальными параметрами реакции превращения CH_4 в CH_3OH на металлическом блочном катализаторе, содержащем оксиды титана и никеля являются температура 600 $^{\circ}\text{C}$ и объемная скорость 400 – 600 ч^{-1} .

Аналогичные исследования были проведены на металлическом блочном катализаторе, содержащем смесь оксида ванадия и никеля. Результаты испытания приведены на рисунке 3. На V_2O_5 - NiO катализаторе, как и на оксиде титана-никеля, степень превращения CH_4 в CH_3OH с увеличением температуры возрастает. Наибольшая степень превращения CH_4 в CH_3OH до 42,4% на V_2O_5 - NiO катализаторе достигается при 550 $^{\circ}\text{C}$. Оптимальной объемной скоростью превращения CH_4 в CH_3OH на этом катализаторе, как на оксиде титана-никеля является 400 ч^{-1} .

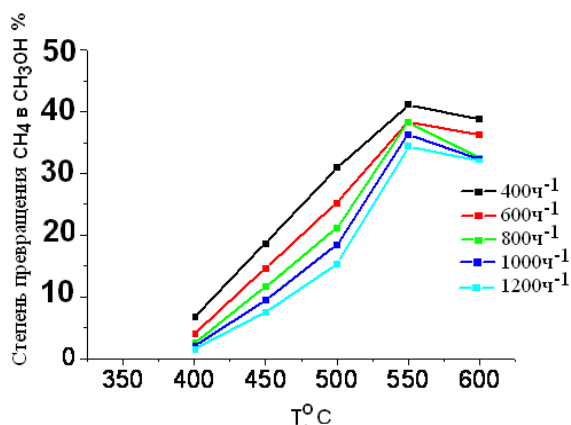
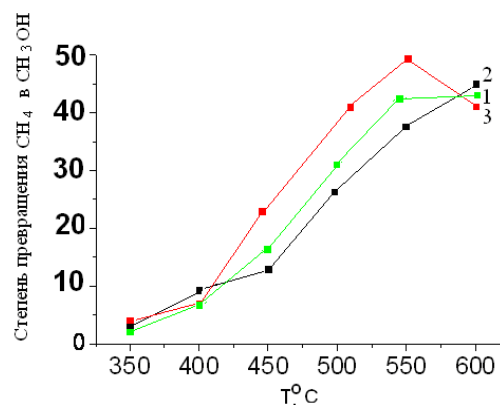


Рис. 3 – Влияние температуры на степень окисления CH_4 в CH_3OH на V_2O_5 - NiO катализаторе, нанесенном на металлический блок с сотовой структурой

На рисунке 4 представлены сравнительные данные активности исследованных катализаторов в реакции беспламенного сжигания метана до метанола.

Как видно, для превращения CH_4 в CH_3OH наиболее эффективным катализатором является никельсодержащий ванадий - вольфрамовый катализатор. Введение оксида вольфрама в состав никель-ванадиевого катализатора приводит к росту активности катализатора до 49% и снижает температуру оптимального превращения CH_4 в CH_3OH до 550 $^{\circ}\text{C}$.



1- TiO_2 - NiO ; 2 - V_2O_5 - NiO ; 3 - V_2O_5 - WO_3 - NiO

Рис. 4 – Зависимость степени окисления CH_4 в CH_3OH от температуры на полиоксидных катализаторах при объемной скорости 400 ч^{-1}

Исследования продуктов реакции методом ИК - спектроскопии подтвердило образование метилового спирта на исследованных катализаторах. Так, наблюдается наличие колебания OH -групп слабых интенсивностей при 3460 см^{-1} на титан-никель содержащем оксидном катализаторе. На ванадий-никелевом катализаторе наблюдаются OH -группы средней интенсивности 3450 см^{-1} , а также CO и CO_2 . Наиболее интенсивные пики OH - групп наблюдаются на высокоактивном ванадий-вольфрам - никелевом катализаторе при 3480 см^{-1} , а также - CH_2 , - CH_3 -группы при 2800-2900 см^{-1} .

Катализаторы были исследованы выборочно с помощью электронного микроскопа. На рисунке 5а изображен катализатор, представляющий собой четкие шестигранные кристаллы TiO_2 размерами кристаллитов 20-40 нанометров. На катализатора на основе V_2O_5 [рисунок 5б] наблюдаются частицы в виде чешуйчатых слоев размерами 10-30 нанометров. Возможно, активность катализаторов связана с образованием наночастицы активной фазы полиоксидов металлов, что согласуется с литературными данными [1,3].

Заключение

Разработаны высокоэффективные TiO_2 - NiO , V_2O_5 - NiO и V_2O_5 - WO_3 - NiO полиоксидные катализаторы одностадийного прямого превращения метана в метанол. Катализаторы готовились методом пропитки специ-

ально приготовленных полимер – солевых композиции вышеуказанных металлов на блочные металлические носители сотовой

структуры с последующей их термообработкой.

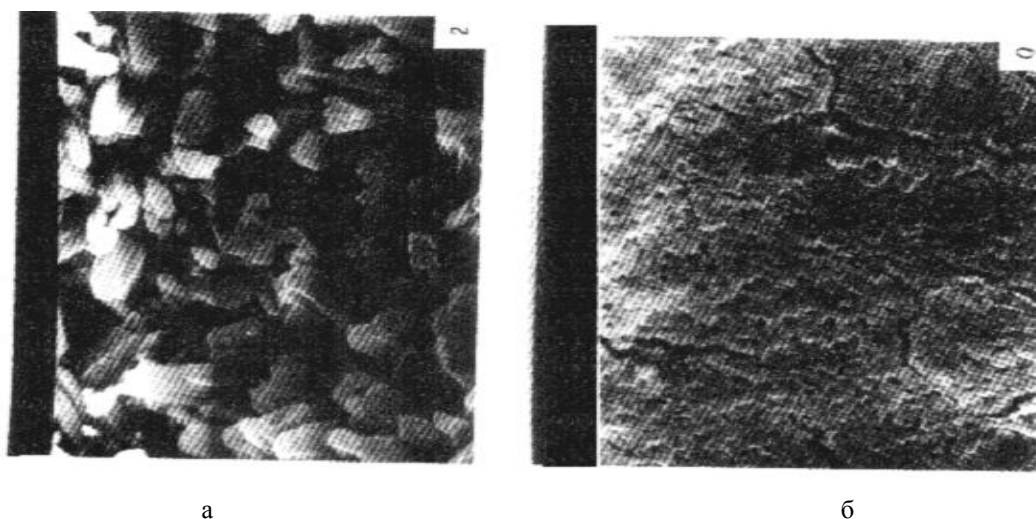


Рис. 5 – ЭМ снимок образцов катализаторов

В результате были получены наноразмерные частицы (10 – 40 нм) оксидов металлов, предположительно, ответственные за активность полиоксидных катализаторов. Установлено, что наиболее эффективным среди исследованных катализаторов является ванадий-вольфрамовый катализатор, промотированный никелем, где степень превращения CH_4 в CH_3OH достигается 49% при 550 °C и объемной скорости 400 ч⁻¹.

Литература

1. Закумбаева Г. Д., Шаповалова Л.Б. // Каталитическая переработка синтез-газа. Алматы, 2000, С.252.
2. Шелдон Р.А. // Химические продукты на основе синтез-газа. Перевод под ред. Локтева С.М. -М.: Химия, 1987, С.248.
3. Тулепов М.И. // Синтез СВС катализаторов парциального окисления метана в синтез-газ и получение метанола на их основе. Автореферат на соискание ученой степени кандидата химических наук. Алматы, 2004, - С.25.
4. Исмадиева Г.Е., Савельева Г.А., Момкенова Г.С., Суербаев Х.А., Жубанов К.А.

// Каталитическая окислительная конверсия природного газа в метанол. // Доклады НАН РК. 1995. №4. С.74-80.

5. Tungatarova S.A., Saveleva G.A., Dosumov K. // Oxidative conversion of methane over supported molybdenum heteropoly compounds // Sustainable Strategies for the Upgrading of Natural Gas: Fundamentals, Challenges, and Opportunities: Proc. NATO Advanced Study Institute, Vilamoura, July 6-19, 2003 / Vilamoura, 2003, p.345-350.

6. Авторское свидетельство: Савельева Г.А., Исмадиева Г.Е., Оразымбетова С.Д., Досумов К., Протопопова Г.Д. // Способ получения спиртов $\text{C}_4 - \text{C}_4$ // №37450 РК. опубл. 15.09.2003, Бюл. № 9. С.2.

7. Rahmetkaliev K. N., Mironenko A.V. // On catalytic combustion of the methane. // Inter.Sump. "Chemistry of flame front", Almaty, 1999. -Р. 155.

8. Симпозиум: VII Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов / Наноинженерия» Досумов К., Гильмундинов Ш.А., Асанов Н., Суюмбаев У. // Безпламенное сжигание метана до метанола на блочных катализаторах // 19-21 сентября, , Алматы, 2012, С.127-130.

FLAMELESS COMBUSTION OF METHANE TO METHANOL BLOCK CATALYSTS

K.Dossumov, Sh.A.Gil'mundinov, M.M.Telbayeva, N.A. Asanov, U.S. Suyunbaeva

Institute of Combustion problems, Bogenbai-Batyr 172, 480012, Almaty, Kazakhstan, dossumov50@mail.ru

Abstract

High efficiency $\text{TiO}_2\text{-NiO}$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-NiO}$ poly oxide catalysts on cellular structure modular metal carriers for one stage direct methane conversion to methanol were developed. The formed methanol were determined by chromatographic methods from reaction products. Formation of methyl alcohol in the catalytic partial oxidation of methane was also confirmed by IR - spectroscopic method. It was determined by electron microscopy that the catalysts consist metal oxide particles (10-40 nm), presumably responsible for activity of poly oxide catalysts. It was established that the vanadium- tungsten catalyst promoted with nickel, where conversion degree of CH_4 to CH_3OH reaches 49% at 550 °C and volume velocity 400 hour^{-1} is more efficient than other studied catalysts.

МЕТАН МЕТАНОЛҒА ЖАЛЫНСЫЗ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖАНУ**К. Досумов, Ш.А. Гильмундинов, М.М. Тельбаева, Н.А. Асанов, У.С. Суюнбаева**

Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к-сі 172, Алматы, Қазақстан, dossumov50@mail.ru

Аннотация

Блокты металлды кәрез құрылымды тасымалдаушыда метанның метанолға бір кезеңді айналуына жоғары эффективті $\text{TiO}_2\text{-NiO}$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-NiO}$ полиоксидті катализаторлар шығарылды. Метанол пайда болған реакция өнімдері сандық хроматографиялық әдіспен анықталды.

Метанды парциальды каталитикалық тотығулар нәтижесінде метилді спиртінің пайда болуы сонымен бірге ИК – спектроскопиялық әдіспен расталған. Катализаторлардың құрамында болжам бойынша, полиоксидті катализаторлардың белсенділігіне жауапты нано пішінді металл оксидтерінің (10-40нм) бөлшектері бар екендігі электронды микроскопия әдісімен анықталды. Зерттелген катализаторлар арасында 550 °C -да және 400 с^{-1} көлемді жылдамдықта, CH_4 в CH_3OH айналу дәрежесі 49% дейін жететін эффективтілігі жоғары никелмен промотирленген ванадий-вольфрамды катализаторы екендігі анықталды.