

УДК: 544.47-022.532:665.637-404

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СТЕКЛОТКАНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА В СИНТЕЗ ГАЗ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ ОКСИДНОГО СОСТАВА ОБРАЗЦОВ****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 имени аль-Фараби<sup>2</sup>Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан**Аннотация**

Статья посвящена исследованию каталитической активности полиоксидных контактов на основе стеклоткани в процессе углекислотной конверсии метана в синтез газ. Проведены эксперименты по исследованию каталитической активности в реакции углекислотной конверсии метана системы  $Al_2O_3 - NiO - CoO$  на основе стеклоткани с восстановителем карбамид. Изучено влияние на конверсию исходных компонентов и выход целевых продуктов состава образцов при объемной скорости, равной  $8700 \text{ ч}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** катализатор, стеклоткань, метан, конверсия, синтез газ.

**Введение**

В последнее время материалы на основе стеклотканей все чаще стали применяться в химической технологии в качестве носителей гетерогенных катализаторов, фильтров и сорбентов. По сравнению с гранулированными или блочными катализаторами стеклотканые материалы обладают уникальными механическими свойствами (гибкость, способность принимать различные формы) и хорошими гидравлическими показателями.

Преимущества стеклотканых катализаторов для проведения химических процессов являются:

- снижение производственных издержек и капитальных затрат, так как крупномасштабное производство стеклотканых катализаторов не требует значительных капиталовложений, поскольку может быть реализовано на базе уже действующих технологических линий на предприятиях по производству стекловолоконных изделий;

- увеличение каталитической активности, что обусловлено неравновесностью фазового состояния аморфной матрицы стекловолокна;

- упрощение эксплуатации, так как стеклотканые катализаторы позволяют осуществить высокоэффективный дизайн каталитического реактора [1-3].

Перспективность практического применения стеклотканых катализаторов приводят к необходимости проведения поиска новых каталитических систем, ведущих важные химические реакции [4-6].

Переработка метана в синтез газ представляет одно из важнейших направлений основного нефтехимического синтеза и является первоначальной стадией для дальнейшей переработки в целевые продукты.

**Экспериментальная часть**

Образцы катализаторов готовились на основе стеклоткани марки КТ-11-ГО, выдерживающей температуру  $1200^\circ\text{C}$ . Активные компоненты катализатора наносились на поверхность стеклотканой матрицы методом "solution combustion" [7-9].

Активность катализаторов проверялась on-line с использованием газохроматографического метода анализа на приборе «ХРОМОС ГХ-1000» [10].

**Результаты и их обсуждения**

Проведены эксперименты по исследованию каталитической активности в реакции углекислотной конверсии метана системы  $Al_2O_3 - NiO - CoO$  на основе стеклоткани с восстановителем карбамид. Матрица планирования и результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Матрица планирования и результаты экспериментов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{NiO}$  -  $\text{CoO}$  с восстановителем карбамид

№	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	$\text{NiO}$ , %	$\text{CoO}$ , %	T, °C	$K(\text{CH}_4)$ , %	$K(\text{CO}_2)$ , %	Выход, $\text{H}_2$ , %	Выход $\text{CO}$ , %	C, %
1	0,5	0	0	600	4,729	2,446	0,090	0,003	0,34
2	0,5	0,5	1	850	53,251	66,500	21,944	30,988	-1,73
3	0,5	1	1,5	700	30,659	42,627	24,388	36,005	31,44
4	0,5	1,5	0,5	770	44,708	52,212	19,828	26,093	0,76
5	1	0,5	0,5	700	34,199	42,826	12,551	19,927	-2,02
6	1	0	1,5	770	72,907	86,268	33,343	42,613	-0,48
7	1	1,5	1	600	25,251	25,377	7,040	13,104	0,24
8	1	1	0	850	87,807	95,574	40,614	48,116	0,71
9	1,5	1	1	770	65,783	79,629	29,976	38,675	-0,1
10	1,5	1,5	0	700	44,409	50,381	17,875	25,083	-0,01
11	1,5	0	0,5	850	10,681	12,912	0,184	0,700	6,68
12	1,5	0,5	1,5	600	18,082	23,097	5,576	11,867	1,23
13	2	1,5	1,5	850	82,993	91,287	38,918	46,882	3,86
14	2	1	0,5	600	15,623	28,098	5,039	10,050	-5,93
15	2	0,5	0	770	41,087	45,748	19,439	25,842	14,75
16	2	0	1	700	12,454	13,625	0,015	0,096	54,60

Влияние содержания оксида никеля на процессы превращения исходных соединений и образования продуктов реакции (таблица 1, система  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{NiO}$  -  $\text{CoO}$  с восстановителем карбамид) показано на рисунке 1. Видно, что кривые зависимостей конверсии и выходов продуктов реакции проходят через ярко выраженные максимумы, приходящиеся на 1%  $\text{NiO}$  в образце.

Из хода зависимостей следует, что в интервале содержаний оксида никеля от 1 до 1.5% наблюдается спад как в процессах пре-

вращения исходных компонентов, так и в выходах целевых продуктов: водорода и монооксида углерода. Исходя из того, что исследуемая полиоксидная система  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{NiO}$  -  $\text{CoO}$  является сложной, можно предположить, что во время прохождения СВ-синтеза происходит образование таких шпинельных фаз как  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , которые являются каталитически малоактивными. Вследствие этого и наблюдается общее снижение каталитической активности.

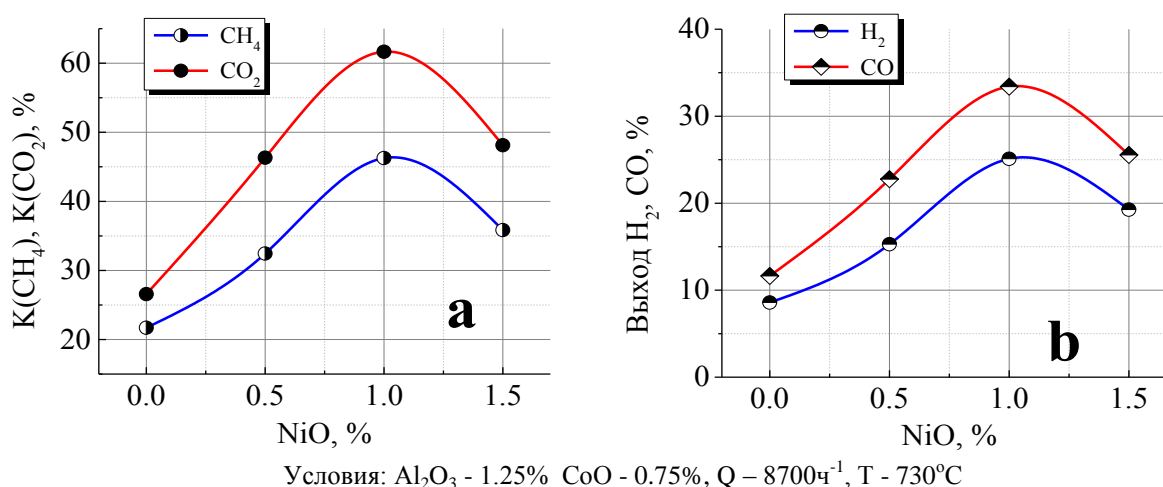
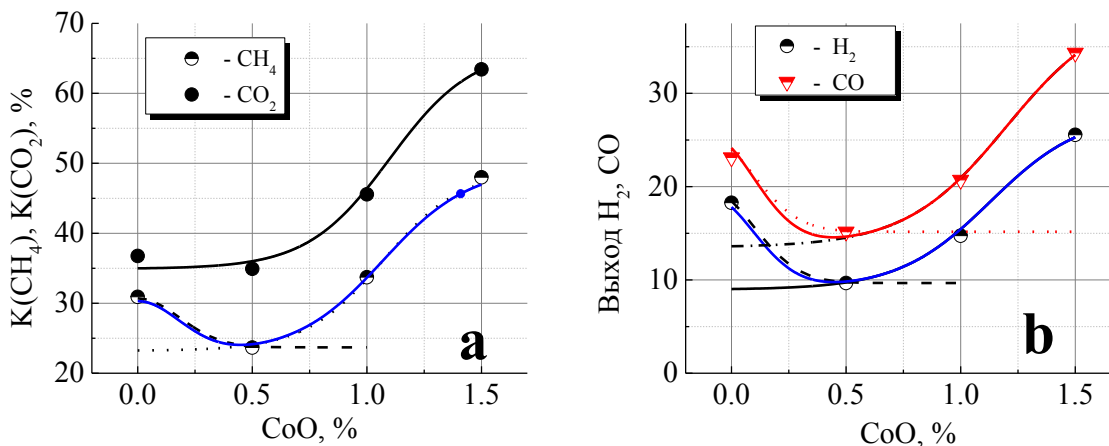


Рис. 1 – Влияние содержания оксида никеля на процессы превращения исходных соединений и образования продуктов реакции

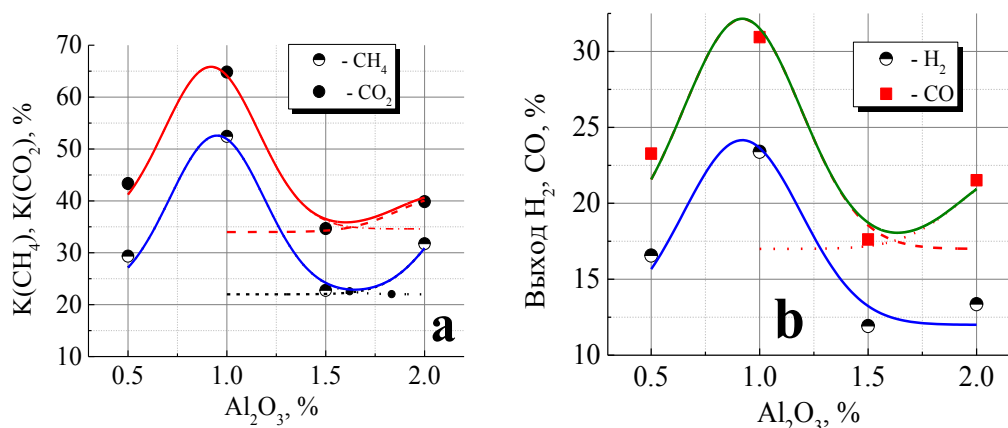
Похожее поведение кривых можно видеть и для зависимостей исследуемых параметров от содержания в образцах контактов оксидов кобальта и алюминия (рисунки 2 и 3). Так, на рисунке 2 видно, что наблюдается прогиб всех зависимостей в интервале концентраций оксида кобальта в образце от 0 до 0,5%.

Это свидетельствует о том, что оксид кобальта выводится из каталитической системы, образуя с остальными компонентами по данным РФА малоактивную фазу в виде  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Как видим, в ее состав входит также и оксид алюминия, что отражается на всех полученных зависимостях.



Условия:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 1.25%,  $\text{NiO}$  - 0.75%,  $Q$  –  $8700\text{ч}^{-1}$ ,  $T$  -  $730^\circ\text{C}$

Рис. 2 – Влияние содержания оксида кобальта на процессы превращения исходных соединений и образования продуктов реакции



Условия:  $\text{NiO}$  - 0.75%  $\text{CoO}$  - 0.75%,  $Q$  –  $8700\text{ч}^{-1}$ ,  $T$  -  $730^\circ\text{C}$

Рис. 3 – Влияние содержания оксида алюминия на процессы превращения исходных соединений и образования продуктов реакции

Влияние содержания оксида алюминия на конверсию исходных компонентов и выходов продуктов реакции показано на рисунке 3. Из рисунков видно, что, начиная с 1% содержания оксида алюминия и до 1.6%, происходит снижение характеристик процесса превращения исходных компонентов и падение выходов целевых продуктов, что как раз и

объясняется, в принципе, образованием шпинельных фаз оксида алюминия с никелем и кобальтом.

Проведён рентгенофазовый анализ системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1,5%,  $\text{NiO}$ -1,5%,  $\text{CoO}$ -0% (таблица 1, образец №10) с использованием в качестве восстановителя карбамида.

Рентгенограмма образца №10 представлена на рисунке 4. Основной фазой образца является NiO.

### Заключение

Синтезированы каталитические системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - NiO - CoO с восстановителем карбамид, исследована их каталитическая активность в процессе углекислотной конверсии метана.

На основе хроматографических данных установлено, что на катализаторе 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -

1% NiO - 0% CoO/карбамид при температуре 850 °C конверсия исходных компонентов составляет 87,81 % для метана и 95,57 % для углекислого газа соответственно. При этом выход водорода составляет 40,61 %, а монооксида углерода - 48,12 %.

Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав синтезированного катализатора, содержащий 1.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.5% NiO, 0% CoO. Найдено, что основной фазой образца является NiO.

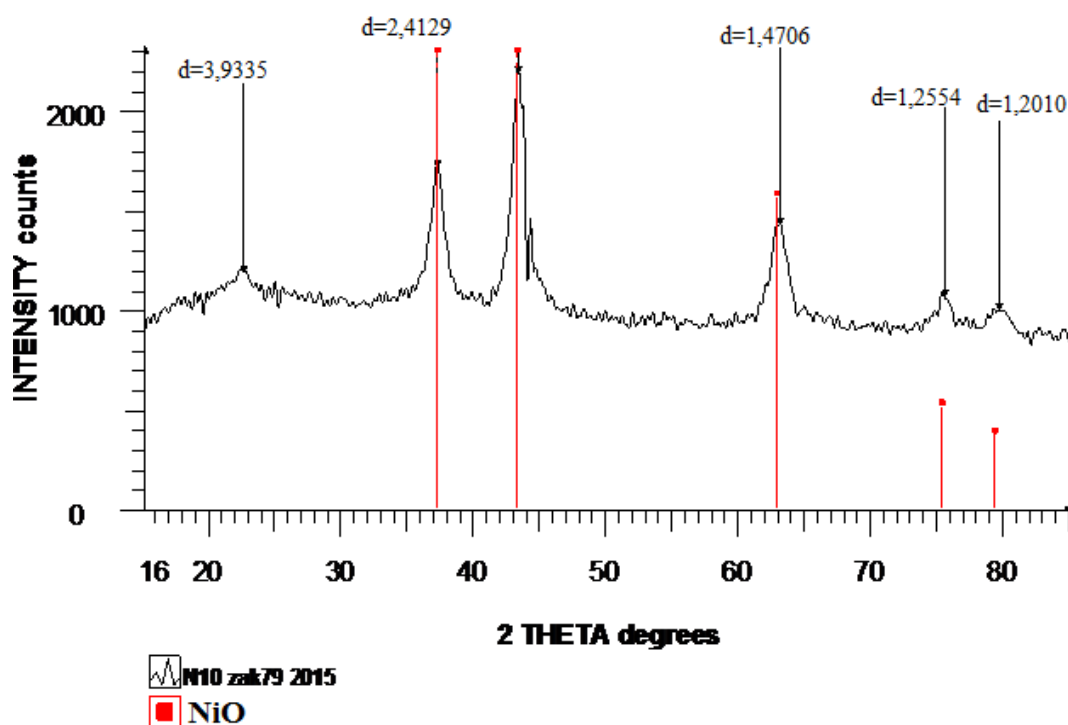


Рис. 4 – Рентгенограмма образца №10 (1.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.5% NiO, 0% CoO)

### Литература

1. Барелко В.В., Юранов И.А., Черашев А.Ф. и др. Каталитические системы на основе стекловолнистых аморфных матриц, допированных металлами и их оксидами в реакции восстановления оксидов азота // Доклады РАН. – 1998. - Т.361. - № 4. - С.485-488.

2. Дорохов В.Г., Барелко В.В., Бальжинимаев Б.С., Юранов И.А. Новый процесс восстановления нитробензола до анилина в жидкой фазе на стекловолнистых катализаторах, активированных палладием // Химическая промышленность. – 1999. - № 8. - С.44-48.

3. Симонова Л.Г., Барелко В.В., Бальжинимаев Б.С. и др. Катализаторы на основе стекловолнистых носителей. 1. Физико-химические свойства кремнеземных стекловолнистых носителей // Кинетика и катализ. – 2001. - Т.42 - №5. - С.762-772.

4. Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides // Elsevier, Journal of Energy Chemistry. – 2013. - Vol. 22. - № 5. – P. 811-818.

5. Алдашукурова Г.Б., Мироненко А.В., Кудьярова Ж.Б., Мансуров З.А., Шишкина Н.В., Яшник С.А., Исмагилов З.Р.

Приготовление и исследование стеклотканых катализаторов в процессе переработки метана в синтез газ // Горение и Плазмохимия. – 2013. Т. 11, №2. – С. 140-150.

6. Мансуров З.А. Получение наноматериалов в процессах горения // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т.48. - №5. – С. 77-86.

7. Patil K.C., Aruna S.T., Mimi T. Combustion synthesis: an update // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2002. – V.6. – P. 507–512.

8. Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials // Current Opinion in Solid State and Materials

Science. – 2008. – V.12. – P. 44–55.

9. Kumar A., Mukasyan A.S. Impregnated layer combustion synthesis method for preparation of multicomponent catalysts for the production of hydrogen from oxidative reforming of methanol // Applied Catalysis A: General. – 2010. – V.372. – №2. – P. 175–183.

10. Кудьярова Ж.Б., Мироненко А.В., Мансуров З.А. Исследование каталитической активности полиоксидных катализаторов на основе стеклоткани в процессе переработки метана // Известия НАН РК. – 2015. - №3. – С.131-137.

---

### ШЫНЫ МАТАЛЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІН МЕТАНДЫ СИНТЕЗ ГАЗҒА ӨНДЕУ ПРОЦЕСІНДЕ ҮЛГІЛЕРДІҢ ОКСИДТІ ҚҰРАМЫН РЕТТЕУ АРҚЫЛЫ ЗЕРТТЕУ

Ж.Б. Кудьярова, А.В. Мироненко, А.Б. Казиева, З.А. Мансуров

<sup>1</sup> Аль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

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

#### Аннотация

Мақала шыны мата негізіндегі полиоксидті контактiлердiң каталитикалық белсендiлiгiн метанның синтез газға көмiркышқылды конверсиясы процесiнде зерттеуге арналған. Шыны мата негiзіндегi  $Al_2O_3 - NiO - CoO$  жүйесiнiң карбамид тотықсыздандырғышы қатысында метанның көмiркышқылды конверсиясы реакциясында каталитикалық белсендiлiгiн зерттеу бойынша тәжiрибелер жүргiзiлдi. Бастапқы компоненттер конверсиясы мен мақсатты өнiмдердiң шығымына көлемдiк жылдамдық мәнi  $8700 \text{ сағ}^{-1}$  болғандағы үлгiлер құрамының әсерi зерттелдi.

**Кiлттi сөздер:** катализатор, шыны мата, метан, конверсия, синтез газ.

---

### STUDY OF CATALYTIC ACTIVITY FIBERGLASS CATALYSTS IN THE PROCESSING OF METHANE IN THE SYNGAS AT VARYING OXIDE OF SAMPLES

Zh.B. Kudyarova, A.V. Mironenko, A.B. Kazieva, Z.A. Mansurov

<sup>1</sup> Al-Farabi Kazakh National University

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

#### Abstract

The article investigates the catalytic activity polyoxide contacts on the basis of fiberglass in the carbon dioxide conversion of methane into syngas. The experiments on the study of the catalytic activity in the reaction of carbon dioxide conversion of methane system  $Al_2O_3 - NiO - CoO$ -based glass with a reducing agent urea. The effect on the conversion of the initial components and the yield of the desired product composition of the samples at a volume rate of  $8700 \text{ hr}^{-1}$ .

**Keywords:** catalyst, fiberglass, methane, conversion, syngas.