

## АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по  
специальности 6D073900 – Нефтехимия

Чжан Сюйлян

### Каталитическая конверсия биогаза в синтез-газ

**Актуальность проблемы.** Обширные запасы газообразных углеводородов и содержащих их газовых смесей, в первую очередь - природного газа и его основного компонента - метана, делают их перспективным ресурсом, способным обеспечить потребности человечества в энергии и углеводородном сырье. В связи с растущим интересом к использованию доступных и относительно дешевых ресурсов природного газа в качестве химического сырья, газохимия становится одной из динамично развивающихся отраслей современного топливно-энергетического комплекса. В ближайшие годы ее развитие будет в значительной степени определять общие тенденции развития и структуру мировой энергетики и химической промышленности, в частности. Особенно это актуально для Казахстана, обладающего значительными запасами газоконденсата и природного газа. Основная часть добываемого углеводородного сырья экспортируется в страны СНГ и дальнего зарубежья без предварительной переработки или используется как бытовой газ. Газоперерабатывающие заводы (Жанаозен, Карачаганак) в настоящее время занимаются в основном очисткой газов от воды, примесей углекислого газа и сероводорода для использования C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканов для бытовых нужд. Такое положение связано с недостатком или отсутствием новых каталитических технологий направленной переработки легких углеводородов. Одной из серьезных проблем современной газохимии остаются высокие затраты на конверсию углеводородов в синтез-газ, являющийся основным промежуточным продуктом их превращения в конечные химические продукты и жидкое топливо. Поиск более эффективных и экономичных (по сравнению с паровым и автотермическим риформингом природного газа) технологий получения синтез-газа становится одним из главных научно-технических направлений в энергетике и газохимии. Это дает также возможность получения дешевого и доступного водорода для экологически чистого транспорта и водородной энергетики. **Целью диссертационного исследования** является разработка активных и термостабильных нанесенных монометаллических Ni и Co, а также биметаллических Ni-Co катализаторов, селективно ведущих процесс конверсии биогаза в синтез-газ.

#### **Задачи исследования:**

- синтез катализаторов традиционным методом пропитки по влагоемкости на воздухе, а также современным методом СВС и изучение их свойств;

- определение оптимальных параметров реакции путем варьирования условий процесса (температура, объемная скорость, соотношение газов в реакционной смеси, содержание активной фазы) для получения максимального выхода продуктов при рациональном потреблении сырья и энергии;

- исследование свойств катализаторов различными физико-химическими методами с целью установления факторов, определяющих активность и стабильность разработанных катализаторов в непрерывном режиме;

- изучение активности и стабильности разработанных катализаторов в процессе каталитической конверсии биогаза в синтез-газ;

- определение взаимосвязи каталитических и физико-химических свойств катализаторов.

**Методы исследования:** В работе приведены результаты испытания образцов в проточных условиях в реакторе с стационарным слоем катализатора. Свойства разработанных катализаторов были исследованы комплексом физико-химических методов: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), метод Брунауэр-Эммет-Теллера (БЭТ), температурно-программированное восстановление (ТПВ), температурно-программированное окисление (ТПО), десорбция  $\text{CO}_2$  с программированием температуры (ТПД), элементный анализ (CHNS). Продукты реакции анализировались методом газовой хроматографии (ГХ).

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- способ приготовления активных и стабильных катализаторов методом пропитки и СВС для каталитической конверсии биогаза в синтез-газ;

- оптимальные составы катализаторов для каталитической конверсии биогаза в синтез-газ;

- фазовый переход оксида металла шпинельного типа в структуру смешанного металла Co-Ni гранецентрированного кубического типа;

- оптимальные условия проведения УКМ с участием оксидных нанесенных катализаторов.

**Основные результаты исследования:**

1. Разработана серия 10% Ni/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9% Ni-1%Co/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7% Ni-3%Co/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5% Ni-5% Co/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3% Ni-7% Co/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1% Ni-9% Co/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10% Co/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, приготовленных традиционным методом пропитки по влагоемкости и серия 100% Ni, 90% Ni-10% Co, 70% Ni-30% Co, 50% Ni-50% Co, 30% Ni-70% Co, 10% Ni-90% Co, 100% Co катализаторов, приготовленных современным методом СВС для каталитической конверсии биогаза в синтез-газ.

2. Синтезированные катализаторы были охарактеризованы физико-химическими методами и испытаны в сухом риформинге метана при 700°C. Результаты ПЭМ показали, что наименьшие размеры кристаллитов оксида металла были обнаружены для монометаллического 10% Co/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 10% Ni/ $\theta$ -

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцов. В биметаллических катализаторах методом РФА было обнаружено образование фаз Co-Ni шпинели и оксидного сплава.

3. Установлено, что среди биметаллических составов высокая начальная активность обнаружена на 5% Ni-5% Co/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе с конверсией CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> 75% и 82%, соответственно, при 700°C. Однако, активность быстро снижалась с течением времени, при этом, согласно данным РФА, происходил фазовый переход оксида металла шпинельного типа в структуру смешанного металла Co-Ni гранецентрированного кубического типа.

4. Определено, что наиболее стабильным является монометаллический 10% Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, для которого выход водорода снижался с 56% до 45% в течение 100 ч при одновременном превращении смешанного оксида Co-Ni на металлический сплав гранецентрированного кубического типа.

5. Установлено, что для каталитической конверсии биогаза в синтез-газ на разработанных катализаторах наиболее оптимальными условиями являются: T = 900°C, CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : Ar = 1 : 1 : 1 и объемная скорость газов 6000 ч<sup>-1</sup>.

6. Впервые установлена стабильность 10% Ni-90% Co, приготовленного методом СВС для конверсии биогаза в синтез-газ в течение 100 часов.

#### **Обоснование новизны и важности полученных результатов.**

- Разработаны новые оксидные катализаторы, приготовленные традиционным методом пропитки по влагоемкости и современным методом СВС, проявляющие высокую активность и стабильность в каталитической конверсии биогаза в синтез-газ.

- Установлено, что наименьшие размеры кристаллитов оксида металла были обнаружены для монометаллических 10% Co/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10% Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцов. В биметаллических катализаторах методом РФА было обнаружено образование фаз Co-Ni шпинели и оксидного сплава.

- Определено, что среди биметаллических составов высокая начальная активность обнаружена на 5% Ni-5% Co/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе с конверсией CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> 75% и 82% при 700°C, соответственно. Однако активность быстро снижалась с увеличением времени, согласно данным РФА наряду с фазовым переходом оксида металла шпинельного типа в структуру смешанного металла Co-Ni гранецентрированного кубического типа.

- Выявлено, что наиболее стабильным является монометаллический 10% Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, для которого выход водорода снижался с 56% до 45% в течение 100 ч при одновременном изменении смешанного оксида Co-Ni на металлический сплав гранецентрированного кубического типа.

- Впервые определена стабильность 10%Ni-90%Co катализатора, приготовленного методом СВС для конверсии биогаза в синтез-газ в течение 100 часов.

- Установлено, что приготовление катализатора современным методом СВС уступает методу пропитки по влагоемкости, в котором получены более высокие значения конверсии сырья и выхода синтез-газа.

**Теоретическая и практическая значимость результатов.** В современном мире экологические проблемы становятся все более актуальными. В связи с растущей производственной деятельностью человека в атмосферу выбрасывается, в том числе, большое количество  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . С начала промышленной революции концентрация  $\text{CO}_2$  увеличилась более чем на 45%, с 280 ppm в середине 18 века до 415 ppm в 2019 году. Биогаз в основном состоит из 50-87% метана, 13-50% углекислого газа и других газов. Конверсия биогаза решает два важных вопроса, утилизация парниковых газов и возможность получения синтез-газа с оптимальным соотношением 1:1, при котором возможно проведение реакции синтеза Фишера-Тропша, производства бензина, авиационного керосина, этанола и других кислородсодержащих соединений. Разработка новых нанесенных катализаторов, а также оптимальных технологических условий получения синтез-газа в процессе каталитической конверсии биогаза является вкладом в нефтехимический сектор, а именно в газовую переработку. Высокий научный уровень выполненного исследования подтверждается научными публикациями как в Казахстане, так и в журналах дальнего зарубежья, а также апробацией результатов на международных конференциях и симпозиумах.

**Соответствие направлениям развития науки или государственным программам.** Работа выполнялась в рамках проектов, финансируемых МОН РК: AP05133881 «Каталитическая переработка  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  углеводородов в промышленно важные газонефтехимические мономеры» (№ госрегистрации 0118РК00275, 2018-2020 гг.); AP08052090 «Создание каталитических систем с регулируемыми свойствами для синтеза ценных товарных продуктов» (№ госрегистрации 0120РК00141, 2020-2022 гг.).

**Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации.** Докторант принимал непосредственное участие в приготовлении катализаторов, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, а также принимал участие в выполнении физико-химических исследований для оформления статьи Mono- and bimetallic Ni Co catalysts in dry reforming of methane в журнале ChemistrySelect (2021, Vol. 6, P.3424-343. IF 1,811. Quartile Q2 <https://doi.org/10.1002/slct.2021>).

Докторант принимал непосредственное участие в приготовлении катализаторов, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи Catalytic reforming of methane into synthesis-gas в журнале Materials Today: Proceedings (2020, Vol.31, P.595-597. <https://doi:10.1016/j.matpr.2020.07.406>).

Докторант принимал непосредственное участие в приготовлении катализаторов, получении экспериментальных данных, обработке и

интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи Oxide Ni-Cu catalysts for the purification of exhaust gases в журнале Chemical Engineering Transactions (2020.– Vol. 81, – P. 925-930. IF 0,68. Quartile Q3 <https://doi.org/10.3303/CET2081155>).

Докторант принимал непосредственное участие в приготовлении катализаторов, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи Catalytic processing of natural gas into olefins в журнале Chemical Engineering Transactions (2020.– Vol. 81, – P. 1057-1062. IF 0,68. Quartile Q3 <https://doi.org/10.3303/CET2081177>).

Докторант принимал непосредственное участие в приготовлении катализаторов, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи Catalytic conversion of methane into syngas and ethylene в журнале News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology ( 2019. - Vol. 3, No 435. - P. 6-12. IF 0,251. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.22>).

Докторант принимал непосредственное участие в приготовлении катализаторов, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи Catalytic processing of propane into important petrochemical products в журнале Известия НАН РК. Серия химии и технологии. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology (2020. – Vol. 3(441). – P. 110-119. IF 0,251. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.51>).

Докторант принимал непосредственное участие в приготовлении катализаторов, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи Selective catalytic oxidation and steam oxygen conversion of methane into synthesis gas в журнале Известия НАН РК. Серия химии и технологии. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology (2020. - Vol. 3(441). - P. 96-103. IF 0,251).

Докторант принимал непосредственное участие в приготовлении катализаторов, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления патента на полезную модель №5701 (Опубл. в Бюл. № 52 от 25.12.20 г.) на Способ приготовления катализатора для получения синтез газа.

Кроме того, докторант принимал непосредственное участие в получении и обсуждении экспериментальных данных, опубликованных в 10 тезисах международных конференций.