

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.128.13 +547.211+546.261

### УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА КАРБИДЕ МОЛИБДЕНА

Углекислотная конверсия метана (УКМ) в синтез-газ:  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$  (1) ( $H = +247$  кДж/моль) является перспективным способом получения исходных реагентов для производства ценных органических соединений [1-4]. Кроме того, осуществление процесса сухого реформинга метана (УКМ) может служить эффективным способом утилизации сразу двух газов, вызывающих парниковый эффект – метана и углекислого газа. В настоящее время проводятся исследования по разработке активных и стабильных катализаторов для процесса углекислотной конверсии метана. Среди исследуемых систем преобладают нанесенные катализаторы [1,2], в которых в качестве активного компонента присутствуют элементы подгруппы железа (чаще всего, никель), либо платиновые металлы (менее предпочтительные с экономической точки зрения), а также карбиды вольфрама и молибдена. Основным препятствием к использованию никелевых катализаторов конверсии метана является их легкая отравляемость коксом. В случае карбидов кокс не образуется, однако возможна его дезактивация вследствие окисления в оксиды  $\text{MO}_2$  (M-металл) [1-4].

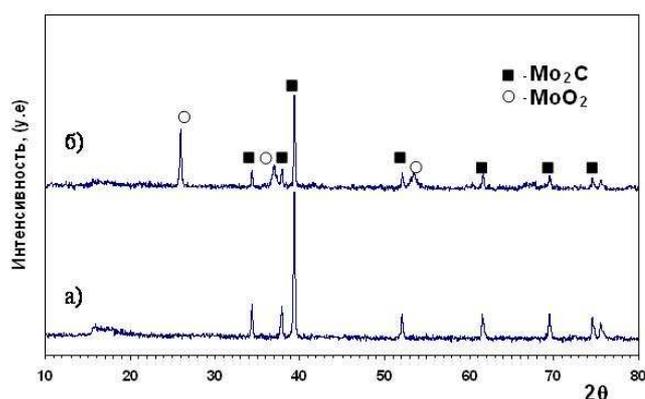


Рис. 1 (а, б). Диффрактограммы Mo<sub>2</sub>C катализатора до (а) и после (б) реакции.

В настоящей работе в качестве катализатора впервые использован карбид молибдена, синтезированный модифицированным методом СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) [5]. Из синтезированного порошка карбида молибдена (удельная поверхность образца  $3 \text{ м}^2/\text{г}$ , размер частиц меньше  $0,1 \text{ мкм}$ ) были приготовлены таблетки, которые использовались в качестве катализатора для исследуемого процесса. Для исследования поверхности катализатора применялся рентгенофазовый анализ на дифрактометре “ДРОН-3” с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Идентификация линий дифрактограмм проводилась по данным JCPDS 35-0787. Как видно из рис. 1(а), основная фаза – это  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Каталитическая активность была изучена для смеси  $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$  на проточной установке в U-образном кварцевом реакторе при атмосферном давлении и температурном интервале  $650\text{-}960^\circ\text{C}$ , навеска катализатора  $1 \text{ г}$  (объем  $0,5 \text{ см}^3$ ). Анализ исходных веществ и конечных продуктов проводился хроматографическим методом. Использовались реактивы марки “х.ч.” Предварительными опытами было показано, что в изучаемых условиях в реакторе, заполненном насадкой из кварцевого стекла, до  $960^\circ\text{C}$  УКМ не протекает. Изучение температурной зависимости каталитического реформинга метана показало, что реакция начинается при  $710^\circ\text{C}$ , и при  $960^\circ\text{C}$  конверсия  $\text{CH}_4$  достигала 22%. Основные продукты –  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Катализатор со временем не теряет свою каталитическую активность, и полученные результаты воспроизводимы. Скорость превращения метана в температурном интервале  $710\text{-}960^\circ\text{C}$  меньше скорости превращения  $\text{CO}_2$ , что можно объяснить протеканием реакции  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  (2). В продуктах обнаруживается в незначительных количествах  $\text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 2 приведена зависимость соотношения скоростей образования  $\text{H}_2:\text{CO}$  от температуры. Скорость образования  $\text{H}_2$  при той же температуре меньше скорости образования  $\text{CO}$ , т. е.  $\text{H}_2:\text{CO}$  меньше 1 (рис. 2). Такое отклонение от единицы можно объяснить протеканием реакции:  $\text{Mo}_2\text{C} + 5\text{CO}_2 = 2\text{MoO}_2 + 6\text{CO}$  (3), что подтверждается и данными рентгенофазового анализа рис. 1(б).

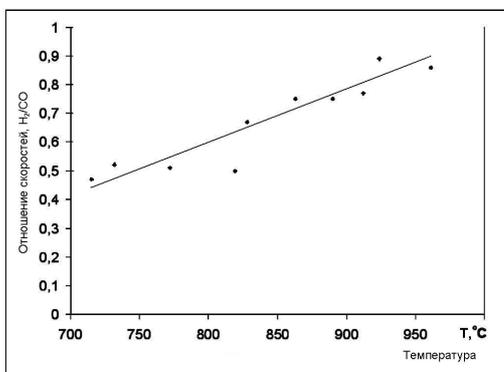


Рис. 2. Температурная зависимость отношения скоростей образования  $\text{H}_2/\text{CO}$  на  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Таким образом, синтезированный модифицированным методом CBC [5] карбид молибдена впервые использован как катализатор в углекислотной конверсии метана.

## ՄԵԹԱՆԻ ԱՕՒՆԱԹՎԱՅԻՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԿԱՐԲԻԴԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

**Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ,  
Ռ. Ա. ՄՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ և Ա. Ռ. ԶՈՒՌՆԱՉՅԱՆ**

Մոդիֆիկացված բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի եղանակով ստացված մոլիբդենի կարբիդը օգտագործվել է որպես կատալիզատոր մեթանի ածխաթթվային փոխարկման ռեակցիայի համար:

## DRY REFORMING OF METHANE ON MOLYBDENUM CARBIDE

**R. R. GRIGORYAN, L. A. VARTIKYAN,  
R. A. MNATSAKANYAN and A. R. ZURNACHYAN**

A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA  
5/2 P.Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia  
E-mail: tamara@ichph.sci.am

Molybdenum carbide synthesized by modified SHS (Self Propagating High Temperature Synthesis) method was used for dry reforming of methane.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Крылов О.В.* // Российский химический журнал, 2000, т. 44, №1, Катализ на пути XXI века, с. 19.
- [2] *Bradford M.C.J., Vonnice M.A.* // Catal. Rev. – Sci. Eng., 1999, v. 41(1), p.1.
- [3] *Jun Ma, Nannan Sun, Xuelan Zhang, Ning Zhao, Fukui Xiao, Wei Wei, Yuhan Sun* // Catal.Today, 2009, v. 148, p. 221.
- [4] *Sehested J., Jacobsen C. J. H., Rokni S., Rostrup-Nielsen J. R.* // J. Catal., 2001, v. 201, p. 206.
- [5] *Kirakosean Kh.G., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L., Mnatsakanyan R.A.* // Materials Chemistry and Physics, 2008, v. 110, p. 454.

Институт химической физики  
им. А. Б. Налбандяна  
НАН Республики Армения  
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2  
E-mail: tamara@ichph.sci.am

**Ր. Ր. ԳՐԻԳՐՅԱՆ,  
Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ,  
Ր. Ա. ՄՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ,  
Ա. Ր. ԶՈՒՐՆԱՉՅԱՆ**

Поступило 11 XI 2010