

EXPO
2017
ASTANA
FUTURE ENERGY



World Scientific and Engineering Congress

Дүниежүзілік
инженерлер мен
ғалымдардың
конгресі

Всемирный Конгресс
инженеров и ученых

«Future energy:
innovation scenarios
and methods of their
implementation»
WSEC-2017

«Болашақтың
энергиясы:
инновациялық
сценарийлер және
олардың жүзеге асыру
әдістері» WSEC-2017

«Энергия будущего:
инновационные
сценарии и методы
их реализации»
WSEC-2017

19-20
june/маусым/июня
2017
Astana/Астана

1

CONGRESS PROCEEDINGS | VOLUME 1
КОНГРЕСТІҢ МАТЕРИАЛДАРЫ | 1 ТОМ
МАТЕРИАЛЫ КОНГРЕССА | ТОМ 1

... solar stations	134	<i>Бабаходжаев Р.П.</i> Повышение эффективности работы топочных устройств взвешенного слоя с применением принципов фонтанирующе-кипящего слоя при сжигании низкосортного твердого топлива	203
... these nuclear energy	139	<i>Болотов А.В.</i> Энергия Великой степи «КазЖелКуат-ВРТБ» -энергия для всех	204
... ce D. ... of the bacterioferri-	140	<i>Брызгалов А.А.</i> Решение проблемы гибкости энергосистемы с помощью гравитационного накопителя электроэнергии на твёрдых грузах	209
... rgenov A. ... e wind turbines	144	<i>Буктуков Н. С. , Буктуков Б. Ж., Жакып А. К., Молдабаева Г. Ж.</i> Возобновляемые источники энергии - энергетическая независимость	210
... nko E.V., Shuvalova ... electric networks of	148	<i>Дивеев А.И., Ибадулла С.И., Конырбаев Н.Б., Дауренбеков К.К.</i> Эволюционные методы для создания искусственного интеллекта робототехнических систем	216
... irov A.T., ... E. ... Kazakhstan using a	153	<i>Дидманидзе О. Н., Афанасьев А. С., Хакимов Р. Т., Бисенов К. А.</i> Научные основы ресурсосбережения в газовых двигателях	221
...	159	<i>Досумов К., Ергазиева Г.Е.</i> Каталитический синтез экологического чистого энергоносителя – водорода из природного газа и возобновляемого сырья биоэтанола.	228
...	167	<i>Ершов Н.А.</i> Технологии быстродействующей компенсации реактивной мощности	233
... пленной фазы воз-	171	<i>Жамалов А., Обозов А., Кунелбаев М.</i> Разработка и исследование бироторной микрогэс	239
...	179	<i>Жантаев Ж.Ш., Бибосинов А.Ж., Фремд А.Г., Кайранбаева А.Б., Искаков Б.А.</i> Геопространственное моделирование как способ прогнозирования глубоководных нефтееперспективных горизонтов	241
... новляемых источ-	187	<i>Иксанова К.А.</i> Оптимизация использования энергоресурсов путем повышения энергоэффективности зданий, сооружений, инженерных коммуникаций и энергетического оборудования	244
... 4.0. ... плекс интеллекту-	190	<i>Исабаев Г.А., Исходжанова Г.Р., Байтенов Э.М., Еспенбет А.С.</i> Проектирование энергоэффективной архитектуры в КазГАСА	249
... леводородов с ис-	194	<i>Исекеев М.М.</i> Повышение эффективности извлечения ветровой энергии	254
... р., Насибуллин Б.М. ... внях и их примене-	199	<i>Исмагилов Ф.Р., Вавилов В.Е., Гусаков Д.В.</i> Исследования и разработка трансформаторно-выпрямительного устройства повышенной эффективности	255

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ЭНЕРГОНОСИТЕЛЯ – ВОДОРОДА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ БИОЭТАНОЛА

К. Досумов¹, Г. Е. Ергазиева²

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа,
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан
dossumov50@mail.ru

²Институт проблем горения, Казахстан
ergazieva_g@mail.ru

Аннотация. Показано, что природный газ метан и возобновляемое сырье биоэтанол могут применяться в качестве исходного источника для получения эффективного энергоносителя – водорода. Для конверсии метана до водорода разработан устойчивый к зауглероживанию NiLa/Al₂O₃ катализатор. При эффективных технологических параметрах процесса (T_p = 750°C, W = 1000 ч⁻¹, CH₄:O₂=2:1) выход водорода составляет 46%. Для конверсии биоэтанола до водорода разработан нанофазный CuZn /γ-Al₂O₃ катализатор. При оптимальных условиях процесса (T_p = 300°C, W = 1 ч⁻¹) выход водорода равен 50%. Установлена зависимость активности катализаторов от природы модификаторов и дисперсности частиц активной фазы.

Ключевые слова: энергоноситель, водород, катализатор, природный газ, метан, биоэтанол.

Abstract. It is shown that natural gas - methane and renewable raw materials - bioethanol can be used as an initial source for obtaining an effective energy carrier - hydrogen. For the conversion of methane to hydrogen, a NiLa / Al₂O₃-resistant catalyst developed that is resistant to coke. At effective technological parameters of the process (T_p-750°C, W-1000 h⁻¹, CH₄:O₂ = 2:1), the hydrogen yield is 46%. For the conversion of bioethanol to hydrogen, a nanophase CuZn /γ-Al₂O₃ catalyst was developed. Under optimal process conditions (T_p-300°C, W-1 h⁻¹), the yield of hydrogen is 50%. The dependence of the activity of catalysts on the nature of the modifiers and the dispersity of particles of the active phase is established.

Keywords: energy carrier, hydrogen, catalyst, natural gas, methane, bioethanol.

Введение. В связи с истощением запасов углеводородного сырья во всем мире идет интенсивная работа по поиску альтернативных источников энергии и энергоносителей [1]. Первое место среди энергоносителей по теплоте сгорания занимает водород. Водород также используется как сырье в органической химии, нефтехимии, нефте- и газопереработке. В химической промышленности водород является одним из основных полупродуктов. Он применяется при производстве аммиака, метанола, синтетических топлив, при глубокой переработке нефти и производстве высокооктанового моторного топлива. Широко используют водород в малотоннажных, наукоемких отраслях промышленности: электронной, фармацевтической, пищевой, металлургии, синтезе химически высокоактивных веществ и других отраслях. Потребление водорода во всем мире неуклонно растет.

Сегодня актуально использование водорода в качестве энергоносителя. Особое внимание развитию водородной энергетики стало уделяться в середине XX века в разгар первой волны энергетического кризиса. Оно основывалось на представлении о водороде как об альтернативном экологически чистом топливе, удельный вес которого в топливно-энергетическом комплексе предполагался стать соизмеримым с удельным весом органического топлива. В прошлом столетии на всемирном уровне было организовано и проведено множество научных мероприятий, посвященных водородной тематике, где участниками было высказано мнение о том, что широкое

применение во-
выжить в мире.
сегодня этот во-

В настояще-
ния на водород
компания Тоуо
водороде. Особ
водорода и кис-
ляется движуща
– вода [3].

Водород в с
получения водо
широкомасштаб
электрического
рье. Производи
значительно по
черкнуть, что ст
тенге за 1 м³, то
стоит 250 тенге.

Целью работ
метана и возобн

Методы исс
вой пропитки н
ной фазы. Тести
метана или биоэ
ходного сырья и
ХРОМОС-1000.
(СЭМ) и просвеч

Результаты
рода зависит от
рующей добавки
лите были иссле
Тестирование ак
разной 4500 ч⁻¹,
результатам эксп
сии метана в H₂
последовательно
5(C₂H₄ -4%) > NaX

Для подбора
на эффективный
Cr и Ni). Содерж
дикаторов была
компонентов реа
высокую
лученные резуль
дород в реакци

ТОГО
ГАЗАза,
хстан

биоэтанол могут
носителя – водо-
ванию $NiLa/Al_2O_3$
 $100^\circ C$, $W = 1000 \text{ ч}^{-1}$,
рода разработан
 $T_p = 300^\circ C$, $W = 1$
изаторов от при-
пан, биоэтанол.

ethanol can be used
version of methane
ffective technologi-
ield is 46%. For the
ped. Under optimal
se of the activity of
se is established.

я во всем мире
гии и энергоно-
занимает водо-
ефтехимии, не-
яется одним из
, метанола, син-
высокооктано-
ых, наукоемких
й, металлургии,
ребление водо-

носителя. Особое
в конце XX века в
представлении
ельный вес ко-
соизмеримым с
емирном уров-
и, посвященных
м, что широкое

применение водорода в энергетике «предоставляет человечеству уникальный шанс выжить в мире, избавленном от экологических и социальных катастроф» [2]. Однако сегодня этот вопрос стоит еще более остро.

В настоящее время является актуальным перевод двигателей внутреннего сгорания на водородное или бензино-водородное композиционное топливо. В 2013 году компания Toyota (Япония) выпустила новый автомобиль Toyota Mirai, работающий на водороде. Особый топливный элемент, производящий химическую реакцию за счет водорода и кислорода в автомобиле, преобразуется в электроэнергию, которая и является движущей силой машины. Единственный побочный продукт этого процесса – вода [3].

Водород в свободном состоянии на Земле отсутствует. Традиционным методом получения водорода считается электролиз воды, однако одним из препятствий для широкомасштабного использования этого метода является большое потребление электрического тока. Для получения водорода необходимо доступное химическое сырье. Производство водорода из природного газа и возобновляемого сырья позволяет значительно повысить экономическую эффективность процесса [4, 5]. Следует подчеркнуть, что стоимость получаемого целевого продукта водорода составляет 13 000 тенге за 1 м^3 , тогда как цена за 1 м^3 природного газа равна 27 тенге, а 1 л биоэтанола стоит 250 тенге.

Целью работы является каталитическое получение водорода из природного газа метана и возобновляемого сырья – биоэтанола.

Методы исследования. Катализаторы были приготовлены методом капиллярной пропитки носителя по влагопоглощению раствором азотнокислых солей активной фазы. Тестирование активности синтезированных катализаторов в конверсии метана или биоэтанола проводили на автоматической установке ПКУ-1. Анализ исходного сырья и полученных продуктов идентифицировали на газовом хроматографе ХРОМОС-1000. Морфологию катализаторов исследовали методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Результаты и дискуссия. Активность катализаторов в конверсии метана до водорода зависит от нескольких факторов: природы активной фазы, носителя, модифицирующей добавки, технологических параметров процесса и др. Поэтому на начальном этапе были исследованы отдельно носители $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZSM-5, NaX, KA и CaA. Тестирование активности носителей проводили при объемной скорости реакции, равной 4500 ч^{-1} , соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$ в температурном интервале $600\text{--}800^\circ\text{C}$. По результатам экспериментальных работ определен оптимальный носитель для конверсии метана в H_2 . По активности изученные носители располагаются в следующей последовательности: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B_{H_2} -12 %) > KA (C_{H_2} -7%) > $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B_{H_2} -5 %) > ZSM-5 (C_{H_2} -4%) > NaX (C_{H_2} -2%).

Для подбора оптимального состава катализатора были испытаны нанесенные на эффективный носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксиды переменной валентности (Ce, Mn, La, Cr и Ni). Содержание оксида на носителе составляло 3 мас.%. Активность катализаторов была изучена при объемной скорости реакции 4500 ч^{-1} , соотношении компонентов реакционной смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$. Среди изученных катализаторов наиболее высокую активность проявил оксидный 3% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор. Полученные результаты показали, что активность катализаторов по образованию водорода в реакции окисления метана изменяется в ряду: Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B_{H_2} -42 %) >

$\text{La}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B_{H_2} -13 %) > $\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B_{H_2} -12 %) > $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B_{H_2} -9 %) > $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B_{H_2} -7 %) > $\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B_{H_2} -6%).

Известно [6], что зауглероживание является одной из самых главных причин каталитической дезактивации, поэтому для повышения каталитической активности никелевого катализатора на носителе было изучено влияние модифицирующих добавок (Ce, La и Co). Результаты показали, что введение модифицирующих добавок незначительно влияет на концентрацию водорода в продуктах реакции. Однако модифицирование никелевого катализатора оксидами лантана и церия увеличивает устойчивость катализатора к коксоотложению. На рисунке 1 представлены микрофотографии катализаторов, исследованных в конверсии метана в течение 30 ч. Как видно из рисунка 1, после 30 ч испытания в реакции риформинга метана в присутствии кислорода на поверхности катализатора $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит образование углеродных нитей. Модифицированный оксидом кобальта образец также подвергся зауглероживанию, о чем свидетельствуют данные СЭМ. Введение церия или лантана в состав оксидного $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора приводит к снижению углетложения.

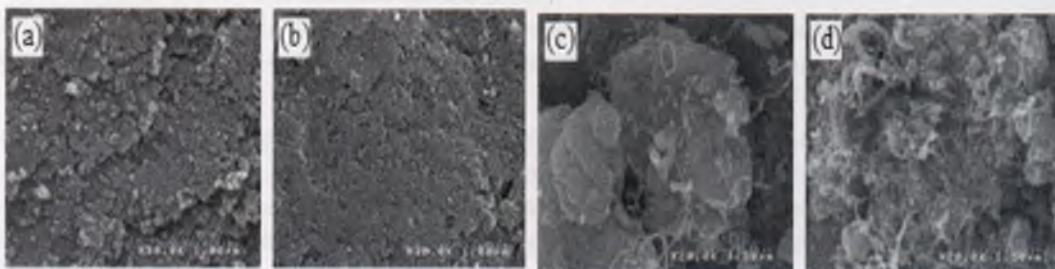


Рисунок 1 – Микрофотографии катализаторов.
a – $\text{NiLa}/\text{Al}_2\text{O}_3$; *b* – $\text{NiCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$; *c* – $\text{NiCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$; *d* – $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, введение модифицирующих добавок лантана или церия в состав $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора повышают его устойчивость к коксообразованию в процессе конверсии метана до водорода. Наибольший выход водорода (46 %) наблюдается на катализаторе $\text{NiLa}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при условиях реакции $T_p = 750^\circ\text{C}$, объемная скорость 1000 ч^{-1} , соотношение в исходной смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$.

В дальнейшем представляло интерес исследование синтеза водорода из возобновляемого сырья биоэтанола. Для конверсии биоэтанола до водорода в качестве активной фазы катализатора были исследованы оксиды переходных элементов Cu, Zr и Zn. Выбор активной фазы обоснован тем, что эти оксиды являются активны в ряде работ по конверсии этанола до ценных продуктов. В качестве эффективного носителя катализатора был выбран γ -оксид алюминия [7, 8]. Наибольший выход водорода 20 % наблюдается на катализаторе $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Активность катализаторов по образованию водорода в реакции конверсии биоэтанола изменяется в ряду: $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B_{H_2} -20%) > $\text{Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B_{H_2} -16 %) > $\text{Zr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B_{H_2} -10 %).

Для повышения активности медьсодержащего катализатора было изучено влияние модифицирующих добавок – оксидов хрома и цинка. Результаты показали, что модифицирование $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора приводит к повышению его каталитической активности, выход H_2 достигает до 48 % на $\text{CuCr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 50 % на $\text{CuZn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе. Повышение активности $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с введением модификаторов объясняется увеличением дисперсности катализатора (рисунок 2). Модифицирование Cu/γ -

Al_2O_3 оксидом
 20 до 2–5 нм.

На рисунке
 рья и температур



Рисунок 2 –
 катализатор

Из рисунка 3
 род при более не
 ход водорода 50

Выводы. Из
 новляемое сырье
 для получения ок

Для конверси
 $\text{NiLa}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ката
 1000 ч^{-1} , $\text{CH}_4:\text{O}_2=$

Для конверси
 тализатор. При о
 рода равен 50 %.

Разработанны
 ской конверсии б
 технологии.

1 Mihaela Pacesi
 European Union //

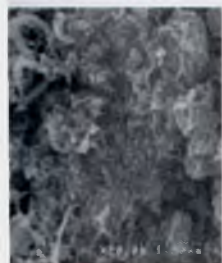
2 Солодова Н.Л.
 оксиды. Современ

мета - 2015. - №3 (18
 3 <http://fastmb.ru>

4 Dong Lyun Ch
 from methane by low

2015. - Vol. 32, 1. 12-

%) > Mn/γ-Al₂O₃
 авных причин ка-
 ой активности ни-
 рующих добавок
 добавок незначи-
 аки модифициро-
 ает устойчивость
 фотографии ката-
 видно из рисунка
 вии кислорода на
 едных нитей. Мо-
 оживанию, о чем
 ав оксидного Ni/



Al₂O₃ оксидом хрома приводит к уменьшению размеров наночастиц катализатора от 20 до 2–5 нм, что положительно влияет на его активность в конверсии биоэтанола.

На рисунке 3 приведены сравнительные данные влияния природы исходного сырья и температуры реакции на выход водорода.

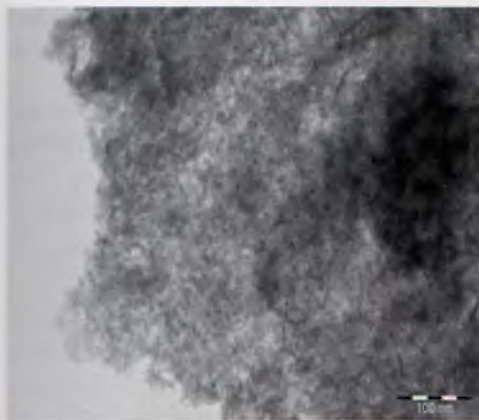


Рисунок 2 – Микрофотография катализатора CuZn /γ-Al₂O₃

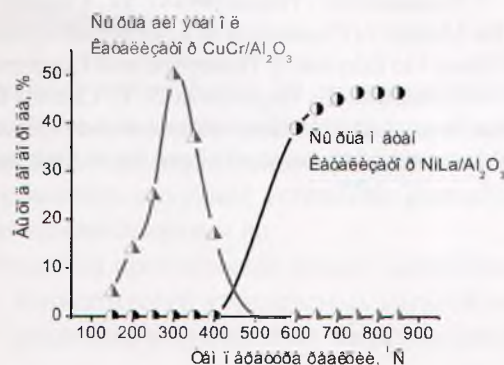


Рисунок 3 – Влияние природы сырья и температуры реакции на выход H₂

Из рисунка 3 видно, что по сравнению с метаном биоэтанол конвертирует в водород при более низких температурах (300°C), при этом получается более высокий выход водорода 50 %.

Выводы. Из полученных результатов следует, что природный газ метан и возобновляемое сырье биоэтанол могут применяться в качестве эффективного источника для получения основного энергоносителя – водорода.

Для конверсии метана до водорода разработан устойчивый к зауглероживанию NiLa/Al₂O₃ катализатор. При эффективных параметрах процесса (T_p = 750°C, W = 1000 ч⁻¹, CH₄:O₂=2:1) выход водорода составляет 46 %.

Для конверсии биоэтанола до водорода разработан нанофазный CuZn/γ-Al₂O₃ катализатор. При оптимальных условиях процесса (T_p = 300°C, W = 1 ч⁻¹) выход водорода равен 50 %.

Разработанные катализаторы и технологические режимы процесса каталитической конверсии биоэтанола в водород являются основой для коммерциализации этой технологии.

Литература

- 1 Mihaela Pacesila, Stefan Gabriel Burcea, Sofia Elena Colesca. Analysis of renewable energies in European Union // Renewable and Sustainable Energy Reviews. -2016.- Vol. 56.- P. 156 - 170.
- 2 Солодова Н.Л. , Минигулов Р.Р. , Емельянычева Е.А. Водород как перспективный энергоноситель. Современные методы получения водорода // Вестник технологического университета. - 2015. - №3 (18). - С.137-141.
- 3 <http://fastmb.ru/testdrive/596-neobychnyy-sedan-toyota-mirai-2016.html>
- 4 Dong Lyun Cho, Hae-Na Kim, Minguen Lee, Eunkyung Cho. Production of pure hydrogen from methane by low temperature plasma processing // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2015. - Vol. 32, I. 12.- P. 2519–2523.

5 Jian Hua Yan, Chang Ming Du. Hydrogen from Ethanol by a Plasma Reforming System // Part of the series Green Energy and Technology.-2017.-P. 29-38.

6 Stolze B., Titus J., Schunk S. A., e. a. Stability of Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts towards steaming and coking in the dry reforming of methane with carbon dioxide // Frontiers of Chemical Science and Engineering.-2016.-Vol.0, I. 2. - P. 281–293.

7 Dossumov K., Yergaziyeva G. Ye., Churina D. H., Tayrabekova S. Zh., Tulebayev E.M. Effect of the Method of Preparation of a Supported Cerium Oxide Catalyst on its Activity in the Conversion of Ethanol to Ethylene // Theoretical and Experimental Chemistry. - 2016. - Vol.52.- P.123-126.

8 Dossumov K., Yergaziyeva G. Y., Churina D. H., e. a. Catalytic conversion of bioethanol into valuable products // Modern researcher and Prospect of their Use in Chemistry, Chemical Engineering and Related Fields, Ureki, Georgia. 21-23 September, 2016. - P.22.

ТОО

ТОО «Усть
и изготовляет
ности: силовые
гармоник тока,
делители напря

Приоритет
использовани
денсаторов для
ности в стране.

Выход цен
эффективности ра
характерные си
щая надлежаще

**Компенсац
ЭНЕРГИИ. Э**
непосредствен
существенное
связанных издел
качества други
а через качеств

Качество э
оборудованном с

Выбор устр

Сеть
1
Коммунальное хозяйство
Промышленные предприятия Тяговые ПС КТ
РЭКи