

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2021, №5, Том 13 / 2021, No 5, Vol 13 <https://esj.today/issue-5-2021.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/22SAVN521.pdf>

DOI: 10.15862/22SAVN521 (<https://doi.org/10.15862/22SAVN521>)

Ссылка для цитирования этой статьи:

Чекушина, Т. В. Разработка наноразмерных катализаторов для переработки синтез-газа в метанол / Т. В. Чекушина, Л. Чжан, К. А. Воробьев // Вестник евразийской науки. — 2021. — Т. 13. — № 5. — URL: <https://esj.today/PDF/22SAVN521.pdf> DOI: 10.15862/22SAVN521

For citation:

Chekushina T.V., Zhang L., Vorobyev K.A. Development of nanosized catalysts for processing synthesis gas to methanol. *The Eurasian Scientific Journal*, 13(5): 22SAVN521. Available at: <https://esj.today/PDF/22SAVN521.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.15862/22SAVN521

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-35-90063)

This paper was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 20-35-90063)

Чекушина Татьяна Владимировна

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова Российской академии наук», Москва, Россия

Ведущий научный сотрудник отдела горной экологии

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Москва, Россия

Доцент департамента недропользования и нефтегазового дела

Доктор экономических наук, кандидат технических наук, доцент

E-mail: tanija_ch@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9261-1105>

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=61549

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=8848759700>

Чжан Ляньцзы

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Москва, Россия

Аспирант департамента недропользования и нефтегазового дела

E-mail: zhanglz04@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8266-3427>

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=1000284

Воробьев Кирилл Александрович

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Москва, Россия

Магистр департамента недропользования и нефтегазового дела

E-mail: k.vorobyev98@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5792-3979>

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=887256

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=57193517186>

Разработка наноразмерных катализаторов для переработки синтез-газа в метанол

Аннотация. Преобразование углекислого газа в химическое безотходное сырье (карбонаты, циклокарбонаты, синтез-газ) требует использования двухступенчатой (конверсия оксида углерода под давлением с последующей очисткой конвертированного газа от диоксида углерода горячим поташом или моноэтаноламином и удалением остаточных оксидов углерода каталитическим гидрированием) реакции. Основная проблема проведения данного преобразования заключается в том, что по энергетическим причинам данные реакции трудно согласовать друг с другом. Для обеспечения совместимости процессов с термодинамической

точки зрения необходимы соответствующие нанокатализаторы для получения полезного продукта в процессе протекания реакций. Авторами проведены натурные испытания различных катализаторов, была обнаружена совместимость реакции с двумя катализаторами, обладающими необходимыми свойствами: медное соединение для первого этапа реакции и соединение оксида цинка для второго этапа, а также продемонстрирована осуществимость этой реакции с использованием фенилэтилена, содержащегося в углеводородном соединении. Многочисленные процессы, которые можно использовать для получения метанола, можно разделить на три категории: косвенные, прямые и биотопливные. Косвенная конверсия имеет широкое распространение во всем мире. Данное преобразование протекает в процессе, в котором биомасса, уголь или природный газ конверсируются в смесь водорода и монооксида углерода, известную как синтез-газ. Синтез-газ перерабатывается в метанол с использованием различных методов преобразования. Проведено исследование по разработке и усовершенствованию нанокатализаторов для химической переработки диоксида углерода в метанол. Разработан алгоритм для моделирования состава, строения и свойств нанокатализаторов, а также синтезирован ряд новых соединений, способных удерживать в кристаллической решетке катионы с разными степенями окисления и размерами. Проведены работы по усовершенствованию нанокатализаторов на основе никеля глубокой гидроочистки метанола.

Ключевые слова: нанокатализаторы; химическое сырье; метанол; биотопливо; синтез-газ

Введение

Выбросы диоксида углерода в атмосферу постоянно увеличиваются по всему миру, начиная с доиндустриальной эпохи, достигнув уровня в 37,3 млрд т в 2020 году. Этот факт является следствием увеличения концентрации CO_2 в атмосфере с 280 миллионов долей в 1980-х годах до 420 миллионов долей в 2019 году, со средним ростом 1,5–2 миллионов долей/год за последние 10 лет.

Более 60 % антропогенных выбросов парниковых газов (рис. 1А), из которых свыше 90 % приходится на CO_2 , поступают в атмосферу из энергетического сектора.

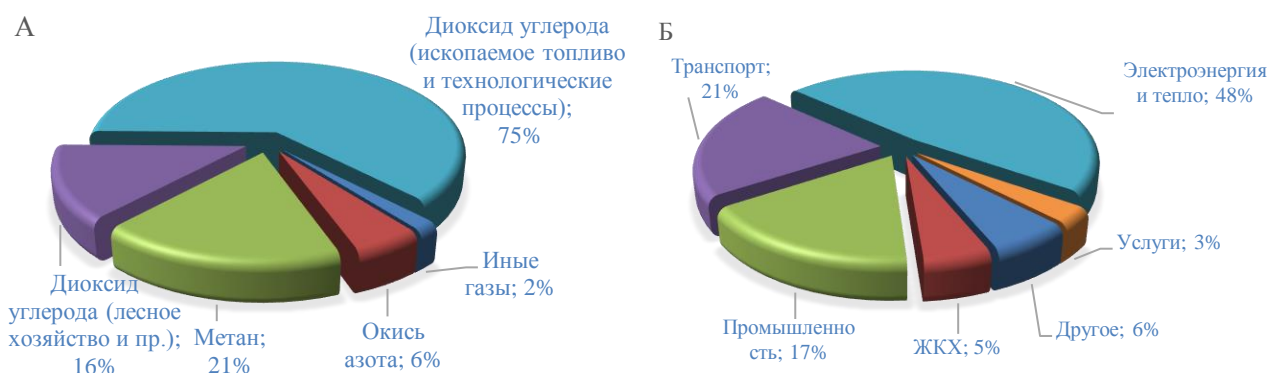


Рисунок 1. Выбросы парниковых газов и выбросы CO_2 [1]: А) мировые выбросы парниковых газов в 2018 году; Б) мировые выбросы CO_2 по секторам экономики в 2018 году

В период с 1978 по 2020 год наблюдалось увеличение на 155 % общего объема поставок первичных энергоресурсов, что связано с мировым экономическим ростом и индустриальным развитием. Несмотря на то, что в течение последних нескольких десятилетий наблюдалось особое развитие возобновляемых и ядерных источников энергии, мировое энергоснабжение было относительно неизменным в течение последних 50-и лет, а поставки ископаемого топлива

составляют 80 % от мировых поставок остальных видов топлива (в 2020 г.). Выбросы диоксида углерода связаны с промышленным применением ископаемого топлива: газ, нефть и уголь являются тремя видами топлива, на долю которых приходится наибольшее количество выбросов диоксида углерода в процессе их использования.

До начала 2000-х годов доля выбросов в атмосферу CO₂ в процессе использования нефти и газа превышала долю выбросов CO₂ от использования угля. Ситуация изменилась в начале 2000-х годов в связи с более высоким потреблением угля развивающимися странами, такими как Индия, Китай, Индонезия и ЮАР. В данных странах ставится упор на энергоемкие промышленные процессы, а также существуют большие запасы угля [1].

Основными источниками выбросов диоксида углерода считаются электростанции, нефтегазовая и химическая промышленность, цементная промышленность. В 2020 году на долю производства электроэнергии и тепла приходилось 48 % выбросов CO₂, что делает его самым высоким сектором среди источников загрязнения окружающей среды (рис. 1Б). Высокие показатели выбросов от производства энергии и тепла связаны с постоянным потреблением угля, который имеет самое высокое содержание углерода на единицу выделяемой энергии, по отношению к другим видам ископаемого топлива.

Предполагается, что подобная тенденция сохранится и в ближайшие годы, поскольку многие страны, такие как Китай, Индия, Индонезия и Южная Африка, производят 75 % электроэнергии и тепла за счет сжигания ископаемых видов топлива.

Выбросы CO₂ при производстве энергии по странам или регионам зависят от геополитической ситуации, экономики, типа топливно-энергетического комплекса. На долю 10 крупнейших стран-эмитентов (Китай, США, Индия, Россия, Япония, Германия, Корея, Канада, Иран и Саудовская Аравия) 75 % мировых выбросов CO₂. Большая часть выбросов CO₂ в атмосферу приходится на Азию (в основном Китай и Индию).

В 2020 году в Китае возросли выбросы CO₂ на 0,8 % по сравнению с 2019 годом, что стало самым низким ежегодным увеличением, наблюдавшимся за последние 20 лет.

Соединенные Штаты также показали увеличение выбросов CO₂ на 0,8 % в 2018 году, что ниже, чем в предыдущие 3 года. Этот факт связан со снижением выработки электроэнергии на угле и увеличением потребления природного газа.

В 2020 году Европейский Союз продолжал политику сокращения выбросов CO₂, связанную с уменьшением потребления ископаемого топлива для производства электроэнергии и снижением спроса на отопление помещений Европейский Союз снизил общий объем выбросов CO₂ на 6,7 %.

Методы и материалы

Целью данного исследования является обоснование подходов к разработке принципиально новых нанокатализаторов на основе меди и оксида цинка для последующей переработки синтез-газа в метанол и изучение их каталитической активности в процессе предобработки и оценки окисляемости исходного сырья.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать модификации матриц нанокатализаторов, промоторов и соотношений Cu/Zn в катализаторах.

- изучить зависимости показателей оптимального состава, адаптации свойств и процедуры приготовления активного, селективного и стабильного нанокатализатора для синтеза метанола.
- исследовать опытные образцы нанокатализаторов, служащих для переработки синтез-газа в метанол, определение их физико-химических и эксплуатационных свойств на соответствие основным требованиям нормативной документации.

Смесь водорода и монооксида углерода (синтез-газ), является очень важным промышленным газом, используемым для производства многих химических веществ (рис. 2).



Рисунок 2. Применение синтез-газа в химической промышленности [1]

В 2020 году номинальная тепловая мощность при производстве синтез-газа составила более 90 000 мегаватт тепловой энергии, 45 % из которых было использовано для производства химических веществ и 38 % — для производства синтетического топлива.

Синтез-газ в настоящее время производится в промышленных масштабах с помощью парового риформинга метана (1.1) с помощью наночастиц никеля или газификации и пиролизе углеродсодержащих материалов. Интересной альтернативой является получение синтез-газа из метана в процессе сухого риформинга метана (1.2). Другими альтернативными реакциями являются: частичное окисление метана (1.3), автотермический риформинг (1.4 и 1.5) и прямое окисление метана (1.6). Сопутствующими и побочными реакциями в производстве синтез-газа являются: сдвиг водяного газа (1.7), обратное смещение водяного газа (1.8), реакция Будуара (1.9), разложение метана (1.10) и окисление метана (1.11). Процессы производства синтез-газа приведены в таблице 1.

Таблица 1

Процессы риформинга метана, протекающие при получении синтез-газа [1]

Процесс	Реакции	ΔH (кДж/моль)	№ реакции
Основная			
Паровой риформинг метана (ПРМ)	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	206	(1.1)
Сухой риформинг метана (СРМ)	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	247	(1.2)
Частичное окисление метана (ЧОМ)	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	-36	(1.3)
Автотермический риформинг	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	247	(1.4)
	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	206	(1.5)
Прямое окисление метана (ПОМ)	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$	-880	(1.6)
Три-риформинг	Комбинация ПРМ, СРМ и ЧОМ		
Сопутствующие и побочные			
Сдвиг водяного газа (СВГ)	$H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41	(1.7)
Обратное смещение водяного газа (ОСВГ)	$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$	41	(1.8)
Реакция Будуара (РБ)	$2CO \rightleftharpoons C + CO_2$	-172	(1.9)
Разложение метана (РМ)	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	75	(1.10)
Окисление метана (ОМ)	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$	-802	(1.11)

С точки зрения химической утилизации CO₂, наиболее перспективной является реакция СРМ. С другой стороны, благодаря дезактивации катализаторов путем образования кокса и спекания активного материала, применяются комбинации реакций риформинга:

- комбинация ПРМ и СРМ для уменьшения образования каталитического кокса путем окисления углеродных отложений с помощью реакции СВГ в присутствии воды;
- автотермический риформинг, т.е. сочетание экзотермического ЧОМ и эндотермического процесса риформинга (СРМ или ПРМ), для того чтобы изменить молярное отношение H₂/CO и уменьшить количество энергии, необходимой для реакции риформинга;
- три-риформинг метана (ТРМ), с комбинацией реакций ПРМ, СРМ и ЧОМ.

Процесс три-риформинга может непосредственно производить синтез-газ с требуемым молярным отношением H₂/CO путем модификации состава исходного газа, т.е. соотношения H₂O/CO₂/O₂/CH₄.

Данный процесс перспективен, поскольку он может непосредственно использовать дымовой газ от электростанции, без необходимости энергозатратной и дорогостоящей стадии разделения CO₂. Так как в дымовых газах электростанций присутствуют O₂ и H₂O, на процесс ТРМ влияют реакция СВГ и окисление метана, следовательно, ТРМ является трудным химическим процессом.

Биогаз образуется из метана (CH₄) и диоксида углерода (CO₂), которые могут быть использованы в качестве сырья при сухом риформинге метана, а также при риформинге биогаза для получения синтез-газа. Метан и углекислый газ являются основными компонентами парниковых газов.

Риформинг биогаза является частью технологий, нацеленных на использование CO₂ и сокращение выбросов парниковых газов в атмосферу. Синтез-газ (H₂ и CO) используется в производстве метанола и участвует в реакции Фишера-Тропша для получения синтетического топлива.

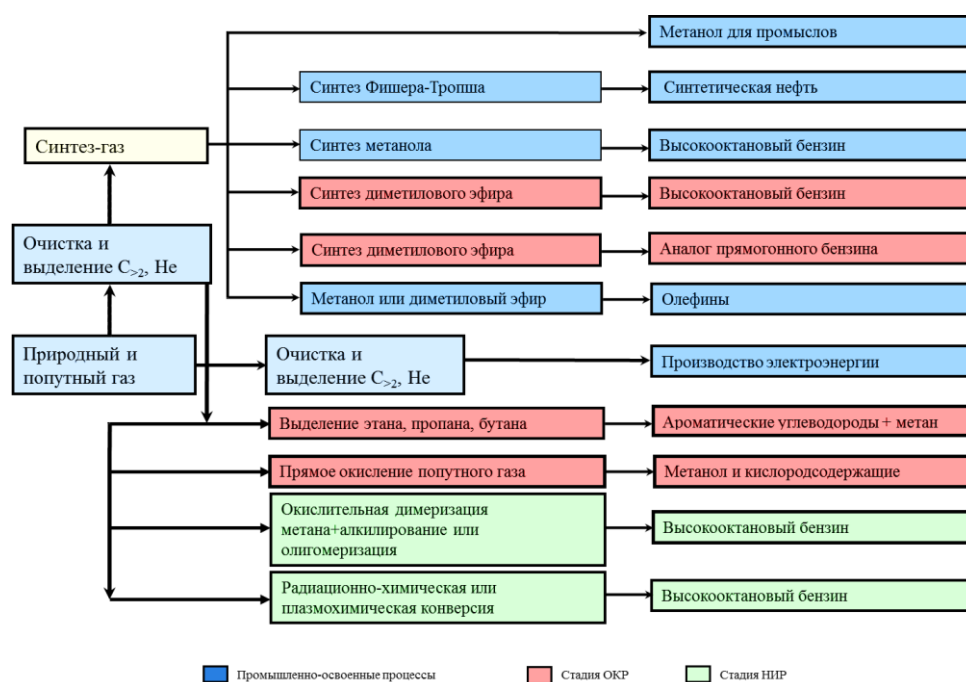


Рисунок 3. Технологическая схема получения биотоплива [1]

На рисунке 3 представлены перспективные и применяемые в промышленности возможности получения биотоплива. Метанол синтезируется из синтез-газа в качестве сырья в промышленности (1.12):



Источником синтез-газа может быть ископаемое топливо, такое как природный газ, уголь или нефть. Метанол, полученный из природного газа в качестве сырья, составляет более половины от общего объема производства. Сегодня в мире широко применяется метод промышленного производства метанола. Синтез метанола из синтез-газа — классическая каталитическая реакция. При производстве метанола многие промышленные и рабочие условия определяются природой катализатора. Разработка катализаторов с высокой селективностью, высокой активностью и превосходной стабильностью является ключом к технологии синтеза газа в метанол. В исследовании рассматриваются катализаторы на основе меди, используемые в синтезе метанола из синтез-газа.

Результаты

На первом этапе работы были поставлены следующие задачи: теоретическое обоснование возможности разработки новых видов катализаторов — анализ проблем и перспектив; создание модели реакции для синтеза метанола из синтез-газа; создание модели поверхности Cu (110) и ZnO (110).

В данном исследовании была использована компьютерная программа «Material studio» (рис. 4), которая позволяет проводить моделирование молекулярной структуры. Materials Visualizer является основным модулем «Material studio», содержит все инструменты, необходимые для построения структурных моделей молекул, кристаллов и полимерных материалов. Авторы использовали модули «CASTEP» и «DMol3».

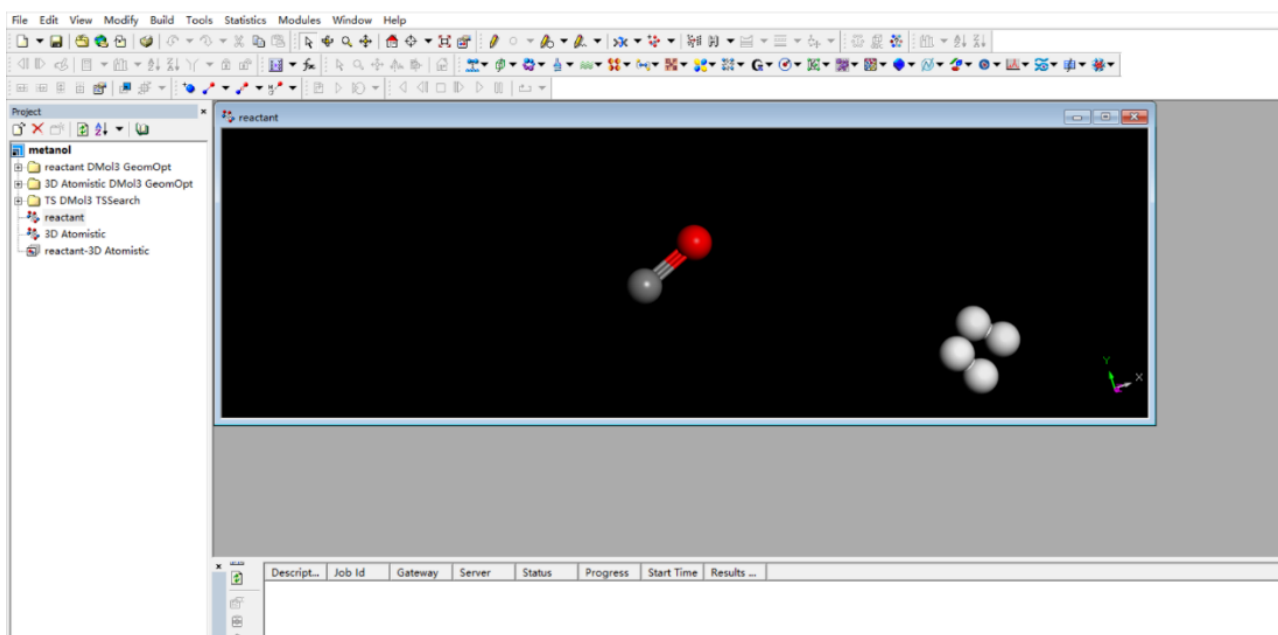


Рисунок 4. Программный интерфейс «Material studio» (Materials Visualizer) [9]

Проведено моделирование реакций синтеза метанола из синтез-газа и рассчитаны поверхности Cu (110) и ZnO (110) (рис. 5–12).

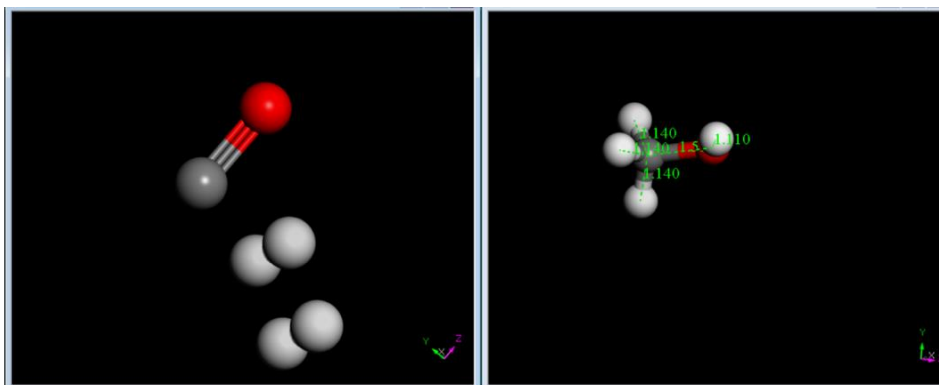


Рисунок 5. Создание молекулярной структуры H_2 , CO (слева) и CH_3OH (справа) и их оптимизация [9]

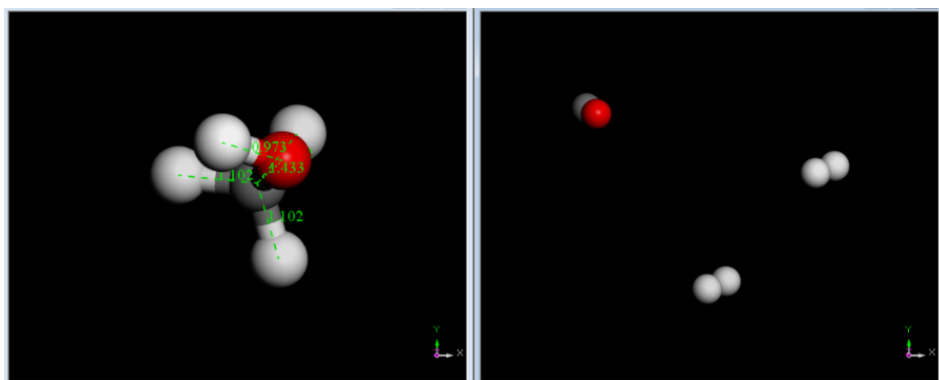


Рисунок 6. Предварительное протекание реакции получения метанола [9]

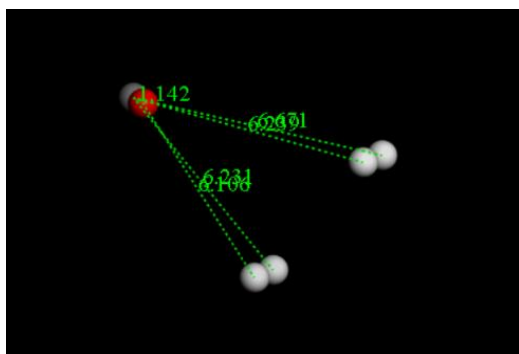


Рисунок 7. Моделирование переходного состояния с помощью модуля «DMol3» [9]

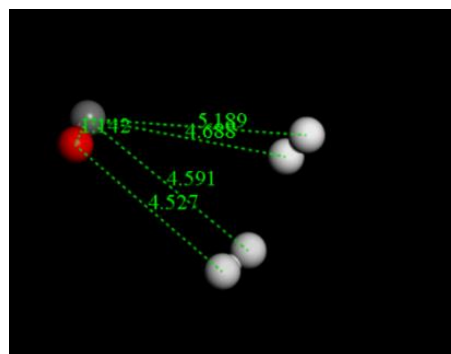


Рисунок 8. Оптимизация переходного состояния реакции [9]

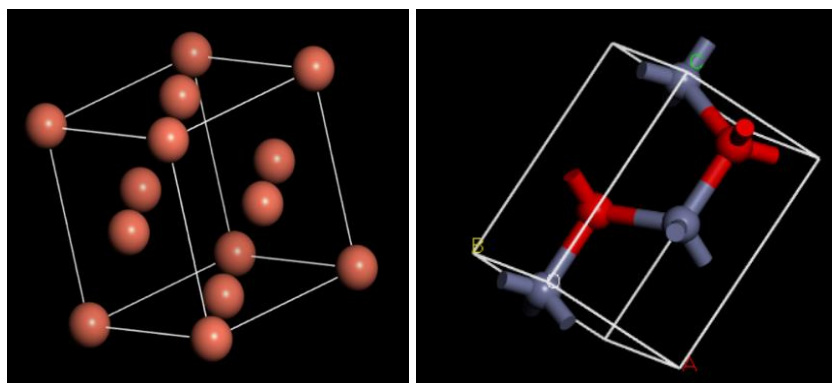


Рисунок 9. Создание кристаллических структур Si (слева) и ZnO (справа) [9]

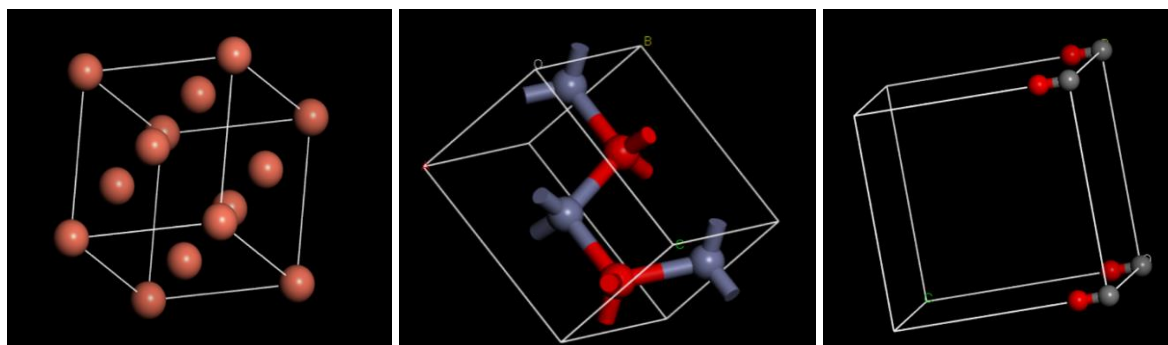


Рисунок 10. Структура Cu, ZnO и CO после оптимизации [9]

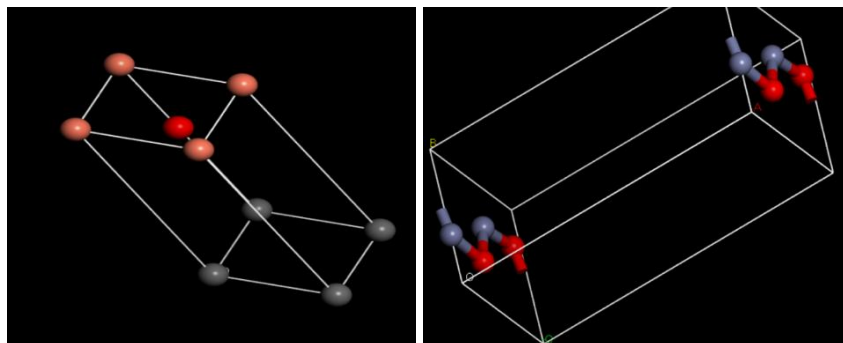


Рисунок 11. Поверхность Cu (110) и ZnO (110) и их оптимизация [9]

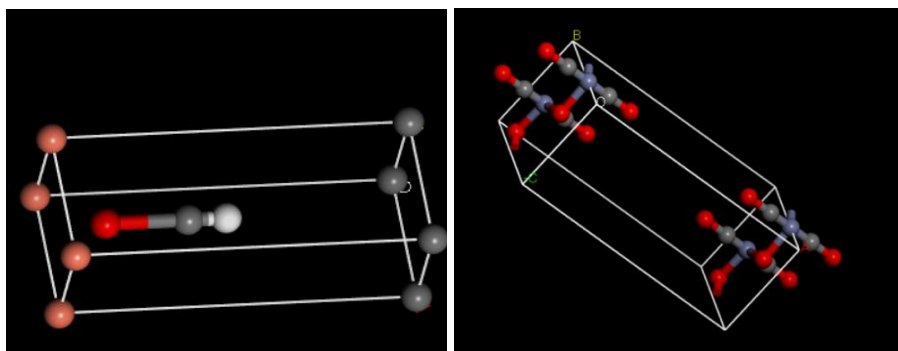


Рисунок 12. Адсорбция CO на Cu(110) и ZnO(110) [9]

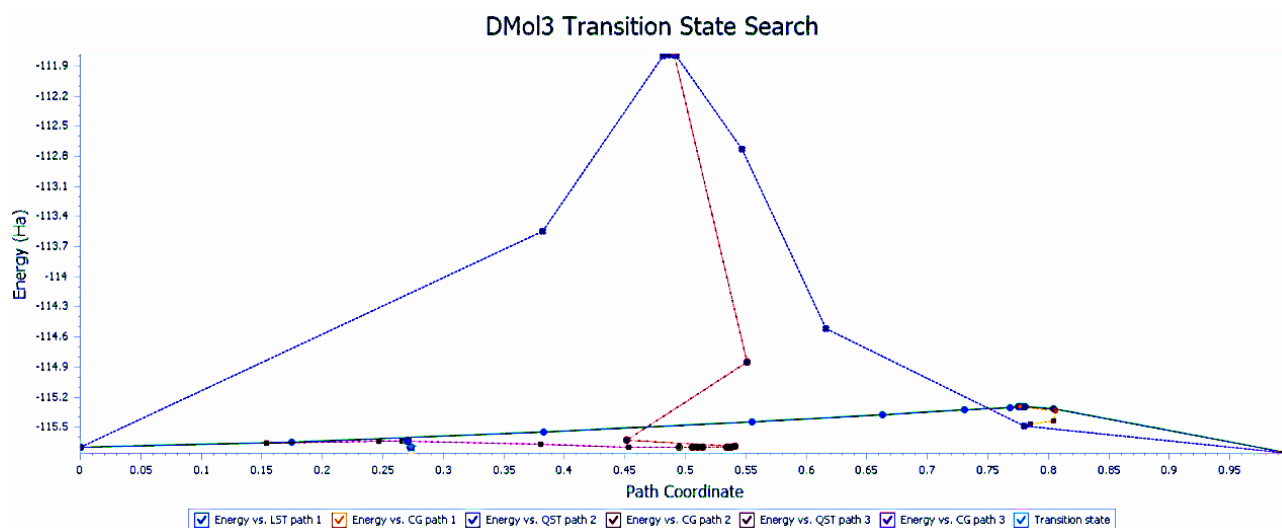


Рисунок 13. Энергия реакции и адсорбции CO на Cu (110) и ZnO (110) [9]

Полученные результаты (рис. 13) можно сформулировать следующим образом: энергия реакции составляет $-36,356$ ккал/моль; $-1253,27$ эВ — энергия адсорбции CO на Cu(110), а энергия адсорбции CO на ZnO(110) $-15,33$ эВ, следовательно, медь имеет лучшую характеристику для адсорбции оксида углерода, чем оксид цинка; эффект смешивания нескольких металлов для катализа будет сильнее, чем при использовании одного металла. В настоящее время в промышленности применяют медно-цинковые катализаторы.

Помимо Cu и ZnO для получения метанола, в качестве катализатора, можно использовать Ni. Благодаря высокой активности, стабильности и экономическим преимуществам наночастицы никеля, нанесенные на керамический материал, являются катализатором, наиболее часто используемым в процессах получения метанола [2]. При этом частицы никеля экономически невыгодно использовать в промышленных масштабах. Основная проблема использования данного катализатора — углеродистое осаждение на поверхности никелевого катализатора. С другой стороны, устойчивость к дезактивации является одним из важнейших свойств, помимо высокой активности и стабильности.

Активная фаза, носитель катализатора, промотеры и способы приготовления являются основными факторами, для повышения каталитических характеристик и минимизации воздействия кокса.

Катализаторы, разработанные по Золь-Гель технологии, в частности аэрогель, показывают улучшенные каталитические характеристики, более высокое взаимодействие металла с носителем катализатора, металлическую дисперсию, площадь поверхности и меньший размер частиц и снижение углеродистого осаждения [3].

Среди способов получения аэрогеля и ксерогеля преимущественно используется пропиленоксид, который в качестве гелеобразующего агента является простым и более эффективным соединением [4].

Катализатор аэрогеля Ni10-Al₂O₃ (10 % по массе) приготовили по Золь-Гель технологии со сверхкритической сушкой с использованием CO₂. Соли Ni(NO₃)₂ * 6H₂O и Al(NO₃)₃ * 9H₂O растворяли в этаноле, перемешивали при комнатной температуре в течение 20 минут при 500 об/мин до получения однородного раствора.

В качестве гелеобразующего агента добавляли пропиленоксид. Через 6 минут без перемешивания образуется гель.

Созревание геля происходило при комнатной температуре в течение 48 ч., затем проводилась промывка этанолом. Далее гель сушили надкритическим потоком CO₂ при температуре в 50 °C и давлении в 100 бар в течение 4 часов. Те же самые шаги выполнены для Ni10-Al₂O₃ ксерогельного катализатора. Исключением была сверхкритическая сушка, которую заменили на сушильный шкаф с температурой в 80 °C в течение 3 дней. Прокаливание проводили при температуре в 700 °C со скоростью нагревания до 10 °C*мин⁻¹ в течение 5 ч. для обоих катализаторов.

Площадь поверхности, объем пор и средний диаметр пор катализаторов были получены с помощью модифицированного оборудования типа ASTM. Катализаторы подвергали предварительной вакуумной дегазации при температуре в 200 °C в течение 2 часов. Реакции риформинга биогаза проходят с использованием термобаланса под давлением, который работает как дифференциальный реактор, позволяющий количественно определить массу кокса, образовавшегося в ходе реакции. Масса катализатора составляла 50 мг. Первоначально катализаторы восстанавливали в потоке водорода (25 мл*мин⁻¹) и аргона (100 мл*мин⁻¹) при скорости нагревания 20 °C*мин⁻¹ до температуры 800 °C в течение 1 часа.

Реакции проводили при температуре в 700 °С, атмосферном давлении, с расходом газа: 20 мл*мин⁻¹ — CH₄, 20 мл*мин⁻¹ — CO₂ и 100 мл*мин⁻¹ — Ar.

В таблице 2 приведены значения удельной площади поверхности, объема и среднего диаметра пор для катализаторов.

Таблица 2
Физико-химические свойства аэрогелевого и ксерогельного катализаторов [4]

Катализаторы	S (м ² /г)	V _p (см ³ /г)	D _p (нм)
Аэрогелевый	240.4	1.16	19.28
Ксерогельный	199.3	0.23	4.84

Изменение метода сушки (аэрогель на ксерогель) привело к уменьшению удельной площади поверхности, объема пор и среднего диаметра пор. Катализаторы аэрогелевый и ксерогельный имели высокую удельную поверхность, как и ожидалось от катализаторов, приготовленных по Золь-Гель технологии [5].

Реакции риформинга биогаза проводили при объемной скорости 168000 мл³/с и мольном соотношении CH₄:CO₂ = 1:1. Конверсии метана и диоксида углерода составляли менее 15 % в соответствии с пределом, установленным для дифференциального реактора.

Производство синтез-газа (рис. 14) увеличилось при использовании аэрогелевого катализатора. Оба катализатора оставались активными и стабильными. Через 5 часов выработка H₂ и CO составила 0,848 и 0,868 моль (H₂/CO = 0,976) для аэрогелевого и 0,015 и 0,071 моль (H₂/CO = 0,210) для ксерогельного катализатора соответственно. Количество углерода, осажденного в конце риформинга биогаза, составило 4,42 мг (на аэрогелевом катализаторе) и 3,00 мг (на ксерогельном катализаторе).

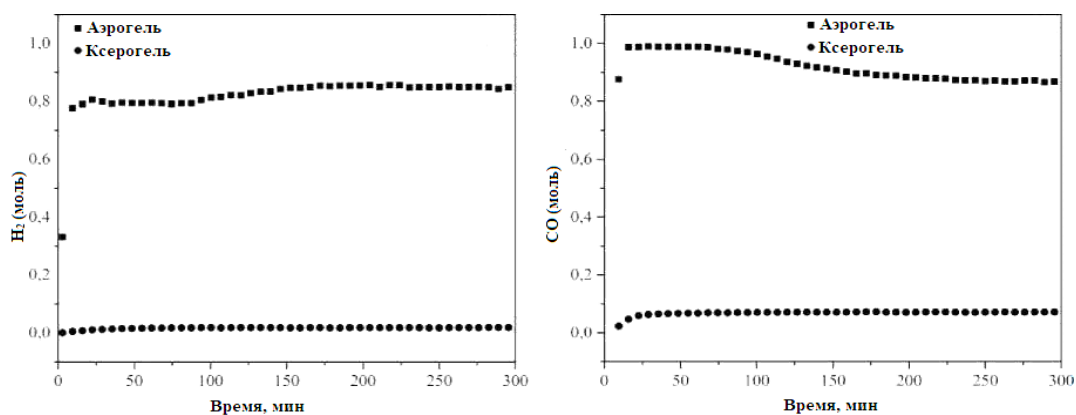


Рисунок 14. Получение водорода и угарного газа в процессе риформинга биогаза с использованием катализаторов аэрогеля и ксерогеля при температуре в 700 °С [4]

Наименьшее образование кокса на ксерогельном катализаторе не оправдывает использование данного катализатора в процессе получения синтез-газа, так как ксерогельный катализатор не достиг ожидаемого отношения H₂/CO и не дал удовлетворительного результата по получению синтез-газа [6]. Низкое производство синтез-газа объясняет небольшое количество кокса, осажденного на этом катализаторе.

Способ получения с использованием Золь-Гель технологии в присутствии пропиленоксида в качестве гелеобразующего агента был эффективен при получении катализаторов аэрогелевого и ксерогельного катализаторов [7]. Метод физической адсорбции азота доказал эффективность метода для разработки катализаторов с высокой удельной площадью поверхности, мезопористой и в наноразмерном измерении [8].

Катализатор аэрогеля обладает самой большой площадью поверхности и самой высокой выработкой синтез-газа, а также является наиболее селективным для водорода.

Оба катализатора оставались активными и стабильными в конце реакции. Наименьшее образование кокса произошло на ксерогельном катализаторе. Тем не менее, катализатор аэрогеля является наиболее перспективной альтернативой для производства синтез-газа и минимизации отложения углерода при риформинге биогаза.

Обсуждение

В настоящее время глобальное потепление представляет собой проблему, которая вызывает серьезную озабоченность в связи со значительным увеличением выбросов антропогенных парниковых газов (ПГ), таких как диоксид углерода, метан, закись азота и фторированных газов [9]. В настоящее время на диоксид углерода приходится наибольшая доля антропогенных выбросов парниковых газов, которые в основном образуются в результате сжигания ископаемого топлива. Концентрация CH_4 в атмосфере намного ниже, чем CO_2 ; тем не менее, его глобальный потенциал потепления примерно в 25 раз выше, чем глобальный потенциал потепления CO_2 , так что CH_4 влияет на атмосферный парниковый эффект.

В атмосфере часть антропогенных выбросов CO_2 и CH_4 обусловлена образованием и выделением биогаза. Биогаз — газ, выделяющийся в результате процесса, называемого анаэробным сбраживанием [10].

Анаэробное сбраживание является частью преобразования отходов в потенциальные полезные источники энергии посредством обработки различных органических отходов на таких объектах, как свалки, очистные сооружения и биогазовые установки. Отходы от этих объектов являются опасными. Биогаз считается возобновляемым источником энергии, который в основном состоит из CH_4 и CO_2 , а также других микроэлементов, таких как аммиак, сероводород, водород, монооксид углерода, кислород и азот.

Биогаз можно сжигать для выработки тепла и электроэнергии после его обработки. Для переработки биогаза в газообразное топливо или газ, обогащенный водородом, существует множество термохимических процессов, таких как паровой риформинг, сухой риформинг, частичное окисление, автотермический риформинг и тририформинг [11].

Практически все эти способы каталитического парциального окисления метана являются передовыми, поскольку имеют ряд преимуществ перед другими реакциями.

Каталитическое парциальное окисление метана относится к экзотермической реакции, таким образом, данная реакция, с помощью катализаторов, может протекать быстро, что приведет к получению большего объема синтез-газа. Полученный синтез-газ характеризуется соотношением H_2/CO , равным приблизительно 2, что идеально для синтеза метанола, диметилового эфира и синтеза Фишера-Тропша. Реакция включает экзотермическую реакцию горения, сопровождаемую двумя эндотермическими реакциями метана. Так как CH_4 и CO_2 являются двумя основными ингредиентами в биогазе, эти два ПГ могут быть одновременно преобразованы в синтез-газ через частичное окисление биогаза, тем самым приводя к двойному сокращению ПГ.

Риформинг биогаза осуществляется в двухвитковом спиральном реакторе. Когда биогаз подается в реактор на входе, он течет по приточному каналу, попадает в слой катализатора, где запускаются химические реакции, далее он стекает по выходному каналу, а затем покидает реактор на выходе [12].

В центре реактора находился слой нанокатализатора на основе родия (Rh 5 % и 95 % α -Al₂O₃). Конверсия CH₄ в реакторе в отсутствие рециркуляции тепла составляет от 86,5 до 95,4 %. Когда тепло в газообразном продукте восстанавливается для предварительного нагрева подаваемого газа, реакция в слое катализатора резко усиливается, и почти весь CH₄ потребляется независимо от биогаза и соотношения O₂/CH₄ [13]. Механизмы реакции в слое катализатора предполагают, что сухой риформинг является основным механизмом синтез-газообразования.

В пределах исследуемого диапазона соотношения O₂/CH₄ до 31,12 % CO₂ можно преобразовать в СО. Из-за использования CO₂ в реакторе с избыточной энтальпией выход СО обычно больше, чем теоретический результат частичного окисления биогаза. Самый высокий выход синтез-газа составляет 2,80 моль/(моль CH₄), примерно 93 % от теоретического результата.

Заключение

В связи с ростом выбросов парниковых газов в атмосферу с вероятным глобальным изменением климата и повышение социальной осведомленности людей по поводу мировых экологических проблем, технологии улавливания, переработки и утилизации диоксида углерода являются потенциальным решением экологических и энергетических проблем. С другой стороны, хоть улавливание и переработка CO₂ способствует сокращению атмосферных выбросов, при этом увеличивается общий объем производства CO₂.

Улавливание CO₂ из дымовых газов нефтеперерабатывающих и энергетических предприятий может быть энергоемким и дорогостоящим, но при этом технически осуществимым. В настоящее время, данная технология применяется на некоторых предприятиях Германии, производящих CO₂ для промышленного использования. Кроме того, исследования процессов улавливания CO₂ могут привести к снижению затрат или энергетических потребностей предприятий.

Двумя основными кандидатами на хранение больших объемов CO₂ являются растворение объема газа в океане и его хранение в подземных резервуарах. Однако, встает ряд вопросов, которые необходимо учитывать: при захоронении в океане, наиболее серьезными проблемами являются экологические последствия и эффективность хранения, а при хранении CO₂ в подземных резервуарах, важнейшее значение уделяется вопросу о целостности хранилищ и экологическим последствиям при их возможной разгерметизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев К.А., Щерба В.А. Диоксид углерода как химическое сырье // В сборнике: География: развитие науки и образования. Сборник статей по материалам ежегодной международной научно-практической конференции LXXIV Герценовские чтения. Отв. редакторы С.И. Богданов, Д.А. Субетто, А.Н. Паранина. Санкт-Петербург, 2021. С. 149–157.
2. Салаватов Т.Ш., Байрамова А.С.К., Воробьев К.А. Использование диоксида углерода в качестве химического сырья // Вестник евразийской науки. 2021. Т. 13. № 2. С. 2.
3. Xu S.K., Su Y.L. and Li L.M. Effect of ZrO₂ on CuO-ZnO-ZrO₂ Catalysts for Methanol Synthesis from Synthesis Gas. (Journal of Fuel Chemistry and Technology vol 35(6) pp. 696–700.

4. Воробьев А.Е., Воробьев К.А. Наноматериалы и нанотехнологии: Особенности протекания физико-химических процессов в наносистемах. — Издательство: Palmarium Academic Publishing, Место издания: 17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius. ISBN: 978-620-2-38144-4. 2018. — 113 с.
5. Хромых Л.Н., Литвин А.Т., Никитин А.В. Применение углекислого газа в процессах повышения нефтеотдачи пластов // Вестник Евразийской науки, 2018 № 5.
6. Shanghai Institute of Applied Technology. Method for preparing copper-zinc-zirconium composite oxide catalyst. CN102078814A (Patent) 2012.
7. Мещук А.А., Болдырев К.А., Баженов П.А. Применение биогаза для газификации удаленных регионов и снижения негативного влияния деятельности человека на окружающую среду // Вестник Евразийской науки, 2019 № 1.
8. Zhejiang University. Supported copper-based catalyst for synthetic gas-to-methanol, and preparation method. CN104841429A (Patent) 2015.
9. Воробьев А.Е., Чжан Ляньцзы, Воробьев К.А., Ибрагимов Р. Исследование основных свойств наночастиц оксидов железа // Вестник Атырауского института нефти и газа. 2018. № 4(48). С. 153–163.
10. Горбылева Я.А. О технологиях закачки выхлопных (дымовых) газов для извлечения нефти // Вестник Евразийской науки, 2021 № 4.
11. Воробьев К.А., Щерба В.А. Оценка эффективности применения аэрогелевого и ксерогельного катализаторов для получения синтез-газа // В сборнике: Геоэкология, инженерная геодинамика, геологическая безопасность. Печеркинские чтения. Сборник научных статей по материалам Международной научно-практической конференции. Пермь, 2020. С. 63–67.
12. Nippon Steel Engineering Technology Co., Ltd. Methanol synthesis catalyst, method for producing such catalyst and method for producing methanol CN101384362A (Patent) 2009.
13. Сигиневич Д.А., Ефимова А.Н. Переработка попутного нефтяного газа как ресурс развития газонетехимической отрасли в Российской Федерации // Вестник Евразийской науки, 2018 № 5.

Chekushina Tatiana Vladimirovna

Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia
E-mail: taniya_ch@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9261-1105>

RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=61549

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=8848759700>

Zhang Lianzi

Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia
E-mail: zhanglz04@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8266-3427>

RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=1000284

Vorobyev Kirill Alexandrovich

Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia
E-mail: k.vorobyev98@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5792-3979>

RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=887256

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=57193517186>

Development of nanosized catalysts for processing synthesis gas to methanol

Abstract. Conversion of carbon dioxide into chemical waste-free feedstock (carbonates, cyclocarbonates, synthesis gas) requires the use of a two-stage reaction (conversion of carbon monoxide under pressure, followed by purification of the converted gas from carbon dioxide with hot potash or monoethanolamine and removal of residual carbon oxides by catalytic hydrogenation) of the reaction. The main problem with this transformation is that, for energetic reasons, these reactions are difficult to coordinate with each other. To ensure the compatibility of the processes from a thermodynamic point of view, appropriate nanocatalysts are needed to obtain a useful product in the course of the reactions. The authors carried out field tests of various catalysts, discovered the compatibility of the reaction with two catalysts with the required properties: a copper compound for the first stage of the reaction and a compound of zinc oxide for the second stage, and also demonstrated the feasibility of this reaction using phenylethylene contained in a hydrocarbon compound. The numerous processes that can be used to produce methanol can be divided into three categories: indirect, direct, and biofuel. Indirect conversion is widespread throughout the world. This conversion takes place in a process in which biomass, coal or natural gas is converted to a mixture of hydrogen and carbon monoxide known as synthesis gas. The syngas is converted to methanol using a variety of conversion methods. Research on the development and improvement of nanocatalysts for the chemical processing of carbon dioxide into methanol has been carried out. An algorithm has been developed for modeling the composition, structure, and properties of nanocatalysts, and a number of new compounds have been synthesized that are capable of retaining cations with different oxidation states and sizes in the crystal lattice. Work has been carried out to improve nanocatalysts based on nickel for deep methanol hydrotreating.

Keywords: nanocatalysts; chemical raw materials; methanol; biofuels; synthesis gas