

УДК 544.478; 542.97; 546.73; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2023-6.15>  
<https://orcid.org/0000-0002-9488-4614>  
<https://orcid.org/0000-0001-5323-3623>  
<https://orcid.org/0000-0002-4647-8451>  
<https://orcid.org/0000-0001-7159-5249>

## ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ПУТЕМ УГЛЕКИСЛОТНОГО И ПАРОУГЛЕКИСЛОТНОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ $\text{Co-Rh/Al}_2\text{O}_3$ , ПРИГОТОВЛЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ



**Е.А. БОЛЕУБАЕВ<sup>1</sup>**,  
научный сотрудник,  
[yerzhanboleubai@gmail.com](mailto:yerzhanboleubai@gmail.com)

**П.И. КОМЕКБАЕВА<sup>2</sup>**, магистрант КБТУ, [perizat.okhassova@bk.ru](mailto:perizat.okhassova@bk.ru)

**М.А. ЖУМАШ<sup>1</sup>**, ведущий инженер, [makpal.zhumash@mail.ru](mailto:makpal.zhumash@mail.ru)

**Ш.С. ИТКУЛОВА<sup>1,2\*</sup>**, кандидат химических наук, ассоц. профессор, [s.itkulova@ifce.kz](mailto:s.itkulova@ifce.kz)

<sup>1</sup>ИНСТИТУТ ТОПЛИВА, КАТАЛИЗА И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. Д.В. СОКОЛЬСКОГО,  
Республика Казахстан, 050010, Алматы, ул. Кунаева, 142

<sup>2</sup>КАЗАХСТАНСКО-БРИТАНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ,  
Республика Казахстан, 050000, Алматы, ул. Толе би, 59

*Важнейшим глобальным вызовом, вызывающим озабоченность человечества, является изменение климата Земли вследствие выбросов парниковых газов (ПГ). В связи с этим углекислотная конверсия метана (УКМ) вновь привлекает повышенное внимание, поскольку в процессе в качестве сырья используются два основных парниковых газа – метан ( $\text{CH}_4$ ) и диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), продуктом взаимодействия которого является синтез-газ – основной строительный блок для производства ценных продуктов. Промышленному освоению данного процесса мешает быстрая дезактивация катализатора в результате его закоксовывания. Также низкое соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в образующемся синтез-газе, которое обычно ниже 1.0, ограничивает пути его дальнейшего использования. Для решения этих проблем необходимо создание новых эффективных устойчивых к коксованию катализаторов.*

ров, усовершенствование их химического и структурного состава и путей приготовления, а также оптимизация условий процесса. В данной работе изучен биметаллический  $5\% \text{Co-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатор, приготовленный золь-гель методом (усовершенствованный метод Печини), в процессах углекислотного и пароуглекислотного риформинга метана. Показано, что  $5\% \text{Co-Rh}(98:2)/\text{Al}_2\text{O}_3$  золь-гель катализатор обладает высокой активностью в процессах углекислотного и пароуглекислотного риформинга метана. В последнем случае введение паров воды в состав исходного  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  сырья позволяет регулировать составом образующегося синтез-газа в зависимости от количества воды. При  $t=800^\circ$  степень конверсии метана составляет 92.5-95.8%, диоксида углерода – 85.6-97.4%, соотношение  $\text{H}_2/\text{CO} = 1,0\text{-}2,1$  в зависимости от количества добавленных паров воды.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** метан, диоксид углерода, углекислотный риформинг метана, синтез-газ, со-содержащий золь-гель катализатор.

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ӘДІСІМЕН ДАЙЫНДАЛҒАН БИМЕТАЛДЫ $\text{Co-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРДА МЕТАННЫҢ КӨМІРҚЫШҚЫЛДЫ ЖӘНЕ БУ-КӨМІРҚЫШҚЫЛДЫ РИФОРМИНГІ АРҚЫЛЫ СИНТЕЗ-ГАЗДЫ АЛУ

Е.А. БОЛЕУБАЕВ<sup>1</sup>, ғылыми қызметкер, [yerzhanboleubai@gmail.com](mailto:yerzhanboleubai@gmail.com)

П.И. КОМЕКБАЕВА<sup>2</sup>, ҚБТУ магистранты, [perizat.okhassova@bk.ru](mailto:perizat.okhassova@bk.ru)

М.А. ЖҰМАШ<sup>1</sup>, жетекші инженер, [makpal.zhumash@mail.ru](mailto:makpal.zhumash@mail.ru)

Ш.С. ИТҚҰЛОВА<sup>1,2</sup>, химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастарылған проф., [s.itkulova@ifce.kz](mailto:s.itkulova@ifce.kz)

<sup>1</sup>Д.В. СОКОЛЬСКИЙ АТЫНДАҒЫ ЖАНАРМАЙ, КАТАЛИЗ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЯ ИНСТИТУТЫ,  
Қазақстан Республикасы, 050010, Алматы, Қонаев көшесі, 142

<sup>2</sup>ҚАЗАҚСТАН-БРИТАН ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ,  
Қазақстан Республикасы, 050000, Алматы, Төле би көшесі, 59

Парниктік газдар (ПГ) шығарындылары салдарынан жер климатының өзгеруі адамзатты алаңдататын ең маңызды жаһандық мәселе болып табылады. Осыған байланысты, процесте шикізат ретінде екі негізгі парникті газдар, яғни өзара әрекеттесуінен бағалы өнімдер өндірісінің негізгі құраушы блогі – синтез-газ түзетін метан мен көмірқышқыл газын қолданғандықтан метанның көмірқышқылды конверсиясы тағы да назар аудартады. Бұл процестің өнеркәсіптік дамуына катализатордың кокстану әсерінен белсенділігінің тез төмендеуі кедергі келтіреді. Сондай-ақ, синтез газындағы  $\text{H}_2/\text{CO}$  төмен қатынасы, әдетте 1,0-ден төмен, оны әрі қарай пайдалану жолдарын шектейді. Бұл мәселелерді шешу үшін кокстенуге төзімді жаңа тиімді катализаторларды құру, олардың химиялық және құрылымдық құрамын, дайындау жолдарын жетілдіру және процесс жағдайларын оңтайландыру қажет. Бұл жұмыста метанның көмірқышқылды және бу-көмірқышқылды риформингі процестерінде золь-гель әдісімен (Печинидің жетілдірілген әдісі) дайындалған биметалдық  $5\% \text{Co-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторы зерттелді.  $5\% \text{Co-Rh}(98:2)/\text{Al}_2\text{O}_3$  золь-гель катализаторы метанның көмірқышқылды риформингі процесінде жоғары белсенділікке ие екендігі көрсетілген. Судың мөлшеріне қарай бастапқы  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  құрамдағы шикізатқа су буын енгізу түзілген синтез-газдың құрамын реттеуге мүмкіндік береді.  $T=800^\circ\text{C}$  кезінде метанның конверсия дәрежесі 92,5-95,8%, көмірқышқыл газы – 85,6-97,4% құрайды, ал қосылған су буының мөлшеріне байланысты  $\text{H}_2/\text{CO} = 1,0\text{-}2,1$  қатынасқа ие.

**ТҮЙІН СӨЗДЕР:** метан, көмірқышқыл газы, метанның көмірқышқылды риформингі, синтез-газы, со құрамды золь-гель катализатор.

## SYNGAS PRODUCTION BY DRY REFORMING AND BI-REFORMING OF METHANE OVER SOL-GEL MADE Co-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BIMETALLIC CATALYSTS

Y.A. BOLEUBAYEV<sup>1</sup>, Research fellow, [yerzhanboleubai@gmail.com](mailto:yerzhanboleubai@gmail.com)

P.I. KOMEKBAYEVA<sup>2</sup>, MSc at KBTU, [perizat.okhassova@bk.ru](mailto:perizat.okhassova@bk.ru)

M.A. ZHUMASH<sup>1</sup>, Lead Engineer, [makpal.zhumash@mail.ru](mailto:makpal.zhumash@mail.ru)

S.S. ITKULOVA<sup>1,2\*</sup>, PhD, Assoc. Prof., [s.itkulova@ifce.kz](mailto:s.itkulova@ifce.kz)

<sup>1</sup>D.V. SOKOLSKY INSTITUTE OF FUEL, CATALYSIS, AND ELECTROCHEMISTRY,  
Republic of Kazakhstan, 050010, Almaty, Kunaev str., 142

<sup>2</sup>KAZAKH-BRITISH TECHNICAL UNIVERSITY,  
Republic of Kazakhstan, 050000, Almaty, Tole bi str., 59

*The most important global challenge of concern for humanity is the change in the Earth's climate due to greenhouse gas (GHG) emissions. In this regard, carbon dioxide reforming of methane is once again attracting more attention as the process uses two major greenhouse gases - methane (CH<sub>4</sub>) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) as feedstock. The reaction product of which is synthesis gas, which is the primary building block to produce various valuable products. Rapid catalyst deactivation due to coking makes industrial development of this process difficult. Additionally, the low H<sub>2</sub>/CO ratio in synthesis gas, usually below 1.0, limits its further utilization. To solve these issues, it is necessary to create new effective coking-resistant catalysts, improve their chemical and structural composition and preparation methods, and optimize the process conditions. In this work, 5%Co-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a bimetallic catalyst prepared by the sol-gel method (modified Pechini method) was studied in the processes of carbon dioxide and combined steam-carbon dioxide reforming of methane. It was shown that 5%Co-Rh(98:2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel catalyst had a high activity in the carbon dioxide reforming of methane. The introduction of steam into the initial CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> feedstock allows the regulation of the composition of the produced synthesis gas depending on the amount of water. At t=800°, the degree of methane conversion is 92.5-95.8%, carbon dioxide – 85.6-97.4%, and H<sub>2</sub>/CO ratio = 1.0-2.1 depending on the amount of steam added.*

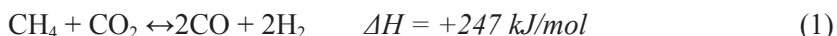
**KEYWORDS:** methane, carbon dioxide, carbon dioxide methane reforming, syngas, co-containing sol-gel made catalyst.

**В**ведение. Диоксид углерода (CO<sub>2</sub>) является наиболее значительным парниковым газом, ответственным за 60% эффекта глобального потепления. Его содержание в атмосфере Земли с доиндустриального уровня к 2022 году, выросшее от 280 до 419 ppm, сопровождалось экспоненциальным спросом на энергию, обеспечиваемой углеродсодержащим ископаемым топливом [1]. В результате антропогенной деятельности глобальная температура повысилась на 0,8°C с момента начала промышленной революции [2]. Это поставило перед мировым сообществом необходимость решения неотложной экологической задачи – достижения полного нулевого выброса парниковых газов (ПГ) к 2050 году [3].

Одним из решений является улавливание и хранение CO<sub>2</sub>, но его утилизация – более привлекательный путь, позволяющий решить проблему истощения ресурсов за счет использования CO<sub>2</sub> в качестве источника углерода [1]. К перспективным способам утилизации CO<sub>2</sub> относится его переработка в ценные продукты химической промышленности и топливо. Такие процессы представляют собой цикли-

ческие технологии, в которых многократно повторяются этапы улавливания CO<sub>2</sub>, его переработки в продукт, а затем вновь при применении полученного продукта происходит эмиссия CO<sub>2</sub>. Такой подход не обеспечивает полного удаления CO<sub>2</sub> из атмосферы, но существенно сокращает использование ископаемого топлива [4].

Углекислотный риформинг метана, также называемый сухой риформинг метана или углекислотная конверсия метана (УКМ), вновь привлекает повышенное внимание исследователей, поскольку два основных парниковых газа – метан (CH<sub>4</sub>) и диоксид углерода (CO<sub>2</sub>) используются в качестве сырья для производства синтез-газа (Ур. 1) [5]. Синтез-газ может использоваться в различных направлениях, в частности для производства синтетических углеводородов по реакции Фишера-Тропша [6]. Также из синтез-газа (CO+H<sub>2</sub>) можно извлечь водород, а оставшийся CO преобразовать в дополнительное количество водорода по реакции сдвига водяного газа (WGSR). Водород является ключевым фактором перехода к зеленой энергетике, поэтому процесс УКМ наряду с экологическими преимуществами обладает потенциалом для устойчивого производства водорода [5, 7-8].



УКМ является каталитическим процессом, имеющим сложный реакционный характер и различные режимы механизма реакции в зависимости от катализатора и условий реакции. Реакция (Ур. 1) является очень энергоемкой (эндотермической) реакцией, протеканию которой благоприятствует высокая температура [9]. Считается, что ключевым этапом в реакции риформинга является адсорбция и диссоциация метана на поверхности катализатора. При низких температурах диссоциация метана происходит постепенно, а при высоких температурах метан подвергается глубокой диссоциации с образованием углерода (Ур. 2). Науглероживание катализатора может происходить также благодаря реакции Будуара, происходящей при низких температурах (Ур. 3). Существующий механизм реакции предполагает, что пиролиз углеводородов происходит на активном металле, и глубокий пиролиз приводит к осаждению углерода, накопление которого ведет к закоксовыванию катализатора, вызывающему его быструю дезактивацию.



Данная проблема может быть решена путем варьирования состава реагирующей смеси. Так, при ее обогащении диоксидом углерода улучшается углеродный баланс, поскольку ограничено образование углеводородов, известных как предшественники кокса. Кроме того, в результате возможных реакций между твердым углеродом и кислородом при расщеплении CO<sub>2</sub> может удаляться кокс, образующийся на поверхности катализатора [3]. Однако снижение вероятности образования кокса будет сопровождаться снижением выхода водорода в результате сверхстехиометрического содержания CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> > 1). В этом случае большими преимуществами будет

обладать совмещением углекислотного и парового риформинга (бириформинг или пароуглекислотная конверсия метана – ПУКМ), что стало предметом более активного изучения [10-14]. По сравнению с сухим и паровым риформингом метана библиографические данные по бириформингу не столь многочисленны из-за высокой сложности этой реакции несмотря на то, что бириформинг метана представляется очень перспективным путем валоризации  $\text{CO}_2$ , поскольку позволяет регулировать состав образующегося синтез-газа [12-14].

Помимо основной проблемы – науглероживания поверхности, катализаторы риформинга имеют проблемы со спеканием. Поэтому следует обращать внимание на контроль над размером частиц активного металла при разработке катализатора и их изменения во время реакции. Факторами, влияющими на коксоустойчивость катализаторов, являются также взаимодействия металл-металл и металл-носитель, кислотно-основная стабильность носителя, а также окислительно-восстановительные свойства добавок. Кроме того, носитель оказывает большое влияние на адсорбцию и активацию диоксида углерода. Среди кобальтовых нанесенных катализаторов наибольшей активностью обладают катализаторы, нанесенные на оксид алюминия –  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , преимуществом которых является высокая площадь поверхности.

Значительно более высокой удельной площадью поверхности обладают катализаторы, приготовленные золь-гель методом. Так, использование метода Печини даёт следующие преимущества: простота приготовления, более высокая удельная площадь поверхности синтезированного материала, однородность поверхности катализатора, повышение активности и стабильности, возможность приготовления больших количеств катализатора. В работе [15] сообщается, что оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), приготовленный методом Печини, имеет удельную площадь поверхности 373-525  $\text{m}^2/\text{г}$ , кроме того, материал является мезопористым и наноразмерным.

Ранее в работе [11] было показано, что многокомпонентные катализаторы  $\text{Co-Pt-Zr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co-Pt-Zr-La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , приготовленные золь-гель (Печини) методом, обладают высокими активностью, селективностью и стабильностью в процессах УКМ и ПУКМ (бириформинг) с получением синтез-газа с различным соотношением  $\text{H}_2/\text{CO}$  в зависимости от состава сырья. Почти полная конверсия метана происходит при  $T = 750-800^\circ\text{C}$ .

Таким образом, влияние добавок и модификации активной фазы и носителей, методов синтеза катализаторов и связанных с этим синергетических механизмов на каталитические свойства является важным для дизайна и разработки катализаторов с высокой активностью и стабильностью.

В работе [16] были изучены биметаллический  $\text{Co-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатор, приготовленный методом Печини, показавший высокую активность в реакции водяного сдвига. В настоящей работе  $\text{Co-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  золь-гель катализатор изучен в реакциях углекислотной (УКМ) и пароуглекислотной конверсии метана (ПУКМ).

**Материалы и методы исследований.** В настоящей работе был изучен биметаллический катализатор на основе  $\text{Co}$ , промотированный небольшой добавкой родия –  $\text{Co-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Катализатор был получен золь-гель методом – модифицированным методом Печини. Содержание активной фазы  $\text{Co+Rh}$  составляло 5 масс. % от массы катализатора. Массовое соотношение  $\text{Co}/\text{M} = 98:2$ , что соответствует содержанию металлов  $\text{Co}$  и  $\text{Rh}$  4,9 и 0,1 масс. % соответственно.



Углекислотная и пароуглекислотная конверсии метана проводились в кварцевом проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Объем катализатора составлял 6 мл. Скорости газов – метана и диоксида углерода с чистотой 99,9%, подаваемых из баллонов, регулировались и контролировались с помощью регуляторов массового расхода (F201CV, серия EL-FLOW). Соотношение (об.)  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  в УКМ составляло 1/1. Объемная скорость газов ( $V_0$ ) составляла  $1000 \text{ ч}^{-1}$ . Для проведения ПУКМ в систему дополнительно подавали воду с контролируемой скоростью с помощью шприцевого насоса «Perfusor FM BRAUN», подключенного к устройству через соединительную трубку, оборудованную системой нагрева, предназначенной для испарения воды. Объем паров воды составлял 0.5-0.75 частей от объема метана, отношение  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  при этом составляло 1/0.5/0.5-0.75. Температуру в реакторе, которая варьировалась в диапазоне 300-800°C, определяли при помощи термопары и контролировали измерителем-регулятором температуры ИРТ. Продолжительность испытания катализатора составляла 8-20 часов.

Качественный и количественный состав входного и выходного газовых потоков определяли с помощью газового хроматографа Хроматек Кристалл 5000.1, оснащенного двумя детекторами по теплопроводности – ДТП и двумя насадочными колонками: NaX 60/80 и Hayesep R 80/100, для определения содержания  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$ .

Степень конверсии ( $X, \%$ )  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  рассчитывали по формулам, приведенным ниже:

$$X(\text{CH}_4) = (V_{\text{вх}}^{\text{CH}_4} - V_{\text{вых}}^{\text{CH}_4}) / V_{\text{вх}}^{\text{CH}_4} \times 100\%,$$

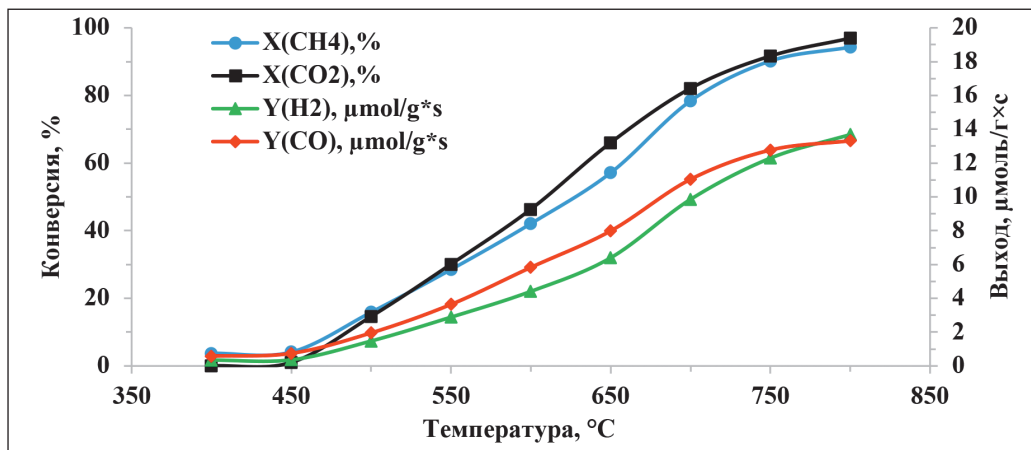
$$X(\text{CO}_2) = (V_{\text{вх}}^{\text{CO}_2} - V_{\text{вых}}^{\text{CO}_2}) / V_{\text{вх}}^{\text{CO}_2} \times 100\%,$$

где  $V_{\text{вх}}^{\text{CH}_4}$  – мольный поток  $\text{CH}_4$  на входе,  $V_{\text{вых}}^{\text{CH}_4}$  – мольный поток  $\text{CH}_4$  на выходе и соответственно  $V_{\text{вх}}^{\text{CO}_2}$  – мольный поток  $\text{CO}_2$  на входе,  $V_{\text{вых}}^{\text{CO}_2}$  – мольный поток  $\text{CO}_2$  на выходе.

Степень конверсии воды не рассчитывалась в связи с трудностью определения, какая часть воды в катализате является непрореагировавшей и какова доля воды, образованной в результате вторичных реакций. Выход продуктов реакции – водорода и оксида углерода ( $Y_{\text{H}_2}$ ,  $Y_{\text{CO}}$  соответственно) – выражается как их количество, образующееся на грамме катализатора в секунду ( $\mu\text{моль}/(\text{г} \times \text{с})$ ). Отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в образующемся синтез-газе рассчитывают по отношению их выходов.

**Результаты и обсуждение.** На *рисунке 1* представлены графики зависимости степени конверсии исходных веществ – метана и диоксида углерода и выхода продуктов от температуры на катализаторе 5%Co-Rh(98:2)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приготовленным методом Печини в процессе углекислотной конверсии метана.

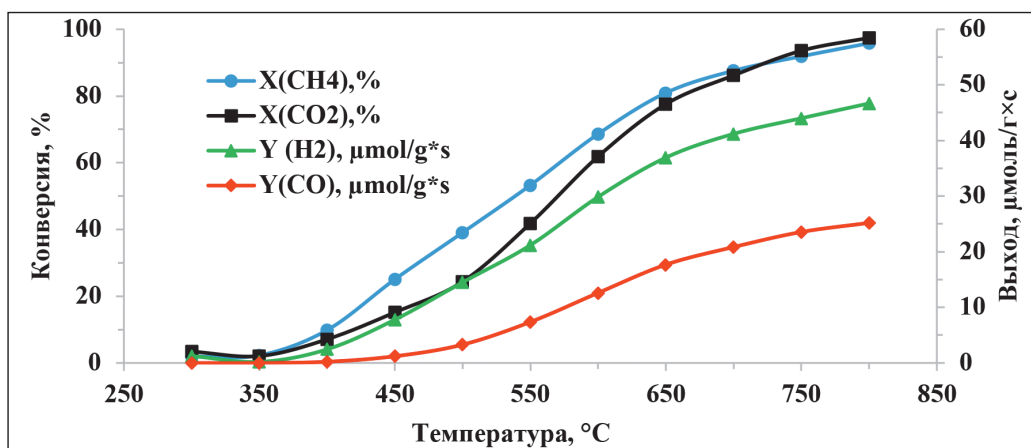
В процессе УКМ в температурном интервале 400-450°C особых изменений степени конверсии метана и диоксида углерода и выхода продуктов не наблюдается. С повышением температуры от 500 до 750°C происходит резкий рост конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Конверсия  $\text{CO}_2$  выше, чем конверсия метана во всем изученном интервале температур. При  $t = 800^\circ\text{C}$  конверсия  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  достигает 94,3% и 96,9% соответ-



**Рисунок 1 – Влияние температуры на степень конверсии исходных веществ реакции и выход продуктов в процессе УКМ на золь-гель катализаторе 5%Co- Rh(98:2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1, P=0,1 МПа, V<sub>0</sub>=1000 ч<sup>-1</sup>)**

ственно. Выход водорода при температуре 800°C составляет 13,69 μмоль/(г×с), а оксида углерода 13,32 μмоль/(г×с). Образующийся синтез-газ имеет соотношение H<sub>2</sub>/CO=1,03.

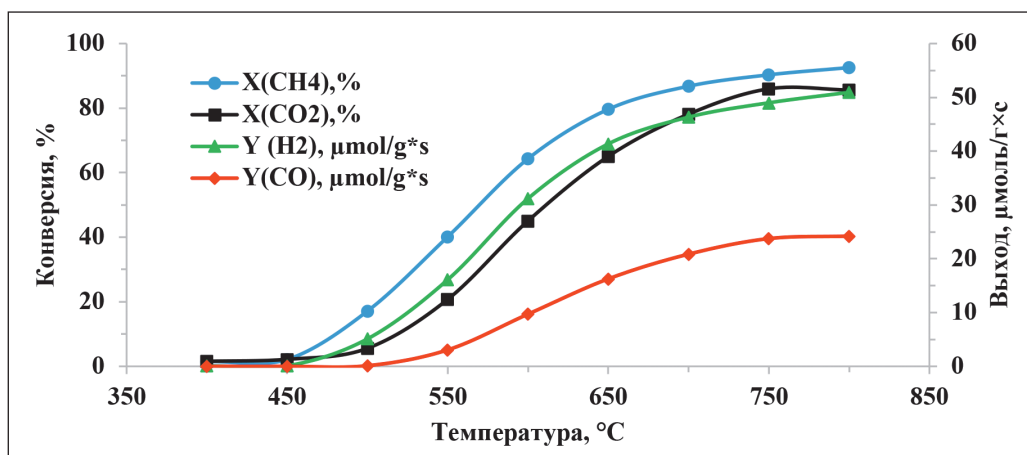
В процессе ПУКМ при изучении влияния температуры на параметры процесса наблюдается та же закономерность, но при этом температура активации катализатора снижается на 50°C: при 400°C происходит заметная конверсия метана и диоксида углерода, равная 9,8 и 7,1% соответственно, выход продуктов при этом составляет 2,45 и 0,22 μмоль/(г×с). Повышение температуры от 450 до 750°C приводит к росту конверсии и выхода продуктов. При температуре 800°C конверсия метана – 95,8%, конверсия диоксида углерода – 97,4%, выход водорода 46,67 μмоль/(г×с), а оксида углерода – 25,19 μмоль/(г×с). Образующийся синтез-газ имеет более высокое, чем УКМ соотношение H<sub>2</sub>/CO=1,85.



**Рисунок 2 – Влияние температуры на конверсию исходных реагентов и выход продуктов на золь-гель катализаторе 5%Co- Rh(98:2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе ПУКМ (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:0,5:0,5, P=0,1 МПа, V<sub>0</sub>=1100 ч<sup>-1</sup>)**

При дальнейшем повышении в исходной смеси содержания паров воды до 0,75 об. частей наблюдаются те же зависимости от температуры: рост конверсии исходных реагентов и выхода продуктов с повышением температуры (рисунк 3). В отличие от ПУКМ, проведенном с меньшим содержанием паров воды (0,5 об. частей), наблюдается снижение степени конверсии обоих исходных продуктов, причем в большей мере для диоксида углерода, степень конверсии которого ниже, чем у метана во всем температурном интервале. Это может объясняться прохождением конкурирующих реакций, в которой реакция восстановления диоксида углерода подавляется реакцией восстановления воды. Другой особенностью введения большего объема воды является повышение температуры активации катализатора, которая происходит при 500°C, что выше, чем для УКМ. Возможной причиной этого может быть некоторое подавление разложения метана избытком воды при низких температурах. При температуре 800°C конверсия метана составляет 92,6%, конверсия диоксида углерода – 85,6%, но при этом происходит повышение выхода водорода до 50,93  $\mu\text{mol}/(\text{г}\times\text{с})$ , выход оксида углерода меняется незначительно – 24,2  $\mu\text{mol}/(\text{г}\times\text{с})$ . Образующийся синтез-газ имеет соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}=2,10$ .

Таким образом, введение паров воды приводит к ожидаемому росту выхода водорода, соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  растет от 1,03 до 2,1 с повышением содержания воды в исходной смеси от 0 до 0,75 об. частей. Но при этом зависимость конверсии метана и диоксида углерода от количества паров воды носит экстремальный характер (таблица 1). Оптимальным в изученном интервале 0÷0,75 является 0,5 объемных частей воды.



**Рисунок 3 – Влияние температуры на конверсию исходных реагентов и выход продуктов на золь-гель катализаторе 5%Co- Rh(98:2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе ПУКМ (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:0,5:0,75, P=0,1 МПа, V<sub>0</sub>=1250 ч<sup>-1</sup>)**

Определение удельной площади поверхности и объема пор исходного и обработанного образцов золь-гель катализатора методом БЭТ показало более высокие значения площади поверхности – 215,3 м<sup>2</sup>/г, чем для нанесенных пропиточных катализаторов, которым соответствуют значения 150-170 м<sup>2</sup>/г. Объем пор исходного образца катализатора составляет 238,38 мл/г. Наблюдается незначительное снижение площади поверхности и объема пор катализатора после эксплуатации катализатора



**Таблица 1 – Сравнение показателей процессов углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана на золь-гель катализаторе 5%Co- Rh(98:2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (P=0,1МПа, t=800°С, Vo=1000 ч<sup>-1</sup>)**

Процесс	CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O	Степень конверсии, %		Синтез-газ, отношение H <sub>2</sub> /CO
		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
УКМ	1:1:0	94,2	96,9	1,03
ПУКМ	1:0,5:0,5	95,8	97,4	1,85
	1:0,5:0,75	92,5	85,6	2,10

в процессе риформинга метана (таблица 2), что может происходить в результате частичного покрытия поверхности и пор катализатора, который после эксплуатации не обрабатывался, промежуточными продуктами реакции.

Рентгенофазовый анализ демонстрирует высокую степень дисперсности катализатора, основной регистрируемой фазой которого является оксид алюминия.


**Таблица 2 – Данные БЭТ анализа 5%Co- Rh(98:2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> золь-гель катализатора**

Катализатор	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		Объем пор, мл/г	
	Исходный	Отработанный	Исходный	Отработанный
5%Co-Rh(98:2)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> золь-гель	215,3	205,3	238,38	225,12

**Заключение и выводы.** Экономически выгодный катализатор должен сохранять высокую каталитическую активность и стабильность, а также метод его приготовления должен быть простым. Синтезированный упрощенным золь-гель методом (Печини) 5%Co-Rh(98:2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор обладает высокой активностью в процессах углекислотного и пароуглекислотного риформинга метана. При t=800° степень конверсии метана составляет 92.5-95.8%, а диоксида углерода – 85.6-97.4% в зависимости от количества введенных паров воды.

Преимуществом синтезированного катализатора является его высокая устойчивость к воздействию воды, что обеспечивает гибкость производства синтез-газа в условиях УКМ/ ПУКМ. Катализатор 5%Co-Rh(98:2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (золь-гель) в процессе УКМ обеспечивает получение синтез-газа с соотношением H<sub>2</sub>/CO ~ 1, в процессе ПУКМ – более высокая производительность по водороду и, следовательно, более высокое соотношение H<sub>2</sub>/CO в образующемся синтетическом газе. Это дает возможность контролировать качество производимого синтез-газа, регулируя состав сырья. Так, изменяя соотношение CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O в пределах 1/0÷1/1,5, можно регулировать соотношение H<sub>2</sub>:CO от 1,0 до 2,1, что охватывает значительный диапазон составов синтез-газа для различных применений. Таким образом, применение синтезиро-

ванного 5%Co-Rh(98:2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> золь-гель катализатора в процессе углекислотного/пароуглекислотного риформинга метана позволяет регулировать составом образующегося синтез-газа в зависимости от количества паров воды.

Полученные результаты показывают, что благодаря синергетическому эффекту, в результате сочетания таких металлов, как Co и Rh, 5%Co-Rh(98:2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает повышенной активностью и селективностью и является перспективным катализатором для преобразования метана из любых источников: природного газа, попутного нефтяного газа, нефтезаводских газов, биогаза и т.д. для получения ценного синтез-газа желаемого состава. 

*Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства Высшего образования и науки Республики Казахстан (грант № AP19679439).*

### ЛИТЕРАТУРА:

- 1 Merkouri L.-P., le Sach'e E., Pastor-Pérez L., Duyar M.S., Reina T.R. Versatile Ni-Ru catalysts for gas phase CO<sub>2</sub> conversion: Bringing closer dry reforming, reverse water gas shift and methanation to enable end-products flexibility // *Fuel*. – 2022. – V. 315. – P. 123097. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123097>.
- 2 Warsi Y., Kabanov V., Zhou P., & Sinha A. Novel Carbon Dioxide Utilization Technologies: A Means to an End // *Front. Energy Res.* – 2020. – V. 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.574147>.
- 3 Su B., Wang Y., Xu Z., Han W., Jin H., Wang H. Novel ways for hydrogen production based on methane steam and dry reforming integrated with carbon capture // *Energy Convers. Manag.* – 2022. – V. 270. – P. 116199. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116199>.
- 4 Hepburn C., Adlen E., Beddington J., Carter E.A., Fuss S., Mac Dowell N., Minx J.C., Smith P., & Williams C.K. The technological and economic prospects for CO<sub>2</sub> utilization and removal // *Nature*. – 2019. – V. 575. – N. 7781. – P. 87–97. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1681-6>.
- 5 de Medeiros F.G.M., Lopes F.W.B., Rego de Vasconcelos B. Prospects and Technical Challenges in Hydrogen Production through Dry Reforming of Methane // *Catalysts*. – 2022. – V. 12. – N. 4. – P. 363. <https://doi.org/10.3390/catal12040363>.
- 6 Centi G. & Perathoner S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels // *Catal. Today*. – 2009. – V. 148. – N.3-4. – P.191–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>.
- 7 Gil A. Challenges on waste-to-energy for the valorization of industrial wastes: Electricity, heat and cold, bioliquids and biofuels // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* – 2022. – V. 17. – P. 100615. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100615>.
8. Jang W.-J., Jeong D.-W., Shim J.-O., Kim H.-M., Roh H.-S., Son I. H., Lee S. J. Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application // *Appl. Energy*. – 2016. – V. 173. – P. 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.006>.
- 9 Zhang G., Liu J., Xu Y., Sun Y. A review of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010-2017) // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2018. – V. 43. – N. 32. – P. 15030-15054. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.091>.
- 10 Itkulova S.S., Nurmakanov Y.Y., Kussanova S.K., Boleubayev Y.A. Production of a hydrogen-enriched syngas by combined CO<sub>2</sub>-steam reforming of methane over Co-based catalysts supported on alumina modified with zirconia // *Catal. Today*. – 2018. – V. 299. – P. 272–279. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.014>.

- 11 Itkulova S.S., Boleubayev Y.A., & Valishevskiy K.A. Multicomponent Co-based sol-gel catalyst for dry reforming of methane // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2019. – V. 92. – P. 331-441. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05110-3>.
- 12 Olah G.A., Goepfert A., Czaun M., Mathew T., May R.B., Prakash G.K.S. Single Step Bi-reforming and Oxidative Bi-reforming of Methane (Natural Gas) with Steam and Carbon Dioxide to Metgas (CO-2H2) for Methanol Synthesis: Self-Sufficient Effective and Exclusive Oxygenation of Methane to Methanol with Oxygen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – N. 27. – P. 8720-8729. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02029>.
- 13 Kumar N., Shojaee M., Spivey J.J. Catalytic bi-reforming of methane: from greenhouse gases to syngas // *Curr. Opin. Chem. Eng.* – 2015. – V. 9. – P. 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.07.003>.
- 14 Jabbour K., Massiani P., Davidson A., Casale S., El Hassan N. Ordered mesoporous “one-pot” synthesized Ni-Mg(Ca)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as effective and remarkably stable catalysts for combined steam and dry reforming of methane (CSDRM) // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2017. – V. 201. – P. 527-542. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.009>.
- 15 Ribeiro P.C., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. Nanosilica synthesized by the Pechini method for potential application as a catalytic support // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40. – P. 2035-2039. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.115>.
- 16 Жантурганов Н.Ж., Болеубаев Е.А., Иткулова Ш.С. Получение водорода реакцией сдвига водяного газа на золь-гель биметаллических СО-содержащих катализаторах // *Нефть и газ* – 2022. – № 3. – с. 97-106. <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2022-3.08>.  
[ZHanturganov N.ZH., Boleubaev E.A., Itkulova SH.S. Poluchenie vodoroda reakciej sdviga vodyanogo gaza na zol'-gel' bimetallicheskih So-soderzhashchih katalizatorah // *Neft' i gaz* – 2022. – № 3. – s. 97-106. <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2022-3.08>].