

П. Б. Курмашов, М. В. Попов, А. Г. Баннов
Новосибирский государственный технический университет
Новосибирск, Россия

МОЧЕВИНА, КАК ВОССТАНОВИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

Аннотация. Проведена оценка параметров синтеза катализаторов методом горения раствора (solution combustion) при использовании мочевины в качестве восстановителя/топлива. Представлена каталитическая активность катализаторов в технологии получения водорода и наноструктурированного углерода.

P. B. Kurmashov, M. V. Popov, A. G. Bannov
Novosibirsk State Technical University
Novosibirsk, Russia

UREA AS A CATALYST REDUCER FOR THE PROCESS OF ASSOCIATED PETROLEUM GAS PROCESSING

Abstract. The parameters of the synthesis of catalysts by the solution combustion method using urea as a reducing agent of nickel and aluminum crystalline hydrates have been evaluated. The catalytic activity of catalysts in the technology of producing hydrogen and nanostructured carbon is presented.

В последнее время технология переработки попутного нефтяного газа является одной из основных экологических задач [1,2]. Каталитический процесс переработки углеводородных газов проводят в присутствии металлических катализаторов.

Технологию переработки попутного нефтяного газа можно представить следующей реакцией



Достоинством рассматриваемого процесса, является его простота, экологичность, отсутствие выбросов оксидов углерода в продуктах реакции (CO_x-free процесс).

Параметры проведения процесса зависят от каталитической активности катализатора, который в свою очередь является расходным компонентом, в результате зауглероживания которого образуются углеродные нановолокна.

По этой причине к существенному недостатку можно отнести

деактивацию катализатора, которая происходит в результате блокирования активных центров катализатора углеродными отложениями (углеродным наноматериалом).

Твердым продуктом реакции является углеродный наноматериал который имеет широкую сферу применения, например, суперконденсаторы, полимерные композиции, газовые сенсоры и т.д. Таким образом экономический эффект от реализации процесса будет определяться дешевизной углеводородного газа и технологией синтеза катализатора.

Согласно многочисленным литературным данным, технология синтеза катализатора методом горения раствора (solution combustion) является эффективной с точки зрения низкой трудоемкости и экономичности [3,4].

Метод реализуется в результате взаимодействия окислителя, в качестве которых используют нитраты металлов, входящих в состав катализаторов, а также органического восстановителя (мочевины). Иногда, в научной литературе термин «восстановитель» заменяют на «топливо». Синтез реализуется в одну стадию, путем растворения исходных компонентов в дистиллированной воде, с последующей термической обработкой в муфельной печи, с постепенным упариванием свободных молекул воды до образования концентрированной гелеобразной пасты, в объеме которой инициируется высокотемпературный фронт волны горения раствора.

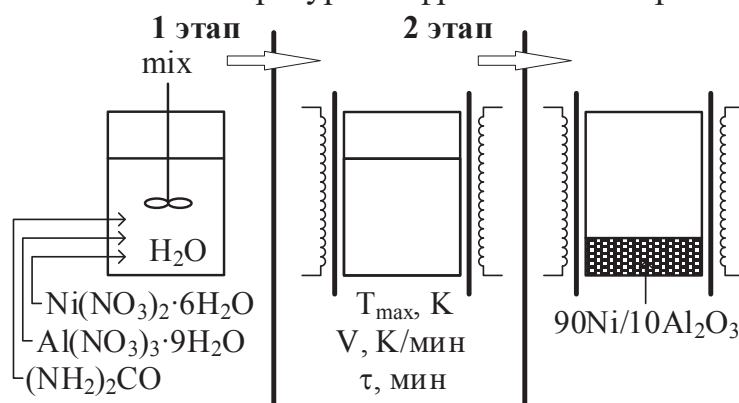
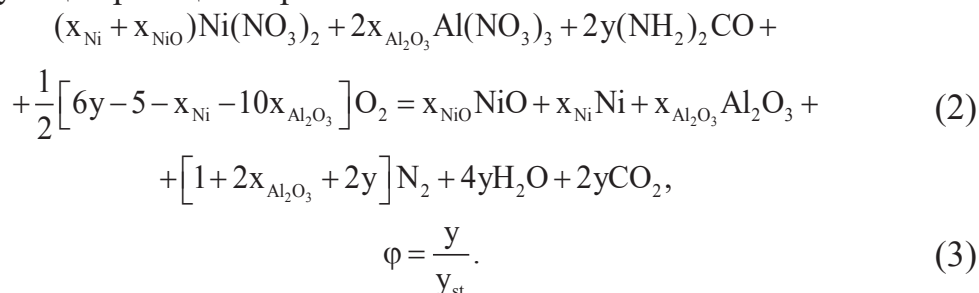


Рис. 1 - Схематическое изображение процесса синтеза катализатора методом горения раствора

Высокопроцентные катализаторы 90 масс.% и 10 масс.% Al_2O_3 были синтезированы с применением метода направленного планирования экспериментов, в качестве варьируемых переменных использовали коэффициент избытка топлива (φ), максимальную температура муфельной печи (T_{max}), скорость роста температуры печи (V), время изотермической выдержки (τ). Синтезированный после

прокалки катализатор, измельчался до фракции 100-200 мкм, а затем тестировался в лабораторном кварцевом реакторе.

Обобщенное уравнение реакции горения раствора, может быть получено путем объединения уравнений реакций разложения нитратов Ni и Al, а также восстановителя ((NH₂)₂CO) окисляемого кислородом, по следующей реакции горения:



Где y , y_{st} – реальное и стехиометрическое отношение топлива топливо/катализатор. Коэффициент избытка топлива указывает на величину, на которую содержание топлива в растворе больше (>1) или меньше (<1) по сравнению со стехиометрическим коэффициентом ($=1$).

В таблице 1 представлены сводные данные по полученным результатам.

Таблица 1 - Сводные данные по катализаторам

№	φ	T_{max}	V , К/мин	τ , мин	Время реакции (t_p), ч	Удельный выход углерода (Y_C), г/Г _{кат.}	Удельный выход углерода (Y_H), МОЛЬ/Г _{кат.}
450-1-0	27,3	450	1	0	31,7	100,9	11,3
350-1-0	9,1	350	1	0	22,6	53,4	5,8
350-1-20	27,3	350	1	20	37,2	127,9	14,3
450-1-20	9,1	450	1	20	18,2	82,0	8,6
450-10-20	27,3	450	10	20	26,8	139,4	13,9
350-0-20	9,1	350	10	20	4,6	15,8	1,7
350-10-0	27,3	350	10	0	12,7	61,8	5,7
450-10-0	9,1	450	10	0	6,5	21,2	2,2

На основании экспериментальных данных были составлены математические уравнения регрессии, связывающие выход продуктов реакции и параметры синтеза.

$$y_C = 75,3 + 32,2 \cdot \varphi + 10,6 \cdot T_{max} - 15,8 \cdot V + 16,0 \cdot \tau, \quad (4)$$

$$y_H = 7,9 + 3,4 \cdot \varphi + 1,1 \cdot T_{max} - 2,1 \cdot V + 1,7 \cdot \tau. \quad (5)$$

По результатам математического анализа уравнений (4,5) были определены оптимальные параметры, которые позволяют значительно

повысить активность катализатора, и, соответственно, приводит к увеличению выходов водорода и углеродного наноматериала.

Список использованных источников

1. Synthesis of Ni-based catalysts by hexamethylenetetramine-nitrates solution combustion method for co-production of hydrogen and nanofibrous carbon from methane / D. G. Kuvshinov, P. B. Kurmashov, A. G. Bannov, M. V. Popov, G. G. Kuvshinov // International Journal of Hydrogen Energy. - 2019. - Vol. 44, iIss. 31. - P. 16271-16286. - DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.179.
2. Effect of process features and parameters of preparation of a nickel catalyst by reduction of nickel nitrate with hexamethylenetetramine on the catalyst performance in synthesis of nanofibrous carbon / P. B. Kurmashov, A. G. Bannov, M. V. Popov, A. A. Kazakova // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2018. - Vol. 91, iss. 11. - P. 1874-1881. - DOI: 10.1134/S1070427218110198.
3. Annigere P, Khadar A, Patil K, Hegde M. Hexamethylenetetramine: A New Fuel for Solution Combustion Synthesis of Complex Metal Oxides. J Mater Synth Process. 2002;10:135-141. doi:10.1023/A:1021986613158.
4. Dinka P, Mukasyan AS. In Situ Preparation of Oxide-Based Supported Catalysts by Solution Combustion Synthesis. J Phys Chem B. 2005;109(46):21627-21633. doi:10.1021/jp054486n.

УДК 669.1

Н.И. Мороз, Н.Г. Валько, С.В. Васильев

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы
Гродно, Беларусь

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Аннотация. В работе исследовано влияния лазерного излучения на структурно-фазовое состояние тонколистовой холоднокатаной анизотропной стали.

N.I. Moroz, N.G. Valko, S.V. Vasilyev

Grodno State University named Yanka Kupala
Grodno, Belarus