|  |
| --- |
| Қазақстан Республикасы инвестициялар және даму министрлігі |
| Қазақстан Республикасының минералды шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталығы |
| Ж.Әбішев атындағы Химия-металлургия институты |

Қаз КСР ҒА-ның академигі,

КСРО Мемлекеттік сыйлығының лауреаты,

аса көрнекті ғалым

**ЕВНЕЙ АРЫСТАНҰЛЫ БӨКЕТОВТІҢ**

90 жылдығына

**«Минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу**

**химиясы мен металлургиясы»**

ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҒЫЛЫМИ-ТӘЖІРИБЕЛІК КОНФЕРЕНЦИЯНЫҢ

**МАТЕРИАЛДАРЫ**

25-26 мауысым 2015 ж.

Ж.Әбішев атындағы ХМИ

Қарағанды қаласы, Ермеков көшесі, 63

**УДК 54:669.0:553 (063)**

**ББК 34.3**

**М55**

Редакционная коллегия: Жарменов A.A., Толымбеков М.Ж., Ким В.А.., Малышев В.П., Ахметов А.Б., Лу Н.Ю.

М55 «Минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу химиясы мен металлургиясы»: халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференцияның материалдары = «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья»: Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию выдающегося ученого, Академика АН КазССР, лауреата государственной премии СССР Букетова Евнея Арстановича. 25-26 июня 2015. – Алматы, типография ИП Серикбаева А.М., 2015. - 808 б. – Қазақша, орысша.

**ISBN 978-601-7146-23-8**

В сборнике опубликованы материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию выдающегося ученого, академика АН КазССР, лауреата государственной премии СССР Букетова Евнея Арстановича. Представленные доклады отражают тенденции и пер-спективы развития фундаментальных и прикладных исследований в области переработки минераль-ного сырья и отходов черной и цветной металлургии, химии и химической технологии, обогащения и охраны окружающей среды.

**УДК 54:669.0:553 (063)**

**ББК 34.3**

**ISBN 978-601-7146-23-8 *©*** *Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева 201*

ТРИ-РИФОРМИНГ МЕТАНА НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ

КАТАЛИЗАТОРАХ

Досумов К1., Ергазиева Г.Е2., Асанов Н.А2., Мылтыкбаева Л.К1\*

1Казахский Национальный университет им. аль-Фараби,

Центр физико-химических методов исследования, г.Алматы

2 РГП «Институт проблем горения», г.Алматы

Изучено влияние модифицирующих добавок (Ce, La и Co) на активность и стабильность работы Ni/γ-Al2O3 катализатора в реакциях парциального окис-ления метана и углекислотной конверсии метана. Определено, что введение ок-сида лантана в состав Ni/γ-Al2O3 повышает стабильность катализатора к заугле-роживанию, за счет увеличения количества металлического никеля.

Одна из важнейших задач современной энергетики - создание и внедре-ние в нефтегазовую отрасль технологических процессов, которые позволяют сохранить для потомков максимальный объем невозобновляемого энергетиче-ского углеводородного сырья: газа, нефти и конденсата. Особенно остро стоит проблема с попутным нефтяным газом, растворенным в нефти и выделяющим-ся из неё при сепарации. Это ценнейшее углеводородное сырьё, значительная часть которого из-за отсутствия экономически эффективных технологий пере-работки, сжигается на факелах в Казахстане и других нефтедобывающих стра-нах. Только по официальным данным в мире ежегодно сжигается более 100 млрд. кубометров попутного нефтяного газа [1, 2].

Известно, что Казахстан обладает крупными запасами энергетических ре-сурсов. В стране имеются большие запасы концентрированного метана в газо-вых месторождениях Кумколь, Карачаганак, в составе природных и попутных газов нефти, а также в угольных пластах Карагандинского бассейна. Однако, в настоящее время метан применяется в основном в виде топлива (бытового и ав-томобильного) или сжигается в факелах на газокомпрессорных станциях.

Из природного газа можно синтезировать всю гамму продуктов, произво-димых пока из нефти. Стоимость таких веществ, как синтез-газ, формальдегид, бензол, водород в 10-100 раз выше исходного СН4 [3, 4]. Эти вещества являются базовым сырьем для синтеза многих других соединений, необходимых для раз-вития химической промышленности. Для Казахстана разработка и внедрение новых и современных технологий переработки попутного нефтяного газа явля-ется актуальной задачей.

Основным крупнотоннажным направлением переработки метана на сего-дняшний день являются окислительные превращения с получением синтез-газа [5-7]. Как известно, синтез-газ является сырьем для получения многих про-мышленно важных продуктов (метанола, диметилового эфира и др.).

Существуют три основных каталитических способа получения синтез-газа разного состава [8] :

|  |  |
| --- | --- |
| - парциальное окисление метана: СН4 + 1/2О2 → СО + 2Н2 (Н2/СО=2/1) | (1 |
| - паровой риформинг метана: СН4 + Н2О → СО + 3Н2 (Н2/СО=3) | (2) |



Рисунок 1 – автоматизированная проточная каталитическая установка

Условия проведения процесса: 0,1 МПа, температура задавалась в интер-вале 600-850 оС.

Катализаторы были приготовлены методом совместной капиллярной пропитки носителя по влагоемкости растворами азотнокислых солей с после-дующими сушкой при 350 оС и прокаливанием при 550 оС.

Результаты и обсуждения.На первой стадии экспериментов в реакции парциального окисления метана кислородом были изучены никельсодержащие катализаторы нанесенные на носители (θ - Al2O3, γ -Al2O3, Al2O3HZSM-5, ZSM-5, NaХ, цеолит 3А и цеолит 5А). Полученные данные показали, что Ni/γ-Al2O3 катализатор является наиболее активным, но селективность катализатора отно-сительно СО и Н2 подало с повышением продолжительности реакции.

Для повышения каталитической активности Ni/γ-Al2O3 катализатора было исследовано влияние модифицирующих добавок (Ce, La и Co). Полученные ре-зультаты показали, что добавление в состав никелевого катализатора оксида лантана повышает активность и стабильность работы катализатора за счет уве-личения количества металлического никеля, что обеспечивает большое количе-ство активных центров. С введением оксида лантана также увеличивается ста-бильность катализатора к зауглероживанию. Катализаторы (Ni/γ -Al2O3, NiСо/γ-Al2O3, NiСе/γ -Al2O3 и NiLa /γ -Al2O3) были испытаны в реакции парциального окисления метана в течении 30 часов в лабораторных условиях. Полученные результаты показали, что основными продуктами реакции окисления метана являются водород, монооксид углерода и в незначительных количествах диок-сид углерода. Катализаторы в течении испытания не теряли свою активность. На катализаторе Ni/Al2O3 конверсия метана составляла 88-89%, с введением церия конверсия метана повышается на 1% и составляет 90% в течении всего исследования. С введением кобальта в состав Ni/Al2O3 катализатора метан кон-вертирует немного больше и достигало значения 91 %, при этом по сравнению с Ni/Al2O3 катализатором снижается концентрация диоксида углерода в про-дуктах реакции от 3 до 1,2%. На катализаторе NiLa/Al2O3 после 16 часов прове-дения эксперимента концентрация водорода и СО повышаются до 72 и 73 об.%, соответственно. При этом конверсия метана составляет 91%, концентрация СО2 1,6 об.%. 504

После испытания катализаторы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии, данные представлены на рисунке 2. После испытания После испытания

Рисунок 2 - Микрофотографии катализаторов

Как видно из рисунка 2, после 30 часов испытания в реакции окисления метана на поверхности катализатора Ni/γ-Al2O3 происходит образование угле-родных нитей. Модифицированный кобальтом образец также подвергся заугле-роживанию о чем свидетельствуют данные СЭМ. Модифицирование никелево-го катализатора церием и лантаном приводит к увеличению дисперсности по-верхности катализатора, а также к снижению углеотложения.

NiLa/Al2O3 катализатор также был исследован в реакции углекислотной конверсии метана. Полученные результаты показали, что при повышении со-держания диоксида углерода в реакционной смеси увеличивается конверсия метана. Данное изменение может быть обусловлено участием лантана в актива-ции углекислого газа путем формирования поверхностного оксокарбоната, ко-торый генерирует поверхностный кислород [11].

Таким образом, модифицирование оксидом лантана Ni/γ-Al2O3 катализатора повышает активность и стабильность работы катализатора в процессах парциального окисления метана, а также углекислотной конверсии метана.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Кристиана Фигерес. Заключение всеобщего соглашения по климату необходимо и возможно //Экология и жизнь. - 2013. - Т.1, № 134. - С.40.

2 Л.А. Ковалев, Л.В. Корчин. Экономические механизмы стимулирова-ния организованного рынка газа и перспективы его развития //Газовая про-мышленность. - 2014. - Т. 701. - C. 4-6. 505

3 Lidia Pino, Antonio Vita, Massimo Laganа, Vincenzo Recupero. Hydro-gen from biogas: Catalytic tri-reforming process with Ni/LaCe O mixed oxides // Applied Catalysis B: Environmental. - 2014. -V. 148–149. - P. 91–105.

4 Зыонг Чи Чунг. Получение синтез-газа углекислотной конверсией ме-тана // Автореферат (02.00.13 –Нефтехимия). Москва, 2012.

5 Jesu´ s Manuel Garcı´a-Vargas, Jose´ Luı´s Valverde, Antonio de Lucas-Consuegr. Methane tri-reforming over a Ni/b-SiC-based catalyst: Optimizing the feedstock composition // International Journal of Hydrogen Energy. - 2013. - V. 38. - P. 4524- 4532.

6 A. B. Shigarov and V. A. Kirillov. Modeling of Membrane Reactor for Steam Methane Reforming: From Granular to Structured Catalysts //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. -2012. - Vol. 46, № 2. - Р. 97-107.

7 Yuriko Maegami, Fumitada Iguchi, Hiroo Yugami. Promotion of hydrogen using spectrally controlled thermal radiation //Applied Physics letters. - 2010. - Vol. 97. - P. 1-3.

8 Крылов О. В. Гетерогенный катализ. Изд. Академкнига. 2004. 679 с.;

9 Chunshan Song, Wei Pan. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H2/CO ratios// Catalysis Today. - 2004. -V. 98. - P. 463–484.

10 Dossumov K,, Churina D.Kh., Myltykbaeva L.K., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S. Оxidative conversion of methane on oxide catalysts // European Applied Sciences. – 2013. – No 7. - P. 92-94.

11 Соловьев С.А. Три-риформинг метана на структурированных Ni-содержащих катализатрах//