

Получение синтез-газа сухим реформингом метана над стеклоткаными катализаторами

¹Кудьярова Ж.Б.*, ²Мироненко А.В.,
²Казиева А.Б., ²Антонюк В.И.,
²Мансуров З.А.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан
*E-mail: zhanar_kudyarova@mail.ru

В углекислотной конверсии метана (УКМ) изучена каталитическая активность наноструктурированных, низкопроцентных Mg-Ni-Co-катализаторов на основе высокотемпературной стеклоткани марки КТ-11-ТО, полученных методом "solution combustion" (SC). Проведено исследование физико-химических характеристик полученных образцов методами рентгенофазового анализа (РФА), термопрограммированного восстановления (ТПВ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Методом РФА выявлено, что в процессе синтеза «solution combustion» происходит образование нескольких фаз: NiCo₂O₄, 3CoO·5NiO, MgO, а также Co₃O₄. Методом ПЭМ установлено, что активные частицы катализатора имеют размер порядка 5-10 нм, что доказывает образование наноразмерных частиц активного компонента. Исследования ТПВ для изученных систем показали смещение максимума поглощения водорода в сторону более высоких температур, что, по-видимому, связано с взаимодействием активных компонентов с носителем вплоть до образования новых фаз. На основе газохроматографического метода анализа выявлена высокая активность стеклотканых катализаторов в процессе углекислотной конверсии метана в синтез-газ с конверсией исходных компонентов, близкое к ~ 100%. Установлено, что оптимальными технологическими условиями проведения процесса УКМ является температура в интервале 850-900°C, объемная скорость исходных реагентов 4000-10000 ч⁻¹ с соотношением метана к диоксиду углерода, равным 1.

Ключевые слова: метан; синтез-газ; конверсия; катализатор; стеклоткань.

Шыны маталы катализаторларда метанның құрғақ реформингі арқылы синтез газ алу

¹Кудьярова Ж.Б.*, ²Мироненко А.В.,
²Казиева А.Б., ²Антонюк В.И.,
²Мансуров З.А.

¹Эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
²Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан
*E-mail: zhanar_kudyarova@mail.ru

"Solution combustion" (SC) әдісімен алынған, КТ-11-ТО маркалы жоғары температуралық шыны мата негізіндегі наноқұрылымды, төмен пайызды Mg-Ni-Co-катализаторларының каталитикалық белсенділігі метанның көмірқышқылды конверсиясы үдерісінде зерттелді. Алынған үлгілердің физика-химиялық қасиеттері рентгенфазалық талдау (РФТ), термобағдарламалық тотықсыздандыру (ТБТ) және трансмиссиялық электронды микроскопия (ТЭМ) әдістерімен зерттелді. РФТ әдісімен «solution combustion» синтезі үдерісінде бірнеше фазалардың түзілетіндігі анықталды. Олар: NiCo₂O₄, 3CoO·5NiO, MgO, сондай-ақ Co₃O₄. ЖЭМ әдісімен катализатордың белсенді бөлшектерінің өлшемдері 5-10 нм болатындығы анықталды, бұл белсенді компоненттің наноөлшемді бөлшектері түзілетіндігін дәлелдейді. Зерттелген жүйелердің ТБТ нәтижелері сутегінің жұтылу максимумының анағұрлым жоғары температураға қарай ығысуын көрсетті, бұл белсенді компоненттердің тасымалдағышпен жаңа фазалар түзіп әрекеттесуімен байланысты болуы мүмкін. Газды хроматографиялық талдау әдісі негізінде шыны маталы катализаторлардың метанның синтез газға көмірқышқылды конверсиясы үдерісінде жоғары белсенділік көрсететіндігі анықталды, бастапқы компоненттердің конверсиясы шамамен ~ 100%-ға жуық. Метанның көмірқышқылды конверсиясы (МКК) үдерісін жүргізудің анағұрлым оңтайлы технологиялық шарттары тағайындалды, яғни үдеріс температурасы Т=850-900°C аралығы, бастапқы реагенттердің көлемдік жылдамдығы Q=4000-10000 ca⁻¹, метанның көміртегі диоксидіне қатынасы CH₄/CO₂=1.

Түйін сөздер: метан; синтез газ; конверсия; катализатор; шыны мата.

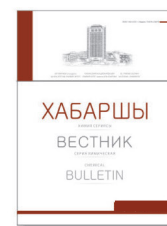
Preparation of synthesis gas by methane dry reforming on fiberglass catalysts

¹Kudyarova Zh.B.*, ²Mironenko A.V.,
²Kazieva A.B., ²Antonuk V.I.,
²Mansurov Z.A.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: zhanar_kudyarova@mail.ru

The catalytic activity of nanostructured low-percentage Mg-Ni-Co-catalysts based on high-temperature КТ-11-ТО grade fiberglass obtained by "solution combustion" (SC) method was studied at carbon dioxide conversion of methane (CDCM). The physico-chemical characteristics of samples were studied using X-ray diffraction phase analysis, temperature-programmed reduction (TPR) and transmission electron microscopy (TEM). The X-ray phase method showed the formation of several phases during the synthesis: NiCo₂O₄, 3CoO·5NiO, MgO, and Co₃O₄. According to TEM, active catalyst particles have a size of 5-10 nm proving the nanoscale size of the active component. TPR method showed the shift of maximum hydrogen absorption to higher temperatures. Apparently, it occurs due to the interaction of the active components with the carrier till the new phase formation. On the basis of the gas chromatographic analysis the high activity of fiberglass catalysts at the carbon dioxide conversion of methane into synthesis gas with a conversion of the initial components close to ~ 100% was disclosed. The optimal technological conditions for the CDCM process were established – a temperature in the range of 850-900°C, the volumetric rate of initial reactants 4000-10000 h⁻¹ with a ratio of methane to carbon dioxide equal to 1.

Keywords: methane; synthesis gas; conversion; catalyst; fiberglass.



Получение синтез-газа сухим реформингом метана над стеклоткаными катализаторами

¹Кудьярова Ж.Б.*, ²Мироненко А.В., ²Казиева А.Б.,
²Антонюк В.И., ²Мансуров З.А.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

*E-mail: zhanar_kudyarova@mail.ru

1. Введение

Одной из актуальных задач современной каталитической химии является разработка катализаторов, обладающих такими свойствами, как простота и дешевизна (данный пункт включает в себя как материал – основу, активный компонент, так и метод синтеза). Кроме этого, в промышленных условиях катализатор должен работать длительное время без снижения активности, и легко регенерироваться после отравления, выдерживать высокие температуры и окислительную среду.

В процессе сжигания топлива в топках электростанций и двигателях внутреннего сгорания в атмосферу выбрасывается огромное количество углекислого газа, что приводит к негативным экологическим последствиям. С экологической точки зрения, проведение процесса углекислотной конверсии метана является перспективным, так как в нем участвуют такие парниковые газы, как метан и диоксид углерода. Углекислотная конверсия метана (УКМ) протекает при более высоких температурах, чем паровая конверсия метана (ПКМ) и парциальное окисление метана (ПОМ), однако в результате УКМ образуется синтез-газ состава $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$. Данный состав необходим для синтеза диметилового эфира, который, в свою очередь, обладает рядом преимуществ по сравнению с дизельным топливом [1,2] и может быть использован в качестве автомобильного топлива. В УКМ чаще всего используют нанесенные никелевые катализаторы, но они неустойчивы к основным каталитическим ядам и быстро закоксовываются [3-8].

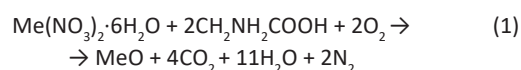
Формование катализаторов является одной из последних стадий их приготовления. Наиболее часто применяют катализаторы в виде гранул, таблеток или

блоков, однако на сегодняшний день среди исследований в области катализа находят место катализаторы из пористых материалов. В последнее время в химической технологии в качестве носителей гетерогенных катализаторов, фильтров и сорбентов стали применяться материалы на основе стеклотканей. Стеклотканые катализаторы имеют ряд преимуществ по сравнению с гранулированными или блочными катализаторами, которые связаны как с физико-химическими свойствами самого стекла, так и особенностями их геометрии. Катализаторы на основе стеклотканей обладают гибкостью, способностью принимать различные формы и хорошими гидравлическими показателями [9-12].

Данная работа посвящена разработке каталитических систем на основе стеклоткани, модифицированных оксидами магния, кобальта и никеля и исследованию каталитической активности полученных катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана.

2. Экспериментальная часть

Синтез катализаторов проводился с применением метода «solution combustion» [13-17]. Образцы готовились на основе высокотемпературной стеклоткани марки КТ-11-ТО, которая может длительно использоваться при температуре 1200°C. Бралась образцы ткани размером 6x6 см. После этого образец погружался в водный раствор нитратов активных металлов. Концентрации нитратов и восстановителя (глицина) рассчитывали по уравнению (1):



Готовый водный раствор исходных солей заливали в ванночку ультразвукового диспергатора (30 кГц) марки DA-3A (ГРАНАТ, Россия), после чего в раствор помещали образец и обрабатывали ультразвуком в течение 4 мин. Использование ультразвука позволяет провести равномерную и более полную пропитку стеклоткани рабочим раствором. Пропитанные образцы высушивались в термостате при 110°C на воздухе в течение 30-50 мин. После этого их прокаливали в муфельной печи при 500°C (30 мин), при этом происходила реакция синтеза «solution combustion» (1).

Исследование каталитической активности образцов проводили в проточной, изготовленной из кварцевого стекла каталитической установке, обогреваемой трубчатой печью [18]. Смешанный газ ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 1:1$) подавался со скоростью 60 см³/мин в каталитический реактор сверху, и после прохождения реактора – на хроматограф. Температура реактора устанавливалась терморегулятором марки ТП-720 (ВАРТА, Россия) и контролировалась с помощью ХА-термопары, зачехленной в кварц и расположенной внутри слоя катализатора.

Исходные газы и продукты реакции анализировались on-line на хроматографе ГХ-1000 (ХРОМОС, Россия) с детектором по теплопроводности. Для анализа продуктов реакции использовались три хроматографические колонки: две заполненные молекулярным ситом NaX и третья – сорбентом Порапак-Т. Длина колонок составляла 3 м, внутренний диаметр – 3 мм. В качестве газа-носителя использовался аргон и гелий. Качественный и количественный анализ проведен с использованием метода абсолютной калибровки.

Рентгенограммы образцов получены на дифрактометре ДРОН-3М (Буревестник, Россия), излучение Co-K α с использованием графитового монохроматора на дифрагированном пучке. При фазовом анализе была использована международная картотека рентгеновских данных ICPSD.

Морфологические особенности, строение и размер активного компонента на поверхности стеклоткани, исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM 2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для проведения локального анализа химического состава образца микроскоп оборудован энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDAX (EDAX Co), оснащенный Si (Li) детектором с энергетическим разрешением 130 эВ. Образцы для исследований наносили ультразвуковым диспергатором на стандартные медные сетки с углеродным покрытием, которые помещали в держатель, который вводился в камеру электронного микроскопа для анализа.

Метод термoprogramмированного восстановления водородом (ТПВ H₂) является частным случаем метода термoprogramмированной реакции. Он позволяет решать следующие задачи: определять оптимальные условия

восстановления образцов; устанавливать наличие различных фаз; оценивать взаимодействие нанесенных частиц с носителем и др. В качестве восстановителя катализатора используется (3-10%)-смесь водорода с азотом или аргоном.

Проведение экспериментов по термoprogramмированному восстановлению водородом включало в себя следующие этапы:

— предобработка-окисление образца в потоке воздуха при температуре 500°C, затем продувку аргоном и охлаждение до температуры 60°C;

— анализ-восстановление образца в потоке смеси водород/аргон при скорости нагрева 10°C/мин до температуры 900°C; обязательное включение охлаждающей ловушки для вымораживания воды, образующейся в ходе процесса восстановления;

— охлаждение реактора до температуры 100°C.

3. Результаты и обсуждения

Проведен синтез катализаторов методом «solution combustion» с нанесением на основу стеклоткани марки КТ-11-ТО оксидов Mg, Ni, Co. Работа проводилась с использованием вероятностно-детерминированного планирования эксперимента [19], с варьированием 5 факторов на пяти уровнях. В качестве факторов выбраны: содержание MgO – 0,5-4%; NiO и CoO – от 0-1,6%, время контакта – 0,3-0,9 с, температура – от 600-850°C (таблица 1).

На рисунке 1 представлена дифрактограмма образца №7 (таблица 1), в состав которого входили оксиды никеля, кобальта и магния. В результате прохождения синтеза катализаторов методом «solution combustion», как видно из рисунка 1, наблюдается образование нескольких фаз: NiCo₂O₄, 3CoO·5NiO, MgO, а также Co₃O₄.

Основной фазой образца является MgO. В небольшом количестве, порядка 15,0 %, присутствует Co₃O₄. Возможно присутствие фазы NiCo₂O₄, также шпинельного типа, как и Co₃O₄. Параметры кристаллической решетки обеих фаз очень близки, поэтому линии дифракции практически накладываются друг на друга.

На рисунках 2 и 3 представлены дифрактограммы образцов, в состав которых не входил один из активных компонентов катализатора. Так, образец №22 не содержит в своем исходном составе оксида никеля, из рисунка 2 видно, что в образце присутствуют фазы MgO и Co₃O₄.

На рисунке 3 показана дифрактограмма образца №2, в котором отсутствует оксид кобальта. Из приведенного рисунка видно, что образец является практически монофазой шпинельного типа MgNiO₂.

Сравнение данных по образованию фаз на рисунках 1-3 показывает, что наличие или отсутствие в исходной смеси таких компонентов как NiO или CoO ведет к образованию различных фаз. Так, вследствие своей большей реакционной способности совместное присутствие оксида никеля и оксида магния в результате

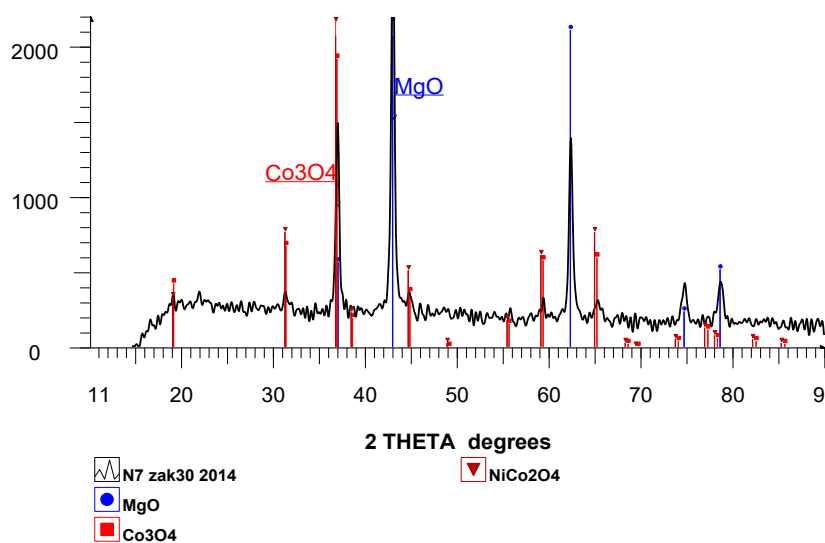


Рисунок 1 – Дифрактограмма образца №7

Таблица 1 – Состав синтезированных полиоксидных катализаторов УКМ и полученные экспериментальные данные по каталитической активности контактов

№ образца	MgO, %	NiO, %	CoO, %	$\tau(k)$, с	T, °C	K(CH ₄), %	K(CO ₂), %	Выход CO, об.%	Выход H ₂ , об.%
1	2	0	0,8	0,9	750	1,98	3,62	0,5	0,08
2	0,5	0,4	0,0	0,6	800	99,54	88,57	36,92	33,88
3	1	0,8	1,2	0,75	700	95,53	83,81	33,42	29,72
4	4	1,2	0,4	0,3	600	9,94	36,55	15,96	5,92
5	3	1,6	1,6	0,45	850	99,51	100	55,39	52,43
6	2	0,4	1,2	0,3	850	97,3	97,93	46,5	48,00
7	0,5	0,8	0,4	0,45	750	77,46	80,7	28,77	25,45
8	1	1,2	1,6	0,9	800	91,43	92,98	39,58	35,74
9	4	1,6	0,8	0,6	700	77,35	81,35	31,04	28,82
10	3	0,0	0,0	0,75	600	1,37	1,99	0	0
11	2	0,8	1,6	0,6	600	1,15	1,59	0	следы
12	0,5	1,2	0,8	0,75	850	98,14	97,67	50,54	50,97
13	1	1,6	0,0	0,3	750	64,06	69,11	31,87	20,2
14	4	0,0	1,2	0,45	800	45,65	48,01	0,08	0,04
15	3	0,4	0,4	0,9	700	1,62	1,53	0,04	0,01
16	2	1,2	0,0	0,45	700	49,46	55,52	16,65	8,23
17	0,5	1,6	1,2	0,9	600	63,39	58,76	18,06	23,21
18	1	0,0	0,4	0,6	850	2,14	1,63	0,18	0,08
19	4	0,4	1,6	0,75	750	1,01	2,63	0,16	0,02
20	3	0,8	0,8	0,3	800	87,25	94	43,86	43,23
21	2	1,6	0,4	0,75	800	94,15	96,14	37,93	38,13
22	0,5	0,0	1,6	0,3	700	1,7	0	0,14	0,02
23	1	0,4	0,8	0,45	600	2,5	0,76	0,004	0,01
24	4	0,8	0,0	0,9	850	97,94	95,85	50,24	49,45
25	3	1,2	1,2	0,6	750	94,61	95,52	40,31	40,02

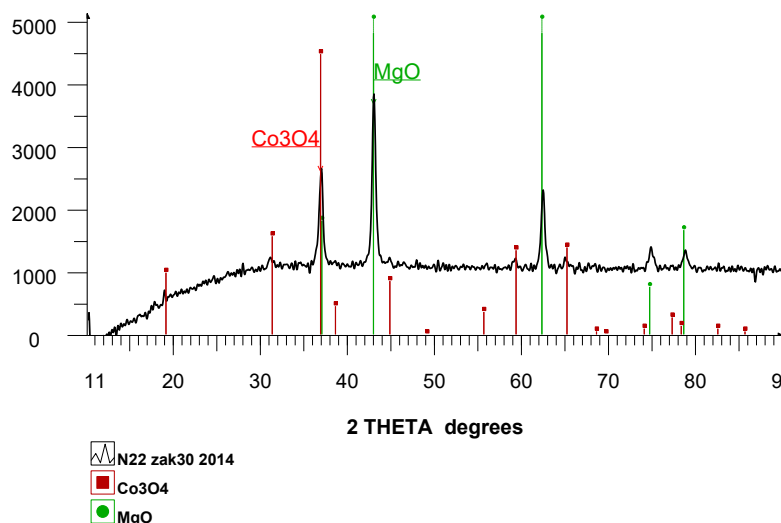


Рисунок 2 – Дифрактограмма образца №22

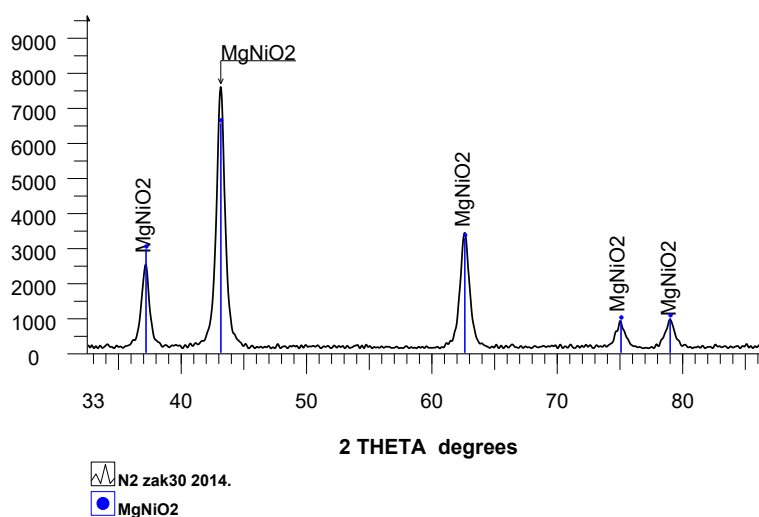


Рисунок 3 – Дифрактограмма образца №2

проведения синтеза методом «solution combustion», ведет к образованию фазы MgNiO_2 , тогда как оксид кобальта не дает подобной шпинельной фазы оксидом магния.

На снимках, сделанных с помощью ПЭМ (образец №5 и №9, таблица 1) можно видеть, что активный компонент диспергирован на поверхности нитей в основном в виде отдельных частиц размером около 5-10 нм (рисунок 4).

На рисунке 5 приведены типичные кривые термопрограммированного восстановления (ТПВ) водородом оксидного кобальтового, никелевого и бикомпонентного оксидного Co-Ni катализаторов и чистой стеклоткани. Из рисунка следует, что:

— Сама стеклоткань в своем составе практически не имеет компонентов, способных к восстановлению, лишь в области выше 750°C есть небольшое поглощение водорода. Вероятно, это малые примеси каких-то плохо

восстанавливаемых оксидов металлов.

— Пики в области $200-300^\circ\text{C}$ относятся к восстановлению оксида кобальта, так как они присутствуют только на кривых для образцов, содержащих кобальт.

— Пики в области $400-500^\circ\text{C}$, вероятнее всего, соответствуют восстановлению оксидов кобальта и никеля. Их максимумы смещены относительно максимумов для восстановления объемных оксидов. Это может быть связано с образованием каких-то смешанных структур, в том числе и с участием магния.

— Поглощение водорода выше 500°C не характерно для индивидуальных оксидов кобальта и никеля. Оксид магния, возможно, вообще не восстанавливается в этих условиях, поэтому все, что восстанавливается при более высоких температурах – это могут быть либо смешанные оксиды, либо наноструктурированные оксидные частицы,

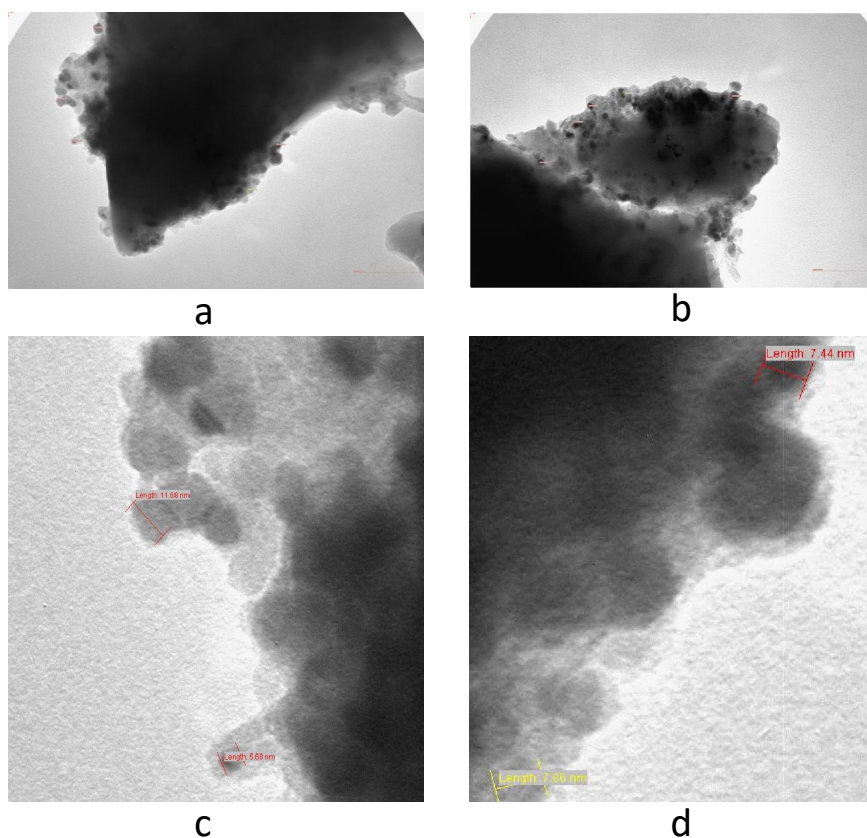
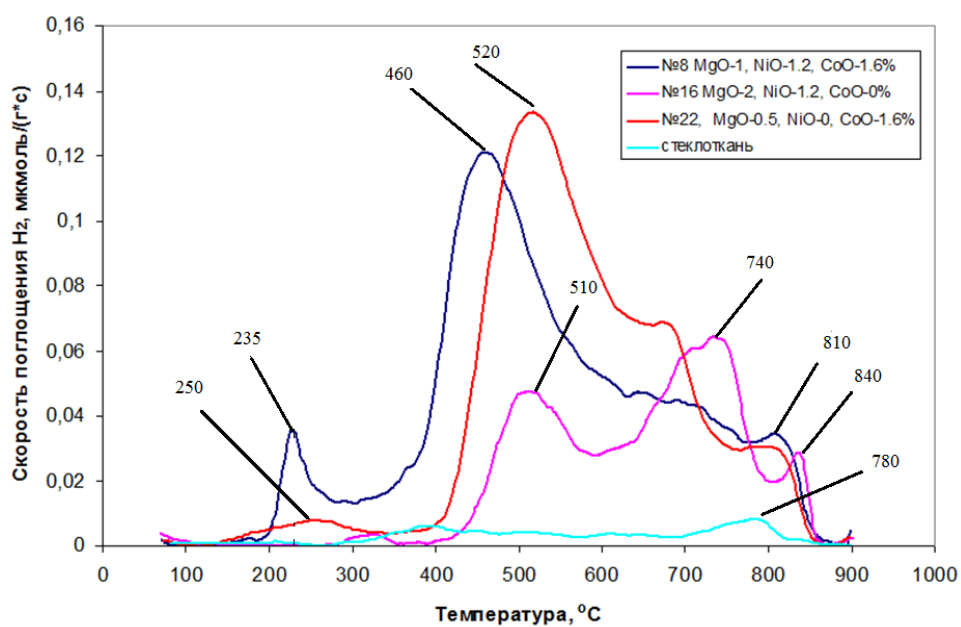


Рисунок 4 – ПЭМ снимки катализаторов №5 (a) и №9 (b); снимки ПЭМ с различных местоположений образца №5 (c, d)



1 – образец №8, Co/Ni=1,6/1,2 %; 2 – образец №16, Co/Ni=0/1,2 %;
3 – образец №22, Co/Ni=1,6/0 %. Образцы тренировали в аргоне 500°C/30 мин.

Рисунок 5 – Скорость поглощения в ТПВ экспериментах

проваимодействовавшие с носителем (стеклоткань). На рисунках (1, 2) представлены результаты рентгенофазового анализа образцов. Из этих данных следует, что при процессе синтеза «solution combustion» происходит образование нескольких фаз: $MgNiO_2$, $NiCo_2O_4$, $3CoO \cdot 5NiO$, которые восстанавливаются водородом труднее, чем Co_3O_4 .

— Количество поглощенного водорода для образцов №8, 16 и 22 (таблица 1) составляет около 200, 115 и 190 мкмоль/г. Если пересчитать это на количество MeO (NiO либо CoO), то мольное отношение H_2/MeO для образца №22 близко к 1 (~0.9), а для двух других наблюдается недостаток по кислороду: для №8 это отношение около 0,55; для №16 – около 0,7. Возможные причины – присутствующие соединения не соответствуют стехиометрии MeO либо часть кислорода достаточно подвижна и теряется при предобработке образца, когда он прогревается в аргоне при 500°C перед анализом.

Влияние температуры каталитического реактора на образование монооксида углерода, водорода и зависимость образования углерода представлено на рисунке 6. Так как спай зачехленной в кварцевый карман хромель-алюмелевой термопары в каталитическом реакторе находился непосредственно в зоне катализатора, следовательно, регистрируемая температура соответствует температуре самого каталитического процесса.

Из рисунка 6 видно, что каталитическая активность образца катализатора начинает проявляться с температур выше 650°C и достигает максимальных значений при 800-850°C. Зависимость образования углеродных отложений на поверхности катализатора проходит через слабо выраженный минимум, приходящийся на температуру равную 750°C. Низкая температура коксообразования может свидетельствовать о том, что оно проходит по реакции Будуара.

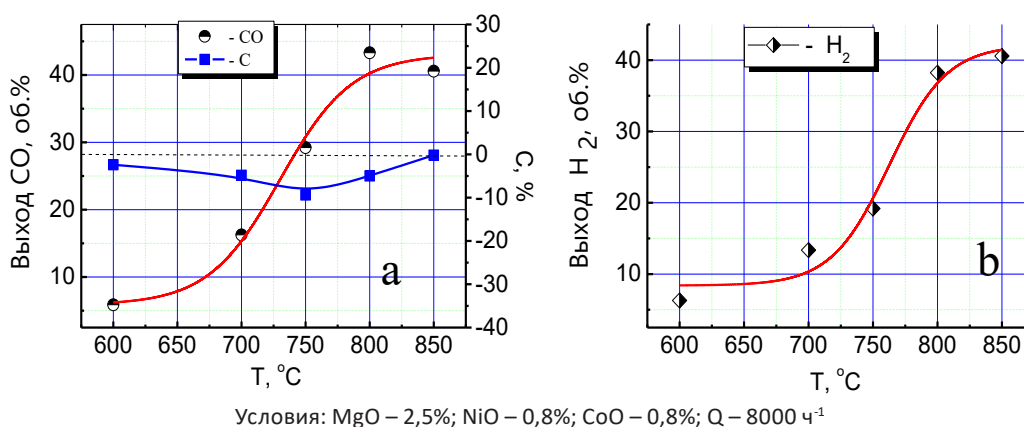


Рисунок 6 – Зависимость образования монооксида углерода, водорода и углерода от температуры процесса

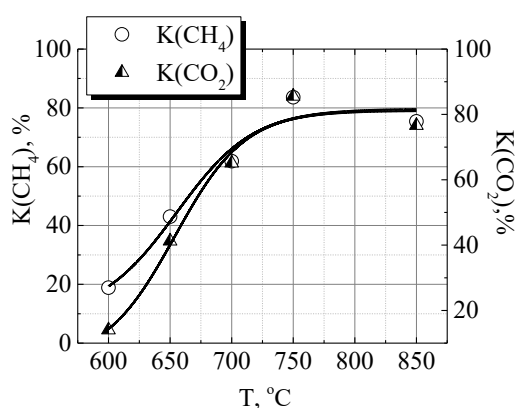
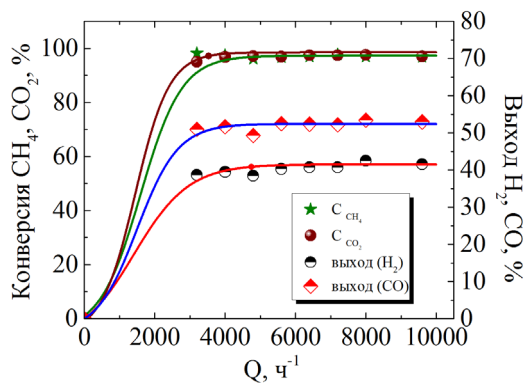


Рисунок 7 – Зависимость конверсии исходных соединений от температуры процесса

В процессе отработки оптимальных режимов эксплуатации лабораторной пилотной установки была проверена каталитическая активность образцов с варьированием содержания оксидов никеля и кобальта при содержании оксида магния равном 2%. Подача исходных реагентов (метан и диоксид углерода) осуществлялась в соотношении 1:1 с расходами 100 см³/мин каждого, что в три раза превышает расходы, подаваемые на лабораторную каталитическую установку. При этом загрузка катализатора подбиралась такой, чтобы объемная скорость составляла 8000 ч⁻¹.

Зависимости конверсии исходных компонентов (CH_4 и CO_2) от температуры каталитического процесса приведены на рисунке 7. Из рисунка видно, что с увеличением температуры конверсия метана и углекислого газа растет и выходит на плато при температуре выше 750°C.

Исследование каталитической активности образцов в зависимости от объемной скорости процесса представлено на рисунке 8.



Условия: MgO – 4,0 %; NiO – 0,4 %; CoO – 1,6 %; T – 850°C

Рисунок 8 – Зависимость конверсии исходных компонентов, выходов водорода и монооксида углерода от объемной скорости подачи реагентов

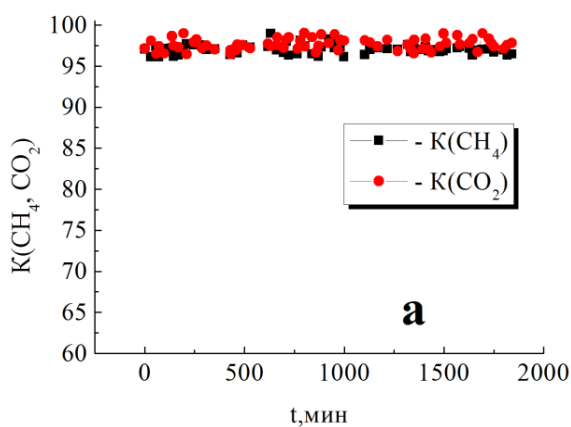
Из рисунка 8 видно, что начиная с объемной скорости выше 4000 ч⁻¹ все зависимости выходят на плато. Следует отметить, что для всех изученных составов ход кривых, описывающих конверсию исходных соединений и выходов продуктов реакции одинаков.

Проведены дополнительные исследования по изучению влияния состава катализаторов на его каталитическую активность (таблица 2).

На основе проведения исследований было установлено, что наилучшими каталитическими системами в изучаемом процессе УКМ являются стеклотканые образцы, имеющие следующий состав: MgO-2%; CoO-1,6%; NiO-1,6%.

Для проверки времени жизни были проведены испытания с образцом, имеющим оптимальный состав: MgO-2%; CoO-1,6%; NiO-1,6% (рисунок 9).

Из рисунка 9 видно, что конверсия метана и диоксида углерода несколько повысилась и составляет для метана



порядка 98%, а для диоксида углерода – 99%. Выход водорода также возрос и составил порядка 45,6%, вследствие чего соотношение H₂/CO возросло с 0,77 до 0,85.

Расчет материального баланса по углероду показал, что небаланс по углероду в среднем составил 0,45% (рисунок 10) и за время проведения испытаний находился практически на одном уровне с отклонениями ± 1%.

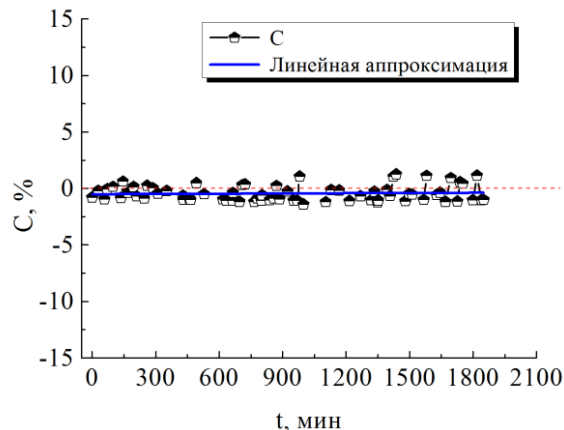


Рисунок 10 – Данные материального баланса по углеродным отложениям

В результате проведения исследований установлено, что оптимальным составом для получения высокоактивных наноструктурированных каталитических систем на основе стеклоткани является – MgO-2%; CoO-1,6%; NiO-1,6%, получаемый методом «solution combustion». Наиболее оптимальными технологическими условиями проведения процесса УКМ является температура в интервале 850-900°C, объемная скорость исходных реагентов 4000-10000 ч⁻¹ с соотношением метана к диоксиду углерода, равным 1.

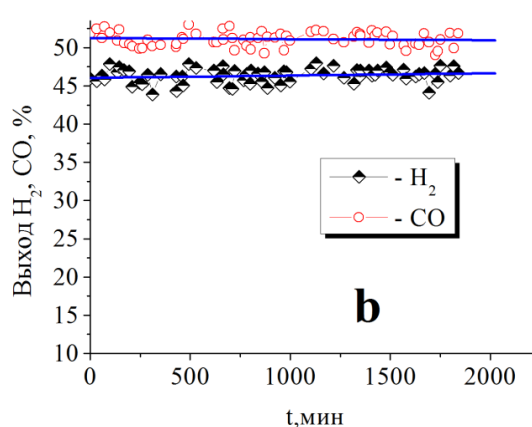


Рисунок 9 – Влияние продолжительности работы катализатора на конверсию исходных компонентов (CH₄ и CO₂) (a) и выход целевых продуктов (H₂ и CO) (b)

Таблица 2 – Влияние состава 2%MgO, NiO-X%; CoO-Y% катализатора на конверсию, выход продуктов реакции и соотношение компонентов

№1 MgO-2%; NiO-0,8%; CoO-1,2%, Q – 8600 ч ⁻¹					
T, °C	K(CH ₄), %	K(CO ₂), %	Вых. (H ₂), об.%	Вых. (CO), об.%	H ₂ /CO
600	6,74	16,06	1,16	4,45	0,26
650	12,62	24,73	3,17	8,85	0,36
700	23,91	39,46	7,42	15,62	0,48
750	38,02	55,41	14,33	24,52	0,58
800	55,51	73,00	23,50	34,59	0,68
850	77,68	89,36	35,18	45,70	0,77
900	85,25	94,50	38,81	48,85	0,80
№2 MgO-2%; NiO-1,2%; CoO-0,4%, Q – 8600 ч ⁻¹					
600	3,52	8,70	0,76	2,87	0,26
650	9,27	18,19	2,34	6,66	0,35
700	17,97	31,35	5,63	12,61	0,45
750	24,55	41,07	8,44	16,70	0,51
800	44,08	61,55	17,43	27,80	0,63
850	75,33	87,93	33,61	44,53	0,75
900	80,95	90,11	36,43	46,88	0,78
№3 MgO-2%; NiO-1,6%; CoO-1,6%, Q – 8600 ч ⁻¹					
600	10,55	23,53	3,26	8,77	0,37
650	19,34	36,72	6,90	14,35	0,48
700	33,98	52,22	12,46	22,45	0,56
750	52,12	68,33	22,04	32,95	0,67
800	73,65	85,84	32,83	43,81	0,75
850	88,81	95,06	40,69	50,68	0,80
900	92,14	97,03	41,93	51,74	0,81

Как было экспериментально установлено, проведение реакции УКМ в этих режимах с вышеуказанным составом позволяет конвертировать углекислотно-метановую смесь на 98-99% с выходом синтез-газа по водороду – 44-45% и CO – 52-53%. В этих условиях соотношение H₂/CO приближается к 0,8-0,85, что близко к единице, в связи с этим газ такого состава может быть использован для получения целевых продуктов по реакции Фишера-Тропша.

4. Заключение

Синтезированы полиоксидные (MgO, NiO, CoO) каталитические системы на основе высокотемпературной стеклоткани методом «solution combustion». Методом рентгенофазового анализа определено, что в процессе синтеза «solution combustion» происходит образование нескольких фаз: NiCo₂O₄, 3CoO·5NiO, MgO, а также Co₃O₄.

С помощью температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ-H₂) изучены окисли-

тельно-восстановительные свойства полиоксидных катализаторов и установлено, что в области температур 400-500°C восстанавливаются оксиды кобальта и никеля, а высокотемпературные пики соответствуют восстановлению либо смешанных оксидов, либо наноструктурированных оксидных частиц, провзаимодействовавших с носителем (стеклоткань).

Результаты исследования катализаторов методом ПЭМ показали, что в синтезированных каталитических системах, активный компонент диспергирован на поверхности нитей в виде отдельных частиц размером около 5-0 нм.

Синтезированный ряд катализаторов позволил получить синтез газ с соотношением H₂/CO ~ 1:1, что предпочтительно для производства углеводородов по методу Фишера-Тропша, для реакций гидроформилирования и многих других органических соединений.

Установлено, что оптимальным составом для получения высокоактивных наноструктурированных каталитических систем на основе стеклоткани является

состав: MgO-2%; CoO-1,6%; NiO-1,6%, получаемый методом «solution combustion». Наиболее оптимальными технологическими условиями проведения процесса УКМ является температура в интервале 850-900°C, объемная скорость исходных реагентов в интервале 4000-10000 ч⁻¹ с соотношением метана к диоксиду углерода, равным 1.

Благодарности

Работа выполнена по гранту 1077/ГФ-14 финансируемого МОН РК по теме: «Разработка высокоэффективных наноструктурированных катализаторов на основе стеклоткани для утилизации диоксида углерода».

Список литературы

- 1 Розовский А.Я. Диметилвый эфир и бензин из природного газа // Российский химический журнал. – 2003. – Т. XLVII, №6. – С.53-61.
- 2 Розовский А.Я. Экологически чистые моторные топлива на базе природного газа // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – №13. – С.701-712.
- 3 Zhang L., Wang X., Shang X., Tan M., Ding W., Lu X. Carbon dioxide reforming of methane over mesoporous nickel aluminate/ γ -alumina composites // Journal of Energy Chemistry. – 2017. – Vol.26. – P.93-100.
- 4 Wolfbeisser A., Sophiphun O., Bernardi J., Wittayakun J., Föttinger K., Rupprechter G. Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts // Catalysis Today. – 2016. – Vol.277. – P.234-245.
- 5 Nandini A., Pant. K.K., Dhingra S.C. Kinetic study of the catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-K/CeO₂-Al₂O₃ catalyst // Applied Catalysis A-General. – 2006. – Vol.308. – P.119-127.
- 6 Галактионова Л.В., Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Курина Л.Н., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. Образование продуктов уплотнения в процессе углекислотной конверсии метана на Ni-содержащем катализаторе // Журнал физической химии. – 2007. – Т.81, №10. – С.1917-1920.
- 7 Коо К.У., Рох Н.С., Jung U.H., Yoon W.L. CeO₂ Promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined steam and carbon dioxide reforming of methane for gas to liquid (GTL) process // Catalysis Letters. – 2009. – Vol.130. – P.217-221.
- 8 Liu D., Lau R., Borgna A., Yang Y. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts // Applied Catalysis A-General. – 2009. – Vol.358, Is.2. – P.110-118.
- 9 Галанов С.И., Сидорова О.И., Максимов Ю.М., Кирдяшкин А.И., Гущин А.Н. Катализаторы перовскитной структуры на металлокерамическом носителе // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т.309, №5. – С.77-81.
- 10 Барелко В.В., Хрущ А.П., Черашев А.Ф. и др. Каталитические системы на основе стекловолоконистых тканых матриц, легированных металлами, в реакциях окисления углеводородов и восстановления оксидов азота // Кинетика и катализ. – 2000. – Т.41, №5. – С.719-727.
- 11 Shamsutdinova A.N., Brichkov A.S., Paukshtis E.A., Larina T.V., Cherepanova S.V., Glazneva T.S., Kozik V.V. Composite TiO₂/fiberglass catalyst: Synthesis and characterization // Catalysis Communications. – 2017. – Vol.89. – P.64-68.
- 12 Xin A., Yizan Z., Qiang Z., Jinfu W. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation with a Cu/Zn/Al/Zr fibrous catalyst // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2009. – Vol.17, Is.1. – P.88-94.
- 13 Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. Combustion synthesis: an update // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2002. – Vol.6. – P.507-512.
- 14 Mukasyan A.S. and Dinka P. Novel Approaches to Solution – Combustion Synthesis of Nanomaterials // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2007. – Vol.16, Is.1. – P.23-35.
- 15 Manukyan K.V. Solution combustion synthesis of catalysts in Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: History, Theory, Technology, and Products. – Elsevier Science, 2017. – P.347-348.
- 16 Мансуров З.А. Получение наноматериалов в процессах горения // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т.48, №5. – С.77-86.
- 17 Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shishkina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides // Journal of Energy Chemistry. – 2013. – Vol.22, Is.5. – P.811-818.
- 18 Кудьярова Ж.Б., Мироненко А.В., Казиева А.Б., Мансуров З.А. Полиоксидные катализаторы переработки метана в синтез газ // Химический журнал Казахстана. – 2016. – Т.55, №3. – С.70-75.
- 19 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. – Алма-Ата, Наука КазССР, 1981. – 116 с.

References

- 1 Rozovsky AY (2003) Russ J Gen Chem+ XLVII:53-61. (In Russian)

- 2 Rozovsky AY (2005) Chemistry for Sustainable Development [Khimiya v interesah ustoichivogo razvitiya] 13:701-712. (In Russian)
- 3 Zhang L, Wang X, Shang X, Tan M, Ding W, Lu X (2017) J Energy Chem 26:93-100.
- 4 Wolfbeisser A, Sophiphun O, Bernardi J, Wittayakun J, Föttinger K, Rupprechter G (2016) Catal Today 277:234-245. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.04.025>
- 5 Nandini A, Pant KK, Dhingra SC (2006) Appl Catal A-Gen 308:119-127. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.04.014>
- 6 Galaktionova LV, Arcatova LA, Kharlamova TS, Kurina LN, Nyborodenko YS, Kasatsky NG, Golobokov NN (2007) Russ J Phys Chem A 81:1718-1721. <https://doi.org/10.1134/S0036024407100342>
- 7 Koo KY, Roh HS, Jung UH, Yoon WL (2009) Catal. Lett 130:217-221. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9867-4>
- 8 Liu D, Lau R, Borgna A, Yang Y (2009) Appl Catal A-Gen 358:110-118. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.12.044>
- 9 Galanov SI, Sidorova OI, Maksimov Yu.M, Kiryashkin AI, Gushchin AN (2006) Bulletin of the Tomsk Polytechnic University [Izvestiya Tomskogo Polytechnicheskogo Universiteta] 5:77-81. (In Russian)
- 10 Barelko VV, Khrushch AP, Cherashev AF et al (2000) Kinet Catal+ 5:719-727. (In Russian)
- 11 Shamsutdinova AN, Brichkov AS, Paukshtis EA, Larina TV, Cherepanova SV, Glazneva TS, Kozik VV (2017) Catal Commun 89:64-68. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.10.018>
- 12 Xin A, Yizan Z, Qiang Z, Jinfu W (2009) Chinese J Chem Eng 17:88-94. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60038-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60038-0)
- 13 Patil KC, Aruna ST, Mimani T (2002) Current Opinion in Solid State and Materials Science 6:507-512. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00123-7U](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00123-7U)
- 14 Mukasyan AS, Dinka P (2007) International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis 16:23-35. <https://doi.org/10.3103/S1061386207010049>
- 15 Manukyan KV (2017) Solution combustion synthesis of catalysts in Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: History, Theory, Technology, and Products. Elsevier Science, Nederland. P.347-348. ISBN 9780128041888
- 16 Mansurov ZA (2012) Combustion, Explosion, and Shock Waves 5:561-569. <https://doi.org/10.1134/S0010508212050073>
- 17 Aldashukurova GB, Mironenko AV, Mansurov ZA, Shishkina NV, Yashnik SA, Kuznetsov VV, Ismagilov ZR (2013) J Energy Chem 5:811-818. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60108-4](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60108-4)
- 18 Kudyarova ZhB, Mironenko AV, Kazieva AB, Mansurov ZA (2016) Chemical Journal of Kazakhstan [Khimicheskiy zhurnal Kazakhstana] 3:70-75. (In Russian)
- 19 Malyshev VP (1981) Probabilistic-deterministic planning of the experiment [Veroyatnostno-determinirovannoye planirovaniye eksperimenta]. Alma-Ata, Nauka KazSSR, USSR. (In Russian)