

УДК: 544.47-022.532:665.637-404

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПЕРЕРАБОТКИ МОДЕЛЬНОЙ СМЕСИ СИНТЕЗ ГАЗА В МЕТАНОЛ И ДМЭ

Ж.Б. Кудьярова<sup>1</sup>, А.В. Мироненко<sup>2</sup>, А.Б. Казиева<sup>2</sup>, З.А. Мансуров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

### Аннотация

Статья посвящена исследованию каталитической активности полиоксидных катализаторов на основе стеклоткани в процессе превращения синтез газа в диметиловый эфир. Проведено исследование каталитической активности синтезированных образцов в реакции переработки модельной смеси синтез газа в ДМЭ по температуре, объемной скорости потока и составу компонентов катализаторов.

**Ключевые слова:** катализатор, стеклоткань, синтез газ, конверсия, метанол, диметиловый эфир

### Введение

В промышленности в настоящее время переработку метана в синтез газ осуществляют в основном по паровой или парокислородной конверсии, при этом получают синтез газ с соотношением  $H_2/CO = 2/1$ . Это соотношение благоприятно для дальнейшей переработки его в метанол. Вторым процессом каталитической переработки метана является углекислотная конверсия ( $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$ ). Данный процесс находится в состоянии интенсивной проработки и представляет большой практический интерес, с точки зрения получения из синтез-газа с соотношением  $H_2 : CO = 1:1$ , диметилового эфира, который рассматривается мировой научной общественностью как «дизельное топливо XXI века». Такая характеристика ДМЭ обусловлена тем, что его предполагается применять в качестве топлива дизельных двигателей, без переделки последних. Использование ДМЭ приводит к резкому снижению шума и вредных выхлопов. ДМЭ при атмосферном давлении – газ с температурой кипения - 24,9 °С, он легко сжижается под давлением 5 атм при 20 °С, нетоксичен и в настоящее время используется как наполнитель аэрозольных упаковок, а также как заменитель фреона. Применение ДМЭ в качестве дизельного топлива обеспечивает выполнение наиболее жестких требований EURO-5 и ULEV без очистки выхлопа [1-3].

### Экспериментальная часть

Синтез катализаторов проводился с использованием метода "solution combustion". В качестве восстановителя азотнокислых солей, входящих в состав катализатора, применялся карбамид и глицин. Основой катализатора служила стеклоткань марки КТ-11-ТО и углеродная ткань выдерживающие температуру нагрева 1200 °С без изменения своих характеристик. Для приготовления катализаторов образец стеклоткани размером 8x8 см, с учетом ее влагоёмкости, пропитывали рассчитанным количеством водных растворов азотнокислых солей, затем образец подсушивали в течение 30 минут в термостате при температуре 120 °С. После чего высушенный образец помещался в муфельную печь или сушильный шкаф и доводился до температуры 600 °С в течение 1 ч [4, 5]. Условия эксперимента по определению каталитической активности  $H_2 - 40-75 \text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $CO - 15-20 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Объемная скорость – 8000-12000  $\text{ч}^{-1}$ . Температура – 200-350 °С.

Проверена каталитическая активность катализаторов на лабораторной каталитической установке с вертикально расположенным трубчатым кварцевым реактором. Каталитическая активность образцов проверялась методом on-line с использованием газохроматографического анализа на приборе «ХРОМОС ГХ-1000», оснащенного программным обеспечением (ПО) с записью данных на компьютер.

Проведение исследований по проверке каталитической активности образцов проходит в

три этапа. На первом этапе происходит осторожное восстановление оксидных фаз в потоке 5-7 об.% водорода в среде инертного газа (аргон) при ступенчатом подъеме температуры от 80 до 200 °С в течение полутора-двух часов. При прогреве катализатора до 120 °С объем выделившейся воды составляет 9-12% (сушка катализатора); при подъеме температуры от 120 до 140 °С происходит медленное восстановление оксида меди, а при 140-160 °С восстановление интенсифицируется, причем при повышении температуры всего на 10 °С выделяется 50-65% реакционной воды. В указанном диапазоне температур скорость восстановления катализатора максимальная, при дальнейшем повышении температуры от 160 до 200 °С она уменьшается и выделяется 15-20% воды. Область температур 160-200 °С соответствует этапу последующему восстановлению оксидов. На третьем этапе происходит уже собственно проверка каталитической активности с подачей реакционной газовой смеси определенного состава и при заданной общей скорости потока. В результате прохождения третьего этапа синтез газ преобразуется в метанол, который и служит тем самым первичным соединением из которого происходит образование диметилового эфира.

Исходя из вышесказанного, следует, что основным моментом при определении каталитической активности для испытуемого образца является поиск условий (температура, объемная скорость, соотношение  $H_2/CO$ ), при которых происходит образование метанола.

### Результаты и их обсуждения

Синтезированы каталитически-активные системы на основе оксидов Cu, Zn, Cr, Al, с варьированием состава компонентов. Был проведен синтез модифицированной каталитической системы, состоящей из CuO,  $Al_2O_3$ , ZnO,  $Cr_2O_3$ . При синтезе каталитических образцов в качестве восстановителя использован карбамид. Содержание активных компонентов варьировалось в интервалах: CuO – 6-12%,  $Al_2O_3$  – 0-6%, ZnO – 44-47% и  $Cr_2O_3$  – 44-47%. Было синтезировано 16 образцов катализаторов.

Проведен также синтез образцов, в состав которых входили оксиды CuO, ZnO,  $Al_2O_3$  с другим соотношением компонентов. При синтезе каталитических образцов в качестве восстановителя использован карбамид. Содержание активных компонентов варьировалось в

интервалах: CuO – 13-43%, ZnO – 15- 51 % и  $Al_2O_3$  – 36-72%. Было синтезировано 16 образцов модифицированных катализаторов способных перерабатывать синтез газ в ДМЭ.

Синтезированы также 4 образца катализатора, из них 2 образца на стеклоткани и 2 образца на углеткани, причем, одна система содержала в составе оксид хрома (CuO – 38%, ZnO – 14%,  $Al_2O_3$  – 42% и  $Cr_2O_3$  – 6%), вторая – нет (CuO – 40,4%, ZnO – 14,9%,  $Al_2O_3$  – 44,7%), в качестве восстановителя использован карбамид. Каталитическая активность проверялась при варьировании температуры реакционной зоны от 215 до 225 °С и объемной скорости реакционной смеси, проходящей через катализатор в интервале 4000 – 12000 ч<sup>-1</sup>.

Проведено исследование каталитической активности синтезированных образцов в реакции переработки модельной смеси синтез газа в ДМЭ по температуре, объемной скорости потока и составу компонентов катализаторов. Во всех проводимых экспериментах осуществлялось послойное расположение двух катализаторов метанольного, который приготовлен методом "solution combustion" и кислотного - гамма оксида алюминия.

На рис. 1 представлены данные по содержанию в продуктах реакции водорода и монооксида углерода в зависимости от температуры процесса.

Проверена каталитическая активность при варьировании температуры реакционной зоны от 200 до 250 °С и объемной скорости реакционной смеси, проходящей через катализатор в интервале 3000-12000 ч<sup>-1</sup> с катализатором состава (CuO – 38%, ZnO – 14%,  $Al_2O_3$  – 42% и  $Cr_2O_3$  – 6%) на стеклоткани с восстановителем карбамид. Соотношение  $H_2/CO$  входящей модельной смеси в каталитический реактор равнялось 2.

Из рисунка видно, что после повышения температуры больше 250 °С начинается снижение концентраций входящих газов. На рис. 2 представлены зависимости по конверсии  $H_2$  и CO от температуры реактора.

Как показывают графические данные конверсия  $H_2$  достигает 21%, а монооксида углерода – 51%. В процессе снижения концентраций на стенках сборника жидкой фракции сначала наблюдалось запотевание, а при подходе к 290°С образование в небольшом количестве жидкой фракции. Анализ жидкой фракции показал наличие в ней метанола ~ 1 %.

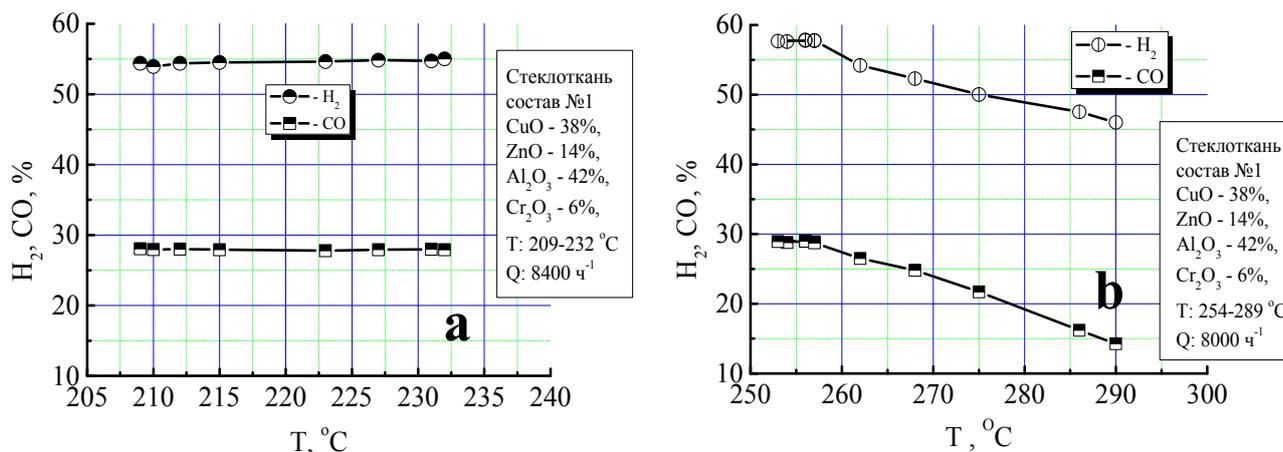


Рис. 1. Влияние температуры каталитического реактора на содержание в продуктах реакции водорода и монооксида углерода.

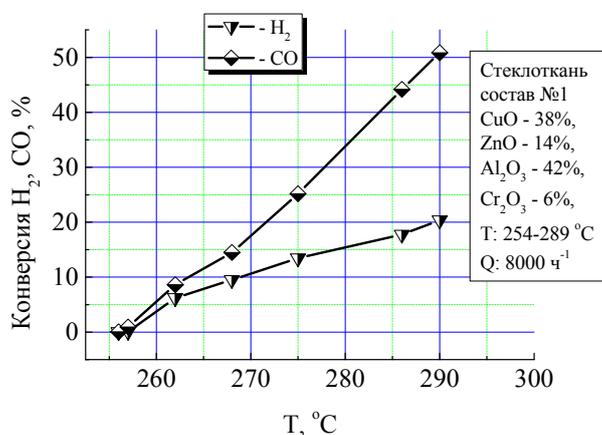


Рис. 2. Влияние температуры каталитического реактора на конверсию продуктов реакции.

На рисунке 3 представлены газохроматографические данные по исследованию каталитической активности образца катализатора приготовленного на основе углеродной ткани. Видно, что уже, начиная с температуры 130 °С, наблюдается постепенное снижение в продуктах реакции концентрации водорода, которое усиливается с ростом температуры и при температуре 221 °С содержание водорода резко падает до 20 об. %.

В то же время концентрация монооксида углерода возрастает и также в области температуры 221 °С отмечается резкое возрастание содержания СО до 51 об. %. Такое поведение в ходе изменения концентраций монооксида углерода может быть связано с наличием в составе катализатора оксида хрома, имеющего подвижный кислород, а также процессом окисления основы катализатора – углеродной ткани.

Конверсия водорода составила порядка 62,5%, в то же время реакционная смесь на выходе из реактора обогатилась монооксидом углерода на 45,7%, а диоксидом углерода до 22%.

Это указывает на то, что данный катализатор был еще не полностью восстановлен, поэтому и произошло частичное окисление газовой смеси подвижным кислородом, связанным в молекуле оксида хрома.

На рисунке 4 представлены данные по проверке каталитической активности в интервале температур 50-280 °С образца на стеклоткани состава CuO – 13%, ZnO – 39%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 48% с соотношением H<sub>2</sub>/CO = 4,5 и объемной скорости Q – 170 ч<sup>-1</sup>. Графические данные показывают, что в исследованном температурном интервале данный образец является малоактивным.

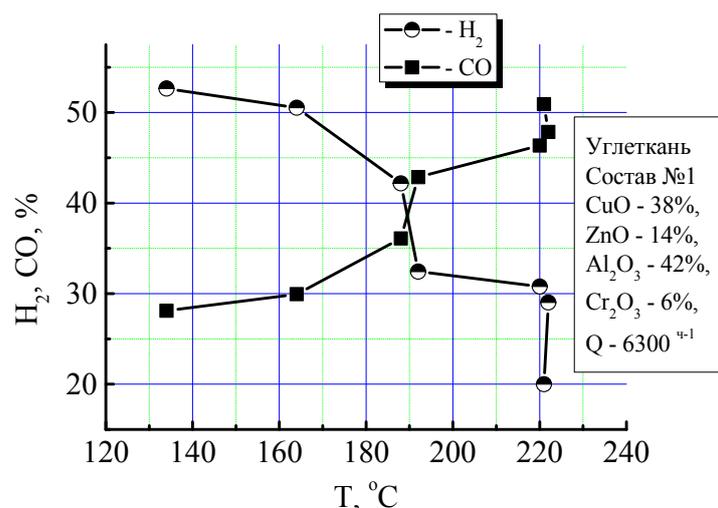


Рис. 3. Газохроматографические данные по исследованию каталитической активности образца катализатора приготовленного на основе углеродной ткани.

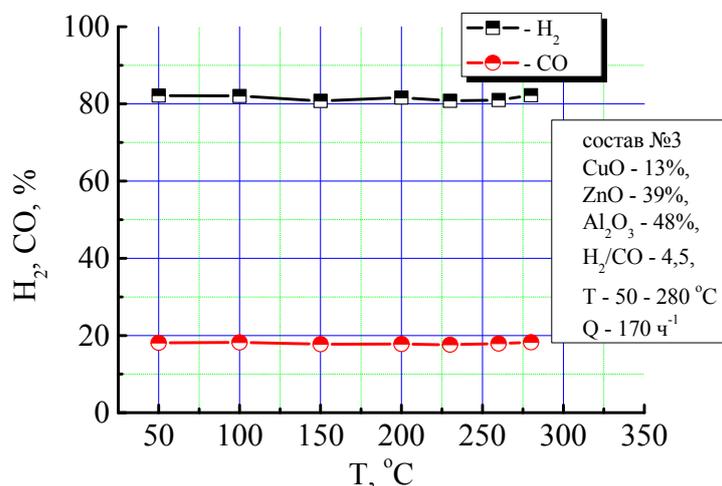


Рис. 4. Газохроматографические данные по исследованию каталитической активности образца катализатора состава CuO – 13 %, ZnO – 39 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 48 %.

В таблице 3 представлены данные хромотографического анализа по исследованию каталитической активности сложной каталитической системы, включающей в себя 7 оксидов металлов: CuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO (восстановитель - карбамид). Общее содержание наносимых компонентов на основу стеклоткани составило 1%. Исследование проводилось при разных скоростях общего потока реагентов, а именно, при объемной скорости подачи синтез газа 12000 ч<sup>-1</sup> и затем при объемной скорости 4500 ч<sup>-1</sup>. Соотношение водорода к монооксиду углерода поддерживалось 7/1. Из таблицы 3 видно, что в первом случае конверсия водорода составляет около 0,1 %.

Снижение скорости потока увеличивает конверсию водорода практически до 10 %, при этом наблюдается образование целевого продукта метанола ~ 3 об.% и 0,5 об.% диметилового эфира.

В результате исследования каталитической активности видно, что конверсия исходных компонентов невысокая 1,5-2,5%, иногда достигает и 10% при проводимых условиях и атмосферном давлении.

Таким образом, синтезированные наноструктурированные полиоксидные системы проявляют каталитическую активность в реакции превращения модельной смеси синтез газа в ДМЭ.

**Таблица 3.** Данные хроматографического анализа по исследованию каталитической активности системы CuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO

| Т °С | Хроматография         |        |                 |                | Скорость см <sup>3</sup> /мин |
|------|-----------------------|--------|-----------------|----------------|-------------------------------|
|      | H <sub>2</sub>        | CO     | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> |                               |
|      | 12000 ч <sup>-1</sup> |        |                 |                |                               |
| 25   | 65,573                | 8,522  | 3,842           | 0,093          | 107,14                        |
| 218  | 62,825                | 7,762  | 3,053           | 7,122          | 107,14                        |
| 220  | 65,986                | 8,252  | 3,464           | 0,23           | 107,14                        |
| 222  | 65,512                | 8,503  | 1,161           | 0,582          | 103,4                         |
|      | 4500 ч <sup>-1</sup>  |        |                 |                |                               |
| 25   | 65,573                | 8,522  | 3,842           | 0,093          | 65,57                         |
| 230  | 59,023                | 15,478 | 5,160           | 0,295          | 63,15                         |
| 249  | 59,177                | 15,206 | 5,045           | 0,583          | 63,15                         |
| 250  | 59,208                | 15,143 | 5,034           | 0,453          | 63,15                         |

### Литература

1. Шахов Н.В., Косова Н.И., Белоусова В.Н. Изучение поверхности катализаторов синтеза диметилового эфира методом термопрограммированной десорбции // Сб. науч. тр. Всероссийской 20-й научной школы для молодежи. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – С. 29–30.

2. Просина Е.А., Косова Н.И., Шиляева Л.П., Одностадийное получение диметилового эфира из CO и H<sub>2</sub> // Материалы 12-й всероссийской науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых смеждународным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». Т. 1. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – С. 196–197.

3. Косова Н.И. Получение диметилового эфира из синтез-газа // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – Т. 24, № 1(106). – С. 74–76.

4. Кудьярова Ж.Б., Мироненко А.В., Казиева А.Б., Мансуров З.А. Полиоксидные катализаторы переработки метана в синтез газ // Химический журнал Казахстана. – 2016. – 3 (55) – С. 70–75

5. Mironenko A.V., Kazieva A.B., Kudya-rova Zh. B., Mansurov Z.A. The catalytic activity of fiberglass catalysts in the reaction of carbon dioxide reforming of methane by the process temperature // IV Scientific Conference BORESKOV READINGS. Novosibirsk, Russia. – 2017. – P. 148.

## МЕТАНОЛ ЖӘНЕ ДМЭ ГАЗЫНЫҢ СИНТЕЗИНІҢ ҮЛГІЛІК ҚОСПАСЫН ӨНДЕУ РЕАКЦИЯСЫНДА ПОЛИОКСИДТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ

Ж.Б. Кудьярова<sup>1</sup>, А.В. Мироненко<sup>2</sup>, А.Б. Казиева<sup>2</sup>, З.А. Мансуров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті;

<sup>2</sup>Жану проблемалары институты, Алматы қ., Қазақстан

### Аннотация

Мақала шыны мата негізіндегі полиоксидті катализаторлардың каталитикалық белсенділігін синтез газдың диметил эфиріне айналу үдерісінде зерттеуге арналған. Синтезделген үлгілердің каталитикалық белсенділігін синтез газдың модельді қоспасын ДМЭ-не өндеу реакциясында температура, ағынның көлемдік жылдамдығы және катализатор компоненттерінің құрамы бойынша зерттеулер жүргізілді.

**Кілтті сөздер:** катализатор, шыны мата, синтез газ, конверсия, метанол, диметил эфирі

**CATALYTIC ACTIVITY OF POLYOXIDE CATALYSTS  
IN THE REACTION OF PROCESSING THE MODEL MIXTURE  
OF SYNTHESIS GAS IN METHANOL AND DME**

**Zh.B. Kudyarova<sup>1</sup>, A.V. Mironenko<sup>2</sup>, A.B. Kazieva<sup>2</sup>, Z.A. Mansurov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Kazakh National University named after al-Farabi

<sup>2</sup>Institute of burning problems, Almaty, Kazakhstan

**Annotation**

The article is devoted to the investigation of catalytic activity of polyoxide catalysts based on glass cloth in the process of conversion of synthesis gas to dimethyl ether. The catalytic activity of the synthesized samples was studied in the reaction of processing a model synthesis gas mixture in DME by temperature, volumetric flow rate and composition of catalyst components.

**Key words:** catalyst, fiberglass, synthesis gas, conversion, methanol, dimethyl ether.