

ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

КАЗАХСТАНА

издается с 2000 года

идеи • технологии • результат

- С Лидером нации –к новым победам!
- Химическая составляющая индустриально-инновационного развития Республики Казахстан (2015-2019 гг.)
- Ванадиевая минерально-сырьевая база Казахстана
- Развитие нефтегазового комплекса Казахстана в условиях индустриально-инновационных преобразований
- Исследование производительности виртуализации базы данных
- Тендер технологий
- Локализация города Иланбалык (Иланбали) в Илийской долине

СТРАНА	С Лидером нации – к новым победам!	2
ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВО	Контроль вашего бизнеса: рекомендации собственникам	5
	Некоторые аспекты добровольной ликвидации филиалов и представительств иностранных юридических лиц	8
АКТУАЛЬНО	Химическая составляющая индустриально-инновационного развития Республики Казахстан (2015-2019 годы)	10
	Ванадиевая минерально-сырьевая база Казахстана	16
НЕФТЬ	Развитие нефтегазового комплекса Казахстана в условиях индустриально-инновационных преобразований	19
ЭНЕРГЕТИКА	Конструкции ветровых энергетических установок с неподвижной вертикальной осью	24
ЭКСПЕРТИЗА	Техническое регулирование в сфере использования атомной энергии в Республике Казахстан	27
	Исследование производительности виртуализации базы данных	32
	Исследование жил медных проводников, находившихся в режиме перегрузки	34
В НЕСКОЛЬКО СТРОК		38
ИНДУСТРИЯ	Производство высокопрочной трубной стали с карбонитридным упрочнением в большегрузных конвертерах	40
ЮБИЛЕЙ	Тлеухан Самарханович Кадбрахманов	44
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ		46
ТЕНДЕР ТЕХНОЛОГИЙ	Қармола марганец кенінің минералогиялық және химиялық құрамының сипаты	48
	Өндірістік ақаба суларын хромнан ионалмасу әдісі арқылы тазарту	51
	Практическое применение гидродинамических механоактиваторов для управления реологическими свойствами вязкой нефти и нефтепродуктов	57
	Обоснование зависимости аналитических функций добывающей скважины от времени при заводнении пластов нефти с ячеистыми схемами	60
	Исследование процесса горения пиротехнических газогенерирующих составов	63
	Освещение животноводческих помещений для содержания коров	69
	Определение ожидаемой величины просадочных деформаций лессовых грунтов	72
	Теоретические основы определения критерия качества вибрационной очистки бурового раствора	75
	Переработка нефтебитуминозной породы месторождения «Беке» в целевые продукты	78
	Условия образования гидрофобного песка	82
	Получение полиадсорбента на основе диатомита	85
	Физико-химическое исследование полиоксидных катализаторов углекислотной конверсии метана, приготовленных методом SOLUTION COMBUSTION	89
	ИСТОКИ КУЛЬТУРЫ	Локализация города Иланбалык (Иланбали) в Илийской долине
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ		99

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

УДК 544.47-022.532:665.637-404

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ SOLUTION COMBUSTION

- Синтезированы наноструктурные каталитические системы на основе стеклоткани. Современными физико-химическими методами исследования, такими как РФА, СЭМ и ПЭМ установлено, что в процессе прохождения синтеза solution combustion происходит образование следующих фаз: Co_3O_4 , MgO и NiCo_2O_4 . Обнаружено, что активные компоненты диспергированы на поверхности стеклоткани в основном в виде отдельных глобул размером около 5-10 нм.
- Жұмыста шыны мата негізіндегі наноқұрылымды каталитикалық жүйелер синтезделді. РФТ, СЭМ және ЖЭМ сияқты заманауи физико-химиялық зерттеу әдістерімен solution combustion синтезінің өтуі кезінде келесі фазалардың түзілетіндігі анықталды: Co_3O_4 , MgO и NiCo_2O_4 . Белсенді компоненттер шыны мата бетінде негізінен өлшемі 5-10 нм болатын жеке глобулдар түрінде диспергирленетіндігі табылды.
- At the present work nanostructured catalyst systems based on fiberglass has been synthesized. By the modern physico-chemical methods of research, such as XRD, SEM and TEM revealed that during the processes of the synthesis of solution combustion the formation of the following phases: Co_3O_4 , MgO , and NiCo_2O_4 . It was found that the active components are dispersed on the surface of fiberglass mainly in the form of individual globules sizes about 5-10 nm.

Синтез-газ (газовая смесь водорода и монооксида углерода в различных соотношениях) играет ключевую роль не только в производстве компонентов моторного топлива (синтез Фишера-Тропша), но, прежде всего, в процессах органического синтеза для получения метанола, диметилового эфира, бутиловых спиртов, формальдегида, метилтретбутилового эфира и многих других ценных продуктов [1]. В промышленности для получения синтез-газа применяется метод парового риформинга с использованием катализаторов на основе никеля, неустойчивых к закоксованию и каталитическим ядам [2, 3].

В связи с этим в настоящее время идет поиск новых каталитически-активных соединений, способных, как по активности, так и по устойчивости стать альтернативой никелевым контактам. С этой точки зрения интерес представляют катализаторы,

в состав которых входят оксиды кобальта и его соединения, модифицированные другими оксидами.

Большая роль также принадлежит выбору основы катализатора, которая не всегда является инертной и вносит свой вклад в катализируемую реакцию. В последнее время все более широкое применение в качестве основы в различных процессах [4-6] стала приобретать высокотемпературная стеклоткань, которая, не смотря на малую удельную поверхность по своим гидравлическим, технологическим характеристикам и удобству эксплуатации намного превосходит традиционно используемые контакты, включая блочные системы катализаторов.

Кроме того, путем нанесения на поверхность стеклоткани тонкого модифицирующего слоя гамма оксида алюминия [6] или оксида магния можно в широких пределах изменять

Условия синтеза стеклотканых катализаторов

Стеклотканые катализаторы	Содержание MgO, %	Содержание NiO, %	Содержание CoO, %
КТ1	0,5	0	1,6
КТ2	0,5	0,8	0,4
КТ3	3	1,6	1,6
КТ4	4	1,6	0,8

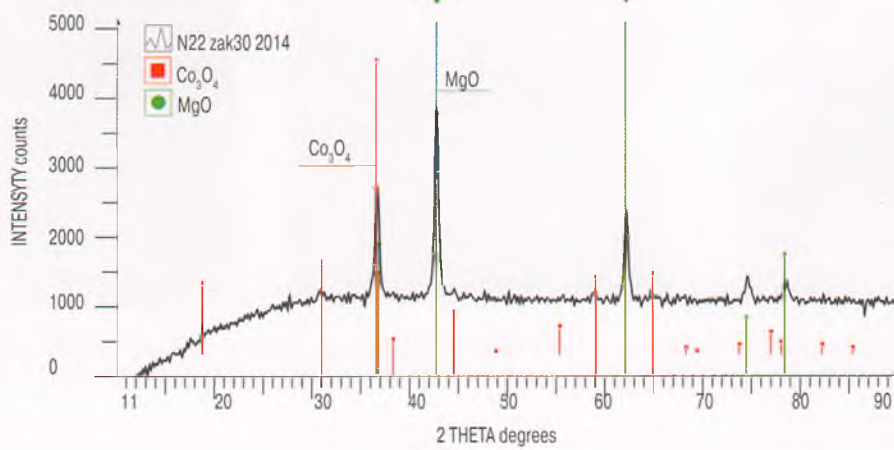


Рис. 1 – Дифрактограмма образца КТ1

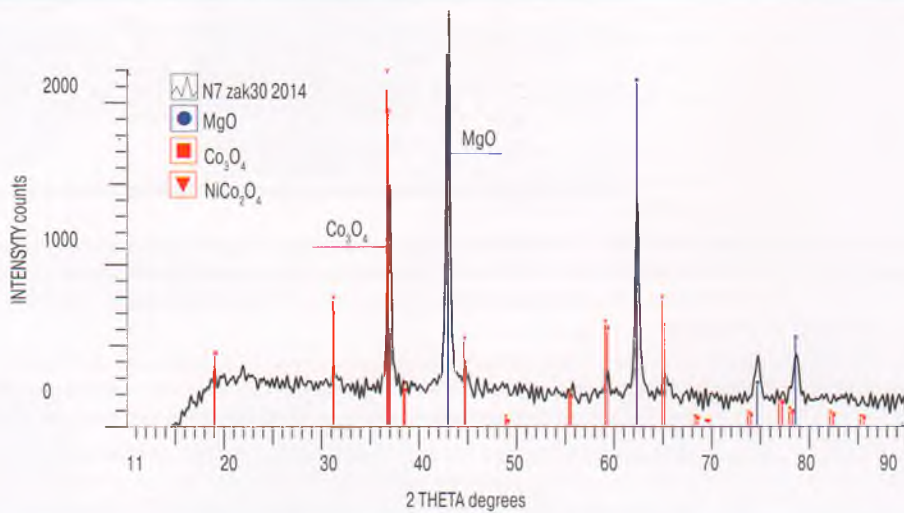


Рис. 2 – Дифрактограмма образца КТ2

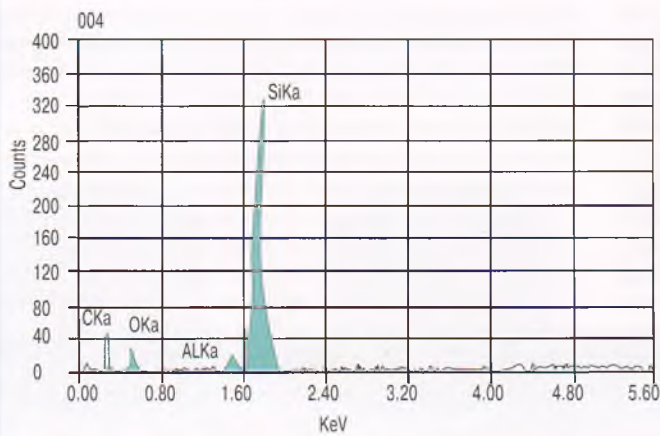


Рис. 3 – Фотография поверхности стеклотканых нитей, свободную от фаз нанесенных компонентов в режиме вторичных электронов (SEI) и микрорентгенограмма поверхности

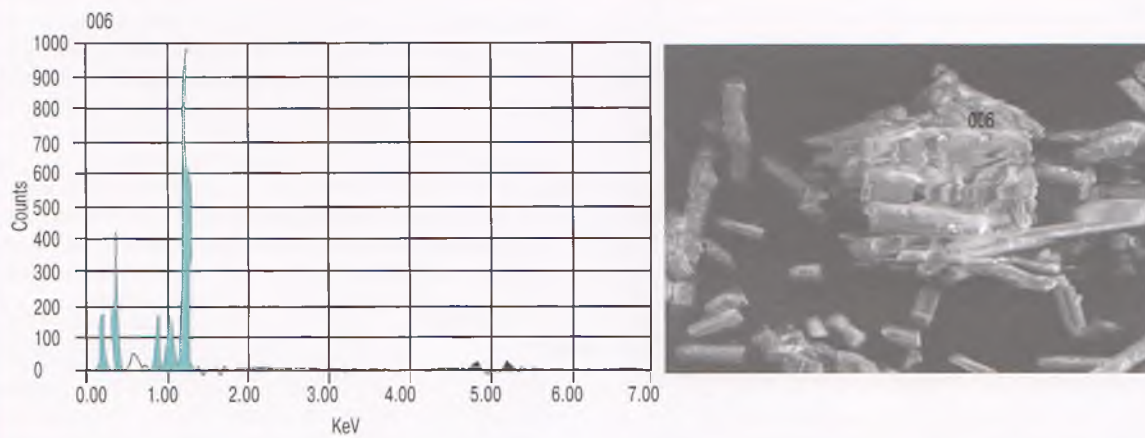


Рис. 4 – Фотография поверхности стеклотканых нитей в режиме вторичных электронов (SEI) и микрорентгенограмма поверхности для КТ3

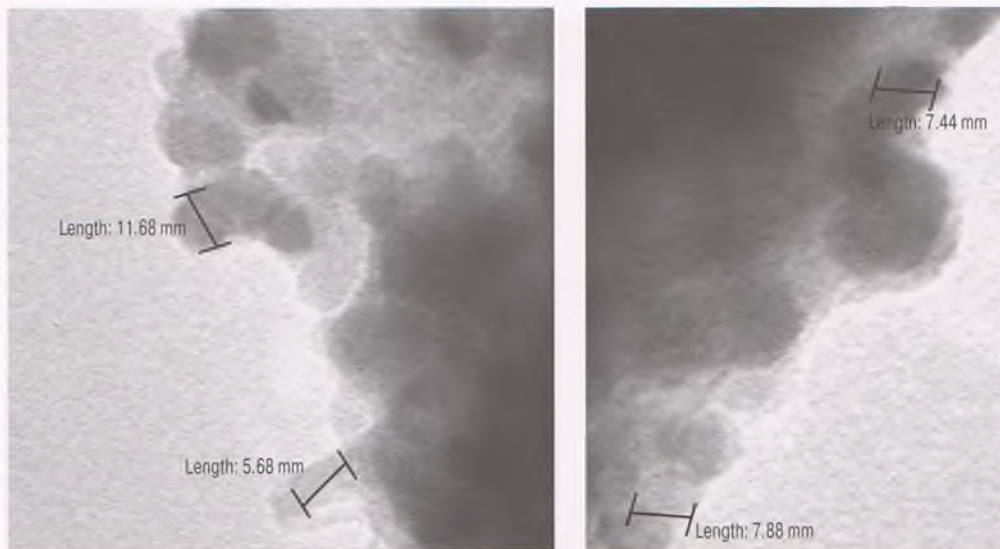


Рис. 5 – Снимки ПЭМ с различных местоположений образца КТ3

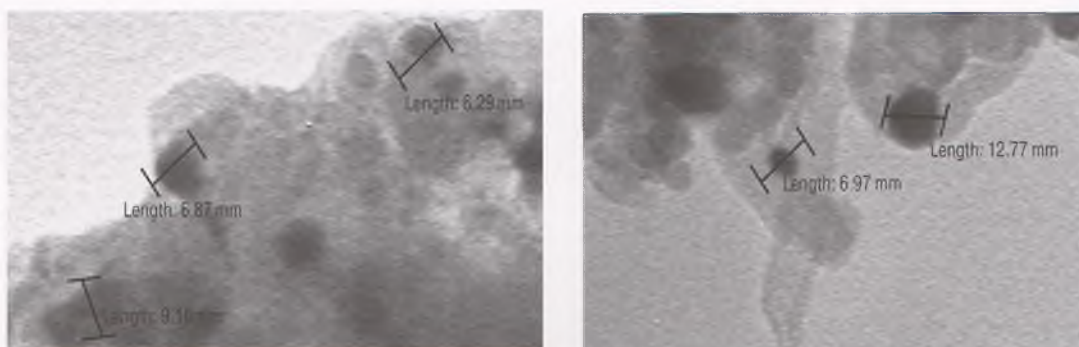


Рис. 6 – Снимки ПЭМ с различных местоположений образца КТ4

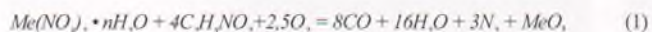
активность получаемых контактов и увеличивать области применения катализаторов.

Использование метода solution combustion и его модификаций позволяет наносить на стеклотканую основу активные компоненты в виде регулируемых по размерам наноструктурных кластеров и отдельных соединений, что приводит к возрастанию активности каталитической системы и возможностью управлять последней.

В связи с этим в работе исследуются каталитические системы, синтезированные на основе высокотемпературной кремнеземной стеклоткани.

Экспериментальная часть

Образцы готовились на основе высокотемпературной стеклоткани марки КТ-11-ТО, которая может длительно использоваться при температуре 1200°C. Оксиды металлов Mg, Ni и Co наносились на поверхность стеклотканой матрицы методом solution combustion [7]. Для приготовления катализаторов образец стеклоткани размером 6 × 6 сантиметров с учетом ее влагоемкости пропитывали рассчитанным количеством водных растворов азотнокислых солей кобальта, никеля, магния и глицина, затем образец подсушивали в термостате при 110°C на воздухе в течение 30–50 минут. Для более полной пропитки стеклоткани рабочим раствором использовали ультразвуковой диспергатор марки ДА-3А (30 кГц). После чего образцы прокачивались в муфельной печи при температуре 500°C (30 минут), при этом между исходными компонентами протекает следующая реакция:



где $C_2H_5NO_2$ – глицин, который выступает в роли восстановителя.

Дополнительный недостающий кислород поступает из атмосферы воздуха.

Обсуждение результатов

Синтезированные образцы (табл.) исследованы методами РФА, СЭМ и ПЭМ.

Фазовый анализ катализаторов был изучен методом рентгенофазового исследования. Рентгенограммы образцов были получены на дифрактометре ДРОН-3М в цифровом виде с применением медного излучения. Режимы съемки образцов: напряжение на рентгеновской трубке – 30 кВ, ток трубки – 30 мА, шаг движения гониометра – 0,05020 и время замера интенсивности в точке – 1 секунда. Во время съемки образец вращался в собственной плоскости со скоростью 60 оборотов в минуту.

Предварительная обработка рентгенограмм для определения углового положения и интенсивностей рефлексов проводилась при помощи программы Gpeak.

При проведении фазового анализа использовалась программа PCPDFWIN с базой дифрактометрических данных PDF-2.

На рисунках 1 и 2 представлены дифрактограммы образцов различного состава. В состав образца КТ1 на рисунке 1 входят оксиды магния и кобальта, а в состав образца КТ2 – оксиды магния, кобальта и никеля (рис. 2). Из дифрактограммы, представленной на рисунке 1, следует, что в процессе прохождения синтеза solution combustion происходит образование шпинельной фазы Co_3O_4 , а магний образует фазу MgO . Это говорит о том, что образования смешанных оксидов кобальта и магния не происходит.

Из дифрактограммы катализатора КТ2 следует, что основной фазой образца является MgO . В небольшом количестве (порядка 15%) присутствует Co_3O_4 . Возможно присутствие

$NiCo_2O_4$ также шпинельного типа, как и Co_3O_4 . Параметры кристаллической решетки обеих фаз очень близки, поэтому линии дифракции практически накладываются друг на друга.

Морфология поверхности катализаторов была изучена методом электронной микроскопии. На рисунке 3 представлены электронно-микроскопические снимки образца КТ1.

Растертый образец наносился на медную сеточку покрытую графитом и исследован на электронном микроскопе марки JEOL JED 2300 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Фотосъемка проведена в режиме вторичных электронов (SE).

В данном случае (рис. 3) поток электронов был направлен на поверхность стеклоткани свободную от фаз нанесенных элементов.

На рисунке 4 представлен снимок поверхности, на которой присутствуют активные компоненты: магний, кобальт и никель. Видно, что основная масса стеклоткани представляет собой отдельные кусочки с хорошо видимыми на их поверхности агрегатами, состоящими из оксидов магния, кобальта и никеля.

Отмеченные также элементы типа Si, Al, O составляют основу стеклоткани, а углерод в виде графита использован в качестве электропроводящего материала, так как стеклоткань является изолятором.

Исходя из масштабного размера, видно, что сами небольшие кусочки стеклоткани имеют в среднем величину, находящуюся в интервале 10–50 мкм.

На снимках, сделанных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (КТ3, рис. 5 а, б), также можно видеть, что активные компоненты диспергированы на поверхности стеклоткани в основном в виде отдельных глобул размером около 5–10 нм. Также на рисунке хорошо видны сами оксидные кластеры, состоящие из отдельных шарообразных образований.

На рисунке 6 а, б представлены снимки ПЭМ образца КТ4. Хорошо видно, что также, как и у образца КТ3 поверхность стеклоткани покрыта кластерами, в состав которых входят соединения в виде отдельных шарообразных глобул. Также следует отметить, что размеры этих глобул на обоих образцах соизмеримы друг с другом и находятся в интервале 5–11 нм.

Таким образом, из экспериментальных данных, полученных на основе РФА и электронной микроскопии следует, что на поверхности стеклоткани при прохождении синтеза solution combustion происходит образование слоя наноструктурированных фаз с характерными размерами 5–11 нм.

Литература

- 1 Крылов О.В. Каталитическая переработка природного газа // Катализ и катализ. – 1999. – Т. 40, №1. – С. 151–157
- 2 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
- 3 Дорохов В.Г., Барелко В.В., Бальжинмаев Б.С., Юранов И.А. Новый процесс восстановления нитробензола до анилина в жидкой фазе на стекловолоконных катализаторах, активированных палладием // Химическая промышленность. – 1999. – №8. – С. 44–48
- 4 Барелко В.В., Хрущ А.П., Черашев А.Ф. и др. Каталитические системы на основе стекловолоконных тканых матриц, легированных металлами, в реакциях окисления углеводородов и восстановления оксидов азота // Катализ и катализ. – 2000. – Т. 41. – №5. – С. 719–727
- 5 Мироненко О.О. Физико-химическое исследование палладиевых катализаторов гидрирования ацетилена, приготовленных методом поверхностно-самораспространяющегося термосинтеза // Автореферат на соискание ученой степени кандидата химических наук: 21.05.2013. – Институт проблем переработки углеводородов СО РАН. Омск, 2013. – С. 21
- 6 Арутюнов В.С. Окислительная конверсия метана // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, №12. – С. 1216–1245
- 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 синтезе // Горение и Плазмохимия. – Т. 11, №2. – 2013. – С. 140–150