

УДК 547.211; 544.478

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА НА ПОЛИОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**К. Досумов, Г.Е. Ергазиева, Л.К. Мылтыкбаева, У.Суюнбаев, Н.Асанов**

Институт проблем горения, 050012, Казахстан, Алматы, ул. Богенбай батыра 172

e-mail: ergazieva_g@mail.ru

Аннотация

Изучено влияние модифицирующих добавок меди, неодима и молибдена на кислотность и дисперсность никелевого катализатора методами температурно-программированной десорбции аммиака и сканирующей электронной микроскопией. Измерена их активность в реакции парциального окисления метана (ПОМ) и углекислотной конверсии метана (УКМ). Показано, что наиболее активным является $\text{NiCuNdMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ катализатор. Определено, что ведение молибдена в состав $\text{NiCuNd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ катализатора повышает общую кислотность катализатора от $26,71 \cdot 10^{-4}$ до $29,46 \cdot 10^{-4}$ моль / гКат, а также дисперсность активных фаз поверхности катализатора. Данное изменение положительно влияет на активность катализатора в реакции ПОМ, концентрация водорода в продуктах реакции по сравнению с $\text{NiCuNd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ увеличивается от 60 до 70 об.%. Исследование каталитической активности катализатора $\text{NiCuNdMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ в реакции УКМ показало, что в интервале температур 650-900 °С наблюдается равновесный выход H_2 и CO . В процессе окисления метана в присутствии кислорода основным продуктом является водород, тогда как в процессе углекислотной конверсии метана образуется синтез-газ.

Ключевые слова: метан, катализаторы, синтез-газ, конверсия, температура

Введение

Природный газ является наиболее распространенным источником получения энергии и новых химических соединений: синтез-газ, водород, олефины и др.

Синтез-газ представляет собой сырье для получения оксигенатов (метанола, диметилового эфира и др.), а также для получения жидких и твердых углеводородов по методу Фишера-Тропша [1-5]. Водород, входящий в состав синтез-газа, находит применение в ряде крупнотоннажных химических процессов (производство аммиака, гидроочистка топлив, гидрокрекинг нефтяного сырья, изомеризация n-алканов и др.). В то же время водород может найти широкое применение в будущем как альтернативное моторное топливо [6-11].

Существует несколько методов каталитической переработки метана до синтез-газа и водорода - паровый риформинг, парциальное окисление и углекислотная конверсия.

Паровый риформинг является основным промышленным процессом получения синтез-газа и водорода из метана на никельсодержащих катализаторах. К недостаткам данного способа относят высокое отношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в полученной смеси, неудачное для использова-

ния в синтезах Фишера-Тропша, диметилового эфира, метанола, наличие в смеси больших количеств CO_2 , образование углерода на катализаторе, низкие объемные скорости ($5\text{-}8 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$), а также высокую металло- и энергоемкость [12-16].

Парциальное окисление метана в присутствии кислорода в синтез-газ широко исследуется как в части разработки катализаторов, так и технологии процесса. К настоящему времени уже разработаны эффективные катализаторы на основе благородных металлов, а также Ni, Co - перовскиты, содержащие РЗЭ, промотированные Pt, Fe, Cu [17-23]. Хотя методом парциального окисления можно получить привлекательное соотношение H_2/CO (1:1), в связи с взрывоопасностью процесса требует особых мер предосторожности, и находится на стадии лабораторных испытаний.

Углекислотная конверсия метана решает вопрос утилизации в синтез-газ одновременно двух парниковых газов - метан и диоксид углерода [24-27]. Углекислотная конверсия метана приводит к получению синтез-газа (H_2/CO) состава 1:1, что удобно, в частности, для получения поликарбонатов или формальдегида.

Применение УКМ также оправданно в тех случаях, когда необходимо перерабатывать природный газ, содержащий углекислый газ.

Такой низкосортный природный газ требует разделения для приведения его к товарному состоянию, в то же время угле-кислый газ, являющийся в данном случае загрязнителем, можно использовать как реагент для конверсии природного газа. Процесс углекислотной конверсии метана пока не получил широкого распространения в промышленности, поскольку основной проблемой является зауглероживание катализатора. Основные усилия в данной области направлены на разработку устойчивых к коксообразованию катализаторов [28].

В настоящей работе исследованы никельсодержащие катализаторы в окислении метана кислородом и углекислотной конверсии метана.

Экспериментальная часть

Исследование каталитической активности катализаторов в процессе ПОМ и УКМ проводили на автоматизированной проточной каталитической установке (ПКУ -1). 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, регулирование температур реактора, испарителя, запуск анализов осуществляется 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 трех колонках (длина 2

м, внутренний диаметр 3 мм) заполненных цеолитом NaX (2 колонки) и порпаком-Т, газ носитель - гелий и аргон. Условия проведения процессов: 0,1 МПа, температура задавалась в интервале 650-900 °С, соотношение метан: кислород 2:1, соотношение метан : диоксид углерода варьировалось в пределах 0,25-4.

Исследование морфологии поверхности полиоксидных катализаторов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D. Определение формирования кислотных центров на поверхности катализаторов проводили методом термопрограммированной десорбции аммиака на универсальном сорбционном газовом анализаторе (УСГА -101).

Для приготовления катализаторов использовали носитель 20% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ с удельной поверхностью 308,6 $\text{м}^2/\text{г}$. Нанесение активной фазы (Ni, Cu, Nd и Mo) проводили методом совместной пропитки носителя растворами азотнокислых солей и последующими сушкой при 350 °С (2 часа) и прокаливанием при 550 °С в течении трех часов.

Результаты и обсуждение

В реакции окисления метана кислородом были исследованы активности серии никельсодержащих катализаторов нанесенных на различные носители ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, Siral-40, CaX, Al_2O_3 , Siral-20, Siral-10 и AlSi) в интервале температур 600-900°С. Полученные результаты показали, что по выходу целевых продуктов оптимальным является катализатор, нанесенный на синтетический цеолит состава $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$.

Для повышения активности Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ катализатора изучено влияние оксидов переменной валентности (Mn, Co, Cu и Cr). Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние состава катализатора на выходы продуктов

Катализаторы	Состав газообразных продуктов, об. %						
	CH_4	H_2	CO	C_2H_6	C_2H_4	CO_2	O_2
1 % Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$	25	20	5	3,5	следы	16	2
2 % NiCo/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$	22,6	28	11	6,3	3	14,6	0,6
2 % NiMn/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$	11	35	20	7	5	20	0,2
2 % NiCr/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$	16	37	13	5	4	25	-
2 % NiCu/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$	4,9	60	15	13	7	9,1	-

Приготовленные катализаторы испытывались при условии реакции - $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2,0 : 1,0$, $V = 3900 \text{ ч}^{-1}$. Из таблицы 1 видно, что наиболее оптимальным составом двухкомпонентного катализатора является NiCu, концентрация водорода в продуктах реакции составляет 60 об. %.

Согласно литературным данным добавление редкоземельных элементов повышает

селективность и активность оксидных катализаторов в процессе ПОМ [29]. К наиболее оптимальному составу 2 % NiCu / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZSM-5}$ катализатора были добавлены соли редкоземельных элементов – Ce, La, Nd и Sm. Полученные результаты представлены на рисунке 1. Промотирующий эффект оказывает добавки неодима, где концентрация в продуктах реакции водорода повышается до 68 об. %.

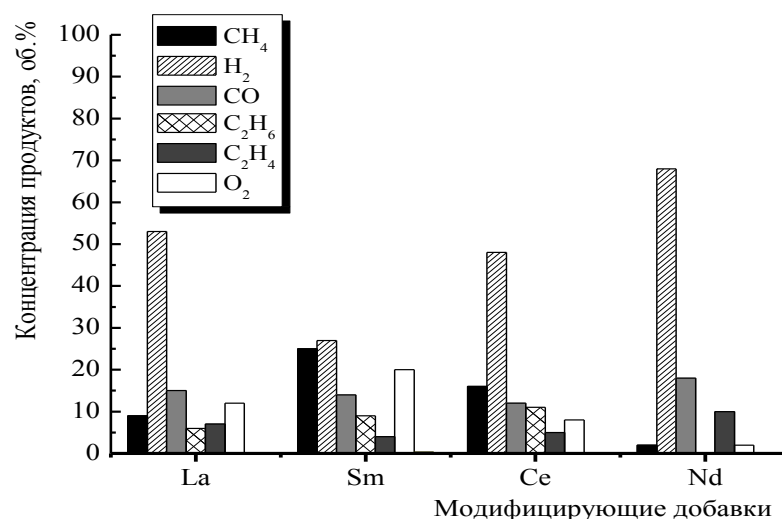


Рис. 1 – Влияние добавок редкоземельных элементов на активность 2% NiCu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZSM-5}$ катализатора

По литературным данным [30,31] активность катализатора увеличивается по мере повышения кислотных центров катализатора. Нами установлено, что усложнение состава трехкомпонентного катализатора добавлением оксидов кислотного характера W и Mo, приводит к повышению водорода до 69 об. % в случае вольфрама. При добавлении молибдена в состав NiCuNd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ катализатора концентрация водорода в продуктах реакции увеличивается до 70 об. %. Согласно литературе [32], с модифицированием катализатора молибденом образуются новые соединения в объеме и на поверхности катализатора, способные к перестройке, изменяются электронные взаимодействия между элементами катализатора, возникают новые валентные состояния молибдена (например Mo^{6+} , Mo^{5+} , Mo^{4+}), возможно эти свойства молибдена повлияли на активность катализатора, что привело к повышению концентрации водорода в продуктах реакции от 60 до 70 об. %.

Таким образом, среди изученных никель содержащих катализаторов наибольшую активность в процессе окислительной кон-

версии метана в присутствии кислорода показал NiCuNdMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ катализатор.

В дальнейшем на NiCuNdMo / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ катализаторе исследована углекислотная конверсия метана. Влияние температуры реакции на активность катализатора изучено в интервале температур 600-900 °C при объемной скорости 3600 ч^{-1} и соотношении $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 2$ (рисунок 2). Как видно из рисунка, с повышением температуры процесса УКМ от 600 до 900 °C конверсия метана возрастает от 4 % до 78 %, а в случае двуокиси углерода - от 5 до 98 %. При температуре реакции 600 °C в продуктах реакции наблюдается образование H_2 (1,6 об. %) и CO (6,9 об. %). С увеличением температуры процесса от 600 до 900 °C в продуктах реакции происходит увеличение концентрации водорода до 49,8 об. %, а монооксида углерода до 45,0 об. %, то есть, несмотря на то, что соотношение исходных компонентов не изменялось $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 2$, конверсия диоксида углерода заметно выше, чем у метана. Из полученных экспериментальных данных следует, что на данном катализаторе, практически на всем

температурном интервале наблюдается равновесный выход H_2 и CO , аналогичные данные

были получены в работе [33] на катализаторе Ni/Al_2O_3 .

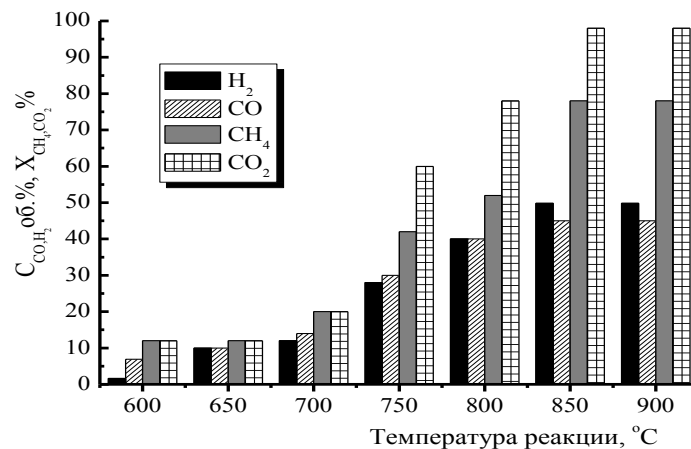
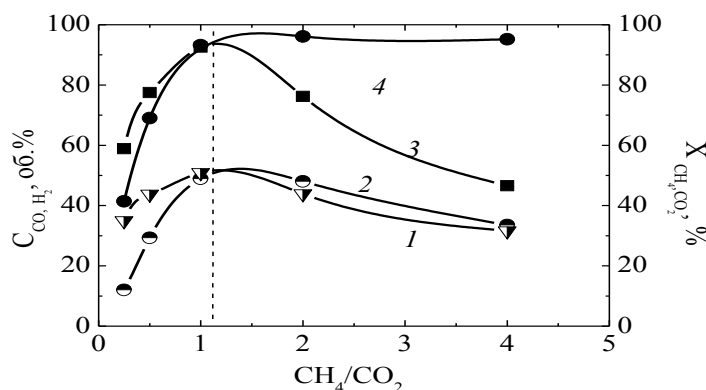


Рис. 2 – Влияние температуры реакции на конверсию CH_4 и CO_2 и концентрации основных продуктов реакции

Из рисунка 3 видно, что при $T = 850^\circ C$ концентрации водорода и монооксида углерода выходят на плато, в связи с этим, исследование влияния соотношения CH_4/CO_2 в интервале от 0,5 до 4 на активность катализатора велось при данной температуре.

Результаты влияния соотношения CH_4/CO_2 на активность катализатора $NiCuNdMo / Al_2O_3HZSM-5$ представлены на рисунке 3.



1- CO ; 2- H_2 ; 3- CH_4 ; 4- CO_2

Рис. 3 – Влияние соотношения CH_4/CO_2 на активность катализатора

Видно, что зависимость конверсии метана от соотношения CH_4/CO_2 носит экстремальный характер с максимумом расположенным в районе близком к 1 и соответствует 92,6 %. Кривые образования целевых продуктов реакции - водорода и монооксида углерода также имеют максимальные значения (H_2 - 49 об.% и CO - 50 об.%) при соотношении CH_4/CO_2 близком к 1. Повышение величины соотношения ведет к достаточно быстрому снижению

конверсии метана. В отличие от метана, конверсия диоксида углерода при соотношении близком к 1 достигает 92,3 % с дальнейшим выходом на плато до значений порядка 96%. Согласно [34] диоксид углерода взаимодействуя с водородом расходуется на образование углерода и воды.

Можно констатировать, что наиболее благоприятным соотношением для процесса УКМ является стехиометрическое, при кото-

ром достигаются максимальные выходы продуктов реакции- синтез газа и наибольшая конверсия исходных реагентов.

Влияние объемной скорости на процесс УКМ исследовано в интервале от 1800 до

14400 ч⁻¹. Полученные результаты (рисунок 4) показывают, что с увеличением объемной скорости от 1800 до 3600 ч⁻¹ как конверсия, так и выходы продуктов реакции находятся практически на одном уровне.

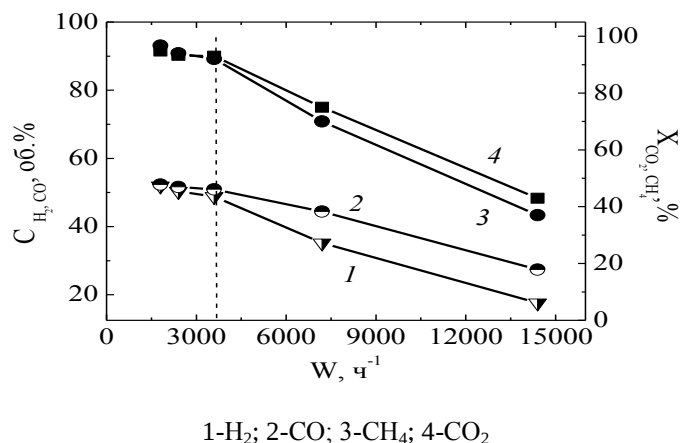


Рис. 4 – Влияние объемной скорости на активность катализатора

На рисунке 5 показано влияние изменения содержания углеродных отложений на поверхности катализатора в зависимости от объемной скорости процесса.

Полученная зависимость имеет максимум, приходящийся на интервал 3300-5000 ч⁻¹, то есть практически приходится на оптимальную величину объемной скорости, для которой характерны наилучшие показатели конверсии и выходы целевых продуктов. Отложение углерода не понижает активность катализатора, возможно на данном катализаторе в реакции УКМ работают активные центры которые не блокируются отложившимся углеродом [35].

Таким образом, наиболее оптимальными технологическими параметрами получения синтез газа в процессе УКМ на $\text{NiCuNdMo} / \text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ катализаторе являются: температура - 850 °С, объемная скорость - 3600 ч⁻¹ и соотношение $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 - 1:1$.

Следует отметить, что в процессе окисления метана в присутствии кислорода основным продуктом является водород, тогда как в процессе уголекислотной конверсии метана образуется синтез газ.

Для выяснения причины активности изученных модифицированных катализаторов они были исследованы с применением методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД).

Морфологию поверхности катализаторов в зависимости от введения модифицирующих добавок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, полученные результаты представлены на микрофотографиях.

Как видно из рисунка 6 с усложнением состава полиоксидного катализатора увеличивается дисперсность активных фаз поверхности, что положительно влияет на каталитическую активность катализаторов. Формирование кислотных центров на поверхности катализаторов исследовалось с использованием термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД), полученные данные представлены в таблице 2. Как видно из таблицы на всех катализаторах, десорбция аммиака с поверхности катализаторов протекает в трех температурных интервалах. В интервале температур 50-200°С аммиак десорбируется, возможно, со слабых кислотных центров катализатора.

В интервале 200-300°С десорбируется аммиак с центров средней силы, с сильных кислотных центров выше 300°С, что согласуются с данными работ [36, 37]. С усложнением состава катализатора ($\text{NiCuNdMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZSM-5}$) количество аммиака десорбируемого со средних кислотных центров увеличивается по сравнению с $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZSM-5}$ от $6,32 \cdot 10^{-4}$ до $9,78 \cdot 10^{-4}$, также повышается количество аммиака десорбируе-

мого со слабых кислотных центров от $7,22 \cdot 10^{-4}$ до $14,87 \cdot 10^{-4}$ моль/гКт.

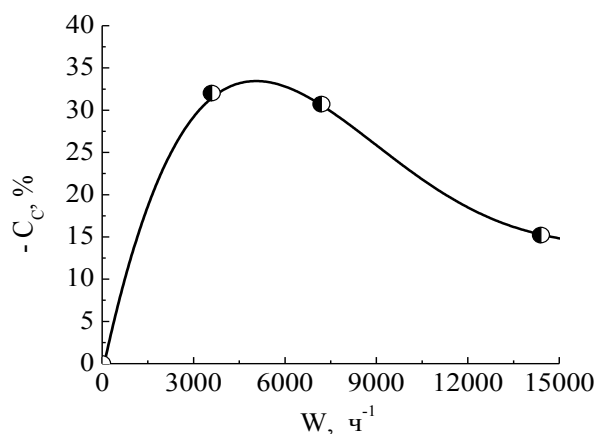


Рис. 5 – Влияние объемной скорости на концентрацию углерода

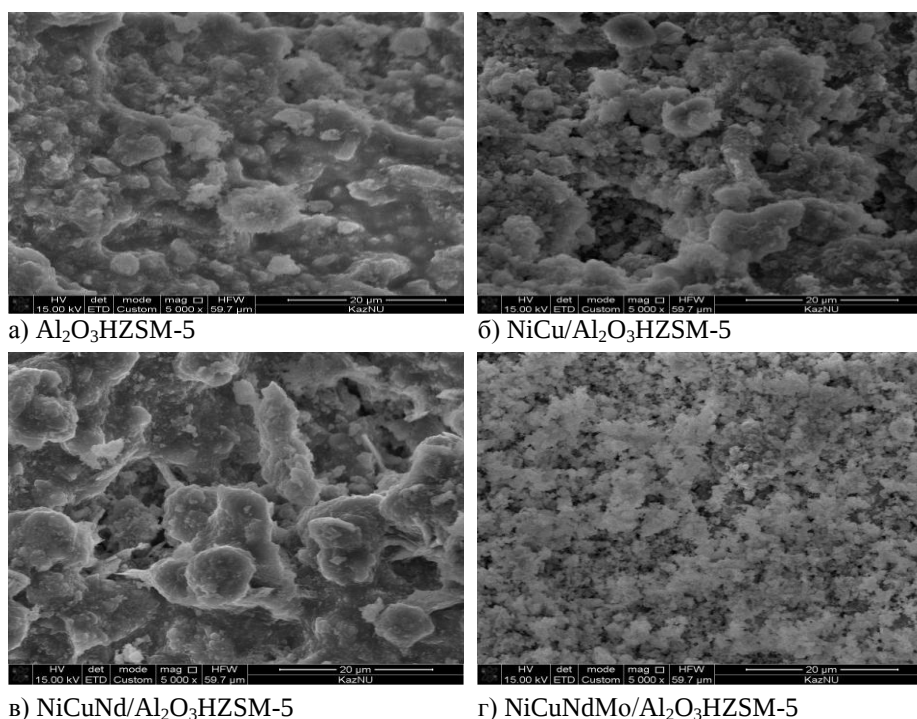


Рис. 6 – Микрофотографии катализаторов

Заключение

Таким образом, в реакции окисления метана в присутствии кислорода исследованы никельсодержащие катализаторы нанесенные на различные носители как $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZSM-5}$, Siral-40, CaX, Al_2O_3 , Siral-20, Siral-10 и AlSi. Наибольшую активность показал катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZSM-5}$, при этом концентрация водорода в продуктах реакции составляет 20 об.%. Установлено, что повышение активности $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZSM-5}$ катализатора наблюдается при добавлении оксидов металлов переменной ва-

лентности (Mn, Co, Cu и Cr). Наиболее оптимальным составом является NiCu, концентрация водорода в продуктах реакции составляет 60 об.%. Добавление редко-земельных элементов в состав $\text{NiCu} / \text{Al}_2\text{O}_3\text{ZSM-5}$ изменяет активность катализатора. Наибольший промотирующий эффект оказывает неодим, концентрация водорода в продуктах реакции повышается до 68 об.%. Усложнение состава $\text{NiCuNd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ катализатора добавлением оксидов кислотного характера W и Mo, приводит к повышению выхода водорода до 69 и 70 об.%, соответственно. С введением мо-

либдена в состав NiCuNd/Al₂O₃HZSM-5 катализатора увеличение концентрации водорода в продуктах реакции от 60 до 70 об.% объясняется с повышением кислотности катализатора от $26,71 \cdot 10^{-4}$ до $29,46 \cdot 10^{-4}$ моль / гКат, а также с увеличением дисперсности активных фаз поверхности катализатора. Исследование процесса окислительного превращения метана в присутствии диоксида углерода на катализаторе

ре NiCuNdMo / Al₂O₃HZSM-5 показало, что оптимальными условиями процесса являются соотношение CH₄:CO₂ – 1:1, T - 850 °C, W - 3600 ч⁻¹ при этом концентрация образовавшегося водорода 48,9 об.%, монооксида углерода 50,9 об.%, конверсия метана - 92,6 % и диоксида углерода - 93,2 %. Определено, что в процессе УКМ в интервале температур 650-900 °C наблюдается равновесный выход H₂ и CO.

Таблица 2 – Результаты исследования термопрогармированной десорбции аммиака с катализаторов

Образец	Температурный максимум, °C	Объем адсорбированного аммиака	
		моль/г Кт	Общее количество моль/г Кт
1 % Ni/Al ₂ O ₃ ZSM-5	130	$7,22 \cdot 10^{-4}$	$18,09 \cdot 10^{-4}$
	230	$6,32 \cdot 10^{-4}$	
	620	$4,55 \cdot 10^{-4}$	
2 % NiCu/Al ₂ O ₃ ZSM-5	160	$9,02 \cdot 10^{-4}$	$22,36 \cdot 10^{-4}$
	280	$8,13 \cdot 10^{-4}$	
	660	$5,21 \cdot 10^{-4}$	
3 % NiCuNd/Al ₂ O ₃ ZSM-5	135	$12,35 \cdot 10^{-4}$	$26,71 \cdot 10^{-4}$
	275	$8,55 \cdot 10^{-4}$	
	650	$5,81 \cdot 10^{-4}$	
4 % NiCuNdMo/Al ₂ O ₃ ZSM-5	120	$14,87 \cdot 10^{-4}$	$29,46 \cdot 10^{-4}$
	250	$9,78 \cdot 10^{-4}$	
	640	$4,81 \cdot 10^{-4}$	

Литература

1. Tsolakis A., Wyszynski M.L. Biogas Upgrade to Syn-Gas (H₂-CO) via Dry and Oxidative Reforming // International Journal of Hydrogen Energy. - 2011. -Vol.36 (1). - P. 397- 404.
2. Valliyappan T., Bakhshi N.N., Dalai A.K. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas // Bioresource Technology. - 2008. -Vol. 99. - P. 4476 - 4483.
3. Provendier H., Petit C., Kiennemann A., Foscolo P.U. Development of catalysts suitable for hydrogen or syn-gas production from biomass gasification // Biomass and Bioenergy. - 2002. - Vol.22 (5). -P. 377-378.
4. Jens R Rostrup-Nielsen. New aspects of syngas production and use // Catalysis Today. - 2000. - Vol. 63 (2-4). - P. 159 - 164.
5. Bharadwaj S.S., Schmidt L.D. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas // Fuel Processing Technology. - 1995. - Vol. 42 (2-3). - P. 109 - 127.
6. Freni S., Calogero G., Cavallaro S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions // Journal of Power Sources. - 2000. - Vol. 87 (1). - P. 28 - 38.
7. Debabrata Das, T.Nejat Veziroğlu. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature // International Journal of Hydrogen Energy. - 2001. -Vol. 26 (1). - P. 13 - 28.

vey of literature // International Journal of Hydrogen Energy. - 2001. -Vol. 26 (1). - P. 13 - 28.

8. Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C., Leung, K. Sumathy. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2007. - Vol.11. - P. 401.
9. Hawkes F.R., Dinsdale R., Hawkes D.L., Hussy I. Sustainable Fermentative Hydrogen Production: Challenges for Process Optimisation // International Journal of Hydrogen Energy. - 2002. - Vol. 27 (11-12). - P. 1339 - 1347.
10. Ilgi Karapinar Kapdan, Fikret Kargi. Bio-hydrogen production from waste materials // Enzyme and Microbial Technology. - 2006. - Vol.38 (5). -P. 569-582.
11. Anca Faur Ghenciu. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems // Current Opinion in Solid State and Materials Science. -2002. -Vol 6(5). - P. 389 – 399.
12. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC // Journal of Power Sources.-2007.-Vol.163 (2). - P. 943-951.

13. Vasant R. Choudhary, Kartick C. Mondal. CO₂ reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst // *Applied Energy*. - 2006. -Vol 83 (9). - P. 1024–1032.
14. Benjamin T. Schädel, Matthias Duisberg, Olaf Deutschmann. Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst // *Catalysis Today*. - 2009. - Vol. 142 (1–2). -P.42–51.
15. Parizotto N.V., Rocha K.O., Damyanova S., Passos F.B., Zanchet D., Marques C.M.P., Bueno A J.M.C. lumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke formation // *Applied Catalysis A: General*. - 2007. - Vol. 330.- P. 12–22.
16. Mohammad Nurunnabi, Ken-ichiro Fujimoto, Kimihito Suzuki, Baitao Li, Shigeru Kado, Kimio Kunitomi, Keiichi Tomishige. Promoting effect of noble metals addition on activity and resistance to carbon deposition in oxidative steam reforming of methane over NiO–MgO solid solution // *Catalysis Communications*. - 2006. -Vol.7 (2). -P. 73–78.
17. Mattos L.V., Oliveira de E.R., Resende P.D., Noronha F.B., Passos F.B. Partial oxidation of methane on Pt/Ce–ZrO₂ catalysts // *Catalysis Today*.-2002.-Vol.77(3).245.-P.245-256.
18. Al-Musa A., Shabunya S., Martynenko V., Al-Mayman S., Kalinin V., Al-Juhani M., Al-Enazy K. Partial oxidation of methane in an adiabatic-type catalytic reactor // *Journal of Power Sources*. -2014. -Vol. 246. -P. 473.
19. Mansouri, Benlounes O., Rabia C., Thouvenot R., Bettahar M.M., Hocine S. Partial oxidation of methane over modified Keggin-type poly oxotungstates // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2013. -Vol. 379. - P. 255-262.
20. LIU Ruiyan, YANG Meihua, HUANG Chuanjing, WENG Weizheng, WAN Huilin. Partial oxidation of methane to syngas over mesoporous Co–Al₂O₃ catalysts // *Chinese Journal of Catalysis*. -2013. -Vol. 34 (1). -P. 146-15.
21. Sara Boullousa-Eiras, Tiejun Zhao, Estelle Vanhaecke, De Chen, Anders Holmen. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Rh/Zr_xCe_{1-x}O₂–Al₂O₃ // *Catalysis Today*. -2011. - Vol. 178 (1). -P. 12-24.
22. Jiubiao Hu a, Changlin Yu, Yadong Bi, Longfu Wei, Jianchai Chen, Xirong Chen. Preparation and characterization of Ni/CeO₂–SiO₂ catalysts and their performance in catalytic partial oxidation of methane to syngas // *Chinese Journal of Catalysis*. - 2014. -Vol. 35. -P. 8–20.
23. Vellaa L.D., Villoria J.A., Specchiaa S., Motab N., Fierrob J.L.G., Specchiaa V. Catalytic partial oxidation of CH₄ with Nickel-Lanthanum-based catalysts // *Catalysis Today*. -2011. -Vol. 171 (1). -P. 84-96.
24. Jack H Lunsford. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // *Catalysis Today*. - 2000. -Vol. 63 (2–4). -P. 165–174.
25. Ye Wang, Yasuo Ohtsuka. CaO–ZnO Catalyst for Selective Conversion of Methane to C₂Hydrocarbons Using Carbon Dioxide as the Oxidant // *Journal of Catalysis*. -2000. -Vol. 192 (1). -P. 252–255.
26. H.Y Wang, E Ruckenstein. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support // *Applied Catalysis A: General*. -2000. -Vol. 204 (1). -P. 143-152.
27. Vesna Havran, Milorad P. Duduković, Cynthia S. Lo. Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Value Products // *Ind. Eng. Chem. Res.* -2011. -Vol. 50 (12). -P. 7089–7100.
28. Mun-Sing Fan, Ahmad Zuhairi Abdullah, Subhash Bhatia. Catalytic Technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas // *ChemCatChem*.-2009.-Vol.1(2).-P. 192.
29. Dedov A.G., Loktev A.S, Moiseev I.I., Aboukais A., Lamonier J.F., Filimonov I.N. Oxidative coupling of methane catalyzed by rare earth oxides: Unexpected synergistic effect of the oxide mixtures // *Applied Catalysis A: General*. -2003. - Vol. 245 (2). -P. 209-220.
30. Chen L.Y., Lin L.W., Xu Z.S., Li X.S., Zhang. Dehydro-oligomerization of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst // *Journal of Catalysis*. - 1995. -Vol. 157 (1). -P. 190-200.
31. Avelino Corma and Hermenegildo García. Lewis Acids as Catalysts in Oxidation Reactions: From Homogeneous to Heterogeneous Systems // *Chem. Rev.* -2000. -Vol. 102 (2). - P. 3837–3892.
32. Марголис Л.Я. Жизнь гетерогенных катализаторов в химической реакции // *Соросовский образовательный журнал* - 1997.- № 3. - С. 64 - 68.

33. Castro Luna A.E., Iriarte M. E. A continuous catalytic system for biodiesel production // Applied Catalysis A: General. -2008. -Vol.343 (1). -P. 10.

34. Адаму А.А., Кислов В.Р., Скудин В.В. Материальный баланс углекислотной конверсии метана в мембранном реакторе - контакторе // Успехи в химии и химической технологии - 2014.- Том.28, №10. - С.17-20.

35. В.Веселов. Научные основы каталитической конверсии углеводородов. Киев. - 1977.

36. Michael Lallemand, Annie Finiels, François Fajula, Vasile Hulea. Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites // Applied Catalysis A: General. -2006. -Vol. 301 (2). -P. 196-201.

37. Zhichun Si, Duan Weng, Xiaodong Wu, Jiang Yang, Bin Wang. Modifications of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions by nickel and sulfate as catalysts for NO reduction with ammonia in excess O_2 // Catalysis Communications. -2010. - Vol.11 (13, 26). -P. 1045-1048.

OXIDATION OF METHANE ON POLYOXIDE CATALYSTS

K. Dossumov, G.Y.Yergazyieva, L.K.Myltykbayeva, U.Suyunbayev, N. Asanov.

Institute of Combustion Problems, 172, Bogenbai Batyr str., Almaty, 050012, Kazakhstan,

e-mail: ergazieva_g@mail.ru

Abstract

The effect of modifying additives of copper, neodymium and molybdenum on acidity and dispersity of nickel catalyst was studied by temperature-programmed desorption of ammonia and scanning electron microscopy methods. Their activity in the reaction of partial oxidation of methane (POM) and dry reforming of methane (DRM) were measured. The NiCuNdMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ was found to be the best catalyst. The introduction of molybdenum into the composition of NiCuNd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ catalyst was determined to increase general acidity of the catalyst from $26,71 \cdot 10^{-4}$ to $29,46 \cdot 10^{-4}$ mol / gKt, and also it increases the dispersion of the active phases of the catalysts surface. This data of change positively affects the activity of the catalyst in POM reaction, concentration of hydrogen in the reaction product compared with NiCuNd / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ increases from 60 to 70 vol.%. The investigation of the catalytic activity of NiCuNdMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ catalyst in the reaction of DRM have shown, that equilibrium yield of H_2 and CO is observed in the temperature range of 650-900 °C. The main product in the process of oxidative conversion of methane by oxygen is hydrogen, whereas in the process of oxidative conversion of methane by carbon dioxide synthesis gas is formed.

ЖАРТЫЛАЙ ТОТЫҚТЫРҒЫШ КАТАЛИЗАТОРДА МЕТАННЫҢ ТОТЫҒУЫ

К. Досумов, Г.Е. Ергазиева, Л.К. Мылтыкбаева, У.Суюнбаев, Н.Асанов

Жану проблемалары институты, 050012, Қазақстан, Алматы қ., Бөгенбай батыр көш 172.

e-mail: ergazieva_g@mail.ru

Аннотация

Түрлендіргіш қоспа мыс, неодим, молибденнің қышқылдыққа және никельді катализаторға дисперсиялық әсерін үйрену аммиак және электронды сканерлеу микроскопия десорбциясымен температурасы бағдарламаланған әдістермен. Реакциядағы олардың активтілігі метанның(ПОМ) ішінара тотығуына және метанның көміртегі қос тотықты конверсиясы (УКМ).

Ең белсендісі NiCuNdMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ катализаторы болып табылады деп көрсетілген. Молибденнің NiCuNd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ катализатор құрамына кіріуі катализатордың жалпы қышқылдығын $26,71 \cdot 10^{-4}$ дан $29,46 \cdot 10^{-4}$ моль / гКат, ға дейін артады, сондай-ақ катализатор бетінде белсенді фазаның дисперсиялығы. Бұл ПОМ реакциясында катализатордың белсенділігіне оң өзгеріс енгізді. реакция өніміндегі сутегі концентрациясы NiCuNd / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ пен салыстырғанда 60 тан 70% ға артады. Ni-CuNdMo / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HZSM-5}$ катализатордың УКМ реакциядағы каталитикалық белсенділігінің зерттеу мынаны көрсетті, температура 650-900 ° C аралығында H_2 және CO бірдей салмақта бөлінеді. Метан тотығу барысында оттегі қатысуымен негізгі өнім сутегі болып табылады, ал метанның көмірқышқыл айырбастау процесінде синтез газ өндірілген.