

Ж.Б. КУДЬЯРОВА<sup>1</sup>, А.В. МИРОНЕНКО<sup>2</sup>, А.Б. КАЗИЕВА<sup>2</sup>, З.А. МАНСУРОВ<sup>2</sup>

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ  
ПОЛИОКСИДНЫХ (Mg, Ni, Cr) КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СТЕКЛОТКАНИ В ПРОЦЕССЕ  
УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ ГАЗ**

<sup>1</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби

<sup>2</sup>Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан

*Аннотация.* Статья посвящена исследованию каталитической активности полиоксидных контактов на основе высокотемпературной стеклоткани в процессе углекислотной конверсии метана в синтез газ. Исследованы каталитические системы на основе оксидов Mg, Ni и Cr с варьированием состава компонентов с использованием в качестве восстановителя глицин. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что наиболее активным катализатором является состав, содержащий 1% MgO, 0,8% NiO и 0,2% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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

**Введение**

Одним из путей, позволяющим конвертировать природный газ - метан в ценные целевые продукты, представляющие собой газовую смесь водорода и монооксида углерода (H<sub>2</sub> и CO) в различных соотношениях является реакция углекислотной конверсии метана (УКМ) [1].

Среди исследуемых каталитических систем преобладают нанесенные никелевые катализаторы, однако, не смотря на высокую активность этих катализаторов, их применение ограничивается значительными процессами зауглероживания [2, 3]. В связи с этим, поиск и разработка новых каталитически-активных соединений, способных как по активности, так и по

устойчивости стать альтернативой никелевым контактам является актуальной задачей.

В последнее время все более широкое применение в качестве основы в различных процессах 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.

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

### **Экспериментальная часть**

Образцы катализаторов готовились на основе стеклоткани марки КТ-11-ТО, выдерживающей температуру 1200 °С. Активные компоненты катализатора наносились на поверхность стеклотканной матрицы методом “solution combustion” [4-6].

Активность катализаторов проверялась on-line с использованием газохроматографического метода анализа на приборе «ХРОМОС ГХ-1000».

Рентгенограммы образцов получены на дифрактометре ДРОН-3М в цифровом виде с применением медного излучения. Режимы съемки образцов следующие: напряжение на рентгеновской трубке 30 kV, ток трубки 30 mA, шаг движения гониометра  $0,05^\circ/2\theta$  и время замера интенсивности в точке - 1,0 сек. Во время съемки образец вращался в собственной плоскости со скоростью 60 об/мин.

Предварительная обработка рентгенограмм для определения углового положения и интенсивностей рефлексов проводилась программой Fpeak. При проведении фазового анализа использовалась программа PCPDFWIN с базой дифрактометрических данных PDF-2.

## Результаты и их обсуждения

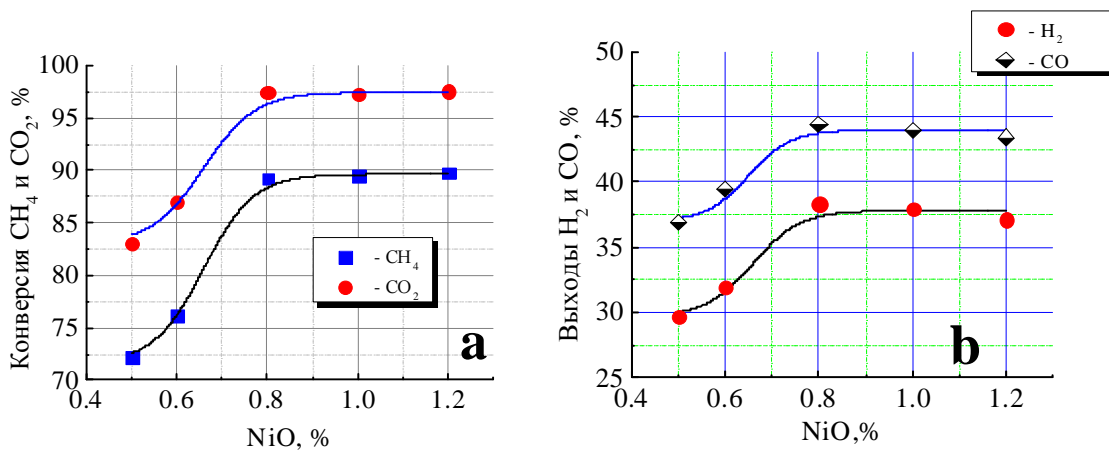
Исследованы каталитически-активные системы на основе оксидов Mg, Ni и Cr с варьированием состава компонентов. Работа проводилась с использованием вероятностно-детерминированного планирования эксперимента. В качестве факторов выбраны: содержание MgO - 1 - 3%; NiO - 0,5 - 1,2% и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - от 0,1 - 0,3%. Восстановителем являлся глицин.

Исследование каталитической активности проходило при температуре реакционной зоны равной 850 °С. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что наиболее активным катализатором является состав, содержащий 1% MgO, 0,8% NiO и 0,2% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Превращения исходных компонентов K(CH<sub>4</sub>) и K(CO<sub>2</sub>), составили 93,21 и 99,11 %, соответственно, а выходы синтез газа (H<sub>2</sub> и CO) - 40,26 и 45,42 %. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой каталитической активности данного образца катализатора, при этом соотношение H<sub>2</sub>/CO = 0,89 близко к 1.

На рисунках 1-3 представлено влияние содержания оксидов никеля, магния и хрома на конверсию и выходы продуктов реакции.

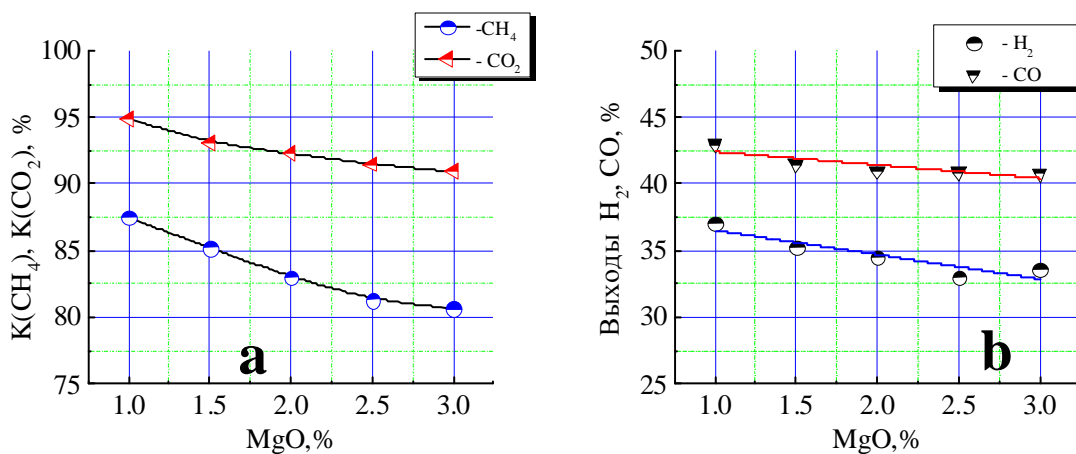
Изменение концентрации оксида никеля от 0,5 до 1,5 % приводит к росту конверсии и возрастанию выходов H<sub>2</sub> и CO (рисунок 1), однако, при этом наблюдается и рост углеродных отложений от 10 до 13 %. Также установлено, что увеличение содержания оксида магния в образцах от 1 до 3 % ведет к понижению как конверсии исходных компонентов, так и выходов продуктов реакции (рисунок 2).

Варьирование состава катализаторов показало, что содержание в основе образца оксида хрома (рисунок 3) практически не влияет на конверсию и выходы конечных продуктов реакции.



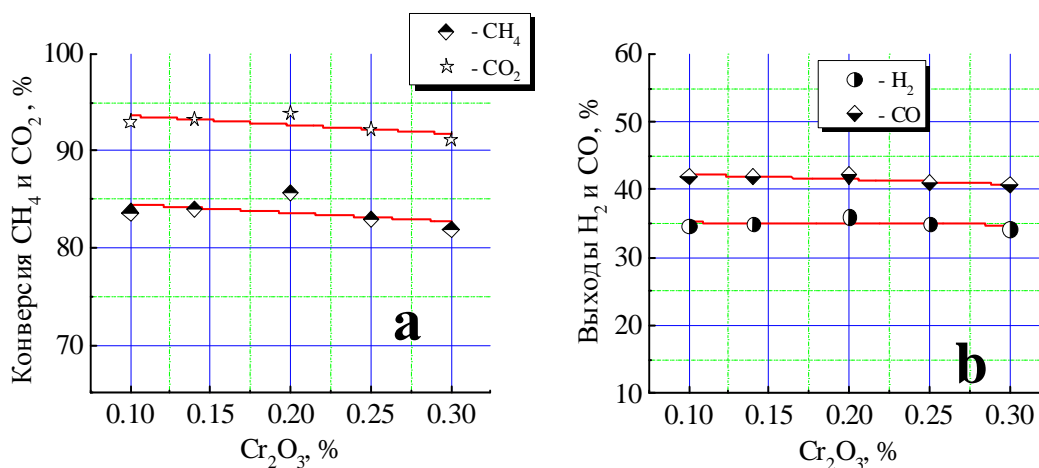
Условия:  $\text{MgO}$  - 2,0 %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 0,2 %,  $Q$  – 8700  $\text{ч}^{-1}$ ,  $T$  - 850  $^{\circ}\text{C}$

Рисунок 1 - Влияние содержания оксида никеля на конверсию (а) и выходы продуктов реакции (b)



Условия:  $\text{NiO}$  - 0,83 %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 0,2 %,  $Q$  – 8700  $\text{ч}^{-1}$ ,  $T$  - 850  $^{\circ}\text{C}$

Рисунок 2 - Влияние содержания оксида магния на конверсию (а) и выходы продуктов реакции (b)



Условия: MgO -2,0 %, NiO - 0,83 %, Q – 8700 ч<sup>-1</sup>, T - 850 °C

Рисунок 3 - Влияние содержания оксида хрома на конверсию (а) и выходы продуктов реакции (b)

На рисунке 4 представлена дифрактограмма образца, в состав которого входили оксиды магния, никеля и хрома (MgO-2,0%, NiO-1,2%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,1%). В процессе синтеза «solution combustion», как видно из рисунка происходит образование монофазы: MgO·NiO. Параметр кристаллической решетки равен  $a=4,1934 \text{ \AA}$ .

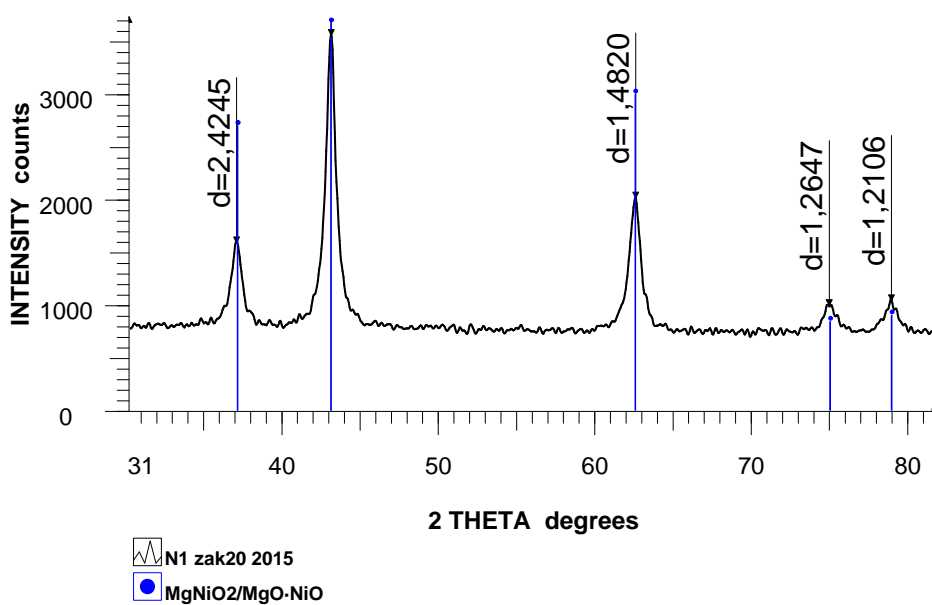


Рисунок 4 - Дифрактограмма образца катализатора

На рисунке 5 представлена дифрактограмма образца, в состав которого входили следующие компоненты: MgO-3%, NiO-1,2%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,2%. Из рисунка видно, что образец является монофазой соединения MgO·NiO, параметр кристаллической решетки которой равен  $a=4,2005 \text{ \AA}$ .

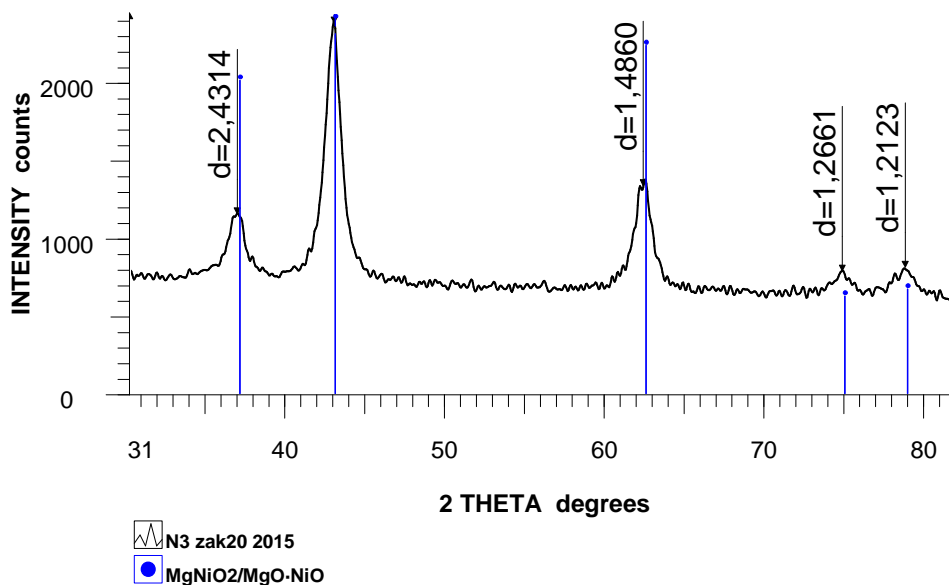


Рисунок 5 - Дифрактограмма образца катализатора

Методом рентгенофазового анализа установлено, что все образцы синтезированных катализаторов этой серии, в основном являются монофазой соединения MgO·NiO, в которой присутствует фаза шпинельного типа MgO·NiO<sub>2</sub>.

Содержание хрома в образцах не отмечено, так как его незначительное количество в образцах не позволяет провести его определение.

Экспериментальными газохроматографическими данными также подтверждается, что концентрация введенного в образец оксида хрома не оказывает существенного влияния на конверсию исходных компонентов и выход целевых продуктов реакции (рисунок 3).

## **Заключение**

В работе методом “solution combustion” получены полиоксидные катализаторы (Mg, Ni, Cr) на основе высокотемпературной стеклоткани.

Методом РФА установлено, что все образцы синтезированных катализаторов, в основном являются монофазой соединения MgO·NiO, в которой присутствует фаза шпинельного типа MgO·NiO<sub>2</sub>.

Экспериментальными газохроматографическими данными установлено, что синтезированные каталитические системы проявляют высокую каталитическую активность в процессе углекислотной переработки метана (УКМ) в синтез газ.

Найдено, что концентрация введенного в образец оксида хрома не оказывает существенного влияния на конверсию исходных компонентов и выход целевых продуктов реакции.

## **Литература**

1. Крылов О.В. Каталитическая переработка природного газа // Кинетика и катализ. – 1999. - Т.40. - №1. - С. 151-157.
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. 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. - 2009. - Vol. 358, Issue 2. – P. 110-118.
4. 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.
5. Мансуров З.А. Получение наноматериалов в процессах горения // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т.48. - №5. – С. 77-86.

6. 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. - V. 22. - № 5. – P. 811-818.

### References

1. Krylov O.V. Kataliticheskaya pererabotka prirodnogo gaza // Kinetika i kataliz. – 1999. - T.40. - №1. - S. 151-157.

2. Galaktionova L.V., Arkatova L.A., Kharlamova T.S., Kurina L.N., Nayborodenko YU.S., Kasatskiy N.G., Golobokov N.N. Obrazovaniye produktov uplotneniya v protsesse uglekislotoy konversii metana na Ni-soderzhashchem katalizatore // Zhurnal fizicheskoy khimii. – 2007. – T.81. - № 10. - S.1917-1920.

3. 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. - 2009. - Vol. 358, Issue 2. – P. 110-118.

4. 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.

5. Mansurov Z.A. Polucheniye nanomaterialov v protsessakh goreniya // Fizika goreniya i vzryva. – 2012. – T.48. - №5. – S. 77-86.

6. 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. - V. 22. - № 5. – R. 811-818.