

УДК 544.47

DOI: 10.15372/KhUR2024569

EDN: KVMPPVA

## Каталитическая переработка угольного метана в водородсодержащий газ: влияние условий процесса три-риформинга

А. В. САЛЬНИКОВ, Е. В. МАТУС, М. А. КЕРЖЕНЦЕВ, С. Р. ХАЙРУЛИН

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,  
Кемерово, Россия

E-mail: sera\_59@mail.ru

(Поступила 24.01.2024; после доработки 12.02.2024; принята к печати 25.03.2024)

### Аннотация

С целью разработки каталитической технологии переработки угольного метана в водородсодержащий газ проведен термодинамический анализ реакции три-риформинга метана (ТРМ) и исследовано влияние температуры (600–850 °С), времени контакта (0.04–0.15 с), линейной скорости подачи реагентов (80–240 см/мин) и состава реакционной смеси ( $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{O}_2 / \text{He} = 1 : (0.3\text{--}0.5) : (0.2\text{--}0.5) : (0.1\text{--}0.3) : (2.9\text{--}3.2)$ ) на конверсию исходных реагентов и выход целевых продуктов в процессе ТРМ с использованием нанесенного Ni-содержащего катализатора. Отмечено, что с увеличением температуры реакции ТРМ от 600 до 850 °С показатели процесса возрастают (конверсия метана – 36 → 94 %, конверсия углекислого газа – 57 → 97 %, выход водорода – 37 → 91 %, выход монооксида углерода – 44 → 94 %, молярное соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  – 1.5 → 1.7) и при температуре 850 °С сопоставимы с равновесными значениями. Установлено, что варьирование значения  $\text{O}/\text{C}$  и состава окислителей позволяет регулировать показатели процесса ТРМ. Определены оптимальные условия процесса ТРМ для достижения максимальной эффективности каталитической переработки угольного метана в водородсодержащий газ: температура – в диапазоне 800–850 °С, время контакта – 0.15 с, линейная скорость – 160 см/мин и молярное соотношение реагентов в сырье –  $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{O}_2 = 1 : 0.5 : 0.2 : 0.25$ .

**Ключевые слова:** угольный метан, три-риформинг, водород, никельсодержащий катализатор

### ВВЕДЕНИЕ

Стратегия устойчивого развития общества предполагает рациональное использование природных ресурсов и применение экологических природо-, энерго-, и материалосберегающих технологий [1]. Мировое сообщество прилагает значительные усилия для достижения 17 целей устойчивого развития (ЦУР), разработанных в 2015 г. Организацией Объединенных Наций на перспективу развития до 2030 г. [2, 3]. Хотя все ЦУР взаимосвязаны, ключевую роль по сокращению негативного антропогенного воздействия на окружающую среду играют меры, направ-

ленные на решение задач по ЦУР 7 “Недорогостоящая и чистая энергия”, ЦУР 12 “Ответственное потребление и производство” и ЦУР 13 “Борьба с изменением климата”.

Топливо-энергетический комплекс, представляющий собой систему добычи и производства топлива и энергии, их транспортировки, распределения и использования, – один из основных источников загрязнения окружающей среды. В Российской Федерации только на долю добычи угля, сырой нефти и природного газа приходится 56 % отходов производства и потребления, ~22 % выбросов загрязняющих атмосферу веществ и ~2 % сброса загрязненных сточ-

ных вод в поверхностные водные объекты [4]. В структуре выбросов парниковых газов доля энергетического сектора составляет 78 % [5]. Это соответствует 1597.7 млн т  $\text{CO}_2$ -эквивалента в год, складывающихся в основном из выбросов углекислого газа (79.2 %), метана (14.5 %), оксида азота(I) (4.2 %), гидрофторуглеродов (1.9 %), перфторуглеродов (0.1 %) и гексафторида серы (0.1 %) [5].

Считается [6], что глобальное потепление, вызванное деятельностью человека, на четверть обусловлено выбросами метана. Метан относится к короткоживущим климатическим загрязняющим веществам и по сравнению с доиндустриальной эпохой его концентрация удвоилась, достигнув за последние годы более 1800 частей на миллиард [7]. Сокращение выбросов метана – возможность не только улучшить качество воздуха и противодействовать изменению климата в краткосрочной перспективе, но и рационально использовать это углеводородное сырье. Эффективными мерами сокращения эмиссии метана считается улавливание и утилизация метана, выделяющегося при дегазации угольных пластов и добыче угля, а также метана на выведенных из эксплуатации угольных шахтах [8, 9].

В качестве рациональных вариантов переработки угольного метана рассматривают такие технологии, как деструкция метана в факельных установках, получение электрической и тепловой энергии в модульных теплоэлектростанциях, сжигание метановоздушной смеси в котлоагрегатах шахтных котельных, каталитическое дожигание метана в газотурбинных установках, производство химических продуктов [8–10]. При средних концентрациях метана (30–50 об. %) в метановоздушной смеси для химической переработки угольного метана подходят процессы окислительного риформинга, целевым продуктом которых служит водородсодержащий газ [11–15]. Примеров каталитической переработки угольного метана немного. Разработан процесс окислительной конверсии угольного метана в электрохимической ячейке твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) с каталитически активным анодом [12, 13]. Механизм конверсии метановоздушной смеси на аноде ТОТЭ сложен и включает химические реакции различных процессов: полного окисления, окислительного, парового и сухого риформинга, пиролиза метана и электроокисления. Для регулирования состава смеси и предотвращения риска взрыва использовалась деоксигенация сырья. Продемонстрированы вы-

сокие электрохимические показатели и хорошая стабильность работы катализатора при широком молярном соотношении  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  и низкой концентрации  $\text{CH}_4$ . При этом коэффициент полезного действия (КПД) устройства составил ~38 %. В работе [14] риформинг угольного метана проведен в реакторе с двухслойной загрузкой пористых наполнителей из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ . Показано, что эффективность процесса зависит от геометрии пористых наполнителей, скорости потока и температуры предварительного нагрева реакционной смеси. Максимальная концентрация  $\text{H}_2$  в продуктах реакции составила ~12 об. %, КПД устройства – ~50 %. Предложен процесс автотермического риформинга угольного метана с использованием коммерческих никельсодержащих катализаторов и карбоната кальция в качестве сорбента для улавливания образующегося в качестве побочного продукта  $\text{CO}_2$  [15]. При конверсии метановоздушной смеси, содержащей 30 об. % метана, получена смесь с концентрацией  $\text{H}_2$  ~45 об. % в расчете на сухой газ. Перспективным процессом для переработки угольного метана является три-риформинг (TRM), в котором окислительными агентами одновременно служат  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  [11]:



Путем варьирования состава сырья можно получать водородсодержащий газ необходимого состава, а также регулировать тепловой эффект процесса.

Цель данной работы – разработка каталитической технологии переработки угольного метана в водородсодержащий газ путем проведения термодинамического анализа реакции TRM и исследования влияния параметров процесса (температуры, времени контакта, линейной скорости подачи и состава реакционной смеси) на конверсию (X) исходных реагентов и выход (Y) целевых продуктов в присутствии нанесенного никельсодержащего катализатора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Термодинамический анализ

Расчет термодинамических потенциалов (изменение энтальпии реакции, изменение свободной энергии Гиббса реакции) и показателей (конверсия реагентов, выход продуктов) процесса TRM в условиях термодинамического равновесия проводили при помощи программы ИВТАНТЕРМО (Россия). В основу алгоритма программы положен метод минимизации свободной энергии Гиббса [16].

### Методика синтеза катализатора

Катализатор  $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$  синтезирован золь-гель методом. Для этого носитель  $(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$  (сферические гранулы размером 0.3–0.8 мм) смешивали с водным раствором смеси гексагидрата нитрата никеля(II), гексагидрата нитрата церия(III) и лимонной кислоты. Затем следовали этапы сушки под ИК-лампой и прокаливания в муфельной печи при 500 °С в течение 4 ч. Молярное соотношение лимонная кислота / (Ce + Ni) равно 0.25, содержание Ni – ~10 мас. %, Ce – ~6 мас. %. Основные физико-химические характеристики катализатора представлены в работе [17].

### Методика проведения каталитических тестов

Реакцию ТРМ проводили в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 11 мм) при атмосферном давлении, температуре 600–850 °С, времени контакта 0.04–0.15 с, линейной скорости подачи 80–240 см/мин и молярном соотношении реакционной смеси ( $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{O}_2 / \text{He} = 1 : (0.3\text{--}0.5) : (0.2\text{--}0.5) : (0.1\text{--}0.3) : (2.9\text{--}3.2)$ ) в присутствии катализатора  $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Перед реакцией катализатор восстанавливали при 800 °С в течение 1 ч в токе смеси, состоящей из 30 об. %  $\text{H}_2$  и 70 об. % Ar. Состав реакционной смеси анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе “Кристалл 2000М” (Россия), после чего рассчитывали значения кон-

версии метана ( $X_{\text{CH}_4}$ , %), конверсии диоксида углерода ( $X_{\text{CO}_2}$ , %), выхода водорода ( $Y_{\text{H}_2}$ , %) и выхода CO ( $Y_{\text{CO}}$ , %) [18, 19].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Термодинамический анализ

Расчет температурной зависимости изменения энергии Гиббса ( $\Delta_r G_T^0$ ) для реакции ТРМ показал, что отрицательные значения величина  $\Delta_r G_T^0$  принимает при температуре (Т) выше 360 °С (рис. 1). Соответственно, при стехиометрическом составе реакционной смеси реакция (1) идет в прямом направлении при  $T > 360$  °С. В исследуемом диапазоне стандартная энтальпия реакции ( $\Delta_r H_T^0$ ) слабо зависит от температуры и составляет  $148 \pm 6$  кДж/моль, следовательно, реакция – эндотермическая. Увеличение молярной доли кислорода выше стехиометрического значения позволяет улучшить энергоэффективность процесса за счет генерирования *in situ* энергии для эндотермических реакций.

На рис. 2 показано влияние температуры на компонентный состав смеси и параметры процесса ТРМ. В низкотемпературной области ( $T < 400$  °С) смесь содержит все исходные реагенты за исключением  $\text{O}_2$  и такие продукты, как  $\text{H}_2$ , С,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 2, а). Незначительное содержание  $\text{H}_2$ , отсутствие  $\text{O}_2$  и СО при высоком содержании  $\text{CH}_4$ , С,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  сви-

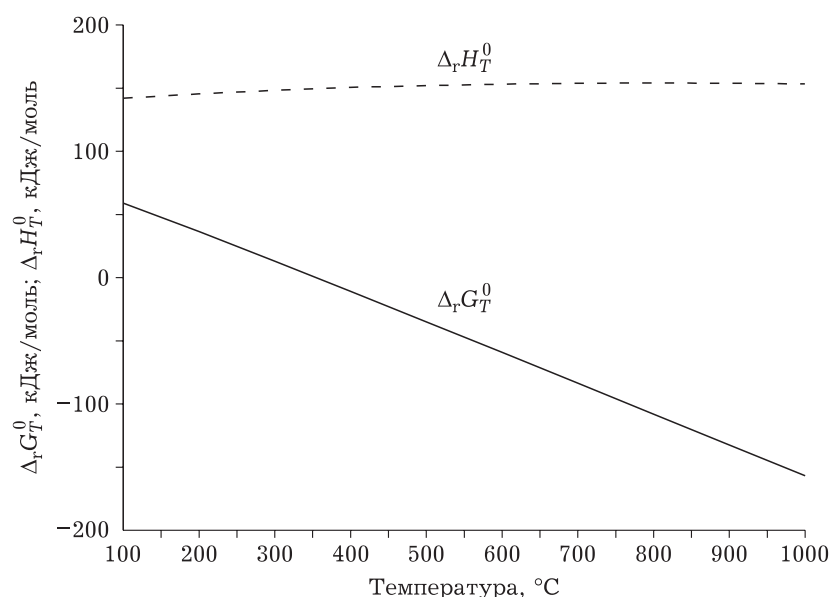


Рис. 1. Температурные зависимости стандартных значений энергии Гиббса ( $\Delta_r G_T^0$ ) и энтальпии ( $\Delta_r H_T^0$ ) реакции ТРМ. Здесь и на рис. 2 и 3: ТРМ – три-риформинг метана.

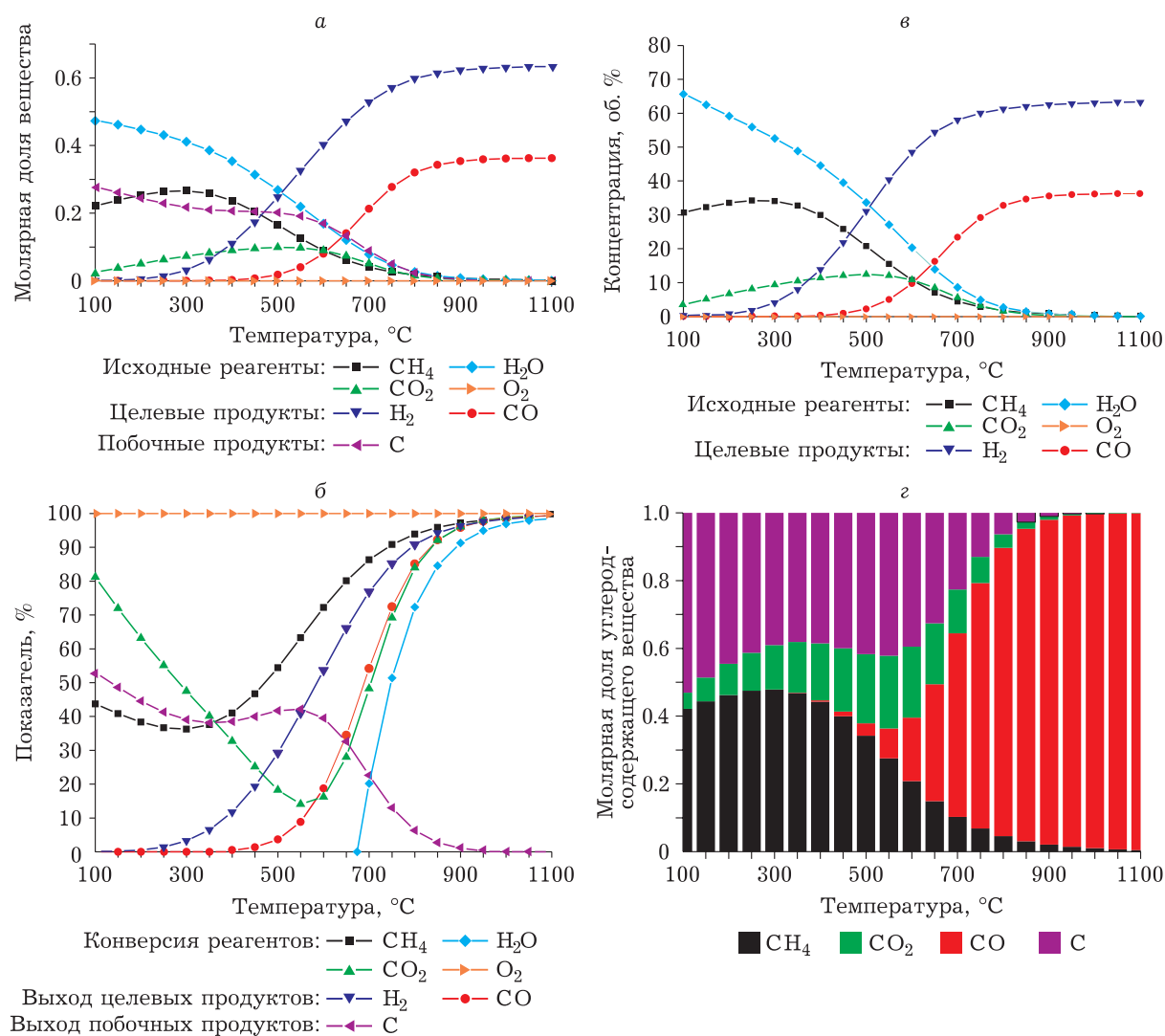


Рис. 2. Зависимость равновесных значений молярных долей веществ (а), конверсии реагентов и выхода продуктов (б), состава газовой смеси (в) и молярной доли углеродсодержащих веществ (з) от температуры реакции ТРМ. Условия реакции: состав реакционной смеси – стехиометрический:  $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{O}_2 = 3 : 1 : 1 : 0.5$ ; концентрация реагентов в исходной смеси, об. %:  $\text{CH}_4$  54.5,  $\text{H}_2\text{O}$  18.2,  $\text{CO}_2$  18.2,  $\text{O}_2$  9.1.

детельствуют о реализации побочных реакций – полного окисления (2), метанирования (3, 4), восстановления (5, 6) и диспропорционирования (7):

$$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

$$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

$$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (4)$$

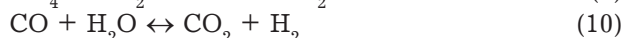
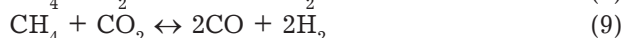
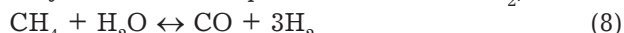
$$\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O} \quad (5)$$

$$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (6)$$

$$2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C} \quad (7)$$

С увеличением температуры вклад этих реакций убывает [20]. Как следствие, в среднетемпературной области ( $400 < T < 800$  °C) наблюдается снижение молярных долей исходных реагентов и побочного продукта – углерода, в то время как увеличиваются молярные доли продуктов реакций риформинга и парциального

окисления –  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Повышение температуры процесса способствует протеканию эндотермических реакций парового (8) и углекислотного (9) риформинга. Однако при этом снижается вклад экзотермической реакции паровой конверсии  $\text{CO}$  (10), увеличивая конверсию  $\text{CO}_2$  и выход  $\text{CO}$ , но уменьшая молярное соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$ .



В результате в области высоких температур ( $T > 800$  °C) доли исходных реагентов и побочных продуктов в составе реакционной смеси незначительны, а молярные доли  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  достигают предельных значений. Аналогичные зависимости от температуры наблюдаются и для

показателей процесса ТРМ – конверсии исходных реагентов и выхода целевых продуктов (см. рис. 2, б). Начиная с 550 °С, значения конверсии  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и выхода  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  возрастают и выходят на плато при 900 °С. Максимальная концентрация водорода в газовой смеси составляет ~60 об. % (см. рис. 2, в). Отметим, что в температурном диапазоне от 100 до 1000 °С при молярном соотношении  $\text{O}/\text{C}$ , равном 1, не удается избежать образования углеродистых отложений (см. рис. 2, г), которые в средне- и высокотемпературной области могут формироваться при разложении метана:



Однако повышение температуры позволяет подавить образование углерода и при 800 °С его выход, наблюдаемый в эксперименте, ниже 10 мас. %.

При 850 °С и стехиометрическом составе исходной реакционной смеси рассчитанные равновесные значения показателей процесса ТРМ составляют:  $X_{\text{CH}_4} = 96\%$ ,  $X_{\text{CO}_2} = 92\%$ ,  $Y_{\text{H}_2} = 94\%$ ,  $Y_{\text{CO}} = 92\%$ . Для достижения показателей, сопоставимых с равновесными значениями, необходима разработка высокоактивного катализатора и оптимизация условий проведения процесса.

#### Каталитические тесты

Условия проведения процесса ТРМ варьируются в широких пределах [21–26]. Так, температура процесса выбирается в диапазоне 700–850 °С, время контакта – 0.01–0.2 с, молярное соотношение компонентов  $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{O}_2 / \text{He} = 1 : (0.2\text{--}0.8) : (0.2\text{--}1.0) : (0.1\text{--}0.4)$ . Оптимальные условия процесса определяются в зависимости от требований к составу получаемого водородсодержащего газа, а также от свойств используемого катализатора. На основании предыдущих исследований в данной работе применен многокомпонентный катализатор  $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащий оксиды алюминия, церия и никеля. В [27] было показано, что конверсия биогаза и выход водорода в присутствии катализаторов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-x}/\text{Al}_2\text{O}_3$  возрастают с увеличением содержания добавки  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-x}$  от 5 до 20 мас. % или молярного соотношения  $\text{Ni}/\text{Ce}$  от 0.2/0.8 до 0.8/0.2. Эти результаты коррелируют с увеличением числа доступных активных центров  $\text{Ni}^0$  в условиях реакции и их устойчивостью к спеканию, реокислению и закоксовыванию. В таком катализаторе оксид алюминия обеспечивает термическую стабильность катализатора, диоксид церия служит кислородным буфером и участвует в активации кислородсо-

держащих молекул, а никель проявляет высокую эффективность в активации метана.

В табл. 1 и на рис. 3 представлены результаты исследования влияния температуры, времени контакта, линейной скорости подачи и состава реакционной смеси на показатели реакции ТРМ в присутствии катализатора  $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Установлено, что для ТРМ показатели реакции в области температур 600–800 °С, как правило, ниже значений, рассчитанных для условий термодинамического равновесия (см. табл. 1, рис. 2), что свидетельствует о кинетическом контроле реакции. С увеличением температуры реакции от 600 до 850 °С показатели процесса возрастают ( $X_{\text{CH}_4} - 36 \rightarrow 94\%$ ,  $X_{\text{CO}_2} - 57 \rightarrow 97\%$ ,  $Y_{\text{H}_2} - 37 \rightarrow 91\%$ ,  $Y_{\text{CO}} - 44 \rightarrow 94\%$ , молярное соотношение  $\text{H}_2/\text{CO} - 1.5 \rightarrow 1.7$ ) и при температуре реакции 850 °С близки к равновесным.

Увеличение времени контакта от 0.04 до 0.15 с приводит к улучшению показателей процесса: повышению конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  ( $59 \rightarrow 80$  и  $45 \rightarrow 89\%$  соответственно), а также выхода целевых продуктов –  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  ( $62 \rightarrow 78$  и  $58 \rightarrow 81\%$  соответственно) (см. табл. 1, рис. 3, а). Положительный эффект достигается за счет увеличения глубины протекания реакции и изменения температурного профиля в слое катализатора [25]. При этом происходит снижение молярного соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  ( $1.9 \rightarrow 1.7$ ). Это хорошо согласуется с результатами работы [26], в которой при увеличении времени контакта от 0.006 до 0.144 с наблюдалось снижение молярного соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  от 2.2 до 1.6 за счет расхода образовавшегося  $\text{H}_2$  в реакции, обратной паровой конверсии  $\text{CO}$  (10).

Уменьшение линейной скорости подачи реакционной смеси от 240 до 80 см/мин приводит к улучшению большинства показателей процесса ( $X_{\text{CH}_4} - 72 \rightarrow 83\%$ ,  $Y_{\text{H}_2} - 66 \rightarrow 82\%$ ,  $Y_{\text{CO}} - 73 \rightarrow 84\%$ ), но ведет к снижению  $X_{\text{CO}_2} - 97 \rightarrow 83\%$  (см. рис. 3, б). В этом случае молярное соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  закономерно увеличивается от 1.6 до 1.8.

При варьировании состава реакционной смеси ( $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{O}_2 / \text{He} = 1 : (0.3\text{--}0.5) : (0.2\text{--}0.5) : (0.1\text{--}0.3) : (2.9\text{--}3.2)$ ) наблюдается изменение значений как конверсии реагентов, так и выхода целевых продуктов реакции (см. табл. 1, рис. 3, в). При использовании трех окислительных агентов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ ) считается [26], что кислород как наиболее реакционноспособный компонент полностью расходуется по реакции полного или парциального окисления метана преимущественно в верхнем слое катализатора.

ТАБЛИЦА 1

Показатели реакции три-риформинга метана в присутствии катализатора  $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от условий проведения эксперимента (экспериментальные данные) и в условиях термодинамического равновесия (расчетные данные).

| Масса катализатора, г                                                                                      | Время контакта, с | Линейная скорость, см/мин | Температура, °С | Показатели реакции, %       |                             |                            |                 |                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------|--------------------|
|                                                                                                            |                   |                           |                 | X <sub>CH<sub>4</sub></sub> | X <sub>CO<sub>2</sub></sub> | Y <sub>H<sub>2</sub></sub> | Y <sub>CO</sub> | H <sub>2</sub> /CO |
| CH <sub>4</sub> / CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O / O <sub>2</sub> / He = 1 : 0.5 : 0.5 : 0.1 : 2.9     |                   |                           |                 |                             |                             |                            |                 |                    |
| Экспериментальные данные                                                                                   |                   |                           |                 |                             |                             |                            |                 |                    |
| 0.125                                                                                                      | 0.04              | 160                       | 600             | 26                          | 10                          | 33                         | 28              | 2.2                |
|                                                                                                            |                   |                           | 700             | 48                          | 35                          | 50                         | 47              | 2.0                |
|                                                                                                            |                   |                           | 800             | 65                          | 62                          | 65                         | 67              | 1.8                |
| 0.250                                                                                                      | 0.08              | 160                       | 600             | 32                          | 20                          | 33                         | 34              | 2.0                |
|                                                                                                            |                   |                           | 700             | 64                          | 34                          | 62                         | 58              | 2.1                |
|                                                                                                            |                   |                           | 800             | 79                          | 89                          | 69                         | 83              | 1.7                |
| 0.500                                                                                                      | 0.15              | 160                       | 600             | 36                          | 57                          | 37                         | 45              | 1.5                |
|                                                                                                            |                   |                           | 700             | 66                          | 82                          | 64                         | 70              | 1.6                |
|                                                                                                            |                   |                           | 800             | 87                          | 98                          | 85                         | 90              | 1.7                |
| 0.250                                                                                                      | 0.15              | 80                        | 600             | 39                          | 50                          | 40                         | 44              | 1.7                |
|                                                                                                            |                   |                           | 700             | 72                          | 69                          | 74                         | 74              | 1.8                |
|                                                                                                            |                   |                           | 800             | 90                          | 86                          | 86                         | 90              | 1.8                |
| 0.750                                                                                                      | 0.15              | 240                       | 600             | 38                          | 54                          | 37                         | 45              | 1.4                |
|                                                                                                            |                   |                           | 700             | 69                          | 55                          | 75                         | 71              | 1.9                |
|                                                                                                            |                   |                           | 800             | 80                          | 98                          | 78                         | 84              | 1.6                |
| Расчетные данные                                                                                           |                   |                           |                 |                             |                             |                            |                 |                    |
| —                                                                                                          | —                 | —                         | 600             | 81                          | 25                          | 64                         | 29              | 3.6                |
| —                                                                                                          | —                 | —                         | 700             | 91                          | 62                          | 84                         | 74              | 1.9                |
| —                                                                                                          | —                 | —                         | 800             | 98                          | 83                          | 93                         | 93              | 1.7                |
| CH <sub>4</sub> / CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O / O <sub>2</sub> / He = 1 : 0.33 : 0.33 : 0.16 : 3.18 |                   |                           |                 |                             |                             |                            |                 |                    |
| Экспериментальные данные                                                                                   |                   |                           |                 |                             |                             |                            |                 |                    |
| 0.500                                                                                                      | 0.15              | 160                       | 600             | 47                          | 33                          | 44                         | 44              | 2.1                |
|                                                                                                            |                   |                           | 700             | 80                          | 66                          | 75                         | 75              | 2.1                |
|                                                                                                            |                   |                           | 800             | 66                          | 100                         | 56                         | 70              | 1.7                |
| Расчетные данные                                                                                           |                   |                           |                 |                             |                             |                            |                 |                    |
| —                                                                                                          | —                 | —                         | 600             | 82                          | 20                          | 66                         | 28              | 4.2                |
| —                                                                                                          | —                 | —                         | 700             | 92                          | 62                          | 86                         | 67              | 2.2                |
| —                                                                                                          | —                 | —                         | 800             | 97                          | 91                          | 95                         | 90              | 1.8                |
| CH <sub>4</sub> / CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O / O <sub>2</sub> / He = 1 : 0.5 : 0.2 : 0.25 : 3.05   |                   |                           |                 |                             |                             |                            |                 |                    |
| Экспериментальные данные                                                                                   |                   |                           |                 |                             |                             |                            |                 |                    |
| 0.500                                                                                                      | 0.15              | 160                       | 600             | 52                          | 38                          | 47                         | 50              | 1.6                |
|                                                                                                            |                   |                           | 700             | 85                          | 56                          | 79                         | 77              | 1.8                |
|                                                                                                            |                   |                           | 800             | 95                          | 89                          | 84                         | 92              | 1.5                |
| Расчетные данные                                                                                           |                   |                           |                 |                             |                             |                            |                 |                    |
| —                                                                                                          | —                 | —                         | 600             | 84                          | 22                          | 65                         | 30              | 3.2                |
| —                                                                                                          | —                 | —                         | 700             | 93                          | 61                          | 84                         | 74              | 1.7                |
| —                                                                                                          | —                 | —                         | 800             | 99                          | 82                          | 93                         | 93              | 1.5                |

Примечания. 1.  $X_{\text{CH}_4}$ ,  $X_{\text{CO}_2}$  – конверсии метана и  $\text{CO}_2$  соответственно;  $Y_{\text{H}_2}$ ,  $Y_{\text{CO}}$  – выходы  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  соответственно;  $\text{H}_2/\text{CO}$  – молярное соотношение  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . 2. Прочерк – данные не использовались в расчете.

Далее по слою реализуются эндотермические реакции парового и пароуглекислотного риформинга. При этом между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  происходит конкуренция за активные центры катализатора и в результате этого при высокой

молярной доле кислорода и/или воды конверсия  $\text{CO}_2$  снижается. Кроме того, высокая концентрация воды в системе благоприятна для протекания реакции парового риформинга  $\text{CO}$  (10), что снижает конверсию  $\text{CO}_2$ , но повышает моляр-

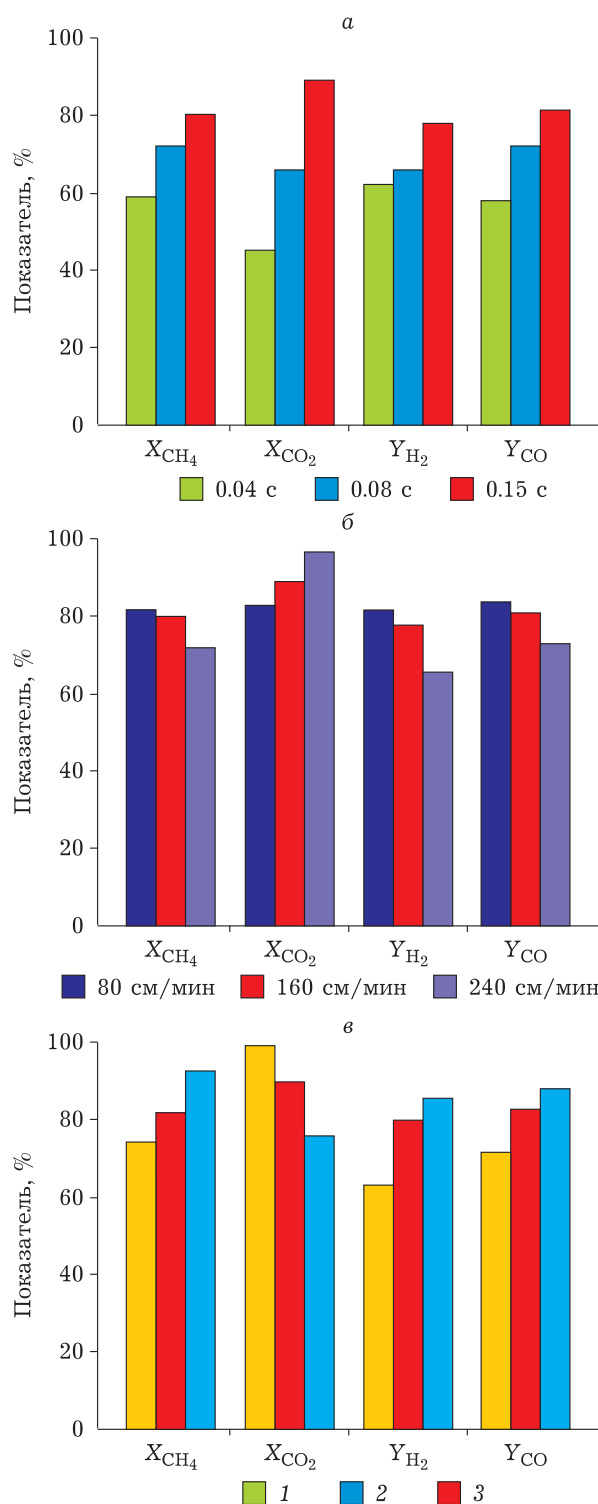


Рис. 3. Зависимость показателей реакции ТРМ, %: конверсий метана ( $X_{CH_4}$ ) и  $CO_2$  ( $X_{CO_2}$ ), выходов целевых продуктов – водорода ( $Y_{H_2}$ ) и  $CO$  ( $Y_{CO}$ ) – от времени контакта (а), линейной скорости подачи (б) и состава (в) реакционной смеси в присутствии катализатора  $Ce_{0.2}Ni_{0.8}O_{1.2}/Al_2O_3$ . Условия экспериментов: (а) – линейная скорость 160 см/мин, состав смеси 2; (б) – время контакта 0.15 с, состав смеси 2; (в) – линейная скорость 160 см/мин, время контакта 0.15 с, состав смеси 1, 2, 3. Состав смеси  $CH_4 / CO_2 / H_2O / O_2 / He = 1 : 0.33 : 0.33 : 0.16 : 3.18$  (1);  $1 : 0.5 : 0.5 : 0.1 : 2.9$  (2);  $1 : 0.5 : 0.2 : 0.25 : 3.05$  (3). Температура реакции 750 °С.

ное соотношение  $H_2/CO$  в водородсодержащем газе [25]. Оптимизация значения  $O/C$  и состава окислителей позволяет значительно улучшить показатели процесса:  $X_{CH_4} - 72 \rightarrow 92$  %,  $Y_{H_2} - 60 \rightarrow 84$  %,  $Y_{CO} - 69 \rightarrow 87$  % (см. табл. 1, рис. 3, в).

Варьирование условий экспериментов позволило определить оптимальные параметры реакции ТРМ: температура – 800–850 °С, время контакта – 0.15 с, линейная скорость – 160 см/мин, молярное соотношение реагентов в сырье –  $CH_4 / CO_2 / H_2O / O_2 = 1 : 0.5 : 0.2 : 0.25$ . Молярное соотношение  $O/C = 1.1$  – несколько выше стехиометрического (1.0), что препятствует образованию углеродистых отложений. Достигнутый при 800 °С выход водорода составляет ~85 % при конверсии метана 95 %, что ниже соответствующих значений, наблюдаемых в условиях термодинамического равновесия (см. табл. 1), но сопоставимо или выше указанных в литературе [21–25]. Можно ожидать улучшения каталитической активности в реакции ТРМ за счет оптимизации геометрических и текстурных характеристик зерен носителя, состава и содержания активного компонента катализатора. Перечисленные подходы повышения эффективности процесса ТРМ будут использованы в наших дальнейших исследованиях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен термодинамический анализ реакции ТРМ с использованием программы ИВТАНТЕРМО по методу минимизации свободной энергии Гиббса. Рассчитаны температурные зависимости равновесных значений показателей процесса. При 850 °С и стехиометрическом составе реакционной смеси эти значения для конверсий метана и углекислого газа, выходов водорода и монооксида углерода достигали 96 и 92, 94 и 92 % соответственно. Показано, что при соотношении  $O/C = 1$  выход углерода снижается с ростом температуры и составляет менее 10 мас. % при  $T \leq 800$  °С.

Определены оптимальные условия реакции ТРМ для достижения максимальной эффективности производства водорода: температура – в диапазоне 800–850 °С, время контакта – 0.15 с, линейная скорость – 160 см/мин, молярное соотношение реагентов в сырье –  $CH_4 / CO_2 / H_2O / O_2 = 1 : 0.5 : 0.2 : 0.25$ . В оптимальных условиях проведения процесса и выборе минимального температурного значения (800 °С) на-

блюдается высокий выход водорода (85 %) при конверсии метана и углекислого газа не менее 90 %. Концентрация водорода в получаемой водородсодержащей смеси в зависимости от условий процесса составляет  $28 \pm 4$  об. %.

Использование процесса три-риформинга для конверсии угольного метана открывает возможность утилизировать парниковые газы и рационально перерабатывать природное сырье с получением ценных химических продуктов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-13-20040, <https://rscf.ru/project/22-13-20040/>) и региона Кемеровская область – Кузбасс.

Авторы благодарят О. Б. Сухову за помощь в исследовании образцов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Цели устойчивого развития : статья // Википедия : сайт. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B5%D0%BB%D0%B8\\_%D1%83%D1%81%D1%82%D0%BE%D0%B9%D1%87%D0%B8%D0%B2%D0%BE%D0%B3%D0%BE\\_%D1%80%D0%B0%D0%B7%D0%B2%D0%B8%D1%82%D0%B8%D1%8F](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B5%D0%BB%D0%B8_%D1%83%D1%81%D1%82%D0%BE%D0%B9%D1%87%D0%B8%D0%B2%D0%BE%D0%B3%D0%BE_%D1%80%D0%B0%D0%B7%D0%B2%D0%B8%D1%82%D0%B8%D1%8F) (дата обращения: 15.01.2024).
- 2 Global sustainable development report 2023 [Электронный ресурс] : Times of Crisis, Times of Change: Science for Accelerating Transformations to Sustainable Development / United Nations. New York, 2023. URL: [https://sdgs.un.org/sites/default/files/2023-09/FINAL%20GSDR%202023-Digital%20-110923\\_1.pdf](https://sdgs.un.org/sites/default/files/2023-09/FINAL%20GSDR%202023-Digital%20-110923_1.pdf) (дата обращения: 15.01.2024).
- 3 Добровольный национальный обзор хода осуществления Повестки дня в области устойчивого развития на период до 2030 года [Электронный ресурс] / Аналит. центр при Правительстве Российской Федерации. URL: <https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/cW1DBqYs/%D0%94%D0%BE%D0%B1%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D1%8B%D0%B9%20%D0%BD%D0%B0%D1%86%D0%B8%D0%BE%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D1%8B%D0%B9%20%D0%BE%D0%B1%D0%B7%D0%BE%D1%80%202020.pdf> (дата обращения: 15.01.2024).
- 4 Основные показатели охраны окружающей среды [Электронный ресурс]: стат. бюл. / Федер. служба гос. статистики (Росстат). М., 2021. 109 с. URL: [https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/oxr\\_bul\\_2021.pdf](https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/oxr_bul_2021.pdf) (дата обращения: 18.01.2024).
- 5 Охрана окружающей среды в России [Электронный ресурс]: стат. сб. / Федер. служба гос. статистики (Росстат). М., 2022. 115 с. URL: [https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/Ochрана\\_okruij\\_sredi\\_2022.pdf](https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/Ochрана_okruij_sredi_2022.pdf) (дата обращения: 18.01.2024).
- 6 Руководство по наилучшей практике эффективного управления выбросами метана в нефтегазовом секторе [Электронный ресурс]: мониторинг, отчетность, проверка (МОП) и смягчение последствий / Европейская эконом. комиссия Организации Объединенных Наций. Женева, 2020. 75 с. URL: [https://unece.org/sites/default/files/2021-04/1921364\\_R\\_ECE\\_ENERGY\\_129\\_WEB.pdf](https://unece.org/sites/default/files/2021-04/1921364_R_ECE_ENERGY_129_WEB.pdf) (дата обращения: 18.01.2024).
- 7 Climate Change Indicators: Atmospheric Concentrations of Greenhouse Gases / United States Environmental Protection Agency. URL: <https://www.epa.gov/climate-indicators/climate-change-indicators-atmospheric-concentrations-greenhouse-gases> (дата обращения: 18.01.2024).
- 8 Тайлаков О. В., Уткаев Е. А., Макеев М. П. Фугитивные выбросы метана и технологии их сокращения при угледобыче в Кузбассе // Горная пром-сть. 2022. Т. 6. С. 54–59.
- 9 Руководство по наилучшей практике эффективного извлечения и утилизации метана на выведенных из эксплуатации угольных шахтах [Электронный ресурс] / Организация Объединенных Наций. 2-е изд. Женева, 2020. 71 с. URL: [https://unece.org/DAM/energy/images/CMM/CMM\\_CE/BPG\\_AMM\\_Case\\_Studies/1921351\\_R\\_ECE\\_ENERGY\\_128\\_WEB.pdf](https://unece.org/DAM/energy/images/CMM/CMM_CE/BPG_AMM_Case_Studies/1921351_R_ECE_ENERGY_128_WEB.pdf) (дата обращения: 18.01.2024).
- 10 Руководство по наилучшей практике эффективной дегазации источников метановыделения и утилизации метана на угольных шахтах [Электронный ресурс] / Организация Объединенных Наций. 2-е изд. Женева, 2016. 133 с. URL: [https://unece.org/DAM/energy/images/CMM/CMM\\_CE/Russian\\_Version\\_full\\_-\\_Final.pdf](https://unece.org/DAM/energy/images/CMM/CMM_CE/Russian_Version_full_-_Final.pdf) (дата обращения: 18.01.2024).
- 11 Matus E. V., Ismagilov I. Z., Mikhaylova E. S., Ismagilov Z. R. Hydrogen production from coal industry methane // Eurasian Chem. Technol. J. 2022. Vol. 24, No. 2. P. 69–91.
- 12 Wang X., Wei K., Yan S., Wu Y., Kang J., Feng P., Wang S., Zhou F., Ling Y. Efficient and stable conversion of oxygen-bearing low-concentration coal mine methane by the electrochemical catalysis of SOFC anode: from pollutant to clean energy // Appl. Catal., B. 2020. Vol. 268, No. 8. Art. 118413.
- 13 Wei K., Wang X., Zhu H., Liu H., Wang S., Chen F., Zhou F., Ling Y. Clean and stable conversion of oxygen-bearing low-concentration coal mine gas by solid oxide fuel cells with an additional reforming layer // J. Power Sources. 2021. Vol. 506 Art. 230208.
- 14 Zhu H., Dai H., Song Z., Wang X., Wang Z., Dai H., He S. Improvement of hollow cylinders on the conversion of coal mine methane to hydrogen in packed bed burner // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46, No. 61. P. 31439–31451.
- 15 Yin J., Su S., Bae J.-S., Yu X. X., Cunningham M., Jin Y. Ammonia syngas production from coal mine drainage gas with CO<sub>2</sub> capture via enrichment and sorption-enhanced autothermal reforming // Energy Fuels. 2020. Vol. 34. P. 655–664.
- 16 Zhu J., Zhang D., King K. D. Reforming of CH<sub>4</sub> by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses // Fuel. 2001. Vol. 80, No. 7. P. 899–905.
- 17 Matus E. V., Kerzhentsev M. A., Nikitin A. P., Sozinov S. A., Ismagilov Z. R. Promising directions in chemical processing of methane from coal industry. Part 2. Development of catalysts // Eurasian Chem. Technol. J. 2023. Vol. 25, No. 2. P. 103–113.
- 18 Никитин А. П., Созинов С. А., Матус Е. В., Исмагилов З. Р. Разработка нанесенных никель-цериевых катализаторов для ресурсосберегающей конверсии метана в водородсодержащий газ // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. Т. 31, № 5. С. 568–576.
- 19 Matus E., Sukhova O., Kerzhentsev M., Ismagilov I., Yashnik S., Ushakov V., Stonkus O., Gerasimov E., Nikitin A., Bharali P., Ismagilov Z. Hydrogen production through bi-reforming of methane: improving Ni catalyst performance via an exsolution approach // Catalysts. 2022. Vol. 12, No. 12. Art. 1493.
- 20 Matus E. V., Ismagilov Z. R. Promising directions in chemical processing of methane from coal industry. Part 1. Thermodynamic analysis // Eurasian Chem. Technol. J. 2022. Vol. 24, No. 3. P. 203–214.
- 21 Fedorova Z. A., Danilova M. M., Zaikovskii V. I. Porous nickel-based catalysts for tri-reforming of methane to synthesis gas: catalytic activity // Mater. Lett. 2020. Vol. 261. Art. 127087.

- 22 Kumar R., Pant K. K. Hydrotalcite-derived Ni-Zn-Mg-Al catalyst for tri-reforming of methane: effect of divalent to trivalent metal ratio and Ni loading // *Fuel Process. Technol.* 2020. Vol. 210. Art. 106559.
- 23 Kozonoe C. F., Alves R. M. B., Schmal M. Influence of feed rate and testing variables for low-temperature tri-reforming of methane on the Ni@MWCNT/Ce catalyst // *Fuel*. 2020. Vol. 281. Art. 118749.
- 24 García-Vargas J. M., Valverde J. L., De Lucas-Consuegra A., Gómez-Monedero B., Sánchez P., Dorado F. Precursor influence and catalytic behaviour of Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni/SiC catalysts for the tri-reforming process // *Appl. Catal., A*. 2012. Vol. 431–432. P. 49–56.
- 25 Minh D. P., Pham X.-H., Siang T. J., Vo D.-V. N. Review on the catalytic tri-reforming of methane - Part I: Impact of operating conditions, catalyst deactivation and regeneration // *Appl. Catal., A*. 2021. Vol. 621. Art. 118202.
- 26 Walker D. M., Pettit S. L., Wolan J. T., Kuhn J. N. Synthesis gas production to desired hydrogen to carbon monoxide ratios by tri-reforming of methane using Ni-MgO-(Ce,Zr) O<sub>2</sub> catalysts // *Appl. Catal., A*. 2012. Vol. 445–446. P. 61–68.
- 27 Matus E., Kerzhentsev M., Ismagilov I., Nikitin A., Sozinov S., Ismagilov Z. Hydrogen production from biogas: development of an efficient nickel catalyst by the exsolution approach // *Energies*. 2023. Vol. 16, No. 7. Art. 2993.