

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 133 – 138

FIBERGLASS CATALYSTS OF CARBON DIOXIDE CONVERSION OF METHANE

Zh. B. Kudyarova¹, A. V. Mironenko², A. B. Kazieva², Z. A. Mansurov²

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: zhanar_kudyarova@mail.ru

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

Abstract. The study of the catalytic activity polyoxidic Ni-Mg-Co-catalysts on the basis of fiber glass in the process of the carbon dioxide conversion of methane (CDCM). Synthesis of catalysts carried by "solution combustion" (SC). Activity of catalysts was checked by on-line with use of a gas chromatography method of the analysis on the XPOMOC 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 was found that with increasing temperature catalytic process in the range of 600-850 °C the conversion of the initial components (CH_4 and CO_2) and the yield (H_2 and CO) increases. It is shown that both the conversion of methane and carbon dioxide, and the reaction yield (hydrogen and carbon monoxide) passes through a maximum situated in the flow rates $10200\text{-}10500 \text{ h}^{-1}$ and make the conversion of methane to 66%, and for the conversion of carbon dioxide - 76 5%. The yield of hydrogen and carbon monoxide in the maxima correspond to H_2 - 27.6%, for CO - 37.4%.

СТЕКЛОТКАНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Ж. Б. Кудьярова¹, А. В. Мироненко², А.Б. Казиева², З. А. Мансуров²

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

²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

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

Аннотация. Проведено исследование каталитической активности полиоксидных Ni-Mg-Co катализаторов на основе стеклоткани в процессе углекислотной конверсии метана (УКМ). Синтез катализаторов проведен методом “solution combustion” (SC). Активность катализаторов проверялась on-line с использованием газохроматографического метода анализа на приборе «ХРОМОС ГХ-1000».

Исследовано влияние температуры каталитического процесса и объемной скорости подачи реагентов на конверсию метана, диоксида углерода и выходы водорода,monoоксида углерода. Установлено, что с ростом температуры каталитического процесса в интервале 600-850 °C конверсия исходных компонентов (CH_4 и CO_2) и выходы целевых продуктов (H_2 и CO) увеличивается. Показано, что как конверсия метана и диоксида углерода, так и выходы продуктов реакции (водород и monoоксид углерода) проходят через максимумы расположенные в области объемных скоростей 10200-10500 ч^{-1} и составляют для конверсии метана 66%, а для конверсии диоксида углерода - 76,5 %. Выходы водорода и monoоксида углерода в области максимумов соответствуют для H_2 - 27,6% и для CO - 37,4 %.

Введение. В настоящее время интенсивно развиваются экспрессные методы приготовления катализаторов, связанные с горением предшественников активных компонентов. Смысл в использования методов горения состоит не только в ускорении процесса синтеза катализаторов, но также в том, что кратковременное высокотемпературное воздействие на систему часто приводит к формированию разупорядоченных и дефектных фаз. Данный факт может быть особенно важен для низкотемпературного катализа [1-5].

В последнее десятилетие появились новые носители для катализаторов на основе стеклотканых кремнезёмных материалов. Из этих материалов могут быть приготовлены катализаторы с заданной геометрической формой. Кроме того, поверхность этих носителей может быть увеличена путем нанесения вторичного носителя. Эти материалы удобны для проведения синтеза катализаторов на их поверхности методами горения [6-14].

В представленной работе показана возможность использования для сухого риформинга метана полиоксидных Ni-Mg-Co- катализаторов на носителе из стеклоткани синтезированных методом “solution combustion”.

Экспериментальная часть

Образцы катализаторов готовились на основе стеклоткани, марки КТ-11-ТО. Активные компоненты катализатора наносились на поверхность стеклотканой матрицы методом “solution combustion” [15-22].

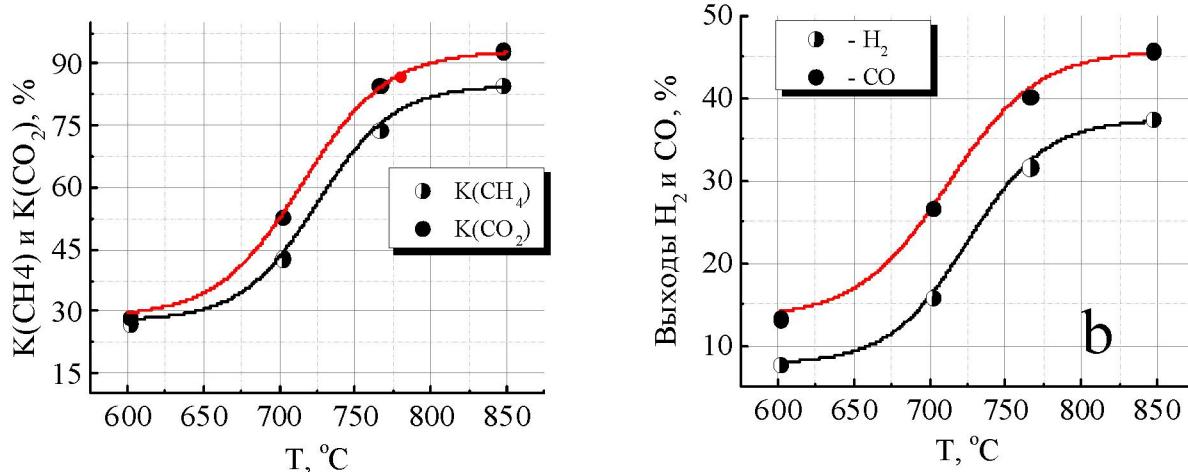
Исследование каталитической активности образцов проводилось в проточной, изготовленной из кварцевого стекла каталитической установке, обогреваемой трубчатой печью [22].

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

Подача исходной газовой смеси (CH_4 и CO_2) 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

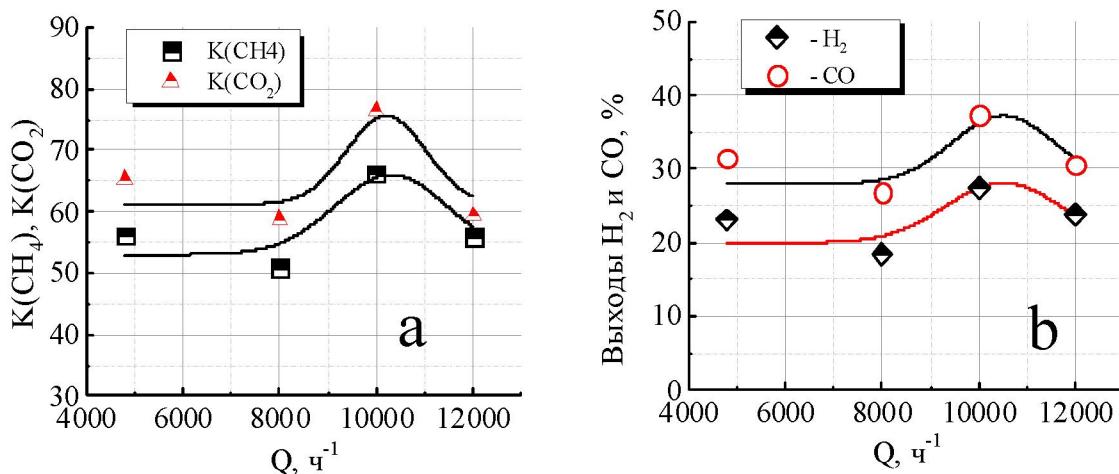
Проведены эксперименты по исследованию каталитической активности в системе, включающей в себя $MgO-NiO-CoO$, по температуре и объемной скорости подачи исходных компонентов. В качестве восстановителя применялся карбамид. Оксид магния варьировался от 0,5 до 3 % (0,5; 1,0; 2,0 и 3 %), содержание оксида никеля и оксида кобальта изменялись от 0 до 1,5 % (0; 0,5; 1,0 и 1,5 %). Получены зависимости конверсии и выходов синтез газа от температуры проведения процесса УКМ. На рисунке 1 представлены зависимости конверсии (а) и выходов синтез газа (б) от температуры реактора. Видно, что при указанных условиях проведения процесса УКМ (рисунок 1а) конверсия метана достигает 84,7 %, а конверсия диоксида углерода 93,2 %.



Условия: MgO - 1,6 %; NiO - 0,75 %; CoO - 0,75 %; Q - 8700 ч^{-1}
Рисунок 1 – Зависимости конверсии (а) и выходов синтез газа (б) от температуры процесса УКМ

В этих же условиях выходы водорода иmonoоксида углерода составляют - 37,5 и 48,8%, соответственно.

Влияние объемной скорости подачи исходных компонентов на конверсию и выходы целевых продуктов представлены на рисунке 2 а и б. Объемная скорость задавалась по величине 4800; 8000; 10000 и 12000 ч^{-1} . Из рисунка видно, что как конверсия метана и диоксида углерода, так и выходы продуктов реакции (водород и monoоксид углерода) проходят через максимумы расположенные в области объемных скоростей 10200-10500 ч^{-1} и составляют для конверсии метана 66%, а для конверсии диоксида углерода - 76,5 %. Выходы водорода и monoоксида углерода в области максимумов соответствуют для H_2 - 27,6 и для CO - 37,4 %.



Условия: MgO - 1,6 %; NiO - 0,75 %; CoO - 0,75 %; T - 730 °C
Рисунок 2 – Влияние объемной скорости подачи исходных компонентов на конверсию и выходы целевых продуктов

В таблице представлены результаты по конверсии и выходам продуктов реакции при различных составах и температурных условиях проведения экспериментов. Видно, что состав катализатора и объемная скорость подачи реагентов оказывает сильное влияние на конверсию исходных реагентов и выходы продуктов реакции - водорода иmonoоксида углерода.

Результаты по конверсии и выходам продуктов реакции при различных составах и условиях проведения экспериментов

№ образца	Состав, %			Условия		Конверсия, %		Выход, %		Коксо-образование, %
	MgO	NiO	CoO	T, °C	Q, ч ⁻¹	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	
K1	0,5	0,5	1	844	10000	89,88	96,13	38,44	46,0	-5,61
K2	1	1	0	854	4800	91,58	97,34	41,67	48,96	-1,71
K3	3	1,5	1,5	840	12000	86,37	96,52	43,63	52,39	4,03

Можно отметить, что достаточно хорошие результаты получены для образца K2 - для которого конверсия метана составила 91,58% и конверсия диоксида углерода - 97,34 %, при этом выходы водорода и monoоксида углерода составляют 41,67 и 48,96 %, соответственно. Также рассчитанный небаланс по углероду в 1,5-2 раза ниже, чем у образцов K1 и K3.

Таким образом, установлено, что методом “solution combustion” можно получить активные полиоксидные катализаторы, проявляющие каталитическую активность в процессе углекислотной конверсии метана. Найдено, что наиболее активным катализатором является контакт, содержащий в своем составе MgO-1% и NiO – 1% с конверсией метана 91,58% и диоксида углерода - 97,34 % соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. Combustion synthesis: an update // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2002. – V.6. – P. 507–512.
- [2] Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2008. – V.12. – P. 44–55.
- [3] 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.
- [4] Varma A.A., Rogachev A.S.. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications // Advances in Chemical Engineering. – 1998. – V.24. – P. 79–226.
- [5] Peter Dinka and Alexander S. Mukasyan. Novel Approaches to Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.– 2007. – V.16. – №1.– P. 23–35.
- [6] Патент 2171430 РФ. Устройство для термокatalитической очистки вентиляционных выбросов от камер окраски / Барелко В.В., Прудников А.А., Быков Л.А., Хромов В.А., Бальжинимаев Б.С., Кильдишев Б.С., Макаренко М.Г., Чумаченко В.А., Парфенов А.Н.; опубл. 27.07.2001г. Бюл.№ - 2с: ил.
- [7] Патент 2158633 РФ. Катализатор для окисления диоксида серы в триоксид серы / Симонова Л.Г., Бальжинимаев Б.С., Кильдишев С.П., Макаренко М.Г., Чумаченко В.А., Меняйлов Н.Н., Барелко В.В., Быков Л.А., Колесов В.В., Ваткеева Е.Н.; опубл.10.11.2000, Бюл.№ - 7с:ил.
- [8] Барелко В.В., Юранов И.А., Черашев А.Ф и др. Каталитические системы на основе стекловолокнистых аморфных матриц, допированных металлами и их оксидами в реакции восстановления оксидов азота // Доклады РАН. – 1998. - Т.361. - № 4. - С.485–488.
- [9] Дорохов В.Г., Барелко В.В., Бальжинимаев Б.С., Юранов И.А. «Новый процесс восстановления нитробензола до анилина в жидкой фазе на стекловолокнистых катализаторах, активированных палладием» // Химическая промышленность. – 1999. - № 8. - С.44–48.
- [10] Барелко В.В., Хруш А.П., Черашев А.Ф и др. «Каталитические системы на основе стекловолокнистых тканых матриц, легированных металлами, в реакциях окисления углеводородов и восстановления оксидов азота» // Кинетика и катализ. - 2000. - Т.41. - № 5. - С.719-727.
- [11] Xin A., Yizan Z., Qiang Z., Jinfu W., Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation with a Cu/Zn/Al/Zr fibrous catalyst // Catalysis Kinetics and Reactors, Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2009. - Vol. 17. - №1. - P.88-94.
- [12] Симонова Л.Г., Барелко В.В., Бальжинимаев Б.С. и др. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. 1.Физико-химические свойства кремнеземных стекловолокнистых носителей // Кинетика и катализ. – 2001. - Т.42. - №5. - С.762-772.
- [13] Симонова Л.Г., Барелко В.В., Бальжинимаев Б.С. и др.. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. 2.Физико-химические свойства аллюмоборосиликатных стекловолокнистых носителей // Кинетика и катализ. - 2001. - Т.42. - № 6. - С. 907-916.

- [14] Симонова Л.Г., Барелко В.В., Бальжинимаев Б.С. и др.. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. 3. Свойства нанесенных металлов (Pt, Pd) по данным электронной микроскопии и РФЭС // Кинетика и катализ. – 2001. - Т.42. - № 6. - С. 917-927.
- [15] Мансуров З.А. Получение наноматериалов в процессах горения // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т.48. - №5. - С. 77-86.
- [16] 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 // Journal of Energy Chemistry. - 2013. - №22. - C. 811-818.
- [17] Aldashukurova G., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Rudina N.A., Itshenko A.V., Ushakov V.A., Ismagilov., Z.R. Carbon dioxide conversion of methane into synthesis-gas on glass cloth catalysts // Eurasian Chemico-Technological Journal. - 2010. - №12. - С. 97-103.
- [18] Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z. Nanosized Co-Ni/glass fiber catalysts prepared by “solution-combustion” method // Nanoscience and Nanotechnology. – 2013. - V.3. - №1. - Р. 1-9.
- [19] Алдашукрова 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.
- [20] Алдашукрова Г.Б. Разработкаnanoструктурированных катализитических систем на основе стеклоткани для процессов переработки легкого углеводородного сырья, Дисс. (Ph.D.) по специальности 6D060600, Алматы, 2011.
- [21] Мироненко О.О. Физико-химическое исследование палладиевых катализаторов гидрирования ацетилена, приготовленных методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза, Дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04, Омск, 2013.
- [22] 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] Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2002**, 6, 507–512. (in Eng.).
- [2] Aruna S.T., Mukasyan A.S. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2008**, 12, 44–55. (in Eng.).
- [3] Kumar A., Mukasyan A.S. *Applied Catalysis A: General*, **2010**, (372), 2. 175–183. (in Eng.).
- [4] Varma A.A., Rogachev A.S. *Advances in Chemical Engineering*, **1998**, 24, 79–226. (in Eng.).
- [5] Peter Dinka and Alexander S. Mukasyan. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, **2007**, (16), 1, 23–35. (in Eng.).
- [6] Patent 2171430 RF. / Barelko V.V., Prudnikov A.A., Bykov L.A., Khromov V.A., Bal'zhinimayev B.S., Kil'dyashhev B.S., Makarenko M.G., Chumachenko V.A., Parfenov A.N.; opubl. 27.07.2001, Byul.№ - 2s: il. (in Russ.).
- [7] Patent 2158633 RF. / Simonova L.G., Bal'zhinimayev B.S., Kil'dyashev S.P., Makarenko M.G., Chumachenko V.A., Menyaylov N.N., Barelko V.V., Bykov L.A., Kolosov V.V., Vatkeyeva Ye.N.; opubl. 10.11.2000, Byul.№ - 7s:il. (in Russ.).
- [8] Barelko V.V., Yuranov I.A., Cherashev A.F.i dr. *Doklady RAN*, **1998**, (361), 4, 485-488. (in Russ.).
- [9] Dorokhov V.G., Barelko V.V., Bal'zhinimayev B.S., Yuranov I.A. *Khimicheskaya promyshlennost'*, **1999**, 8, 44-48. (in Russ.).
- [10] Barelko V.V., Khrushch A.P., Cherashev A.F.i dr.. *Kinetika i kataliz*, **2000**, (41), 5, 719-727. (in Russ.).
- [11] Xin A., Yizan Z., Qiang Z., Jinfu W., *Catalysis Kinetics and Reactors, Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2009**, (17), 1, 88-94. (in Eng.).
- [12] Simonova L.G., Barelko V.V., Bal'zhinimayev B.S. i dr.. *Kinetika i kataliz*, **2001**, (42), 5, 762-772. (in Russ.).
- [13] Simonova L.G., Barelko V.V., Bal'zhinimayev B.S. i dr.. *Kinetika i kataliz*, **2001**, (42), 6, 907-916. (in Russ.).
- [14] Simonova L.G., Barelko V.V., Bal'zhinimayev B.S. i dr.. *Kinetika i kataliz*, **2001**, (42), 6, 917-927. (in Russ.).
- [15] Mansurov Z.A. *Fizika gorenija i vzryva*, **2012**, (48), 5, 77-86. (in Russ.).
- [16] Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. *Journal of Energy Chemistry*, **2013**, 22, 811-818. (in Eng.).
- [17] Aldashukurova G., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Rudina N.A., Itshenko A.V., Ushakov V.A., Ismagilov Z.R. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, **2010**, 12, 97-103. (in Eng.).
- [18] Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z. *Nanoscience and Nanotechnology*, **2013**, (3), 1, 1-9. (in Eng.).
- [19] 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**, (11), 2, 140-150. (in Russ.).
- [20] Aldashukurova G.B. *Diss. (Ph.D.)*, Almaty, 2011. (in Russ.).
- [21] Mironenko O.O. *Diss. na soiskaniye uchenoy stepeni kandidata khimicheskikh nauk*, Omsk, **2013**. (in Russ.).
- [22] Mironenko A.V., Kaziyeva A.B., Kud'yarova ZH.B., Mansurov Z.A. Mat-ly VIII Mezdunar. simp. «Fizika i khimiya uglerodnykh materialov/Nanozheneriya», Almaty, **2014**, 241-246. (in Russ.).

МЕТАННЫҢ КӨМІРҚЫШҚЫЛДЫ КОНВЕРСИЯСЫНЫң ШЫНЫ МАТАЛЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

Ж. Б. Кудъярова¹, А. В. Мироненко², А. Б. Казиева², З. А. Мансуров²

¹Әл-Фараби атындағы Қазак ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

²Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

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

Аннотация. Шыны мата негізіндегі Ni-Mg-Co - поликсидті катализаторлардың каталитикалық белсенділігі метанның көмірқышқылды конверсиясы процесінде зерттелді. Катализатор үлгілері “solution combustion” (SC) әдісімен синтезделді. Катализаторлардың белсенділігі бағдарламалық қамсыздандырумен және мәліметтерді көпьютерге жазумен жабдықталған «ХРОМОС ГХ-1000» газды хроматографында on-line режимінде тексерілді.

Катализикалық процесс температурасының және реагенттердің көлемдік берілу жылдамдығының метан мен көміртегі диоксидінің конверсиясына және сутегі мен көміртегі монооксидінің шығымына әсері зерттелді. Катализикалық процес температурасының 600-850 °C аралығында өсуімен бастапқы компоненттердің конверсиясы (CH_4 и CO_2) және мақсатты өнімдер (H_2 и CO) шығымы артатындығы анықталды. Метан мен көміртегі қостотығының конверсиясы және реакция өнімдерінің (сутегі мен көміртегі тотығы) шығымы көлемдік жылдамдықтың $10200-10500\text{сaf}^{-1}$ мәндері аймағында максимумдар арқылы өтетіндігі көрсетілді, метанның конверсиясы 66%, ал көміртегі қостотығының конверсиясы 76,5 %-ды құрайды. Сутегі мен көміртегі тотығының максимумдар аймағындағы мәндері: H_2 - 27,6% және CO - 37,4 %.

Поступила 29.07.2015г.