**ПАРОКИСЛОРОДНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ И ВОДОРОД**

**Мылтыкбаева Л.К.1\*, Ергазиева Г.Е1., Досумов К2., Тулибаев Е.М.1**

**1 РГП «Институт проблем горения», Казахстан, г. Алматы**

**2Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа**

В настоящее время в мире большая часть производимого в промышленном масштабе водорода и синтез-газа (СО+Н2) получается в процессе паровой и парокислородной конверсии метана. Для отделения водорода от углеродной основы в метане, которое происходит в химических паровых реформерах на каталитических поверхностях, требуются температура - 750-8500С [1]. Полученный таким путем водород применяется в качестве реагента для очистки нефти, для производства аммиака, как экологически чистое моторное топливо, а также для ракетной техники [2,3].

Синтез-газ представляет собой сырье для получения оксигенатов (метанола, диметилового эфира и др.) и находит применение в качестве восстановителя в металлургических процессах, а также для получения жидких и твердых углеводородов по методу Фишера-Тропша [4].

В настоящей работе был исследован никель-молибденсодержащий катализатор в процессе паровой и парокислородной конверсии метана.

Эксперименты по испытанию эффективности работы катализаторов проводили на автоматизированной проточной каталитической установке (ПКУ -1). Продукты реакции идентифицировали хроматографически на приборе "ХРОМОС ГХ-1000".

На начальном этапе модифицированный оксидами (Mo, Zr и La) NiО/ γ -Al2O3 катализатор был исследован в реакции паровой конверсии метана в интервале температур 600-850оС. На рисунке представлены результаты, полученные при оптимальных технологических условиях процесса: соотношение СН4:Н2О=1:1, Тр= 8500С и объемной скорости реакции равной 1000 ч-1.



1 - 3%NiO/Al2O3; 2- 3%NiO-2%La2O3/Al2O3; 3 - 3%NiO-2%MoO3/Al2O3; 4 - 3%NiO-2%ZrO2/Al2O3

Рисунок – Активность катализаторов в реакции паровой конверсии метана

Как видно из рисунка, при паровой конверсии метана меняется характер влияния промотирующих добавок на активность 3% NiO /Al2O3 катализатора. При добавлении оксида циркония снижается активность никелевого катализатора, конверсия метана уменьшается от 35 до 17 %. Наибольшая конверсия метана (41%) достигается при добавлении оксида молибдена в состав 3%NiО/Al2O3 катализатора, при этом в продуктах реакции наблюдается и наибольшая концентрация Н2 (28 об.%), концентрация СО составляет 6 об.%. Соотношение полученного синтез-газа достигает Н2:СО=4:1. Результаты ТПВ и СЭМ показали, что добавление оксида молибдена способствует зарождению новых активных центров (МоО3↔МоО2) и облегчает прохождение окислительно – восстановительных процессов в ходе реакции углекислотной конверсии метана.

Далее изучено влияние содержания молибдена в составе 3%NiO - MoO3 /Al2O3 катализатора на его активность в реакции паровой конверсии метана. В таблице 1 представлены результаты, полученные при температуре реакции 850оС и объемной скорости 1000 ч-1.

Из таблицы 1 видно, что с увеличением содержания оксида молибдена от 0.5 мас. % до 3 мас.% в составе NiO - MoO3 /Al2O3 катализатора выход целевых продуктов проходит через максимум при содержании молибдена 1 мас. %.

Таблица 1 - Влияние содержания оксида молибдена на активность никельсодержащего катализатора в процессе паровой конверсии метана (СН4 : Н2О= 1:1).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Катализаторы, нанесенные на Al2O3 | ХСН4, % | СН2, об.% | ССО, об.% |
| 3 % NiО - 0.5 % MoО3 | 38 | 30 | 13 |
| 3 % NiО - 1 % MoО3 | 92 | 70 | 23 |
| 3 % NiО - 2 % MoО3 | 41 | 28 | 6 |
| 3 % NiО - 3 % MoО3 | 44 | 31 | 5 |

На 3%NiO - 1% MoO3 /Al2O3 катализаторе при паровой конверсии метана концентрация водорода увеличивается до 70 об. %, также образуется 23 об. % оксида углерода (II), при этом конверсия метана достигает значения 92 %.

Далее для повышения конверсии метана исследовано парокислородное превращение метана в синтез-газ. Изучено влияние соотношения реакционной смеси (СН4 : Н2О : О2) на активность 3%NiО -1%MoО3/Al2O3 катализатора при оптимальных условиях реакции: Т = 8500С, W = 1000 ч-1. В таблице 2 приведены данные по влиянию соотношения СН4: Н2О : О2 на процесс парокислородной конверсии метана на 3%Ni - 1%Mo/γ-Al2O3 катализаторе.

Таблица 2 - Влияние соотношения СН4:Н2О:О2 в исходной реакционной смеси на направление процесса

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Концентрация СН4:Н2О:О2,% | Соотношение СН4:Н2О:О2 | ХСН4, % | СH2, % | ССО, % |
| 40.0% : 40.0%: 20.0% | 1 : 1 : 0.5 | 99 | 66 | 31 |
| 33.3% : 33.3%: 33.3% | 1 : 1 : 1 | 99 | 61 | 32 |
| 28.7% : 28.7%: 42.8% | 1 : 1 : 1.5 | 99 | 51 | 19 |
| 25.0% : 25.0%: 50.0% | 1 : 1 : 2 | 94 | 18 | 5.5 |
| 57.1% : 28.5%: 14.4% | 2: 1:0.5 | 99 | 78 | 28 |
| 50.0% : 25.0%: 25.0% | 2: 1:1 | 99 | 72 | 31 |
| 40.0% : 20.0%: 40.0% | 2: 1:2 | 100 | 70 | 34 |

Результаты влияния соотношения реагентов (метан : пары воды : кислород) в парокислородной конверсии метана показали, что с увеличением содержания кислорода от 20 до 50 об.% в составе исходной реакционной смеси (ИРС) идет снижение концентрации водорода в продуктах реакции от 66 до 18 об.% и оксида углерода от 31 до 5.5 об.%. Также наблюдается понижение конверсии метана от 99% до 94%.

Увеличение содержания метана до 57.1 % и снижение содержания кислорода до 14.4 % в ИРС приводит к повышению выхода водорода до 78%, при этом соотношение Н2/СО= 2.8. Повышение содержания метана и кислорода в ИРС до 40% (СН4 : Н2О : О2 =2: 1 :2) привело к 100% конверсии метана; соотношение образовавшегося синтез газа составило Н2/СО = 2.

Таким образом, для процесса паровой конверсии метана усовершенствован состав оксидного 3% NiО / Al2O3 катализатора путем введения промотирующей добавки (МоО3). Определено оптимальное содержание промотирующей добавки оксида молибдена (1 мас.%) в составе полиоксидного 3 % NiО - 1 % МоО3/Al2O3 катализатора, где паровая конверсия метана составляет 92% выход Н2 - 70 об. %, СО - 23 об. %.

Исследование в процессе парокислородной конверсии метана влияния соотношения исходных реагентов на каталитическую активность 3 % NiО - 1 % МоО3/Al2O3 показало, что оптимальным соотношением СН4 : Н2О : О2 является 2 : 1 : 0.5, соответственно. При этом концентрация образовавшего водорода достигает 78%, а оксида углерода – 28%.

Установлено, что варьируя соотношение исходных реагентов в комбинированных смесях можно получать синтез-газ с разным соотношением Н2 к СО.

Литература

1. Ji Yaying, Li Wenzhao, Chen Yanxin. Partial oxidation of methane with air or O2 and steam to synthesis gas over a Ni-based catalyst //Journal of Natural Gas Chemistry. - 2000. – Vol. 4. – P. 291-303
2. Andrea Alvarez M., Miguel Angel Centeno., Jose Antonio Odriozola. Ru–Ni Catalyst in the Combined Dry-Steam Reforming of Methane: The Importance in the Metal Order Addition // Top Catal. – 2016. – Vol.59. – P. 303–313
3. Laprune D., Theodoridi C., Tuel A., Farrusseng D., Meunier F.C. Effect of polyaromatic tars on the activity for methane steam reforming of nickel particles embedded in silicalite-1// Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – Vol. 204. – P. 515–524
4. Abbas Ghareghashi, FarhadShahraki, KiyanooshRazzaghi, SattarGhader, and Mohammad Ali Torangi. Enhancement of gasoline selectivity in combined reactor system consisting of steam reforming of methane and Fischer-Tropsch synthesis // Korean J. Chem. Eng. – 2017. – Vol. 34(1). – P. 87-99