**НҮҮРСТӨРӨГЧИЙН ДАН ИСЛИЙН МЕТАНЖУУЛАЛТ: КАТАЛИЗАТОРЫН ИДЭВХЖҮҮЛЭГЧИЙН СУДАЛГАА**

Б.Буян-Өлзий, Г.Оюунбилэг, Б.Энхсаруул

*МУИС, Шинжлэх Ухааны Сургууль, Цэвэр энергийн технологи хөгжүүлэлтийн лаборатори*

И-майл: battulgabuyanaa@gmail.com

**Хураангуй**

Никель катализаторыг гамма хөнгөнцагааны оксидын зөөгч биет (Ni/γ-Al2O3) дээр шигтгэх-тундасжуулах аргаар бэлтгэсэн. Катализаторт Fe, Co ба Fe-Co металлыг нэмэлтээр суулгаж BET, XRD, SEM-EDX багажит анализын аргуудаар шинж чанарыг тодорхойлсон. Катализаторуудын идэвхийг ган хоолой хэлбэрийн хөдөлгөөнгүй үет реакторт H2/CO (молийн харьцаа 3:1) нийлэг хийг, 350oС температур, 3 барын даралтанд метанжуулсан. Co болон Fe-ийн нэмэлт металлууд нь үндсэн никель катализаторын гадаргуугийн талбай болон нүх сүвний эзэлхүүнийг ихэсгэж, металлын тархалтыг сайжруулдаг болохыг тогтоосон. Нэмэлтгүй Ni катализаторын идэвхийг 400oС-т туршихад СО хувирлын зэрэг 97.8%, CH4 сонгомол чанар 94.1%-тай байсан. Харин метанжуулалтын температурыг бууруулан 300oС-т туршихад Ni-Co/γ-Al2O3 катализатортай үед СО хувирлын зэрэг 97%, CH4 сонгомол чанар 89.7% хүрч байсан. Мөн Ni-Co/γ-Al2O3 катализатор нь үйлдвэрийн катализатороос гадаргуугийн талбай, нүх сүвний эзэлхүүн ихтэй, метанжуулалтын идэвхи өндөр байсан.

***Түлхүүр үг***

CO гидрогенжуулалт, ус-хийн шилжилтийн урвал, промотер металл

**Оршил**

Метанжуулах процессын гол түүхий эд нь H2 болон CO хий юм. Метанжуулах процессод платинум (Pt), никель (Ni), рутени (Ru), роди (Ro), кобальт (Co), төмөр (Fe) зэрэг катализаторыг өргөн хэрэглэдэг [1,4,6]. Эдгээрээс никель катализатор нь СО хувирлын зэрэг, метаны сонгомол чанар өндөртэй байдаг. Никель катализаторт нэмэлт металл нэмснээр зарим тохиолдолд зөөгч биеттэй катализаторын үйл ажиллагааг сайжруулах, мөн никель болон зөөгч биет хоорондын хүчтэй харилцан үйлчлэлийг сулруулж никелийн алюминат зэрэг нэгдэл үүсэхээс сэргийлэх боломжтой юм. Тухайлбал, MgO-ийн нэмэлт нь Ni/Al2O3 катализаторт нүүрстөрөгчийн тортог үүсэхээс сэргийлэх, мөн дулааны тогтвортой байдлыг нэмэгдүүлэх боломжтой. La2O3-ийн нэмэлт нь Ni/Al2O3 катализаторын никелийн тархалт болон устөрөгчийн шингээлтийг сайжруулснаар идэвхийг нэмэгдүүлдэг. CeO2 нэмэлтийг Ni/Al2O3 катализаторт нэмсэнээр ангижрах чадвар ихтэй, удаан хугацаанд дулаанд тэсвэртэй байдаг байна [2,4,6,8,12]. Кобальтын нэмэлт нь молебдин катализатортой үед гадаргуугийн бүтцийг өөрчилж метанжуулах процесст хүхэрд тэсвэртэй каталитик идэвх үзүүлдэг судалгаа байсан [22]. Төмрийн нэмэлт нь никель катализаторын үнийг бууруулах, сонгомол чанарыг сайжруулдаг байна [6,12]. Энэхүү судалгааны ажлаар метанжуулах урвалын никель катализаторт төмөр, кобальт нэмэлт металлуудыг суулган, тэдгээрийн метанжуулах процессийн идэвхид үзүүлж буй нөлөөлөл, мөн нэмэлт металл бүхий никель катализаторын идэвхид урвалын температурын нөлөөллийг судлах зорилго тавьсан.

**1. Судалгааны арга зүй**

**1.1 Катализатор бэлтгэх**

Шигтгэх-тунадасжуулах аргаар катализаторыг бэлтгэхдээ Ni агуулга 20% байхаар 10.11 г Ni(NO3)2\*6H2O авч, 8 г гамма хөнгөнцагааны оксидын зөөгч биетийг нэрмэл усанд 50oС-т тогтмол хутгалттай үед 34.95 г натрийн карбонатоор тунадасжуулж, 110oСтемпературт 12 цаг хатааж, 500oС-т 4 цаг шатааж гаргаж авна. Энэ катализаторыг Ni/γ-Al2O3 гэж нэрлэсэн. Мөн никелийн агуулгыг 15% болгон багасгаж, Fe агуулга 5% байхаар 3.69 г Fe(NO3)3\*9H2O орлуулан Ni-Fe/γ-Al2O3 катализаторыг; мөн Co агуулга 5% байхаар 2.49 г Co(NO3)2\*6H2O орлуулан Ni-Co/γ-Al2O3 катализаторыг, 2% Fe ба 3% Co-ийг тэдгээрийн 3.69 г Fe(NO3)3\*9H2O ба 2.49 г Co(NO3)2\*6H2O орлуулан, Ni-Fe-Co/γ-Al2O3 катализаторуудыг дээрхийн адил бэлтгэнэ.

**1.2. Бэлтгэсэн никель катализаторуудын шинж чанарыг тодорхойлох арга**

*Катализаторуудын метанжуулах идэвхийг турших*

Хөдөлгөөнгүй үет ган реакторт 1 грамм катализаторыг байрлуулан 110oС-т 200 мл/мин Aргоны урсгалд 1 цаг хатаалтыг явуулж, 400oС-т 13 мл/мин H2-ийн урсгалд ангижруулан тасалгааны температурт хөргөсний дараа 350 oС-т 3 атм даралтанд 50 мл/мин H2/CO-ийн урсгалд 1 цаг метанжуулах урвалыг явуулах ба энэ үед YL 6100 GC хийн хромотографын багажны TCD детектерээр илрэх хийн агуулгыг тогтооно.

СО хувирлын зэрэг, метаны сонгомол чанар, гарцыг дараах томъёогоор тооцоолно.

*CO хувирлын зэрэг:* $X\_{CO}\left(\%\right)= \frac{V\_{CO,орсон}-V\_{CO,гарсан}}{V\_{CO, орсон}}×100$ (1)

*Метаны сонгомол чанар:* $S\_{CH\_{4}}\left(\%\right)= \frac{V\_{CH\_{4}, гарсан}}{V\_{CH\_{4}, гарсан}+V\_{CO\_{2}, гарсан}+V\_{H\_{2}, гарсан}}×100$ (2)

*Метаны гарц:* $Y\_{CH\_{4}}(\%)=\frac{X\_{CO}×S\_{CH\_{4}}}{100} $(3)

*Катализаторуудын фазын шинжилгээ*

Шинжилгээг XRD mini Flex 600рентген дифрактометр багажин дээр хийсэн. Туршилтыг вакуум орчинд Cu анодтай, 0.154 нм долгионы уртад 30 мV, 40 kB-д 2Ө өнцөг нь (5.00о -70.00 о) мужид 5о/мин байхаар тохируулан дээжийн рентген дифракцыг хэмжинэ. NiO-ийн талстын хэмжээг Шеррерийн тэгшитгэлээр тооцоолно.

*Катализаторуудын BET гадаргуугийн шинжилгээ*

Шинжилгээг Flowsorb ΙΙΙ 2305/2310 BET гадаргуун талбайн багажаар тодорхойлсон. Хэмжилтийг агаарын 88.9 МПа, 21.4oС-т хийн урсгал хурд 53 мл/мин байхаар тохируулан дээжийг шингэрүүлсэн азотыг шингээх чадварт үндэслэн гадаргуун талбайг тодорхойлно.

*Катализаторуудын гадаргуугийн бүтцийн SEM-EDS шинжилгээ*

SEM-EDS JEOL JSM 7001Fбагаж нь электрон микроскопын тусламжтайгаар дээжний тухайн цэг дэх элементийн агуулгыг вакуум орчинд рентген туяагаар шарж түүнээс ялгарах долгионы эрчимээр тодорхойлно.

*Катализаторуудын никелийн агуулга тодорхойлох ICP-OES шинжилгээ*

Шинжилгээг 6500 ICP-OES индукцын холбоост плазмын оптик эмульсын спектрометрийн багажаар хийсэн. Элементийн агуулгыг стандарт уусмалтай харьцуулах замаар тодорхойлно.

**2. Судалгааны үр дүн ба хэлэлцүүлэг**

**2.1. Нүүрстөрөгчийн ислийн метанжуулалтын идэвхийн үр дүн**

Туршилтанд хэрэглэсэн катализаторуудын никелийн агуулгыг ICP-OES багажаар тодорхойлсон үр дүнг Хүснэгт 1-д үзүүллээ.

***Хүснэгт 1.*** *Туршилтанд хэрэглэсэн катализаторуудын никелийн агуулга*

|  |
| --- |
| Никелийн агуулга,% (ICP-OES) |
| Ni/γ-Al₂O₃ | Ni-Fe/γ-Al₂O₃ | Ni-Co/γ-Al₂O₃ | Ni-Co-Fe/γ-Al₂O₃ | I-Ni |
| 18.39 | 14.57 | 17.73 | 13.54 | 30.80 |

Ni/γ-Al2O3 18.39%, Ni-Fe/γ-Al2O3 14.57%, Ni-Co/γ-Al2O3 17.73%, Ni-Fe-Co/γ-Al2O3 13.54%-тай бэлтгэгдсэн бөгөөд үйлдвэрийн I-Ni-д 30.80% агуулгатай байлаа.

Катализаторуудын идэвхийг хөдөлгөөнгүй үет реакторт 1 гр катализатор байрлуулан H2/CO-ийн 3 молийн харьцаатай 50 мл/мин урсгалд, 350oС температурт, 3 атм даралтанд метанжуулах урвалыг явуулсан. Ni/γ-Al2O3 катализаторын СО-ийн хувирлын зэрэг, CH4 болон CO2-ийн сонгомол чанарыг Зураг 1-д үзүүллээ.

***Зураг 1.*** Ni/γ-Al2O3 *катализаторын CO хувирлын зэрэг, CH4 болон CO2 сонгомол чанар*

Ni/γ-Al2O3 катализаторын СО хувирлын зэрэг 99.24% буюу туршилтын явцад бараг бүх СО хувиргасан. СН4 хийг 243oС температураас эхлэн үүсгэсэн. СН4 сонгомол чанар 92.8%-тай, СО2-ийн сонгомол чанар 11.36%-тай байсан.

Ni/γ-Al2O3 катализаторт Со, Fe ба Fe-Co металлын нэмэлттэй катализаторуудын CO хувирлын зэргийг Зураг 2-д үзүүллээ.

***Зураг 2.*** *Ni*/*γ-Al2O3 болон металлын нэмэлттэй катализаторуудын CO хувирлын зэрэг*

Нэмэлт металлуудын нөлөөг мөн 350oС температурт туршихад Со нэмэлттэй үед 137oС -ээс, Fe нэмэлттэй үед 190oС -ээс, Co-Fe нэмэлттэй үед 211oС -ээс СО хувирч эхэлсэн бөгөөд нэмэлттэй катализаторууд нь урвалын явцад 99% СО хувирлын зэрэгтэй байсан. Эндээс харахад Ni/γ-Al2O3 катализаторт Со, Fe нэмэлт металлуудыг суулгаснаар урвалын хурдыг нэмэгдүүлж, туршилтыг бага температурт явуулах боломжийг бий болгож байна. Металлын нэмэлттэй катализаторуудын СН4  сонгомол чанарболон СО2-ийн гарцын хугацаанаас хамаарсан хамаарлыг Зураг 3-д харууллаа.



***Зураг 3****. Металлын нэмэлттэй катализаторуудын CH4 гарц болон СО2-ийн гарцын хамаарал*

Метаны гарц кобальт нэмэлттэй үед хамгийн их 84%-тай байхад, СО2-ийн гарц хамгийн бага 6%-тай байсан. Харин төмөр нэмэлттэй катализаторууд нь төмрийн нөлөөллөөс шалтгаалан метаны гарц багасаж, ус хийн шилжилтийн урвалыг дэмжиж байсан. Катализаторуудын 350oС дэхь СО хувирлын зэрэг, CH4 сонгомол чанар,СO2-ийн гарц, СН4 үүсэх температурыг харьцуулан Хүснэгт 2-д үзүүлсэн байна.

***Хүснэгт 2****. Катализаторуудын 350*o*С дэхь СО хувирлын зэрэг, CH4 сонгомол чанар, СO2-ийн гарц болон СН4 үүсэх температурын хамаарал*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *Катализаторын код* | *CO хувирлын зэрэг, %* | *CH4 сонгомол чанар, %* | *CO2**гарц, %* | *CH4 үүсэж эхлэх температур,* o*C* |
| Ni/γ-Al2O3 | 99.5 | 92.8 | 2.57 | 243 |
| Ni-Fe/γ-Al2O3 | 99.3 | 67.6 | 9.48 | 190 |
| Ni-Co/γ-Al2O3 | 99.2 | 87.5 | 6.96 | 137 |
| Ni-Fe-Co/γ-Al2O3 | 99.2 | 83.3 | 7.64 | 205 |

Бүх катализаторууд нь 350oС-д СО хийг 99%-тай хувиргаж байсан. CH4 сонгомол чанар Ni катализатортай үед хамгийн өндөр буюу 92.8% байсан. Ni-Fe/γ-Al2O3, Ni-Co/γ-Al2O3, Ni-Fe-Co/γ-Al2O3 катализатортай үед харгалзан 67.6%, 87.5%, 83.3% байв. Металлын нэмэлттэй катализаторуудаас Ni-Co/γ-Al2O3 катализатор нь CH4 сонгомол чанар өндөр байгаа нь никель катализаторт кобальт металлын нөлөө байгааг харуулж байна. Металлын нэмэлттэй катализаторуудын CH4 сонгомол чанар буурахад эсрэгээр СО2 хийн гарц ихэссэн байгаа нь ус хийн шилжилтийн урвал явагдаж байгааг илтгэж байна. Мөн никель катализаторт нэмэлт металл нэмснээр CH4 үүсэж эхлэх температур нь буурсан байв. Үүнээс дүгнэхэд металлын нэмэлттэй катализаторуудыг хэрэглэснээр урвалын температурыг бага зэрэг бууруулж болохоор байна.

350oС температур дахь кобальт нэмэлттэй катализаторыг үйлдвэрийн катализатортай харьцуулсан СО хувирлын зэргийн үр дүнг Зураг 4-д үзүүллээ.

***Зураг 4*.** *Ni-Co/γ-Al2O3 болон үйлдвэрийн I-Ni катализаторын CО хувирлын зэрэг*

Үйлдвэрийн катализатортой Ni-Co/γ-Al2O3 катализаторыг харьцуулахад нүүрстөрөгчийн дан ислийг бага температураас буюу 137oС эхлэн хувиргаж байсан. Энэ нь кобальт нэмэлттэй катализаторыг үйлдвэрийн катализатороос илүү урвалын хурд ихтэй болох нь харагдаж байна. Нүүрстөрөгчийн дан ислийн хувирлын зэрэг нь Ni-Co/γ-Al2O3 катализатортой үед 98.2% харин үйлдвэрийн I-Ni катализатортой үед 97.7%-тай байв. Үүнээс харахад кобальт нэмэлттэй катализатор нь үйлдвэрийн катализатораас илүү идэвхтэй байна.

**2.2.** [**Бэлтгэсэн никель катализаторын бүтцийн шинжилгээний үр дүн**](#_4.2._Бэлтгэсэн_никель)

Катализаторуудын рентген дифракцын шинжилгээний үр дүнгүүдийг харьцуулан Зураг 5-д үзүүллээ.



***Зураг 5.*** *Катализаторуудын рентген дифракцын үр дүн*

Катализаторуудын рентген дифракцын утгаас харахад никелийн оксид пик 37.22o, 43.40o, 63.11o, 75.42o, 79.31o-д илэрсэн байна. Харин зөөгч биет болох хөнгөнцагааны оксид нь 45.45o, 66.95o-д илэрсэн байна. Төмөр нэмэлттэй катализаторт магнетит 37.31o, 43.22o-д, гематит 37.10o, 43.40o-д илэрсэн. Кобальт нэмэлттэй катализаторт кобальтын (II,III) оксид 19.65o, 31.95o, 37.74o, 63.39o-д тус тус илэрсэн байна.

Шеррерийн тэгшитгэлээр NiO-ийн 1-р пикийн талстын хэмжээг тооцоолоход, Ni-Fe катализатортай нь 5 нм, Ni-Со/γ-Al2O3 катализатортай нь 3 нм, Ni-Fe-Со/γ-Al2O3 катализатортай нь 1 нм байсан. Энэхүү үр дүнгээс харахад нэмэлт металлууд нь никель катализаторуудын тархалтыг сайжруулж, бөөгнөрөл үүсэхээс сэргийлж байгаа нь харагдаж байна.

[*Катализаторуудын гадаргуугийн шинжилгээний үр дүн*](file:///C%3A%5CUsers%5Cuser%5CDesktop%5CB.Buyan-Ulzii%5C%D0%94%D0%B8%D0%BF%D0%BB%D0%BE%D0%BC%205%2C17.docx#_4.3._Бэлтгэсэн_никель)*.* Катализаторуудын BET гадаргуун талбайг шингэрүүлсэн азотыг шингээх чадвар дээр үндэслэн тодорхойлсон. Бэлтгэсэн катализаторуудын BET гадаргуугийн талбай болон нүх сүвний эзэлхүүн, BJH нүх сүвний хэмжээг Хүснэгт 2-д харуулсан байна.

***Хүснэгт 2.*** *Катализаторуудын BET ба BJH хэмжилтийн гадаргуугийн үзүүлэлтүүд*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Код | Гадаргуугийн талбай | Нүх сүвний эзэлхүүн | BJH нүх сүвний хэмжээ |
| м2/г | см3/г | нм |
| Ni/γ-Al2O3 | 133 | 0.285 | 4.68 |
| Ni-Fe/γ-Al2O3 | 139 | 0.367 | 6.12 |
| Ni-Co/γ-Al2O3 | 133 | 0.315 | 5.35 |
| Ni-Fe-Co/γ-Al2O3 | 147 | 0.326 | 5.12 |
| I-Ni | 82.5 | 0.264 | 4.68 |

 Хүснэгт 2-д катализаторуудын гадаргуугийн талбайн утгаас харахад шигтгэх-тунадасжуулах аргаар бэлтгэсэн Ni/γ-Al2O3 катализатор нь 133 м2/г гадаргуугийн талбайтай, нүх сүвний эзэлхүүн 0.285 см3/г, нүх сүвний хэмжээ 4.68 нм байсан. Харин төмөр нэмэлттэй Ni-Fe/γ-Al2O3 катализтор нь 139 м2/г гадаргуугийн талбайтай, нүх сүвний эзэлхүүн 0.367 см3/г, нүх сүвний хэмжээ 6.12 нм байсан. Кобальт нэмэлттэй Ni-Co/γ-Al2O3 катализатор нь 133 м2/г гадаргуугийн талбайтай, нүх сүвний эзэлхүүн 0.315 см3/г, нүх сүвний хэмжээ 5.35 нм байсан. Ni-Fe-Co/γ-Al2O3 катализатор нь 147 м2/г гадаргуугийн талбайтай, нүх сүвний эзэлхүүн 0.326 см3/г, нүх сүвний хэмжээ 5.12 нм байсан. Харьцуулах зорилгоор хэрэглэсэн үйлдвэрийн I-Ni катализатор нь 82.5 м2/г гадаргуугийн талбайтай, нүх сүвний эзэлхүүн 0.264 см3/г, нүх сүвний хэмжээ 4.68 нм байсан. Никель катализаторт металлын нэмэлтүүд нь гадаргуугийн талбай болон нүх сүвний эзэлхүүнийг нэмэгдүүлж байсан. Ni-Co/γ-Al2O3 катализатор нь үйлдвэрийн катализатороос илүү идэвхтэй байсан. Мөн I-Ni катализатортай харьцуулахад гадаргуугийн талбай болон нүх сүвний эзэлхүүн их байгаатай холбоотой юм.

[*Катализаторын гадаргуугийн бүтцийн SEM-EDS шинжилгээний үр дүн*](file:///C%3A%5CUsers%5Cuser%5CDesktop%5CB.Buyan-Ulzii%5C%D0%94%D0%B8%D0%BF%D0%BB%D0%BE%D0%BC%205%2C17.docx#_4.4._Никель_катализаторын)

Ni/γ-Al2O3, Ni-Co/γ-Al2O3 катализаторууд гадаргуугийн бүтэц, тухайн цэгийн элементийн агуулгыг тодорхойлсон үр дүнг Зураг 6-д үзүүллээ.



***Зураг 6.*** *Ni/γ-Al2O3, Ni-Co/γ-Al2O3 катализаторуудын гадаргуугийн бүтэц, тухайн цэгийн элементийн найрлага болон агуулга*

Ni/γ-Al2O3 катализаторын SEM зургийг 95 дахин, Ni-Со/γ-Al2O3 катализаторын SEM зургийг 37 дахин томруулж зургийг нь авсан байна. Тухайн цэг дэхь элементийн агуулгыг тодорхойлсон дүнгээс харахад никелийн агуулга Ni катализатортай үед 14.51% байснаас кобальтын нэмэлттэй Ni-Co/γ-Al2O3 катализатортай үед 16.36% болж өссөн байгаа нь никель катализаторын тархалтыг сайжруулж байгааг мөн XRD шинжилгээний үр дүнгийн адил илрүүлсэн байна. Мөн Ni-Co/γ-Al2O3 катализаторын тухайн цэгийн элементийн агуулгыг тодорхойлоход дагалдах элемент байхгүй Ni-16.36%, Co-3.71%, Al-41.83%, O-38.10% элементүүд үүсгэсэн байсан. Үйлдвэрийн I-Ni катализатор нь Ni, Al, Mn, Pt зэргийн агуулсан байсан.

**2.3. Ni/γ-Al2O3** **болон Ni-Co/γ-Al2O3 катализаторуудын идэвхэд метанжуулалтын температурын нөлөө**

Ni/γ-Al2O3 катализаторын метанжуулалтын температурыг 250oС, 350oС, 400oС болгон туршихад CH4 сонгомол чанар болон СО2-ийн гарцын хамаарлыг Зураг 7-д харуулсан байна.

 

***Зураг 7.*** *Ni/γ-Al2O3* *катализаторын идэвхийг температурыг өөрчлөн туршихад CH4 сонгомол чанар болон СО2-ийн гарцын хамаарал*

Ni/γ-Al2O3 катализаторын метанжуулалтын идэвхийг 250oС, 350oС, 4000С-т туршихад метаны сонгомол чанар харгалзан 68.4%, 92.8%, 94.1%, СО2-ийн гарц харгалзан 0.51%, 4.61%, 3.41% байсан. Эндээс дүгнэж хэлэхэд Ni/γ-Al2O3 катализаторын метанжуулах урвалын температур 400oС-т хамгийн тохиромжтой болохыг тодорхойлов.

Ni/γ-Al2O3 катализаторын метанжуулалтын идэвхийг температураас хамааруулан туршихад СО хувирлын зэрэг, CH4 сонгомол чанар СО2-ийн гарцын хамаарлыг Хүснэгт 3-д нэгтгэн үзүүлсэн байна.

 ***Хүснэгт 3.*** *Ni*/*γ-Al2O3 катализаторын идэвхийг температурыг өөрчлөн туршихад СО хувирлын зэрэг, CH4 сонгомол чанар, CO2-ийн гарцын утга*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Катализаторын код | Температур | COхувирлын зэрэг, % | CH4 сонгомол чанар,% | СО2 гарц,% |
| Ni/γ-Al2O3 | 4000C | 97.8 | 94.1 | 3.41 |
| 3500C | 97.3 | 92.8 | 4.61 |
| 2500C | 6.00 | 68.4 | 0.51 |

 Ni/γ-Al2O3 катализаторын метанжуулах урвалын температурыг 400oС-т туршихад хамгийн тохиромжтой бөгөөд СО хувирлын зэрэг 97.8%*,* CH4 сонгомол чанар 94.1%, СО2-ийн гарц 3.41% байсан.

 Ni-Co/γ-Al2O3 катализаторын метанжуулалтын идэвхийг температурыг 250oС, 300oС, 350oС болгон өөрчлөн туршихад СН4 сонгомол чанар болон СО2-ийн гарцын хамаарлыг Зураг 8-д үзүүллээ.



***Зураг 8.*** *Ni-Со/γ-Al2O3 катализаторын идэвхийг температурыг өөрчлөн туршихад CH4 сонгомол чанар, СО2-ийн гарцын утга*

Ni-Со/γ-Al2O3 катализаторын метанжуулалтын идэвхийг 250oС, 300oС, 350oС температурт туршихад метаны сонгомол чанар 78.0%, 89.7%, 67.1%, СО2-ийн гарц 7.70%, 3.80%, 11.9% байсан. Эндээс дүгнэж хэлэхэд Ni-Со катализаторын метанжуулах урвалын температур 300oС-т хамгийн тохиромжтой болохыг тодорхойлов.

Ni-Со/γ-Al2O3 катализаторын метанжуулалтын идэвхийг температурыг өөрчлөн туршихад СО хувирлын зэрэг, CH4 сонгомол чанар, СО2-ийн гарцын хамаарлыг Хүснэгт 4-д нэгтгэн үзүүлсэн байна.

***Хүснэгт 4****.* *Ni-Со/γ-Al2O3 катализаторын идэвхийг температурыг өөрчлөн туршсан СО хувирлын зэрэг CH4 сонгомол чанар, СО2-ийн гарцын утга*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Катализаторын код | Температур | COхувирлын зэрэг, % | CH4сонгомол чанар,% | СО2 гарц,% |
| Ni-Co | 3500C | 99.1 | 67.1 | 11.9 |
| 3000C | 97.1 | 89.7 | 3.80 |
| 2500C | 97.0 | 78.0 | 7.70 |

Ni-Со/γ-Al2O3 катализаторын метанжуулах урвалын температурыг 300oС-т хамгийн тохиромжтой бөгөөд СО хувирлын зэрэг 97.1%*,* CH4 сонгомол чанар 89.7%, СО2-ийн гарц 3.80% байсан. Ni-Со/γ-Al2O3 катализаторын 300oС температур дахь метанжуулалтын идэвх нь Ni/γ-Al2O3 катализаторын 400oС температур дахь метанжуулалтын идэвхтэй ойролцоо байна.

**ДҮГНЭЛТ**

Метанжуулах процессын Fe, Co нэмэлттэй никель катализаторын идэвхийг хөдөлгөөнгүй үет реакторт харьцуулан туршиж, CO хувирлын зэрэг, CH4 сонгомол чанарыг тодорхойлох судалгааны ажлыг хийлээ.

1. Ni/γ-Al2O3 катализаторын метанжуулах урвалын идэвхийг 350$℃$-т туршихад метаныг 243$℃$ температураас эхлэн үүсгэж, CO хувирлын зэрэг 97.3%, CH4 сонгомол чанар 92.8% байсан.
2. 350$℃$-т Ni-Fe/γ-Al2O3, Ni-Co/γ-Al2O3 ба Ni-Fe-Co/γ-Al2O3 катализаторуудын метан хийг үүсгэж эхлэх температур нь харгалзан 190°С, 137°С, 205°С байсан бөгөөд металлын нэмэлт нь дан никель катализатортай харьцуулахад урвалын хурдыг ихэсгэж байсан. Fe, Co ба Fe-Co металлын нэмэлттэй катализаторууд нь нэмэлтгүй Ni/γ-Al2O3 катализатортай харьцуулахад илүү нарийн ширхэгтэй, гадаргуугийн талбай, нүх сүвний эзэлхүүн ихтэй, металлын жигд тархалтай байв.
3. Метанжуулах урвалын температурын өөрчлөн туршихад Ni катализаторын хувьд урвалын хамгийн тохиромжтой температур нь 400$℃ $болохыг тодорхойлсон. Энд СО хувирлын зэрэг 97.8%*,* CH4 сонгомол чанар 94.1%, СО2-ийн гарц 3.41% байлаа. Харин Ni-Со катализаторын хувьд метанжуулах урвалын хамгийн тохиромжтой температур нь 300$℃$ байсан. Энд СО хувирлын зэрэг 97.1%*,* CH4 сонгомол чанар 89.7%, СО2-ийн гарц 3.80% байсан.

**Талархал**

Энэхүү судалгааны ажил нь МУИС-ийн Өндөр түвшний судалгаа, ИТДБ төсөл болон УУХҮЯ-ны захиалгат төслийн санхүүжилттэй хийгдсэн болно. Судлаачдын зүгээс төслийн санхүүжилтэнд талархснаа илэрхийлж байна.

**АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ**

1. Muhlen H.J., Sowa F. (1993) Comparison of the Gasification Behaviour of a West and East German Brown Coal. *Fuel Processing Technology*, 36, 185-191.
2. Guo C., Wu Y., Qin H., Zhang J. (2014) CO methanation over Zr$O\_{2}$/$Al\_{2}O\_{3}$ supported Ni catalysts: A comprehensive study. *Fuel Processing Technology* 124, 61-64.
3. Huang Y., Wang J., Liu Z., Lin G., Zhang H. *et al.* (2013) Highly efﬁcient Ni-ZrO2 catalyst doped with Yb2O3 for co-methanation of CO and CO2, *Applied Catalysis A: General* 466, 300-306.
4. Ronsch S., Schneider J., Matthischke S., Schluter M. *et al.* (2016) Review on methanation – From fundamentals to current projects, *Fuel* 166, 276-296.
5. Xiong J., Dong X., Song Y., Dong Y. *et al.* (2013) A high performance Ru-ZrO2/carbon nano tubes Ni foam composite catalyst for selective CO methanation, *Journal of Power Sources* 242, 132-136.
6. Yang X., Lu H., Gao G., Wang J., Han C. et al. (2014) Metal ( Fe, Co, Ce or La ) doped nickel catalyst supported on ZrO2 modified mesoporous clays for CO and CO2 methanation. *Fuel* 183, 335-344.
7. Zhu H.,  [Razzaq](https://scholar.google.com/citations?user=ejeLJLAAAAAJ&hl=en&oi=sra) R., Jiang L., Li C. *et al.* (2012) Low-tempperature methanation of CO in coke oven gas using single nanosized Co3O4, *Catalysis Communications* 23, 43-47.
8. [Razzaq](https://pubs.acs.org/author/Razzaq%2C%2BRauf) R., [Zhu](https://pubs.acs.org/author/Zhu%2C%2BHongwei) H., [Jiang](https://pubs.acs.org/author/Jiang%2C%2BLi) L., [Li](https://pubs.acs.org/author/Li%2C%2BChunshan) C., Zhang S. *et al.* (2013) Catalytic Methanation of CO and CO2 in Coke Oven Gas over Ni−Co/ZrO2−CeO2. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52, 2247-2256.
9. Ren J., Qin X., Yang J.Z., Guo H.L. *et al.* (2015) Methanation of carbon dioxide over Ni-M/ZrO2 (M = Fe, Co, Cu) catalysts: Effect of addition of a second metal, *Fuel Processing Technology* 137, 204-211.
10. Teoh W.Y., Doronkin D.E., Beh G.K.,  [Dreyer](https://scholar.google.com/citations?user=42bUGO0AAAAJ&hl=en&oi=sra) J.A.H. *et al.* (2015) Methanation of carbon monoxide over promoted flame-synthesized cobalt clusters stabilized in zirconia matrix, *Journal of Catalysis* 326, 182-193.
11. Dong Y., Xiong J., Dong X., Song Y. *et al.* (2013) A high performance Ru ZrO2/carbon nanotubese Ni foam composite catalyst for selective CO methanation. *Journal of Power Sources* 242, 132-136.
12. Song I.K., Hwang S., Lee J., Hong U.G., Jung J.C. et al. (2012) Hydrogenation of carbon monoxide to methane over mesoporous nickel-M-alumina (M = Fe, Ni, Co, Ce, and La) xerogel catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 243-248.
13. Gidai N.A., Loc L.C., Huan N.M., Thoang H.S. *et al.* (2016) Kinetics of Carbon Monoxide Methanation on Nickel Catalysts, *Kinetics and Catalysis* 1, 59-71.
14. Urasaki K., Tanpo Y., Nagashima Y., [Kikuchi](https://scholar.google.com/citations?user=XHB_XicAAAAJ&hl=en&oi=sra) R. *et al.* (2013) Effects of preparation conditions of Ni/TiO2 catalysts for selective CO methanation in the reformate gas, *Applied Catalysis A: General* 452, 174-178.
15. Shen D., Cheng C., [Xiao](https://scholar.google.com/citations?user=-ajm45sAAAAJ&hl=en&oi=sra) R., [Wu](https://scholar.google.com/citations?user=ACpi8CQAAAAJ&hl=en&oi=sra) C. *et al.* (2017) Methanation of syngas (H2/CO) over the difference Ni-based catalysts, *Fuel* 189, 419-427.
16. Cheng Y., Liu Z., Chu B., Zhai X., Jin Y. *et al.* (2012) Total methanation of syngas to synthetic natural gas ovr Ni catalyst in a micro-channel reactor, *Fuel* 95, 599-605.
17. Schilidhauer T.J., [Kopyscinski](https://scholar.google.com/citations?user=WYDZ3mcAAAAJ&hl=en&oi=sra) J., Biollaz S.M.A. (2010) Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009, *Fuel* 89, 1763-1783.
18. Zhang J., Han Y., Bai Y., Zhang Q. *et al.* (2014) Low-temperature methanation of syngas in slurry phase over Zr-doped Ni/γ-Al2O3 catalysts prepared using different methods, *Fuel* 132, 211-218.
19. Lu B., Kawamoto K. (2013) Preparation of the highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for methanation of producer gas, *Fuel* 103, 669-704.
20. Cai M., Wen J., [Chu](https://scholar.google.com/citations?user=PPtTMSsAAAAJ&hl=en&oi=sra) W., [Cheng](https://scholar.google.com/citations?user=GKPUD5kAAAAJ&hl=en&oi=sra) X., Li Z. *et al.* (2011) Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO2-$Al\_{2}O\_{3}$catalysts: Effects of ZrO2 promoter and preparation method of novel ZrO2-$Al\_{2}O\_{3}$carrier, *Journal of natural gas chemistry* 20, 318-324.
21. Chamarthi K., SrikanthP., (2009) Effect of anion on the homogeneous precipitation of precursors and their thermal decomposition to zinc oxide, *Journal of Alloys and Compounds* 486, 677-684.
22. Kuznecova I., Gusca J. (2017) Property based ranking of CO and CO2 methanation catalysts, *Energy Procedia* 128, 255–260.