

ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

КАЗАХСТАНА

издается с 2000 года

идеи ▶ технологии ▶ результат

- Гранты по новым приоритетным направлениям
- Законодательство в области возобновляемых источников энергии в Казахстане
- Освоение морских месторождений Казахстана
- Анализ потребления энергетических ресурсов на промышленном предприятии
- Повышение ресурсосбережения за счет модернизации нефтегазового комплекса
- Тендер технологий
- Фортификация древних и средневековых городов

ВИЗИТЫ	Приверженность принципам свободной торговли	2
ФИНАНСЫ	НАТР предоставляет гранты по новым приоритетным направлениям	10
	БРК финансирует	12
ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВО	Законодательство в области возобновляемых источников энергии в Казахстане	16
АКТУАЛЬНО	Перспективы развития минерально-сырьевого комплекса в условиях ресурсной ограниченности с учетом принципов зеленой экономики	20
НЕФТЬ	Освоение морских месторождений Казахстана	28
	Повышение ресурсосбережения за счет модернизации нефтегазового комплекса	32
ЭНЕРГЕТИКА	Анализ потребления энергетических ресурсов на промышленном предприятии	36
ЭКСПЕРТИЗА	Сейсмотектоническое районирование восточно-приаральского региона	44
	Современное состояние синтеза Фишера-Тропша	49
НОВОСТИ		58
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ		60
ТЕНДЕР ТЕХНОЛОГИЙ	Асимметриялы айнымалы токпен поляризацияланган мырыш электродының қышқыл ерітінділеріндегі электрохимиялық қасиеті	62
	Суды кері ағынды «ирсоге» тәсілдемесі бойынша өңдеу	66
	Тұз шөгінділері ингибиторларын орталықтандырылған жылумен қамдау жүйесінде қолдану	69
	Изучение скорости горения мелкомасштабного турбулентного пламени	72
	Переработка метана в синтез-газ на стеклотканых катализаторах	75
	Физико-химия пирофиллита Спасского месторождения на стеклотканых катализаторах	78
	Оценка неопределенности при измерении	81
ИСТОКИ КУЛЬТУРЫ	Фортификация древних и средневековых городов	90
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ		99

Ж. Кудьярова
А. Мироненко
А. Казиева
В. Антонюк
З. Мансуров

УДК 544.47-022.532:665.637-404

ПЕРЕРАБОТКА МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА СТЕКЛОТКАНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

• В работе синтезированы полиоксидные (MgO , NiO , Cr_2O_3) каталитические системы на основе стеклоткани. Каталитическая активность синтезированных катализаторов исследовалась в процессе углекислотной конверсии метана. Установлено, что наибольшей каталитической активностью обладает катализатор, имеющий в своем составе MgO – 3%; NiO – 1,2%; Cr_2O_3 – 0,2%. Также методами РФА и ПЭМ обнаружено, что на образцах катализатора образуются фазы с наноразмерными частицами (10-25 нм).

• Жұмыста шыны мата негізіндегі полиоксидті (MgO , NiO , Cr_2O_3) каталитикалық жүйелер синтезделді. Синтезделген катализаторлардың каталитикалық белсенділігі метанның көмірқышқылды конверсиясы процесінде зерттелді. Құрамында MgO – 3%; NiO – 1,2%; Cr_2O_3 – 0,2% болатын катализатордың каталитикалық белсенділігі жоғары екендігі анықталды. Сонымен қатар, РФТ және ЖЭМ сияқты зерттеу әдістерімен катализатор үлгілерінде наноөлшемді (10-25 нм) бөлшектері бар фазалар түзілетіндігі табылды.

• At the present work polyoxide (MgO , NiO , Cr_2O_3) catalyst systems based on fiberglass has been synthesized. The catalytic activity of the synthesized catalysts was investigated in the process of carbon dioxide conversion of methane. It was established that the most active catalyst has a catalyst having in its composition MgO – 3%; NiO – 1,2%; Cr_2O_3 – 0,2%. Also, XRD and TEM revealed that the samples formed catalyst phase with nanoscale particles (10-25 nm).

В настоящее время проводятся исследования по разработке активных и стабильных катализаторов для процесса углекислотной конверсии метана. Среди исследуемых каталитических систем преобладают нанесенные никелевые катализаторы. Основным препятствием к использованию никелевых катализаторов конверсии метана является их легкая отравляемость коксом [1-3].

Активность и селективность катализаторов в значительной степени определяется состоянием нанесенного металла – степенью окисления и дисперсностью, зависящими от способа их получения.

Пористые кремнеземные материалы широко применяются в самых различных областях промышленности, что объясняется особым набором свойств, включая высокую химическую, термическую и механическую стабильность, низкую токсичность, адсорбционные свойства и каталитическую инертность [4, 5].

В представленной работе для синтеза образцов катализаторов на основе стеклоткани применялся метод solution combustion. Каталитическая активность полиоксидных (MgO , NiO , Cr_2O_3) катализаторов на основе стеклоткани исследовалась в процессе углекислотной конверсии метана.

Экспериментальная часть

Образцы катализаторов готовились на основе высоко-температурной стеклоткани марки КТ-11-ТО, выдерживающей температуру порядка 1200°C. Оксиды Mg , Ni и Cr

наносились на поверхность стеклотканной матрицы методом solution combustion [6-8].

Исследование каталитической активности образцов проводилось в проточной, изготовленной из кварцевого стекла каталитической установке, схема которой приведена в работе [9].

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

Скорость исходной газовой смеси составляла 60 см³/мин (для CO_2 – 30 см³/мин, для метана – 30 см³/мин). Подача исходных компонентов (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 программное обеспечение с выходом на компьютер.

Обсуждение результатов

Проведен синтез катализаторов с нанесением методом solution combustion на основу стеклоткани марки КТ-11-ТО оксидов Mg , Ni , Cr с применением в качестве восстановителя глицина (CH_2NH_2COOH). Работа проводилась с использованием вероятностно-детерминированного планирования эксперимента, с варьированием 3 факторов

Влияние состава полиоксидных катализаторов на конверсию, выходы продуктов реакции и соотношения компонентов

№	Содержание активных компонентов			Конверсия, %		Выход, %		Соотношение компонентов		
	MgO, %	NiO, %	Cr ₂ O ₃ , %	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O / CO	H ₂ / CO	[H ₂ + CO] / [CO ₂ + H ₂ O]
1	1	0,5	0,1	78,409	88,135	33,19	40,624	4,376	0,817	4,767
2	2	0,8	0,3	89,226	98,1	38,745	44,844	0,307	0,824	5,509
3	3	1,2	0,2	91,082	99,602	38,564	45,065	0,207	0,856	8,882
4	1	0,8	0,2	93,209	99,11	40,256	45,417	0,644	0,786	1,913
5	2	1,2	0,1	87,384	95,708	35,158	42,371	0,308	0,83	5,497
6	3	0,5	0,3	65,598	78,06	26,429	34,257	0,462	0,771	2,871
7	1	1,2	0,3	90,914	97,423	37,792	42,902	0,265	0,881	6,717
8	2	0,5	0,2	72,535	83,07	29,643	35,854	0,443	0,826	3,27
9	-3	0,8	0,1	85,285	95,114	35,964	43,067	0,29	0,835	5,774

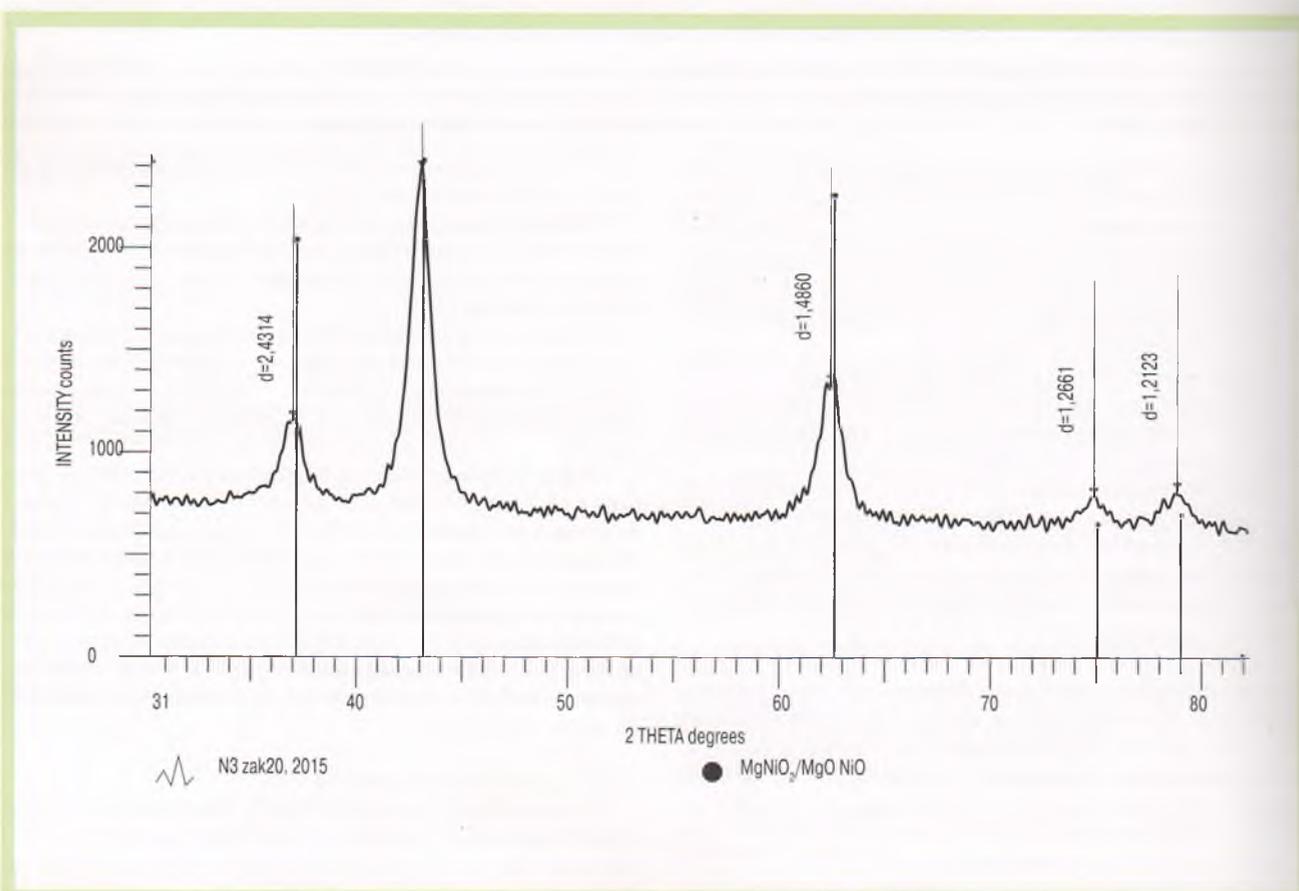


Рис. 1 – Дифрактограмма образца №3

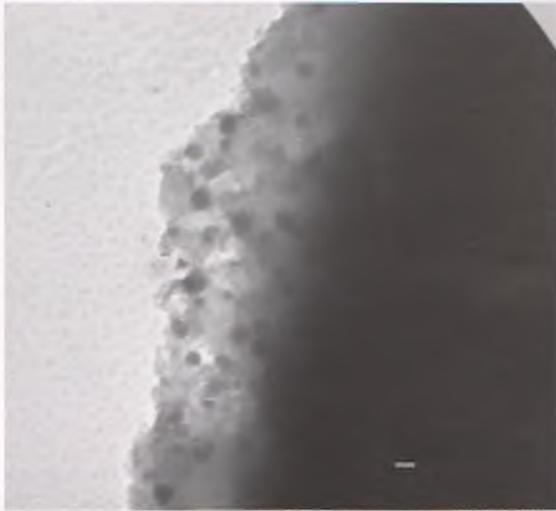


Рис. 2 – ПЭМ снимок полиоксидного катализатора №2



Рис. 3 – ПЭМ снимок полиоксидного катализатора №9

на трех уровнях. В качестве факторов выбраны, %: содержание MgO – 1-3; NiO – 0,5-1,2 и CoO – 0,1-0,3. Температура каталитического процесса составляла $850^{\circ}C$.

Полученные экспериментальные данные по влиянию состава полиоксидных катализаторов на конверсию, выход продуктов реакции и соотношение компонентов приведены в таблице.

Анализ табличных данных, исходя из соотношения H_2O/CO , показывает, что наиболее полное превращение метана и диоксида углерода в продукты реакции происходит на катализаторе №3 (MgO – 3%; NiO – 1,2%; Cr_2O_3 – 0,2%). При температуре каталитического процесса $850^{\circ}C$, соотношение $H_2O/CO = 0,207$. На этом катализаторе конверсия для метана составляет 91%, диоксида углерода приближается к 100%, с выходом H_2 – 38% и CO – 45%.

Немаловажное значение имеет соотношение между водородом и монооксидом углерода. Наиболее благоприятное соотношение, равное 1, необходимо для проведения синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша и получения диметилового эфира. В нашем случае удалось достичь величины соотношения H_2/CO , близкой к 0,9.

Из таблицы 1 видно, что отношение целевых продуктов реакции к продуктам полного окисления [$(H_2 + CO) / (CO_2 + H_2O)$] практически составляет величину порядка 8,9, что свидетельствует о достаточно высокой селективности процесса.

Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав синтезированных катализаторов. Рентгенограммы образцов получены на дифрактометре ДРОН-3М.

На рисунке 1 представлена дифрактограмма образца, в состав которого входили оксиды магния, никеля и хрома (№3 образец, табл.). В процессе синтеза методом solution combustion, как видно из рисунка, происходит образование монофазы: $MgO \cdot NiO$. Параметр кристаллической решетки равен $4,2005 \text{ \AA}$.

На снимках, сделанных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (образец №2 и №9), видно, что активный компонент диспергирован на поверхности стеклотканой матрицы в основном в виде отдельных частиц. Размеры частиц составляет около 12-25 нм (рис. 2, 3).

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных установлено, что синтезированные полиоксидные катализаторы проявляют активность в процессе углекислотной конверсии метана. Наибольшей каталитической активностью обладает катализатор, имеющий в своем составе MgO – 3%; NiO – 1,2%; Cr_2O_3 – 0,2%. Также методами РФА и ПЭМ обнаружено, что на образцах катализатора образуются фазы с наноразмерными частицами (10-25 нм).

Литература

- 1 Fei J., Hou Z., Zheng X., Yashima T. Doped Ni catalysts for methane reforming with CO_2 // *Catalysis Letters*. – 2004. – Vol. 98, №4. – P. 241-245
- 2 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
- 3 Becerra A.M., Iriarte M.E., Castro-Luna A.E. Catalytic activity of a nickel on alumina catalyst in the CO_2 reforming of methane // *React. Kinet. Catalysis Letters*. – 2003. – Vol. 79, №1. – P. 119-125
- 4 Горбунова О.В. Формирование микро- и мезопористых кремнеземных материалов в условиях золь-гель синтеза в присутствии полиэтиленгликоля // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Омск, 2014
- 5 Симонова Л.Г., Барелко В.В., Бальжинмаев Б.С. и др. Катализаторы на основе стекловолнистых носителей. Физико-химические свойства кремнеземных стекловолнистых носителей // *Кинетика и катализ*. – 2001. – Т. 42. – №5. – С. 762-772
- 6 Mukasyan A.S. and Dinka P. Novel Approaches to Solution – Combustion Synthesis of Nanomaterials // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2007. – V.16. – №1. – P. 23-35
- 7 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*. – Т. 11. – №2. – 2013. – С. 140-150
- 8 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 // *Elsevier, Journal of Energy Chemistry*. – 2013. – Vol. 22. – №5. – P. 811-818
- 9 Мироненко А.В., Казиева А.Б., Кудьярова Ж.Б., Мансуров З.А. Катализаторы на основе стеклоткани в процессе углекислотной конверсии метана // *Материалы VIII Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов / Нанотехнология»*. – Алматы. – 2014. – С. 241-246