

Министерство по инвестициям и развитию Республики Казахстан  
Комитет индустриального развития и промышленной безопасности  
РГП «Национальный центр технологического прогнозирования»

**МАТЕРИАЛЫ КРУГЛОГО СТОЛА НА ТЕМУ:  
«ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОДХОДЫ В МЕТАЛЛУРГИИ  
И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РК»**

**13 ДЕКАБРЯ 2016 г.**

***К 25-ЛЕТИЮ НЕЗАВИСИМОСТИ РК***

**г. Алматы**



**УДК 669: 66 (063)**

**И66**

Ответственный:

Главный эксперт отдела САП РГП «Национальный центр технологического прогнозирования» - Лепесов Камбар Казымович

**Инновационные технологии и подходы в металлургии и химической промышленности РК: материалы круглого стола – Алматы:**  
РГП «НЦТП», 2016. – 150 с. – рус.

**ISBN 978-601-7224-54-7**

В сборнике представлены выступления известных ученых Казахстана, участников Круглого стола на тему «Инновационные технологии и подходы в области металлургии и химической промышленности».

Представленные материалы посвящены вопросам современного уровня развития и перспектив инновационных технологий в области металлургии и химической промышленности, направленных на создание современной отрасли по производству нового поколения материалов. Особый интерес представляют разработки и предложения по внедрению в производство энергоэффективных и ресурсосберегающих технологий, изготовлению и переработке конструкционных и функциональных материалов, а также техническому перевооружению и оснащению предприятий инновационным оборудованием.

**УДК 669: 66 (063)**

**ISBN 978-601-7224-54-7**

© РГП «НЦТП», 2016



**СИНТЕЗ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

*Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С., Жексенбаева З.Т., Жумабек М.,  
Касымкан К., Сарсенова Р.О., Кауменова Г.Н.*

*АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»*

Представлены результаты исследования рациональных путей подбора катализаторов синтеза водорода и водородсодержащих топливных смесей из легких алканов природного газа. Проведено исследование варьирования технологических параметров реакции окислительной конверсии алканов природного и попутного нефтяного газов. Разработаны нанесенные моно- би- и многокомпонентные катализаторы для реакции окислительного превращения  $C_1-C_4$  алканов. Определено, что по превращению исходной реакционной смеси в водород оптимальными являются биметаллические и трехкомпонентные каталитические системы. Установлено, что оптимальными условиями в превращении исходного метана природного газа обладают 5% Cu-La/ZSM-5+ $Al_2O_3$  и 1% Pt-Ru/2% Ce/( $\theta+\alpha$ )- $Al_2O_3$ . Показано, что получение до 70% водорода возможно также на Mo-Cr-Ga катализаторах при 550°C из пропан-бутановой смеси.

Ключевые слова: водород, метан, природный газ, катализатор

**Synthesis of hydrogen-containing fuel compositions from hydrocarbons**

*Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Zheksenbaeva Z.T., Zhumabek M., Kassymkan K., Sarsenova R.O., Kaumenova G.N.*

JSC D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry

Results of the study of rational ways for selection of catalysts for the synthesis of hydrogen and hydrogen-containing fuel mixtures from light alkanes of natural gas have been presented. A study of variation the technological parameters of the oxidative conversion of alkanes of natural and associated petroleum gas was carried out. Supported mono- bi- and multicomponent catalysts for the oxidative conversion of  $C_1-C_4$  alkanes have been developed. It was determined that the bimetallic and three component catalyst systems are optimal for the conversion of initial reaction mixture into hydrogen. It was found that the 5% Cu-La/ZSM-5 +  $Al_2O_3$  and 1% Pt-Ru/2% Ce/( $\theta+\alpha$ )- $Al_2O_3$  catalysts have optimum conditions in the conversion of the initial methane of the natural gas. It was shown that the production of up to 70% of hydrogen is possible on the Mo-Cr-Ga catalysts at 550°C from propane-butane mixture too.

Keywords: hydrogen, methane, natural gas, catalyst

**Введение**

По оценкам специалистов природных запасов нефти для обеспечения транспортных средств жидким топливом (бензином, соляркой, авиационным керосином) хватит на небольшой отрезок времени. Обычно ученые и экономисты прогнозируют исчерпание запасов нефти не более чем через десять, тридцать, пятьдесят лет [1]. Цивилизация стоит на пороге энергетического кризиса. Быстрое сокращение запасов нефти и газа принуждает человечество всерьез заняться поисками экологически чистых источников энергии. Специалисты склоняются к тому, что мир спасет водород – практически неиссякаемый возобновляемый источник энергии. Следует отметить, что водород по энергоемкости превосходит все соединения, которые могут служить в качестве топлива: в 2,6 раза – природный газ, в 3,3 раза – жидкие углеводороды нефти, в 5 раз – каменный уголь, в 6,6 раза – метанол, в 8,5 раза – целлюлозу и др. [1]. Водород – единственное экологически чистое топливо и реагент, продуктом окисления которого является водяной пар или жидкая вода [1,2]. По этой причине идею широкого внедрения «водородных» исследований активно поддерживают многочисленные «зеленые».



Загрязнение окружающей среды выхлопными газами увеличивается из года в год. По прогнозам рост мирового автопарка будет продолжать расти и в XXI веке. В связи с этим проблема защиты окружающей среды остро стоит перед мировым сообществом. Установлена высокая эффективность введения водорода в качестве добавки к автомобильным топливам. Показано, что добавка 5-15 мас.% водорода от расхода бензина позволяет снизить концентрацию CO, NO и углеводородов в отработанных газах автотранспорта, уменьшить расход бензина на 20-30%. К таким же результатам приводит введение 4-5% водорода к дизельному топливу.

В последнее время развиваются работы, в которых показано, что смесь входящих в состав неполной окислительной конверсии C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканов и продуктов - водорода в комплексе со спиртами, олефинами, кетонами, ароматическими соединениями и непрореагировавшими C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканами, может быть использована в качестве модифицированного топлива, добавок к топливам ТЭЦ, промышленных предприятий, либо в качестве добавок к бензиновому, дизельному топливам автомобилей. Это повышает КПД топлив при сгорании и чистоту выбросных газов автотранспорта и промышленных производств по CO, NO<sub>x</sub>, C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> [1,2]. Анализ литературы по оптимальной конверсии C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканов показал, что процессы и катализаторы синтеза водорода из углеводородов, спиртов, олефинов изучены недостаточно.

В сообщении представлены данные по синтезу водорода из метана природного газа и пропан-бутановой смеси, определены оптимальные условия синтеза при варьировании температуры процесса, состава катализатора, содержания активной фазы, соотношения реагирующих компонентов. Проведены физико-химические исследования катализаторов.

#### **Материалы и методы исследования**

Разработанные составы катализаторов готовились методом капиллярной пропитки смешанных водных растворов азотнокислых солей металлов, нанесенных на природные и синтетические носители по влагоемкости с последующей сушкой при 200°C в течение 2 ч и прокалкой при 500°C в течение 2 ч. Проведено исследование последовательного и совместного способа введения активных компонентов в состав разработанных катализаторов.

#### **Результаты исследования и их обсуждение**

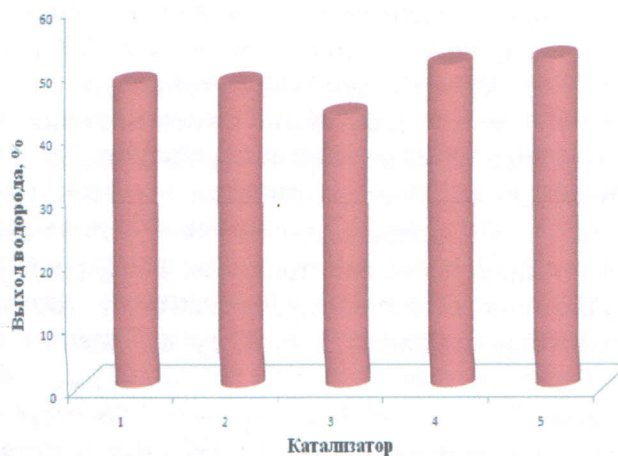
Для процесса окислительной конверсии были разработаны полиоксидные низкопроцентные катализаторы на основе гетерополиосоединений (ГПС) Mo и W на блочных носителях. В качестве вторичного носителя использованы кордиерит, SiO<sub>2</sub>, цеокар, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, алюмосиликат. В качестве стабилизирующих добавок для уменьшения летучести и стабилизации поверхности вводились Zr, SiO<sub>2</sub>. Разработана технология нанесения полиоксидных соединений на пористый блок путем варьирования вторичного носителя, связующего, защитного слоя.

Показано, что наиболее активной является Mg соль SiMo-ГПК, нанесенная на кордиеритовый блок с вторичным носителем из кордиерита. Установлено, что оптимальными для синтеза богатых по H<sub>2</sub> углеводородных смесей являются нанесенные Ni-содержащие ГПС. Выход H<sub>2</sub> при окислении пропан-бутановой смеси варьируется от 20 до 60-64%. Установлено существование двух температурных областей образования H<sub>2</sub>, объясняющееся протеканием процесса окислительной димеризации и крекинга. Для синтеза H<sub>2</sub> оптимальным является время контакта = 0,45-0,9 с, T=800-900°C при соотношении C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>:O<sub>2</sub>=20:1 и содержании в смеси минимального количества паров воды.

Окислительное превращение пропан-бутановой смеси на 1% MoCrGa образцах, нанесенных на природные глины Казахстана (Торгайская белая глина ТБГ), происходит с образованием газообразных и жидких продуктов. В газовой фазе основными продуктами являются водород и этилен, выходы которых возрастают, начиная с 450°C. Установлено, что при объемной скорости 330 ч<sup>-1</sup> выход водорода достигает максимальные значения 69,7%.



Было изучено окислительное превращение метана природного газа в водород на моно-, би- и трехкомпонентных каталитических системах при соотношении реакционных газов в рабочей смеси  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{Ar} = 7,0 : 1,0 : 92,0$  (36,0 : 5,0 : 59,0, %),  $V = 7800 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\tau = 0,45 \text{ с}$  и  $T = 750^\circ\text{C}$ , рисунок 1.



Обозначения: 1 - 5,0% Ni/ZSM-5+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 - 5,0% Ni-K/ZSM-5+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 - 5,0% Ni-La/ZSM-5+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 - 5,0% Cu-La/ZSM-5+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 - 5,0% Ni-Cu-Nd/ZSM-5+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Рисунок 1 – Окислительное превращение метана природного газа в водород на моно-, би- и трехкомпонентных каталитических системах

Было определено, что как монометаллические, так и биметаллические каталитические системы, а также трехкомпонентные системы являются активными катализаторами, выход водорода на которых варьировался от 42 до 52%.

На разработанных каталитических системах было изучено окислительное превращение метана природного газа в водород при варьировании температуры от 700 до 900°C. 70% выход H<sub>2</sub> наблюдался на 5,0% Cu-La/ZSM-5 + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе.

Определение влияния варьирования объемной скорости реакции от 1000 до 12000 ч<sup>-1</sup> на выход H<sub>2</sub> в процессе окислительного превращения метана на 5% Cu-La/ZSM-5 + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе проводилось при 800°C в реакционной смеси 67% CH<sub>4</sub> + 33% O<sub>2</sub>. Увеличение объемной скорости до 6000 ч<sup>-1</sup> положительно повлияло на выход, где наблюдалось образование 65,0% водорода. Однако, дальнейшее увеличение объемной скорости не привело к повышению результатов. Было показано, что при 800°C,  $V = 6000 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\tau = 0,57 \text{ с}$  процесс идет селективно согласно стехиометрии реакции при оптимальном соотношении исходной реакционной смеси  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2,0 : 1,0$ .

Разработанные нами каталитические системы были охарактеризованы физико-химическими методами для выявления особенностей их формирования.

1,0% Pt-Ru катализатор на носителе был также исследован в процессе синтеза водородсодержащих смесей. Показано, что с повышением температуры реакции степень конверсии возрастала, причем начиная с 800°C происходило резкое повышение конверсии и селективности образования продуктов реакции.

Для определения оптимального соотношения основных реакционных газов было изучено влияние соотношения  $\text{CH}_4 : \text{O}_2$  в окислении CH<sub>4</sub> на 1,0% Pt-Ru/2% Ce/(θ+α)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе при  $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $V = 9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\tau = 0,004 \text{ с}$ . Из данных таблицы 1 видно, что при соотношении  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$  конверсия метана составляла 50,0%, селективности по H<sub>2</sub> и CO 50,0 и 40,0%, соответственно, соотношение H<sub>2</sub>/CO = 2,5. Увеличение соотношения до 2,0 : 1,0 при изменении концентрации CH<sub>4</sub> от 2,0 до 1,6 улучшает все показатели процесса до максимальных значений, однако при дальнейшем повышении соотношения до 3,0 : 1,0 и 4,0 : 1,0 превращение исходного метана постепенно уменьшалось до 41,2%.



Таблица 1

**Влияние соотношения  $\text{CH}_4 : \text{O}_2$  в процессе окисления  $\text{CH}_4$  на 1,0 ат.% Pt-Ru /2% Ce/( $\theta+\alpha$ ) $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторе**

Концентрация $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ , %	Соотношение $\text{CH}_4 : \text{O}_2$	$X_{\text{CH}_4}$ , %	$S_{\text{H}_2}$ , %	$S_{\text{CO}}$ , %	$\text{H}_2/\text{CO}$
1,0% : 1,0%	1,0 : 1,0	50,0	50,0	40,0	2,5
2,0% : 1,0%	2,0 : 1,0	100	100	100	2,0
1,6% : 0,8%	2,0 : 1,0	100	100	100	2,0
2,7% : 0,9%	3,0 : 1,0	66,6	100	100	2,0
3,4% : 0,85%	4,0 : 1,0	41,2	100	100	2,0

Определено, что при  $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $V = 9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\tau = 0,004 \text{ с}$  процесс идет селективно согласно стехиометрии реакции окисления метана в синтез-газ при оптимальном соотношении исходной реакционной смеси  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2,0 : 1,0$ .

Далее представлены данные для 1,0% Pt-Ru катализатора, являющегося наиболее активным при соотношении металлов 2 : 1 и 1 : 1 после восстановления при  $300^\circ\text{C}$ . В катализаторе присутствуют нанофазы как Pt, так и Ru, а также их оксидов, но наряду с адсорбированными Pt и Ru было определено, что образуются биметаллические Pt-Ru нанокластеры. Эти данные свидетельствуют о том, что активный катализатор среди изученных нами составов отличается не только тем, что наблюдаются наноразмерные металлические состояния  $\text{Pt}^0$  и  $\text{Ru}^0$ , которые проводят диссоциацию метана, но и то, что на обнаруженных Pt-Ru кластерах происходит раздельная адсорбция, т.е. на Pt может идти диссоциация метана, а на Ru - активация кислорода.

Проведено исследование стабильности Pt-Ru катализатора при  $900^\circ\text{C}$ . Показано, что катализатор работает в условиях реакции в течение 420 ч, не снижая активности. В свою очередь 5% Cu-La/20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 80% ZSM-5 и 1% MoCrGa/TГ катализаторы проработали активно в течение 250 ч.

#### **Заключение**

На основе проведенных исследований становится ясно, что при организации многофункционального топливного процессора для энергоустановки на первой стадии получают водород в смеси с оксидом углерода в процессе парциального окисления (либо паровой и уголекислотной конверсии) при  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ . Соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  варьируется от 1:1 до 3:1. Таким образом, в результате получают синтез газ с содержанием  $\text{CO} \geq 10\%$  об. Для очистки водорода от CO необходима «грубая» очистка в результате конверсии CO с водяным паром при  $250\text{-}500^\circ\text{C}$ . В результате проведенного процесса возможно очистить  $\text{H}_2$  до 1% об. Дальнейшую очистку следует осуществлять избирательным окислением CO кислородом в среде водорода при температурах выше  $250^\circ\text{C}$ . Это так называемая «тонкая» очистка водорода до содержания CO в смеси 10-100 ppm. Осуществляя процесс «грубой» очистки смеси, содержащей водород, на низкопроцентных Pt-Ru катализаторах удалось добиться конверсии CO более 90% при селективности по водороду от 50 до 80% при  $350^\circ\text{C}$  и селективности по  $\text{CO}_2$  от 75 до 95% при  $400^\circ\text{C}$ . Процесс «тонкой» очистки водорода предполагается проводить как на катализаторах на основе нанесенных низкопроцентных благородных образцов, так и на многокомпонентных полиоксидных катализаторах со структурами перовскитов и шпинелей.

#### **Список литературы**

- 1 Козин Л.Ф., С.В.Волков С.В. Водородная энергетика и экология. – Киев: Наукова Думка, 2002. -336 с.
- 2 Armor J.N. The multiple roles for catalysis in the production of  $\text{H}_2$  // Appl. Catal. A: General -1999. –V.176 –P. 159-176.

## Сведения об авторах:

ФИО	Место работы, должность	Ученая степень, звание	Контакты (тел. и электронный адрес)
Тунгатарова С.А.	АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»	Доктор химических наук	+77272916632 tungatarova58@mail.ru
Байжуманова Т.С.	Там же	Кандидат химических наук	+77272916632 baizhuma@mail.ru
Жексенбаева З.Т.	Там же	Кандидат химических наук	+77272916632 zheksenbaeva07@mail.ru
Zhumabek M.	Там же	-	+77272916632 manapkhan_86@mail.ru
Kassymkan K.	Там же	-	+77272916632 kaysar_007@mail.ru
Sarsenova R.O.	Там же	-	+77272916632 rabinur@mail.ru
Kaumenova G.N.	Там же	-	+77272916632 kaumenova.gulnar@mail.ru