

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 131 – 137

**INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY  
OF POLYOXIDE CATALYSTS BASED ON FIBERGLASS  
IN THE PROCESSING OF METHANE****Zh. B. Kudyarova<sup>1</sup>, A. V. Mironenko<sup>2</sup>, Z. A. Mansurov<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,<sup>2</sup>Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: zhanar\_kudyarova@mail.ru

**Keywords:** catalyst, methane, synthesis gas, fiberglass, conversion.

**Abstract.** Low-percentage polyoxidic catalysts on the basis of fiber glass fabric by the "solution combustion" (SC) method are developed for process of the carbon dioxide conversion of methane (CDCM). Research of catalytic activity of samples was conducted in the flowing, made of quartz glass catalytic installation warmed by the tubular furnace. Activity of catalysts was checked by on-line with use of a gas chromatography method of the analysis on the ХРОМОС GH-1000 device equipped with the software (S) and data recording on the computer.

Influence of temperature of catalytic process and volume speed of supply of reagents on conversion of methane, carbon dioxide and exits of hydrogen, carbon monoxide is investigated. It is established that an optimum temperature interval for reaction of UKM are 850-900 °C. It is shown that in the range of the volume speed of supply of initial reagents is 3200-9600 h<sup>-1</sup> activity of the catalyst is practically at one level: conversion of initial products makes 98-99%, a hydrogen exit – 42-43%, and carbon monoxide – 52-53%. Processing of experimental data and results of material balance calculation allowed to receive dependences of carbon stocks and the contents in the water vapors departing from the catalytic reactor depending on concentration in catalytic system of oxides of nickel and cobalt. It is established that introduction to a sample of the catalyst of settlement concentration of NiO = 1,6% and CoO = 1,6%, results, practically, in lack of carbon deposits on a surface of samples.

УДК: 544.47-022.532:665.637-404

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ  
ПОЛИОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ  
СТЕКЛОТКАНИ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА****Ж. Б. Кудьярова<sup>1</sup>, А. В. Мироненко<sup>2</sup>, З. А. Мансуров<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,<sup>2</sup>Институт проблем горения, Алматы, Казахстан**Ключевая слова:** катализатор, метан, синтез газ, стеклоткань, конверсия.

**Аннотация.** Разработаны низкопроцентные полиоксидные катализаторы на основе стеклоткани методом "solution combustion" (SC) для процесса углекислотной конверсии метана (УКМ). Исследование каталитической активности образцов проводилось в проточной, изготовленной из кварцевого стекла каталитической установке, обогреваемой трубчатой печью. Активность катализаторов проверялась on-line с использованием газохроматографического метода анализа на приборе «ХРОМОС ГХ-1000», оснащенного программным обеспечением (ПО) и записью данных на компьютер.

Исследовано влияние температуры каталитического процесса и объемной скорости подачи реагентов на конверсию метана, диоксида углерода и выходы водорода, монооксида углерода. Установлено, что оптимальным температурным интервалом для реакции УКМ является 850-900 °C. Показано, что в интервале

объемной скорости подачи исходных реагентов 3200-9600 ч<sup>-1</sup> активность катализатора находится практически на одном уровне: конверсия исходных продуктов составляет 98-99 %, выход водорода – 42-43%, а монооксида углерода – 52-53%. Обработка экспериментальных данных и результаты расчета материального баланса позволили получить зависимости накопления углерода и содержания в отходящих из каталитического реактора паров воды в зависимости от концентрации в каталитической системе оксидов никеля и кобальта. Установлено, что введение в образец катализатора расчетных концентраций NiO = 1,6% и CoO = 1,6%, приводит, практически, к отсутствию углеродных отложений на поверхности образцов.

**Введение.** Природный газ, наряду с углем и растительным сырьем, рассматривается как основная альтернатива нефти для производства органических соединений. Сегодня природный газ, в основном, используется как топливо. Однако потенциальная ценность природного газа как химического сырья существенно выше. Поэтому проблема переработки метана в целевые продукты на сегодняшний день наиболее актуальна [1].

Одним из путей, позволяющим конвертировать природный газ – метан в ценные целевые продукты, представляющие собой газовую смесь H<sub>2</sub> и CO в различных соотношениях является реакция углекислотной конверсии метана (УКМ) [2]. Углекислотная конверсия метана позволяет также вовлекать в синтез диоксид углерода, запасы которого огромны, а масштабы использования в промышленности невелики. Кроме того CO<sub>2</sub> является парниковым газом, увеличение концентрации его в атмосфере приводит глобальному потеплению на Земле.

В настоящее время для исследования процесса УКМ используют катализаторы на основе никеля [3-9]. При использовании никелевых катализаторов выделяется большое количество углерода, блокирующего активные центры [10-13].

В настоящей работе исследованы низкопроцентные полиоксидные каталитические системы (MgO, NiO, CoO), синтезированные на основе высокотемпературной кремнеземной стеклоткани, марки КТ-11-ТО в процессе УКМ.

### Экспериментальная часть

Образцы катализаторов готовились на основе стеклоткани, марки КТ-11-ТО, которая может длительно использоваться при температуре 1200 °С. Активные компоненты катализатора наносились на поверхность стеклотканой матрицы методом “solution combustion” [11-19].

Исследование каталитической активности образцов проводилось в проточной, изготовленной из кварцевого стекла каталитической установке, обогреваемой трубчатой печью [20].

Активность катализаторов проверялась on-line с использованием газохроматографического метода анализа на приборе «ХРОМОС ГХ-1000», оснащенного программным обеспечением (ПО) и записью данных на компьютер.

Анализ исходных компонентов и конечных продуктов реакции проводили на трех насадочных колонках заполненных молекулярными ситами NaX (2 колонки) и Porapak N. На колонках NaX проводилось определение водорода, кислорода, азота, метана и монооксида углерода, а на колонке заполненной сорбентом Porapak N – диоксида углерода. Хроматографические колонки имели внутренний диаметр, равный 3 мм и длину – 3000 мм. Газами носителями служили Ag и He, регистрация разделенных пиков осуществлялась тремя детекторами по теплопроводности. Градуировка хроматографа проводилась методом абсолютной калибровки с использованием чистых газов и их смесей. Хроматографический анализ проводился с программированием температуры по программе: 40 °С – 6 мин, 10 °С/мин – 100 °С – 100 °С - 5 мин.

Подача исходной газовой смеси (CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>) происходила с применением предварительно калиброванных манометров и измерителей газовых потоков ИРГ-3. Так как в процессе каталитической реакции за счет роста количества частиц наблюдалось возрастание скорости потока на выходе реактора – его регистрировали с помощью прибора «Метка», также имеющего ПО с выходом на компьютер.

### Результаты и их обсуждение

Исследовано влияние температуры каталитического процесса и объемной скорости подачи реагентов на конверсию и выходы продуктов реакции.

Исследование влияния температуры процесса УКМ во времени представлено на рисунке 1. Из рисунка видно, что ступенчатое снижение температуры реактора ведет к снижению конверсии исходных компонентов с 96 – 98% при 850 °С до 30-33% при 600 °С. На рисунке 1(а, б) показаны зависимости конверсии исходных компонентов и выходов водорода и монооксида углерода от времени при ступенчатом изменении температуры реакционной зоны (Состав катализатора: MgO – 4,0 %; NiO – 0,4 %; CoO – 1,6 %). Видно, что снижение температуры в реакторе ведет к падению как величин превращения входящих  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , так и содержания целевых продуктов на выходе реактора.

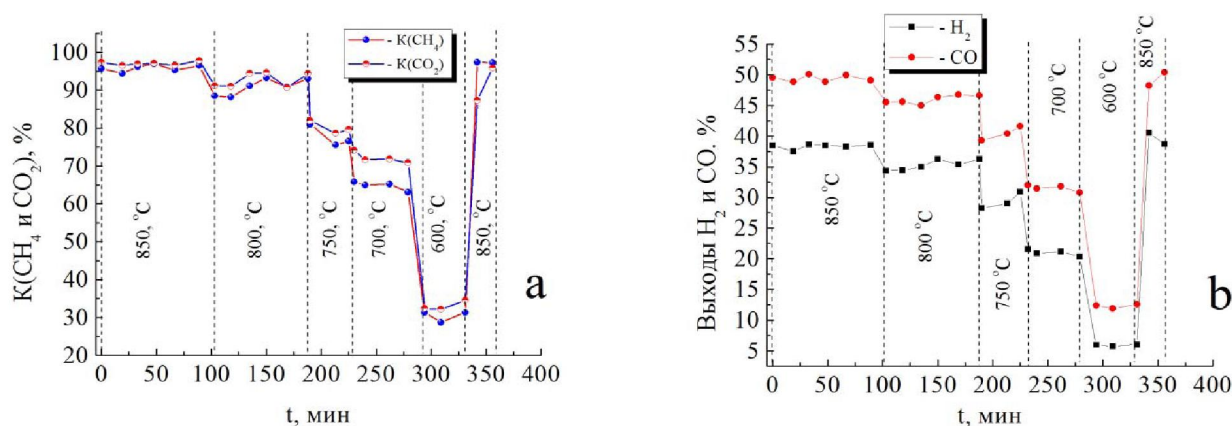
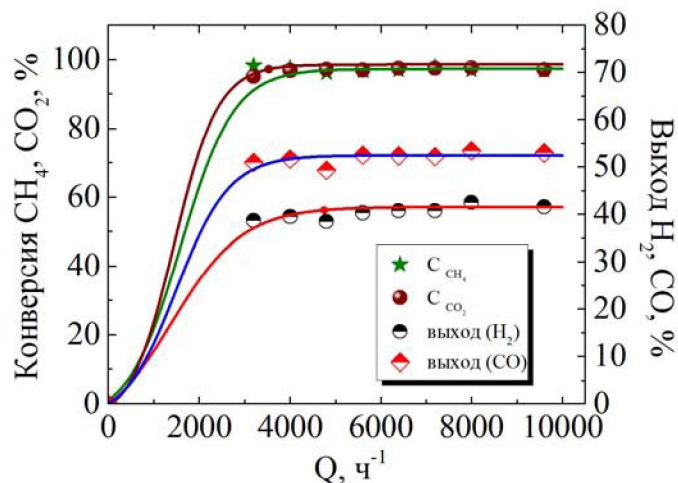


Рисунок 1 – Зависимости конверсии исходных компонентов (а) и выходов водорода и монооксида углерода (б) от времени при ступенчатом изменении температуры реакционной зоны

Возвращение к исходной температуре зоны реактора, равной 850 °С, восстанавливает параметры конверсии и выхода продуктов реакции. Из полученных экспериментальных данных следует, что оптимальным температурным интервалом для реакции УКМ является 850-900 °С

Влияние объемной скорости подачи реагентов на конверсию и выходы продуктов реакции исследовалось в интервале 3200-9600  $\text{ч}^{-1}$  (рисунок 2).



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

Рисунок 2 – Зависимости конверсии исходных компонентов, выходов водорода и монооксида углерода от объемной скорости подачи реагентов

Установлено, что в интервале 3200-9600  $\text{ч}^{-1}$  активность катализатора находится практически на одном уровне: конверсия исходных продуктов составляет 98-99 %, выход водорода – 42-43 %, а монооксида углерода – 52-53 %.

Поиск наилучших содержаний в каталитической системе таких компонентов, как оксиды никеля и кобальта является важной задачей. Данные оксиды играют основную роль в процессах

связанных с зауглероживанием поверхности катализатора. С другой стороны, их присутствие отвечает за выход целевого продукта синтез газа. В связи с этим, выбор той или иной концентрации имеет важное значение. На рисунке 3 представлены зависимости конверсии исходных компонентов и выходы конечных продуктов реакции УКМ от концентрации оксида никеля. Видно, что наилучшие результаты наблюдаются при содержании оксида никеля равном 1,6. Так, при этих условиях конверсия метана достигает 88 %, а конверсия диоксида углерода – 95 %, а выходы целевых продуктов: водорода – 42 %, а монооксида углерода – 51 %.

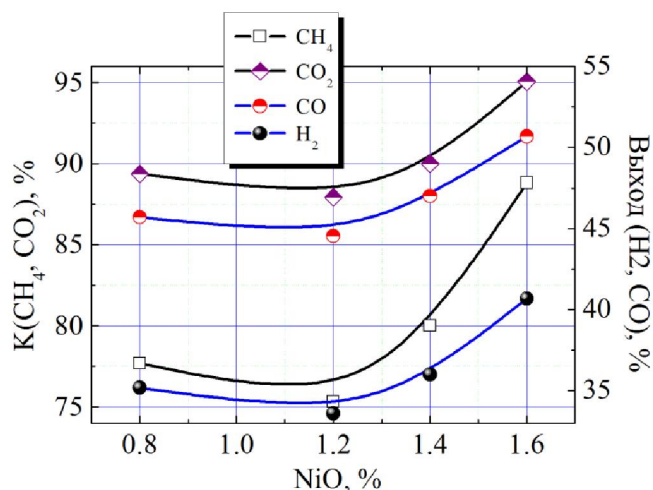


Рисунок 3 – Зависимости конверсии исходных компонентов и выходы конечных продуктов реакции УКМ от концентрации оксида никеля

Влияние содержания оксида кобальта в составе каталитической системы показано на рисунке 4. Из рисунка видно, что ход зависимостей аналогичен показанному на рисунке 3.

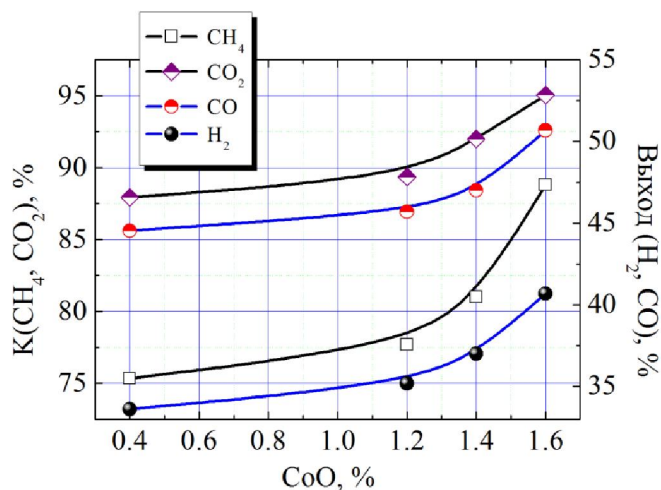


Рисунок 4 – Зависимости конверсии исходных компонентов и выходы конечных продуктов реакции УКМ от концентрации оксида кобальта

Также наибольшая активность проявляется при наивысшем содержании CoO в образце катализатора. При такой концентрации оксида кобальта в составе образца конверсия метана достигает также 88 %, а конверсия диоксида углерода – 95 %, а выходы целевых продуктов: водорода – 41 %, а монооксида углерода – 51 %. Обработка экспериментальных данных и результаты расчета материального баланса позволили получить зависимости накопления углерода и содержания в отходящих из каталитического реактора паров воды в зависимости от концентрации в каталитической системе оксидов никеля и кобальта (рисунок 5 а, б).

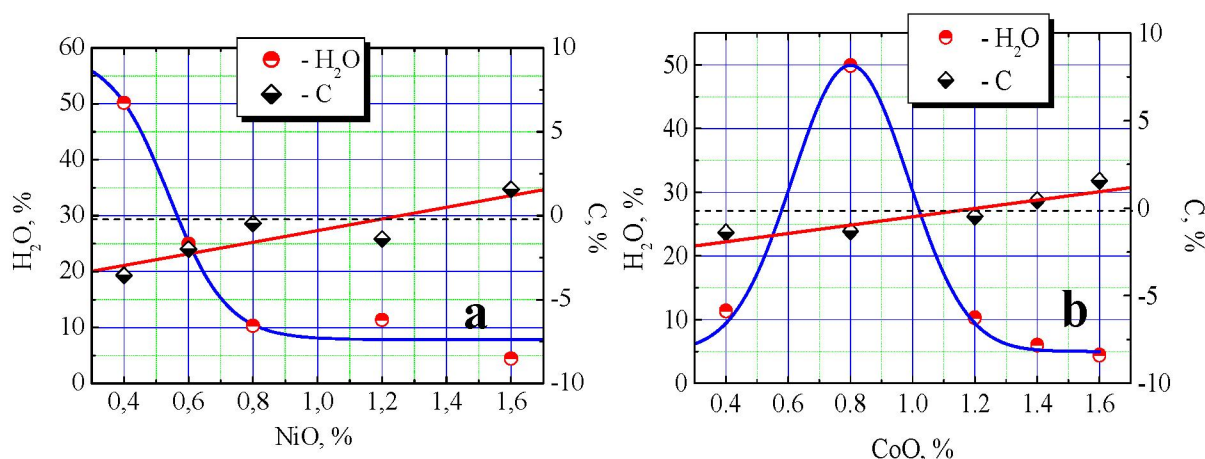


Рисунок 5 – Влияние расчетных содержаний оксидов никеля и кобальта на содержание паров воды (а) в конечных продуктах реакции и концентрации углерода (б)

Как видно из рисунка 5а содержание паров воды с повышением концентрации оксида никеля в исследованном интервале концентраций снижается до 8 %. При этом, по линейному закону, происходит уменьшение количеств образующихся углеродных накоплений, которые, в области содержаний NiO, равном 1,2 % практически отсутствуют. Однако, как показано на рисунках 3 и 4, конверсии исходных компонентов и выходы H<sub>2</sub> и СО значительно снижаются и процесс УКМ проходит не до конца. В связи с этим представляет интерес проведения УКМ на катализаторе с максимальным содержанием оксидов кобальта и никеля. При этом, как видно из рисунка 5 а и б, количество углерода получается недоопределенным, что может свидетельствовать о протекании на поверхности катализатора, судя по кривым, незначительного числа побочных реакций.

Концентрационная зависимость паров воды от содержания оксида кобальта в образце катализатора (рисунок 5 б) проходит через ярко выраженный максимум, приходящийся на 0,8 % СоО, а кривая, описывающая рост углеродных накоплений, пересекает нулевую отметку в интервале концентраций оксида кобальта, соответствующем 1,9 - 2 %.

Таким образом, установлено, что введение в образец катализатора расчетных концентраций NiO = 1,6% и СоО = 1,6% приводит, практически, к отсутствию углеродных отложений на поверхности образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Аншиц А.Г., Воскресенская Е.Н. Окислительная конденсация метана – новый процесс переработки природного газа // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №9. – С. 38-43.
- [2] Крылов О.В. Каталитическая переработка природного газа // Кинетика и катализ. – 1999. – Т. 40, № 1. – С. 151-157.
- [3] Fei J., Hou Z., Zheng X., Yashima T. Doped Ni catalysts for methane reforming with CO<sub>2</sub> // Catalysis Letters. – 2004. – Vol. 98, № 4. – P. 241-245.
- [4] Liu Y., Xu Z., Cheng T., Zhou G., Wang J., Li W., Bi Y., Zhen K. Studies on Carbon Deposition on Hexaaluminate LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> Catalysts during CO<sub>2</sub> Reforming of Methane // Kinetics and Catalysis. – 2002. – Vol. 43, № 4. – P. 522-527.
- [5] Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В., Курина Л.Н. и др. Углекислотная конверсия метана на алюминиды никеля // Журнал физической химии – 2006 – Т. 80, № 8 – С. 1403-1406.
- [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] Hegarty M.E.S., O'Connor A.M., Ross J.R.H. Syngas production from natural gas using ZrO<sub>2</sub>-supported metal // Catalysis Today. – 1998. – Vol. 42. – P. 225-232.
- [8] Диденко Л.П., Савченко В.И., Арутюнов В.С., Семенцова Л.А. Паровая конверсия смесей метана с этиленом на промышленном никелевом катализаторе // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48, № 1. – С. 23-28.
- [9] Liu D., Raymond Lau, Armando Borgna, Yanhui Yang. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts // Appl. Catal. A: General. – 1 May 2009. – Vol. 358, Issue 2. – P. 110-118.
- [10] Jeong H., Kim K. J. // Mol. Catal. A. – 2006. – Vol. 246. – P. 43.
- [11] Nandini A., Pant K.K., Dhingra S.C. // Appl. Catal. A. – 2005. – Vol. 290. – P. 166.
- [12] Курина Л.Н., Аркатова Л.А., Галактионова Л.В. Каталитическая переработка природного газа для получения ценных продуктов органического синтеза // Современные наукоемкие технологии. – 2007. – № 1. – С. 57-58.

[13] Zhen-Lin Liio, Bin Geng, Jun Bao and Chen Gao. Parallel Solution Combustion Synthesis for Combinatorial Materials Studies // *J. Comb. Chem.* – 2005. – 7. – P. 942-946.

[14] Prakash A. S., Khadar A. M. A., Patil K. C., Hegde M. S. Hexamethylenetetramine: A New Fuel for Solution Combustion Synthesis of Complex Metal Oxides // *Journal of Materials Synthesis and Processing.* – May 2002. – Vol. 10, № 3. – P. 135-140.

[15] Kashinath C. Patil, S.T. Aruna, TanuMimani. Combustion synthesis: an update // *J. Current Opinion in Solid State & Materials Science.* – 2002. – № 6. – P. 507-512.

[16] Kashinath C. Patil, S.T. Aruna, S.E. Kambaram. Combustion synthesis // *J. Current Opinion in Solid State & Materials Science.* – 1997. – № 2. – P. 308-312.

[17] 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.

[18] 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.

[19] Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. Combustion synthesis: an update // *J. Current Opinion in Solid St. Mater. Sci.* – 2002. – № 6. – P. 507-512.

[20] Мироненко А.В., Казиева А.Б., Кудьярова Ж.Б., Мансуров З.А. Катализаторы на основе стеклоткани в процессе углекислотной конверсии метана // *Мат-лы VIII Междунар. симп. «Физика и химия углеродных материалов / Наноинженерия».* – Алматы, 2014. – С. 241-246.

#### REFERENCES

- [1] Anshits A.G., Voskresenskaya Ye.N. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*, 1999, №9, 38-43. (in Russ.).
- [2] Krylov O.V. *Kinetika i kataliz*, 1999, 40, 1, 151-157. (in Russ.).
- [3] Fei J., Hou Z., Zheng X., Yashima T. *Catalysis Letters*, 2004, 4, (98), 241-245. (in Eng.).
- [4] Liu Y., Xu Z., Cheng T., Zhou G., Wang J., Li W., Bi Y., Zhen K. *Kinetics and Catalysis*, 2002, 4, (43), 522-527. (in Eng.).
- [5] Arkatova L.A., Kharlamova T.S., Galaktionova L.V., Kurina L.N. i dr. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2006, 8, (80), 1403-1406. (in Russ.).
- [6] Galaktionova L.V., Arkatova L.A., Kharlamova T.S., Kurina L.N., Nayborodenko YU.S., Kasatskiy N.G., Golobokov N.N. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2007, 10, (81), 1917-1920. (in Russ.).
- [7] Hegarty M.E.S., O'Connor A.M., Ross J.R.H. *Catalysis Today*, 1998, 42, 225-232. (in Eng.).
- [8] Didenko L.P., Savchenko V.I., Arutyunov V.S., Sementsova L.A. *Neftekhimiya*, 2008, 1, (48), 23-28. (in Russ.).
- [9] Liu D., Raymond Lau, Armando Borgna, Yanhui Yang. *Appl. Catal. A: General*, 2009, 358, 110-118. (in Eng.).
- [10] Jeong H., Kim K. J. *Mol. Catal. A* 2006, 246, 43. (in Eng.).
- [11] Nandini A., Pant K.K., Dhingra S.C. *Appl. Catal. A* 2005, 290, 166. (in Eng.).
- [12] Kurina L.N., Arkatova L.A., Galaktionova L.V. *Sovremennyye naukoymkiye tekhnologii*, 2007, № 1, 57-58. (in Russ.).
- [13] Zhen-Lin Liio, Bin Geng, Jun Bao and Chen Gao. *J. Comb. Chem.* 2005, 7, 942-946. (in Eng.).
- [14] Prakash A. S., Khadar A. M. A., Patil K. C., Hegde M. S. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2002, 3, (10), 135-140. (in Eng.).
- [15] Kashinath C. Patil, S.T. Aruna, TanuMimani. *J. Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2002, 6, 507-512. (in Eng.).
- [16] Kashinath C. Patil, S.T. Aruna, S.E. Kambaram. *J. Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1997, 2, 308-312. (in Eng.).
- [17] Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. *Elsevier, Journal of Energy Chemistry*, 2013, 5, (22), 811-818. (in Eng.).
- [18] Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kud'yarova Zh.B., Mansurov Z.A., Shishkina N.V., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. *Goreniye i Plazmokhimiya*, 2013, 2, (11), 140-150. (in Russ.).
- [19] Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. *J. Current Opinion in Solid St. Mater. Sci.*, 2002, 6, 507-512. (in Eng.).
- [20] Mironenko A.V., Kazieva A.B., Kud'yarova Zh.B., Mansurov Z.A. *Mat-ly VIII Mezhdunar. simp. «Fizika i khimiya uglerodnykh materialov/Nanoinzheneriya»*, Almaty, 2014, 241-246. (in Russ.).

#### ШЫНЫ МАТА НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИОКСИДТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІН МЕТАНДЫ ӨНДЕУ ПРОЦЕСІНДЕ ЗЕРТТЕУ

Ж. Б. Құдиярова<sup>1</sup>, А. В. Мироненко<sup>2</sup>, З. А. Мансұров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

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

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

**Аннотация.** “solution combustion” (SC) әдісімен метанның көмірқышқылды конверсиясы процесіне арналған шыны мата негізіндегі төмен пайызды полиоксидті катализаторлар жасалды. Үлгілердің катали-

тикалық белсенділігін зерттеу кварцты шыныдан жасалған түтікті пешпен қыздырылатын, ағынды каталикалық қондырғыда жүргізілді. Катализаторлардың белсенділігі бағдарламалық қамсыздандырумен және мәліметтерді компьютерге жазумен жабдықталған «ХРОМОС ГХ-1000» газды хроматографында on-line режимінде тексерілді. Каталитикалық процесс температурасының және реагенттердің көлемдік берілу жылдамдығының метан мен көміртегі диоксидінің конверсиясына және сутегі мен көміртегі монооксидінің шығымына әсері зерттелді. МКК реакциясы үшін оңтайлы температуралық аралық 850-900 °С екендігі анықталды. Бастапқы реагенттердің көлемдік берілу жылдамдығының 3200-9600 сағ<sup>-1</sup> интервалында катализатордың белсенділігі бір деңгейде болатындығы көрсетілді: Бастапқы өнімдер конверсиясы 98-99 %, сутегі шығымы – 42-43 %, ал көміртегі монооксидінің шығымы – 52-53 %-ды құрайды. Тәжірибелік мәліметтерді өңдеу және материалдық баланс есептеудің нәтижелері көміртегінің жиналуы мен каталикалық реактордан шығатын су буы мөлшерінің каталикалық жүйедегі никель мен кобальттың концентрациясынан тәуелділігін алуға мүмкіндік берді. Катализатор үлгісіне NiO = 1,6% және CoO = 1,6 % мөлшерде енгізгенде, үлгі бетінде көміртек түзінділерінің болмайтындығы анықталды.