N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286
Volume 6, Number 408 (2014), 13 – 18

BIOGAS CONVERSION INTO SYNGAS OVER Fe-CONTAINING SUPPORTED CATALYST

A. Z. Ospanova, S. S. Itkulova, E. E. Nurmakanov, N. N. Nurgaliev, A. M. Abdullin

D. V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: altynai_17_91@mail.ru; s.itkulova@ioce.kz; yerzhan.nurmakanov@gmail.com; nurgaliyev.nurlybekuly@gmail.com; abdullinanuar@gmail.com

Keywords: biogas, syngas, catalysts, conversion.

Abstract. The use of biogas is a prospective way for replacement of the traditional fossil fuels. In this work, the production of synthesis gas by biogas conversion has been studied over the 5% Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3 catalyst. The effects of temperature and presence of steam in the feed on the conversion of biogas have been determined. It has been observed that syngas with the a ratio of H_2/CO (>1) is formed in both carbon dioxide and combined carbon dioxide-steam reforming of biogas over the catalyst.

УДК 661.728.0; 541.128; 547.21; 547.257.2

КОНВЕРСИЯ БИОГАЗА В СИНТЕЗ ГАЗ НА Fe-СОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

А. Ж. Оспанова, Ш. С. Иткулова, Е. Е. Нурмаканов, Н. Н. Нургалиев, А. М. Абдуллин

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: биогаз, синтез-газ, конверсия, катализатор.

Аннотация. Перспективным путем замены традиционных видов ископаемого топлива является использование биогаза. В данной работе была изучена конверсия биогаза для производства синтез-газа на 5%Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3 катализаторе. Определены влияние температуры, введения паров воды в исходную смесь на конверсию биогаза. Показано, что при углекислотной и паровой конверсии биогаза на данном катализаторе образуется синтез-газ с высоким отношением H_2/CO (>1).

За период чуть больше столетия человечество разработало, освоило и продолжает интенсивно развивать различные направления тепловой, гидро- и ядерной энергетики, которые стали традиционными отраслями. Потребление энергии в мире непрерывно возрастает, и, соответственно, приводит к постоянному снижению доступных запасов топлива в земной коре. Темпы мирового прироста производства электроэнергии в 3-4 раза превышают темпы прироста населения мира [1]. В связи с этим ведутся поиски альтернативного сырья для получения топлива. В промышленном масштабе производят жидкое топливо из угля путем каталитической переработки синтез-газа, получаемого газификацией угля. Возможным путем дополнения и частичной замены традиционных видов топлива является получение и использование биогаза, поскольку значительные его количества образуется при бактериальном брожении биомассы растительного и животного происхождения, а также в процессах переработки органического сырья [2]. Важным аргументом в пользу этого источника энергии является необходимость решения на современном уровне экологических проблем, связанных с утилизацией отходов и, в первую очередь, парниковых газов

[3]. Этой теме уделено огромное внимание в Европейском Стратегическом плане энергетических технологий (SET), который устанавливает новую повестку дня для научных исследований в области энергетики с целью существенного сокращения выбросов парниковых газов (ПГ) к 2020 году [4]. Обширные ресурсы, высокая рентабельность производств делают биогаз наиболее перспективным источником углеводородов, способным обеспечить текущие и будущие потребности человечества в энергии и углеводородном сырье.

Состав биогаза зависит от параметров процесса, состава и сорта сырья. Основными компонентами биогаза, полученного в анаэробных биореакторах, являются метан (CH_4) и диоксид углерода (CO_2), в качестве примесей могут быть содержаться сероводород (H_2S), аммиак (NH_3), водород (H_2), азот(N_2), оксид углерода (CO) и кислород (O_2) [3]. Биогаз, полученный таким образом, может быть преобразован в синтез-газ, путем сухого риформинга или парового риформинга с использованием соответствующих катализаторов [5].

Актуальность данной работы 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-применяемой GTL-технологии [6-10]. Таким образом, биогаз представляет собой один из наиболее перспективных возобновляемых видов топлива.

Поскольку биогаз в основном состоит из метана, к нему могут быть применены существующие процессы риформинга метана в синтез-газ, такие как:

• паровая конверсия (паровой риформинг)

$$CH_4 + H_2O_{(g)} \rightarrow CO + 3H_2 \ (\Delta H = +226{,}81 \text{ кДж/моль}) \quad (1)$$

• углекислотная конверсия («сухой риформинг»)

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \ (\Delta H = +261{,}62 \text{ кДж/моль}) \quad (2)$$

По реакции (1) получается синтез-газ состава H_2:CO = 3:1, а по реакции (2) – 1:1 [11].

Все метода конверсии метана в синтез-газ имеют общие черты: это высокотемпературные процессы (800°C и выше) протекают в присутствии металлов VIII группы, в условиях, близких к равновесным [12]. Несомненный интерес представляет углекислотная конверсия метана (УКМ), сырьем для которой является биогаз. Наибольшей проблемой, препятствующей широкому внедрению процесса УКМ в производство, является науглероживание поверхности существующих катализаторов, приводящей к дезактивации катализатора. Это связано со спеканием активных частиц и образованием кокса, включая рост нанотрубок углерода, которые блокируют активные центры и разрушают катализатор. Возможны два пути образования кокса при разложении метана:

• диссоциация метана

$$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2 \ \Delta H = +74{,}8 \text{ кДж/моль} \quad (3)$$

• реакция Будуара

$$2CO \leftrightarrow C + CO_2 \ \Delta H = -172{,}5 \text{ кДж/моль} \quad (4)$$

Первая из них – эндотермическая, вторая — экзотермическая. На практике они протекают при разных температурах: реакция (3) – преимущественно при высоких температурах, реакция (4) – при низких температурах, и в реальных условиях кокс почти всегда образуется. Различные эксперименты подтверждают, что основное количество углерода образуется по реакции (3), а не (4). Часто углерод, диффундируя в металл, образуется на выходе из катализатора в виде нитей [12].

Предотвратить процесс коксообразования можно увеличив долю окислителя в смеси, но при этом изменится состав синтез-газа, что не всегда желательно [12]. Поэтому активно ведется поиск более стабильных и эффективных катализаторов. Наиболее активными катализаторами в разложении метана на C и H являются металлы VIII группы. Именно разрыв связи C-H является ключевым моментом в процессе получения синтез-газа [12]. Никель и железо являются основными компонентами большинства катализаторов. Несмотря на свое сходство и соседство в периодической системе они проявляют различные каталитические свойства и могут быть рассмотрены в качестве модели конкурирующих активных компонентов катализаторов.

Премуществом железных катализаторов является устойчивость к коксоотложению при более высоких температурах и по сравнению с другими катализаторами они более дешевые, работают в широком интервале температур, а также Fe-содержащие катализаторы могут использываться и быть так же активными в синтезе Фишера-Тропша [13].

Проблема коксообразования может быть решена с помощью создания новых Fe-содержащих катализаторов, устойчивых к науглероживанию, либо введением паров воды, связывающей углерод с образованием оксида углерода и водорода.

В данной работе был синтезирован 5%Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3 катализатор и протестирован в углекислотной и паровой (с небольшими добавками паров воды) конверсии биогаза. Было изучено влияние температуры и добавок паров воды на процесс конверсии биогаза на синтезированном катализаторе.

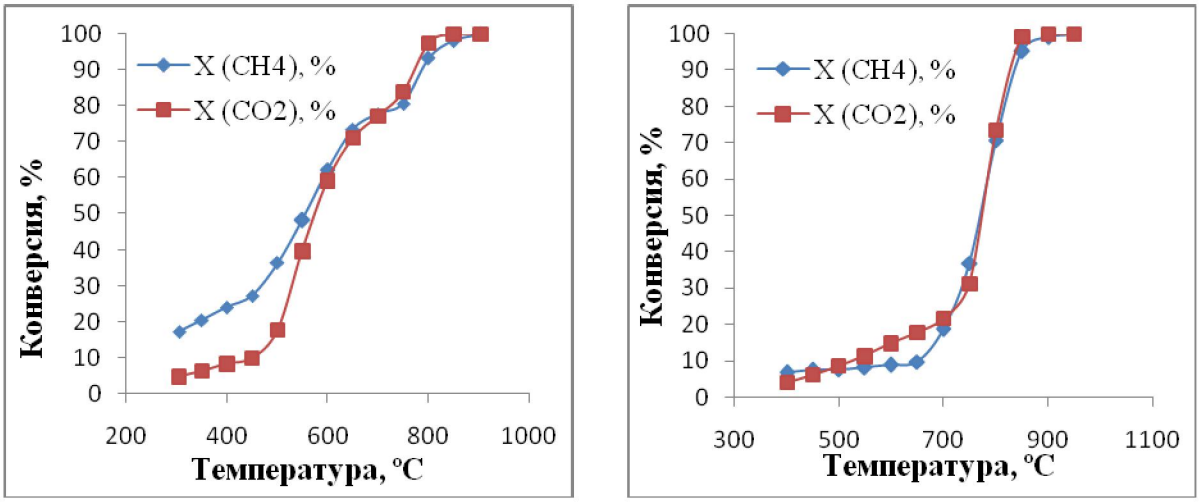
Экспериментальная часть

Процессы проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в отсутствии и присутствии паров воды при соотношении CH_4/CO_2, равном 1:1, объемной скорости подачи сырья 1000ч$^{-1}$ и варьировании температуры опыта от 300 до 900^{0}C. Анализ исходных и конечных продуктов реакции проводился с помощью газовой хроматографии в режиме “on-line”.

Был синтезирован 5%Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3 катализатор, в котором количество активной фазы Fe-Pd составило 5% от массы катализатора. С целью тестирования стабильности катализатора были проведены во всех случаях повторные эксперименты. Также было проведено термопрограммированное восстановление отработанного катализатора в среде водорода при линейном повышении температуры от 300 до 700°C с целью обнаружения образования кокса.

Результаты и их обсуждение

Углекислотный риформинг биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3 катализаторе проводили при варьировании температуры от 300 до 900°C, в атмосферном давлении и отношении CO_2:CH_4 = 1:1. Влияние температуры на степени конверсии метана и диоксида углерода представлено на рисунке 1а.



а *б*

Рисунок 1 – Влияние температуры на углекислотную (а) и паровую (б) конверсию биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3 катализаторе при CH_4:CO_2 = 1:1, P = 0,1 МПа, V_o = 1000 ч$^{-1}$

С повышением температуры степени конверсии метана и диоксида углерода возрастают. Так, степень конверсии метана растет от 17,3 до ~ 100% с увеличением температуры от 300 до 900°C, а степень конверсии диоксида углерода повышается от 4,8 до 100% в тех же условиях. В интервале температур 850-900°C степени конверсии метана и диоксида углерода изменяются незначительно и достигают 100%.

Во всем изученном интервале температур продуктом углекислотного риформинга биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3 катализаторе является синтез-газ. Соотношение H_2/CO в синтез-газе, полученном при температуре 900°C, составляет 1,14, при этом конверсии метана и диоксида углерода ~100% (таблица 1).

Таблица 1 – Углекислотная конверсия биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3 катализаторе
(P = 0,1 МПа, V_o = 1000 $ч^{-1}$, CH_4:CO_2 = 1:1)

t, °C	Степень конверсии, %		Отношение H_2/CO
	CH_4	CO_2	
750	80,6	83,9	1,03
800	93,2	97,6	1,13
850	98,1	100	1,16
900	~100	~100	1,14

Полученные результаты показывают, что 5%Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3 катализатор проявляет достаточную активность в превращении биогаза в синтез-газ. Полная конверсия биогаза происходит при 900°C, при этом соотношение H_2/CO выше 1 (1,16).

С целью повышения содержания водорода в синтез-газе была предпринята попытка проведения парового риформинга метана на изученном катализаторе.

А на рисунке 1б приведена зависимость конверсии биогаза с равным содержанием CH_4 и CO_2 при добавлении паров воды в количестве 40 об.% при постоянстве прочих параметров: атмосферное давление, объемная скорость – 1000 $ч^{-1}$. С подъемом температуры от 400 до 925°C конверсии CH_4 и CO_2 растут и достигают 100%.

В интервале температур 400-650°C катализатор малоактивен и конверсии CH_4 и CO_2 не превышают 10%. Катализатор проявляет высокую активность при температуре процесса > 700°C. Зависимость конверсии от температуры носит ярко выраженный характер, так конверсия с подъемом температуры от 650 до 925°C растет от 9,8 до 100%. Зависимость конверсии CO_2 от температуры носит такой же характер как и для метана. При 925°C происходит полная конверсия биогаза, степени конверсии метана и диоксида углерода достигают 100%.

Основным продуктом процесса паровой конверсии является синтез-газ. С повышением температуры от 800 до 850°C при паровой конверсии биогаза происходит незначительный рост отношения H_2/CO от 1,33 до 1,37 (таблица 2). При дальнейшем повышении температуры до 925°C соотношение синтез-газа остовалось неизмененным и составляло H_2/CO = 1,37 (таблица 2). Надо отметить, что при паровом риформинге происходит большее образование водорода, чем при углекислотном во всем температурном интервале (см. таблицы 1 и 2).

Таблица 2 – Паровая конверсия биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3-катализаторе
(P = 0,1 МПа, V_o = 1000 $ч^{-1}$, CO_2:CH_4:H_2O = 1:1:0,2)

t, °C	Степень конверсии, %		Отношение H_2/CO
	CH_4	CO_2	
800	70,8	73,5	1,33
850	95,2	99,2	1,37
900	99,1	~100	1,37
925	~100	~100	1,37

Сравнительные характеристика углекислотной (УК) и паровой конверсии биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3 катализаторе приведена в таблице 3. Полное превращение метана при углекислотной конверсии метана осуществляется при более низкой температуре – 900°C. При паровой конверсии биоагаза синтез-газ имеет состав H_2/CO = 1,37, что выше на 0,23 чем при УК биогаза.

Таблица 3 – Влияние воды на риформинг биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3-катализаторе
(P = 0,1 МПа, V_o = 1000 $ч^{-1}$, CH_4:CO_2 = 1:1)

Процесс	V_{H2O}, об.,%	t,°C	Степень конверсии, %		H_2/CO	Разница показателей процессов ПУК и УК	
			CH_4	CO_2		ΔH_2/CO	Δt,°C
УК	0	900	~100	~100	1,14	+0,23	-25
Паровой риформинг	20	925	~100	~100	1,37		

Вода оказывает отрицательное влияние на процесс конверсии биогаза на 5%Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3-катализаторе. Ее введение вызывает рост температуры полной конверсии биогаза на 25°C. Но при этом в составе синтез-газе увеличивается содержание водорода, соотношение H_2/CO выше на 0,23. Полученные результаты свидетельствуют об одновременном протекании углекислотной и паровой конверсии биогаза на катализаторе 5%Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3.

Все эксперименты были повторены на данном катализаторе, при этом были получены аналогичные результаты. Отклонение не превышало 4%. Также было проведено термопрограммированное восстановление отработанного катализатора, которое не обнаружило образование метана. Эти данные указывают на стабильность катализатора и отсутствие коксообразования.

ВЫВОДЫ:

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Синтезированный катализатор проявляет активность в углекислотном и паровом превращении биогаза. Основным продуктом конверсии является синтез-газ.

2. Синтезированный катализатор позволяет осуществить конверсию биогаза с образованием синтез-газа с соотношением H_2/CO > 1, что приемлемо для его дальнейшего использования в синтезе Фишера-Тропша для получения синтетических углеводородов.

3. Выявлено отрицательное влияние воды на конверсию биогаза на синтезированном 5%Fe-Pd(8:2)/Al_2O_3 катализаторе.

Таким образом, на Fe-содержащем катализаторе предпочтительнее проводить конверсию сухого биогаза.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Шаповалова О.В. Окислительная конверсия природного газа и биогаза в синтез-газ в объемных проницаемых матрицах: Дис. ... канд. хим. наук. – М., 2013.

[2] Брагинский О.Б. Альтернативные моторные топлива: мировые тенденции и выбор России // Рос.хим. ж. – 2008 . – № 6. – С. 137-146.

[3] Маратьянов М.А., Романов А.Д. Производство бензина из биогаза на городских очистных сооружениях хозяйственно-бытовых сточных вод // ISJAEE ¹ 5(49). –2007. – С. 64-67.

[4] 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.

[5] Arespacochaga N. de., Valderrama C, Mesa C., Bouchy L., Cortina J.L. Biogas deep clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications // Chemical Engineering Journal. – 2014. – С. 593-603.

[6] Сатаев А.А., Смирнов В.М. Потенциальные возможности синтеза биогаза и его использование // V Междунар. студенческая электронная научная конф. «Студенческий научный форум-2013».

[7] Santarelli., Quesito F., Novaresio V., Guerra C., Lanzini A., Beretta D. Direct reforming of biogas on Ni-based SOFC anodes: Modelling of heterogeneous reactions and validation with experiments // Journal of Power Sources. – 2013. – Vol. 242. – P. 405-414.

[8] Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H., Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas // Ctalysis Today. – 1995. – Vol. 23. – P. 3.

[9] Whilhelm 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. – Vol. 71. – P. 139-148.

[10] Ферера А. Конверсия природного газа в химические продукты через синтез-газ: альтернативные варианты и возможности // Газохимия. – 2009. – № 1. – С. 68.

[11] Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Российский химический журнал. – 2000. – Т. 44, № 1. – С. 19-33.

[12] Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Старостина Т.С., Круковский И.М. Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. LII, № 4. – С. 22-33.