

*Ш.С. ИТКУЛОВА, Г.Д. ЗАКУМБАЕВА,  
А.К. ЕРМАГАНБЕТОВА, А.А. МУКАЖАНОВА, Е.Е. НУРМАКАНОВ*

## **КОНВЕРСИЯ БИОГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ И ДРУГИЕ ПРОДУКТЫ НА Mo-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы

*В работе рассмотрено превращение биогаза, содержащего метан и диоксид углерода в соотношении CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=53.5/46.5, на 1-2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM катализаторах. Определены влияние температуры, введение паров воды в исходную смесь и добавок минеральной кислоты в катализатор на конверсию биогаза. Показано, что при углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана на данных катализаторах образуется преимущественно синтез-газ с высоким отношением H<sub>2</sub>/CO (>1). В определенных условиях образуются углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> и оксигенаты.*

В последние годы в мире в связи с ограниченностью и неизбежным исчерпанием нефтяных запасов интенсифицировались работы по поиску возобновляемых источников энергии, разработке новых или усовершенствованию имеющихся энергосберегающих технологий, направленных на использование в качестве сырья широко распространенных, малоиспользуемых и/или требующих утилизации экологически вредных продуктов.

Метан можно отнести к возобновляемым источникам энергии и сырья, поскольку значительные его количества образуются при бактериальном брожении биомассы растительного и животного происхождения, а также в процессах переработки органического сырья. Образующийся биогаз состоит из 50–87 % метана, 13–50 % диоксида углерода (CO<sub>2</sub>), незначительных количеств H<sub>2</sub> и примесей H<sub>2</sub>S. Перечень органических отходов, пригодных для производства биогаза, очень широк. Кроме отходов, биогаз можно производить из специально выращенных энергетических культур. Выход биогаза зависит от содержания сухого вещества и вида используемого сырья и может достигать 300 м<sup>3</sup> из 1 тонны. Из тонны навоза крупного рогатого скота получается 50–65 м<sup>3</sup> биогаза с содержанием метана 60% и 150–500 м<sup>3</sup> биогаза из различных видов растений с содержанием метана до 70 %. Максимальное количество биогаза – 1300 м<sup>3</sup> с содержанием метана до 87 % можно получить из жира. Сегодня применение энзимов, бустеров для искусственной деградации сырья и других приспособлений позволяет увеличивать выход биогаза на обычной установке с выходом от 60% до 95%.

Уже в настоящее время экономически выгодной альтернативой магистральному природному газу и электроэнергии представляется так называемая биогазовая энергетика. Расширение производства биогаза в мире, практически неисчерпаемые источники его получения позволяют предполагать, что биогаз может быть использован как альтернативное сырье не только для энергетики, но и для переработки с целью получения нефтехимических продуктов, таких как жидкое моторное топливо, кислородсодержащие соединения и др. Например, авторами [1] сообщается, что в результате конверсии биогаза, полученного из отходов крупного рогатого скота, образуется формальдегид на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>-катализаторе. Запатентован каталитический способ получения жидкого топлива из биогаза [2]. Но наиболее перспективным представляется углекислотная конверсия биогаза, поскольку биогаз содержит в своем составе в достаточном количестве метан и диоксид углерода. Надо отметить, что в мире разрабатываются процессы с использованием смеси метан + диоксид углерода путем так называемого углекислотного реформинга метана [3-8 и др.]. Актуальность данного направления обусловлена вовлечением метана и диоксида углерода – двух парниковых газов в процесс получения синтез-газа. Синтез-газ является, в свою очередь, сырьем для получения ряда товарных продуктов посредством промышленно-применимой GTL-технологии [9-11 и др.].

Исследования в области способов производства синтез-газа, отличными от паровой конверсии метана, находятся на стадии пилотных полупромышленных испытаний. Работ по каталитической переработке биогаза практически нет. Имеются сведения о том, что украинская инжиниринговая

компания Теплосоюз разрабатывает плазмохимический способ получения синтез-газа из биогаза [12]. По мнению авторов настоящей статьи, наличие обоих исходных продуктов ( $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ ) в биогазе позволяет использовать его как готовое реакционное сырье для процесса углекислотного реформинга метана. В работе [13] авторами на основе сравнения эксплуатационных затрат способы получения синтез-газа располагаются в следующей последовательности: паровая конверсия > гомогенное окисление > автотермическая конверсия ( $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$  > углекислотная конверсия > комбинированная конверсия > парциальное окисление. По мнению авторов [13], для повышения энергетического потенциала биогаза, получаемого сбраживанием органических отходов, наиболее интересной является углекислотная конверсия метана (УКМ). Наибольшей проблемой, препятствующей широкому внедрению процесса УКМ в производство, является науглероживание поверхности существующих катализаторов. Данная проблема может быть решена с помощью создания новых катализаторов, устойчивых к науглероживанию, либо же введением паров воды, предотвращающей коксообразование.

В настоящей работе были исследованы новые катализаторы на основе Mo, нанесенные на матрицу, состоящую из оксида алюминия и цеолита, подвергнутые кислотной обработке, в процессах УКМ и комбинированной – пароуглекислотной конверсии метана (иначе бириформинг метана) [14-15].

### Экспериментальная часть

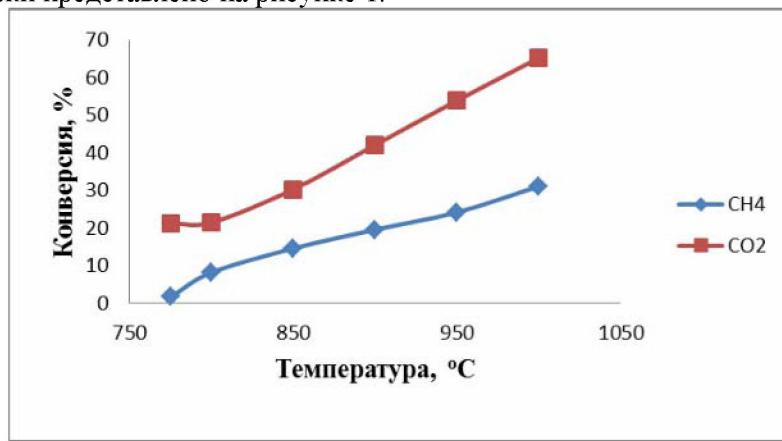
В работе была использована модельная биогазовая смесь  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=53.5/46.5$  с добавлением или без паров воды (до 20 об.%) для осуществления пароуглекислотного и соответственно углекислотного превращения биогаза. Для проведения процессов использовались новые катализаторы на основе Mo, нанесенных на матрицу, состоящую из оксида алюминия, промотированную цеолитом – HZSM и обработанную добавками минеральной кислоты: 1-2%Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -HZSM-катализаторы.

Процесс проводился в лабораторной проточной установке при атмосферном давлении и варьировании объемной скорости в пределах  $500\text{-}1000 \text{ ч}^{-1}$  и температуры процесса от  $500\text{-}1100^\circ\text{C}$ . Анализ исходных и конечных продуктов реакции проводился в режиме on-line с использованием газовой хроматографии.

### Результаты и их обсуждение

#### 1.1 Углекислотная конверсия

Реформинг биогаза на Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -HZSM-катализаторе проводился при варьировании температуры от  $775$  до  $1000^\circ\text{C}$ . Влияние температуры на степень конверсии метана и диоксида углерода графически представлено на рисунке 1.



**Рис. 1.** Влияние температуры на конверсию  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  при углекислотной переработке биогаза на Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -HZSM катализаторе ( $\text{CH}_4:\text{CO}_2=53.5:46.5$ ,  $P=0.1\text{ MPa}$ ,  $V_o=1000\text{ ч}^{-1}$ )

С повышением температуры степени конверсии метана и диоксида углерода возрастают. Так, степень конверсии метана растет от 1,7 до 31,1% с увеличением температуры от  $775$  до  $1000^\circ\text{C}$ , а степень конверсии диоксида углерода повышается от 21,3 до 65,2% в том же температурном интервале.

Во всем изученном интервале температур продуктом углекислотного риформинга биогаза на 2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM катализаторе является синтез-газ. Также образуются следы C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub> углеводородов и следы оксигенатов. Соотношение H<sub>2</sub>/CO в синтез-газе при температуре 1000°C составляет 1,2 (таблица 1). Надо отметить, что с повышением температуры содержание водорода в синтез-газе повышается. Так, рост температуры от 775 до 1000°C вызывает повышение соотношения H<sub>2</sub>/CO от 0,5 до 1,2. При высоких температурах 900-1000°C образуются следы оксигенатов. В температурном интервале от 800 до 900°C образуются следы C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub> углеводородов, а при 1000°C образуется этилен в количестве 0,2%.

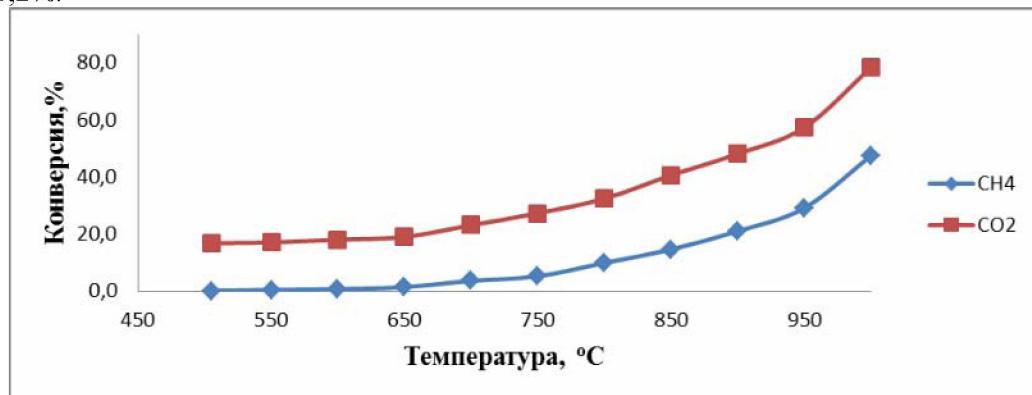
**Таблица 1.** Углекислотная конверсия биогаза на 2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-катализаторе  
(CH<sub>4</sub>: CO<sub>2</sub>= 53,5 : 46,5 P=0,1МПа, V<sub>o</sub>=1000ч<sup>-1</sup>)

t, °C	Степень конверсии, %		H <sub>2</sub> /CO	Выход продуктов	
	X <sub>CH4</sub>	X <sub>CO2</sub>		y/b	Оксигенаты
800	8,2	21,5	0,5	сл. C <sub>6</sub>	-
900	19,6	42,1	0,8	сл. C <sub>2</sub>	сл.
1000	31,1	65,2	1,2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 0,2%	сл.

Таким образом, катализатор 2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM проявляет активность не только по выходу синтез-газа, но и по образованию таких углеводородов, как C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>. Выход этих углеводородов свидетельствует о протекании процессов димеризации и тримеризации при высоких температурах процесса образующихся CH<sub>2</sub>адс промежуточных соединений.

## 1.2. Пароуглекислотная конверсия

Изменение степени конверсии CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в зависимости от температуры в процессе пароуглекислотной конверсии метана графически показано на рисунке 2. При температуре 1000°C степень конверсии метана и диоксида углерода достигают максимального значения и составляют 43,7 и 78,2%.



**Рис. 2.** Влияние температуры на конверсию CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> при пароуглекислотном риформинге биогаза на 2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM катализаторе (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1,15:1: 0,2, P=0,1 МПа, V<sub>o</sub>=1000ч<sup>-1</sup>)

При пароуглекислотной конверсии метана на 2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-катализаторе продуктом реакции является синтез-газ. При максимальной степени превращения метана при температуре процесса 1000°C образующийся синтез-газ имеет состав H<sub>2</sub>/CO=2,4 (таблица 2). На этом катализаторе при пароуглекислотной конверсии также происходит повышение отношения H<sub>2</sub>/CO. С повышением температуры от 800 до 1000°C отношение H<sub>2</sub>/CO возрастает от 0,7 до 2,4. Надо отметить, что при пароуглекислотном риформинге происходит большее образование водорода, чем при углекислотном во всем температурном интервале (таблицы 1 и 2). При пароуглекислотном риформинге также образуются следовые количества оксигенатов и при 900 °C образуется C<sub>6</sub> углеводородная фракция в количестве 0,2% (таблица 2).

**Таблица 2.** Пароуглекислотная конверсия биогаза на Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-катализаторе  
(CH<sub>4</sub>: CO<sub>2</sub>= 1,15 : 1: 0,2, P=0,1МПа, V<sub>o</sub>=1000ч<sup>-1</sup>)

t,°C	Степень конверсии, %		H <sub>2</sub> /CO	Выход продуктов	
	X <sub>CH4</sub>	X <sub>CO2</sub>		y/b	оксигенаты
800	9,8	32,3	0,7	-	-
900	20,9	48,0	2,1	C <sub>6</sub> = 0.2%	сл.
1000	47,3	78,2	2,4	-	сл.

Сравнительная характеристика углекислотной и пароуглекислотной конверсии биогаза на Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM приведена в таблице 3. Вода оказывает положительное влияние на Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-катализатор, так как возрастают степени конверсии как метана, так и диоксида углерода, также в составе синтез-газа увеличивается содержание водорода в два раза. Вода не оказывает существенного влияния на выходы углеводородов и оксигенатов.

**Таблица 3.** Влияние воды на риформинг биогаза на Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-катализаторе  
при t=1000°C, P=0,1МПа, , V<sub>o</sub>=1000 ч<sup>-1</sup>

Процесс	V <sub>H2O</sub> , об. %	Конверсия, %		H <sub>2</sub> /CO	Выход продуктов	
		X <sub>CH4</sub>	X <sub>CO2</sub>		y/b	оксигенаты
CO <sub>2</sub> риформинг	0	31,1	65,2	1,2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> – 0.2%	сл.
Бириформинг	20	47,3	78,2	2,4	-	сл.

Данные по влиянию количества второго металла в составе катализатора на процесс конверсии биогаза приведены в таблице 4. Повышение количества металла в активной фазе от 1 до 2 мас.% оказывает различное влияние на конверсию метана и диоксида углерода. С повышением количества активной металлической фазы от 1 до 2% степень конверсии метана увеличивается от 9,8-47,3% до 15,4-51,2% в температурном интервале 800-1000°C, в то время как степень конверсии диоксида углерода снижается от 32,3-78,2 до 12,1-69,3% в том же температурном интервале. Необходимо отметить также, что количество второго металла влияет на соотношение H<sub>2</sub>/CO. При повышении количества второго металла от 1 до 2 % наблюдается увеличение содержания водорода в синтез-газе (таблица 4).

**Таблица 4.** Влияние количества второго металла в составе катализатора на процесс бириформинга биогаза  
(CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>= 53.5:46.5, V<sub>H2O</sub>=20 об.%, P=0,1МПа, V<sub>o</sub>=1000ч<sup>-1</sup>)

Катализатор	t,°C	Степень конверсии, %		H <sub>2</sub> /CO
		X <sub>CH4</sub>	X <sub>CO2</sub>	
1% Mo/HZSM-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	9,8	32,3	0,7
	900	20,9	48,0	2,1
	1000	47,3	78,2	2,4
2% Mo/HZSM-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	15,4	12,1	0,6
	900	29,3	35,6	1,2
	1000	51,2	69,3	1,7

Данные по влиянию скорости подачи сырья на активность Mo/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора при риформинге биогаза приведены в таблице 5.

**Таблица 5.** Влияние объемной скорости подачи сырья на активность Mo/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора при риформинге биогаза (CH<sub>4</sub>: CO<sub>2</sub>: Ar: H<sub>2</sub>= 1,5: 1 : 4,75: следы H<sub>2</sub>, P=0,1МПа, t=950°C)

V <sub>об.с.</sub> , ч <sup>-1</sup>	Степень конверсии, %	
	X <sub>CH4</sub>	X <sub>CO2</sub>
600	45	84,8
1100	50,4	75,8

При увеличении объемной скорости от 600 до 1100 ч<sup>-1</sup> и t=950 °C степень конверсии метана увеличивается незначительно – от 45 до 50,4%, а степень конверсии диоксида углерода уменьшается незначительно – от 84,4 до 75,8%.

### Выводы

Синтезированные катализаторы проявляют активность в углекислотном и пароуглекислотном превращении биогаза. Основным продуктом конверсии является синтез-газ с соотношением H<sub>2</sub>/CO=0.7-2.4 в зависимости от типа катализатора и условий процессов. Кроме синтез-газа образуются следовые количества кислородсодержащих соединений (спирты), а также образуются при определенных условиях этилен, C<sub>4</sub> и C<sub>6</sub> углеводороды, включая ароматические углеводороды, что свидетельствует о протекании процессов димеризации и тримеризации образующихся CH<sub>2</sub>аддуктов промежуточных соединений. Таким образом, можно заключить, что:

➤ синтезированные катализаторы позволяют осуществить конверсию биогаза с образованием синтез-газа с соотношением 1 < H<sub>2</sub>/CO > 2, что приемлемо для дальнейшего превращения посредством синтеза Фишера-Тропша в компоненты моторных топлив.

➤ выявлено положительное влияние воды на процесс образования синтез-газа. Это дает возможность использовать реальный биогаз, а также реальные отходящие газы производства, в состав которых всегда входят пары воды без проведения стадии осушки.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Singh D., Pratap D., Vashishtha M., Mathur A. K. Direct Catalytic Conversion of Biogas Methane to Formaldehyde. *International Journal of ChemTech Research*. 2010, Vol.2, No.1, P. 476-482.
2. Gunnerman R.W., Gunnerman P.W. Conversion of biogas to liquid fuels. *US Pat.* 2009|0250330 A1, Oct. 8, 2009.
3. Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ. *Российский химический журнал*. 2000, № 1, С. 19-33.
4. Лапидус А.Л. и др. Изучение каталитического процесса углекислотной конверсии природного газа. *Газохимия*, 2009, № 1, С.14
5. Wang S., Lu C.Q., and Millar G.J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. *Energy and Fuels*, 1996, V. 10 P. 896-904.
6. Solymosi F., Kutsan Gy, and Erdohelyi A. Catalytic reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over alumina-supported Pt metals. *Catalysis Letters*, 1991, V. 11, P. 149-156.
7. Bitter J.H., Seshan K., and Lercher J.A. Mono and bifunctional pathways of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> reforming over Pt and Rh based catalysts. *J. Catal.*, 1998, V. 176, P. 93-101
8. Zhang Z. L. and Verykios X. E . Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Appl. Catal. A: General*, 1996, V. 138, P. 109-133.
9. Tsang S.C., J.B. Claridge, Green M.L.H., Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catalysis Today*, 1995, Vol. 23, N 1, P.3.
10. Wilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Processing Technology*, 2001, V. 71, P. 139–148.
11. Ферера А., Конверсия природного газа в химические продукты через синтез-газ: альтернативные варианты и возможности. *Газохимия*, 2009, № 1, С. 68.
12. Плазменная конверсия биогаза в синтез газ. [www.ru/technology](http://www.ru/technology).
13. Седнин В.А., Краецкая О.Ф., Прокопеня И.Н. Повышение энергетического потенциала биогаза. *Энергетика*. Журнал БНТУ, январь-февраль 2012, С. 73-77.
14. Itkulova Sh.S., Zakumbaeva G. D. Carbon Dioxide Conversion Of Real Associated Gases In Presence And Absence Of Water Over The KMR-8 Catalyst. *Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия Химия*. 2010, Т.3, № 2, С.104-108
15. Иткулова Ш.С. Влияние воды на углекислотную конверсию метана на Ni-, Co-, Fe-содержащих биметаллических катализаторах. *Известия НАН РК. Серия химическая*. 2010, – №4. – С.55-57.

Итқұлова Ш.С., Закұмбаева, Г.Д.  
Ермаганбетова А.К., Мұқажсанова А.А., Нұрмайқанов Е.Е.

### ҚҰРАМЫНДА МО БАР СИНТЕЗ-ГАЗҒА ЖӘНЕ БАСҚА ӨНІМДЕРГЕ БИОГАЗ КОНВЕРСИЯСЫНЫң КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

Жұмыста 1-2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM катализаторларындағы биогаздың, метан мен көміртек қостотығының аракатынасы CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=53.5/46.5, өзгерістері қарастырылған. Биогаз конверсиясына температуралың, су булагының және минералдық қышқылдың қосымшаларының әсері анықталған. Метанның құрғақ және бу

қосылған риформинг кезіндегі жоғары арақатынасты синтез-газды  $H_2/CO (>1)$  шығуы көрсетілген. Белгілі бір жағдайларда  $C_2-C_8$  көмірсутектердің және оттегі қосындылары пайда болады.

*Itkulova S.S., Zakumbaeva G.D., Yermaganbetova A.K.,  
Mukazhanova A.A., Nurmakanov Y.Y.*

BIOGAS CONVERSION INTO SYNGAS AND OTHER PRODUCTS  
OVER Mo-CONTAINING CATALYSTS

D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty

The paper deals with biogas conversion containing methane and carbon dioxide in the ratio of  $CH_4:CO_2=53.5/46.5$  over the 1-2%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM catalyst. The effect of temperature, water steam, and additives of mineral acid in the catalyst composition on biogas conversion have been determined. It has been found that basically syngas with the high ratio of  $H_2/CO (>1)$  is formed at carbon dioxide and combined carbon dioxide-steam reforming of methane over the catalysts. Under certain conditions the  $C_2-C_8$  hydrocarbons and oxygenates are produced.