УДК 547.211; 661.961

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

И.А. Макарян[1]***, И.В. Седов***[1,3]***, А.В. Никитин***[1,2]***, В.С. Арутюнов***[1,2,3]

[1] Институт проблем химической физики Российской академии наук
[2] Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
[3] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Сведения об авторах

Ирэн Арменовна Макарян,
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник

Игорь Владимирович Седов,
кандидат химических наук, заведующий отделом

Алексей Витальевич Никитин,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Владимир Сергеевич Арутюнов,
доктор химических наук, главный научный сотрудник

В обзоре рассматриваются промышленные технологии получения водорода в процессах паровой, окислительной и углекислотной конверсии природного газа/метана в синтез-газ. Приводятся данные о разрабатываемых альтернативных способах конверсии углеводородных газов в синтез-газ и востребованный на рынке водород, анализируются принципиально новые, перспективные направления исследований в этой области.

Ключевые слова: водород, синтез-газ, процесс получения, природный газ, метан, конверсия.

Водород широко применяется во многих отраслях народного хозяйства, в основном при производстве таких важнейших химических продуктов, как аммиак и метанол, на которые приходятся 80 % от общего объема его потребления. В нефтепереработке водород активно используют при гидроочистке для удаления серосодержащих соединений и гидрокрекинге для повышения глубины переработки нефти, увеличения спектра получаемых нефтепродуктов и их качества. Он также находит применение в автомобильном транспорте, пищевой промышленности, в качестве ракетного топлива, при сварочных работах и в ряде других областей.

В настоящее время только в качестве сырья для химической и нефтехимической промышленности в мире производится около 45–65 млн т водорода в год, что эквивалентно ~1% мировых поставок энергии, не говоря уже об остальных отраслях [1]. Кроме того, из-за наблюдаемой в последние годы тенденции перехода к низкоуглеродной энергетике значительно активизировались исследования возможности перехода от невозобновляемых источников энергии (нефти, природного газа, угля) на водород, в связи с чем обсуждается возможность альтернативной области мировой энергетики – водородной энергетики [2]. В перспективе водород может стать универсальным экологически чистым энергоносителем, так как при его горении образуется только вода, а в атмосферу не выделяются такие загрязнители воздуха, как аэрозоли выхлопных газов или диоксид углерода, которые ответственны за усиление парникового эффекта. Все чаще водород стал использоваться в автономных источниках электроэнергии мощностью от одного до нескольких тысяч кВт: это портативные приборы и аккумуляторы, резервные генераторы, системы энергообеспечения небольших энергоустановок, цеховая транспортная техника, беспилотные аппараты, генераторы для постоянного снабжения теплом и электричеством частных домов. К 2050 г., согласно прогнозам [3], на водород придется около 18 % от всего мирового энергопотребления. По прогнозам, потребление водорода к этому времени увеличится до 370 млн т в год, а к 2100 г. – до 800 млн т. Полагают, что благодаря переходу на водородную энергетику к 2050 г. эмиссия CO_2 снизится на 60 %, при этом спрос на водород может вырасти в 10 раз.

США, страны ЕС, Великобритания, Япония, Китай, Южная Корея и Австралия уже имеют свои национальные стратегии и программы создания и развития водородной энергетики. В США объем бюджетных ассигнований на водородные проекты сейчас составляет 1,7 млрд долларов на пять лет (в несколько раз больше средств поступает от частных компаний), в Европейском Союзе – 2 млрд евро, в Японии – 4 млрд долларов на 20 лет [4]. Летом 2019 г. было принято решение о создании такой государственной программы в России [4].

[1] Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, пр-т акад. Семенова, 1
[2] Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4
[3] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Водород можно получать на основе различных источников сырья, применяя для этого самые разнообразные технологии. Около половины производимого в настоящее время водорода получают риформингом (конверсией) природного газа (метана, попутного нефтяного газа), 30 % – риформингом нефти и жидких нефтепродуктов, 18 % – газификацией угля и 4 % – электролизом воды. В разработке находятся также новые способы получения водорода, включая биохимические методы [6], термохимическое расщепление воды энергией солнца [7], высокотемпературный электролиз [8] и другие. Анализу принятых в мировой практике промышленных методов производства водорода, а также способов выделения высокочистого водорода посвящено много обзоров, в том числе [9-12].

Наиболее распространенный в промышленности метод конверсии природного газа в водород включает в себя три стадии: а) риформинг природного газа в синтез-газ (смесь водорода и CO) [13]; б) двухступенчатая конверсия содержащегося в синтез-газе CO по реакции водяного газа (WGSR) [14]; в) очистка от CO_2 и остатка CO [15].

Риформинг природного газа в синтез-газ и водород является основой практически всех крупнотоннажных технологий переработки природного газа, которую осуществляют тремя известными способами: паровой конверсией (паровой риформинг), углекислотной конверсией (сухой риформинг) и парциальным окислением (окислительная конверсия) [16].

Традиционная конверсия природного газа/метана в синтез-газ и в ближайшей перспективе остается основным производственным процессом получения водорода в промышленных масштабах. А поскольку традиционные процессы конверсии характеризуются высокой сложностью и энергоемкостью, то расходы на получение синтез-газа в себестоимости конечной продукции составляют не менее 50–55%, а доля капиталовложений в технологическое оборудование достигает 60–65% от общей суммы инвестиций в производство. Помимо высоких капиталовложений для получения различных конечных целевых продуктов (водорода, аммиака, метанола, продуктов технологий GTL/gas-to-liquid) необходим синтез-газ конкретного состава.

Конверсия природного газа в синтез-газ наиболее сложная и затратная стадия современных газохимических процессов, низкая эффективность которой является основным фактором, сдерживающим развитие современной газохимии. Поэтому, с целью преодоления недостатков традиционных процессов конверсии природного газа, ведутся интенсивные работы над созданием альтернативных и принципиально новых, более простых и экономически привлекательных технологий конверсии углеводородного газового сырья в синтез-газ и водород.

Цель обзора – сравнительный анализ характеристик принятых в мировой практике традиционных технологий конверсии природного газа в синтез-газ и водород, развиваемых альтернативных способов проведения конверсии и принципиально новых решений для возможности генерации H_2 из углеводородных газов.

1. ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА (ПАРОВОЙ РИФОРМИНГ)

1.2. Традиционные технологии паровой конверсии

Наиболее распространенным промышленным процессом, на основе которого сейчас производится почти 95% синтез-газа, является паровая конверсия метана [17], которая в сочетании с реакцией «водяного газа» может служить эффективным источником водорода. Этот сильно эндотермический процесс, в котором получают богатый водородом синтез-газ с отношением $H_2/CO = 3$, начал широко внедряться в промышленных масштабах начиная с 1960-х гг., когда в качестве исходного сырья вместо угля стали использовать природный газ. Этот процесс также и наиболее популярный и дешевый способ производства водорода. По сравнению с электролизом воды на единицу потребляемой энергии в нем образуется намного больше H_2.

$$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2, \quad \Delta H = +226 \text{ кДж/моль}.$$

Паровая конверсия осуществляется на никелевых катализаторах при температурах 800–1000°C, давлениях выше 2 МПа и высоком отношении H_2O/CH_4 = 2,5–3,0 и более (для снижения выхода кокса). В промышленных процессах конверсии возникают проблемы, связанные с отравлением катализаторов сероводородом, коксообразованием и оптимизацией размеров реакционных аппаратов.

В установках парового риформинга природного газа обычно используются реакционные аппараты с внешним обогревом и нанесенными металлическими катализаторами. В паровых риформерах метана обычно используют недорогие никелевые катализаторы, а двумя важнейшими параметрами парового риформинга являются соотношение пара к углероду и температура процесса. С точки зрения энергетической эффективности предпочтительны их низкие значения, однако они повышают риск образования углерода в слое катализатора и его отравления.

Проблема отравления катализатора серой при реализации паровой конверсии метана была успешно решена компанией Haldor Topsoe (Дания) за счет снижения общей активности катализатора или использования предриформера для предварительной конверсии в мягких условиях более тяжелых гомологов метана. Сейчас основные усилия разработчиков направлены на улучшение тепло- и массообмена, оптимизацию процесса и минимизацию размеров реактора. На *рис. 1* представлена схе-

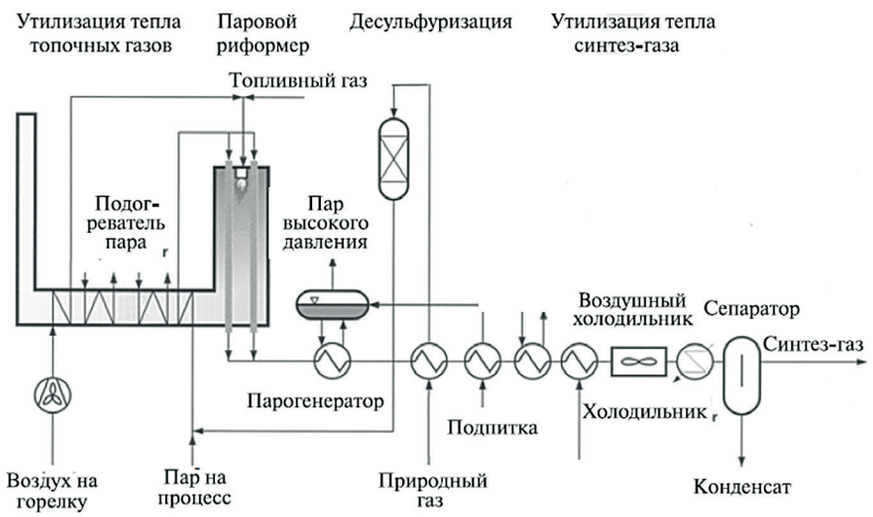

Рис. 1. Схема парового риформинга компании Lurgi [18]

ма установки парового риформинга компании Lurgi с утилизацией тепла топочных газов и полученного синтез-газа. Процесс парового риформинга осуществляют в трубных печах, при этом в конструкциях реакторных печей (риформеров) разных компаний, например таких, как Howe-Baker (США), Haldor Topsoe (Дания), Foster Wheeler Corp. (США), Technip (Франция), используются различные схемы нагрева реакторных труб с катализатором. Тем не менее, во всех вариантах конструкции печей тепло дымовых газов используется для производства пара, а также для предварительного подогрева сырья и воздуха, подаваемого на горелки. Расположение горелок может быть вертикальным (наиболее распространенный вариант), боковым и террасным. Для установок малой производительности ряд компаний предлагает трубчатые печи с нижним подводом сырья и нижним расположением горелок. В варианте риформера HTCR (Haldor Topsoe Convection Reformer™) компании Haldor Topsoe осуществляется конвективный нагрев катализаторных труб дымовыми газами (*рис. 2*), а реактор представляет собой цилиндрическую печь с отдельной камерой сгорания в нижней секции, с вертикальными теплообменно-реакционными комплексами, состоящими из трех концентрических трубок.

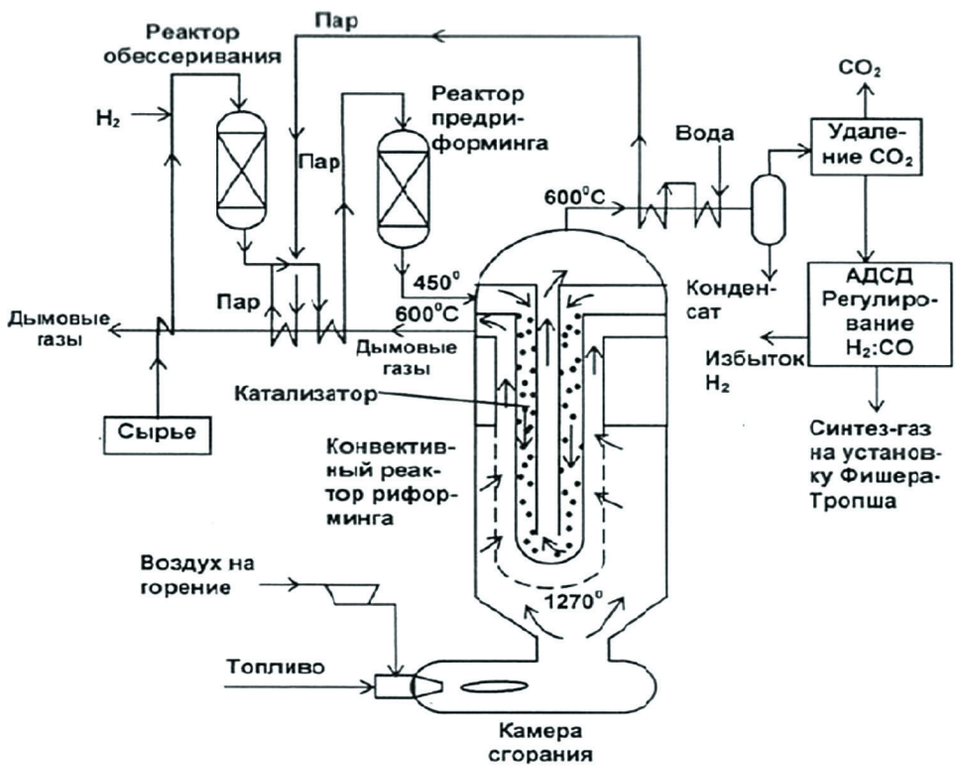

Рис. 2. Схема процесса HTCR компании Haldor Topsoe [18]

Если в составе сырья много тяжелых гомологов метана, приводящих к ускоренному закоксовыванию катализатора, то в схему процесса включают реактор предварительного риформинга, в котором при температуре до 600°C проводят паровую конверсию тяжелых гомологов метана в метан и частично в синтез-газ.

Важным элементом технологической схемы конверсии природного газа в синтез-газ является компрессор синтез-газа. Компримирование синтез-газа приводит к его значительному разогреву, а присутствие в синтез-газе до 70% водорода ведет к необходимости использования для изготовления риформеров специальных сплавов, устойчивых к охрупчиванию водородом. Поэтому в некоторых случаях компрессор синтез-газа может оказаться самым дорогим агрегатом во всей технологической цепочке. К недостаткам метода парового риформинга можно отнести и то, что состав получаемого синтез-газа не всегда соответствует требуемым показателям для его последующей переработки, а также тот факт, что на наружный обогрев реакционных трубок расходуется большое количество природного газа.

1.2. Альтернативные варианты реакторных конструкций для реализации парового риформинга

1.2.1. Мембранные реакторы

Для повышения эффективности получения водорода высокой чистоты методом парового риформинга углеводородного сырья предлагается использовать мембранные реакторы, объединяющие паровой риформинг и выделение/очистку водорода в едином аппарате. Селективная мембрана выделяет водород из реакционной системы за счет его прохождения в пермеат, не затрагивая при этом другие компоненты системы. Такое удаление одного из продуктов сдвигает термодинамическое равновесие реакции, тем самым повышая равновесную степень превращения и, соответственно, скорость конверсии по сравнению с традиционными реакторами парового риформинга. В результате повышается выход продукта, а его чистота близка к 100 %.

Мембранные реакторы подразделяются на плотные и пористые неорганические, полимерные, цеолитные, с электролитическими ячейками и др., а также по размерам пор на: >50 нм, 2–50 нм, <2 нм или <0,5 нм. При операциях разделения/очистки водорода в процессах конверсии природного газа хорошо себя зарекомендовали неорганические металлические мембраны, в частности, мембраны с тонкими стенками из Pd и сплавов Pd-Ag [19,20]. Транспортный механизм прохождения водорода сквозь палладиевую (или на основе палладиевого сплава) мембрану включает процесс растворения-диффузии, когда водород адсорбируется на одной стороне мембраны при высоком парциальном давлении, разлагается на атомарный водород, который в таком состоянии проходит через мембрану, а в результате обратной хемосорбции окончательно десорбируется в виде молекул H_2.

Например, для получения H_2 высокой чистоты методом парового риформинга углеводородного сырья (метана и его смесей с более высокими гомологами, например C3H8) в Институте проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН) разработан мембранный реактор оригинальной конструкции [21], который состоит из цилиндрического кожуха, двух крышек и мембранно-каталитического модуля из нескольких секций, который помещается между двумя газораспределительными решетками. Каждая секция содержит реакционную камеру и камеру сбора

водорода, при этом процесс конверсии осуществляется параллельно в нескольких реакционных камерах, что позволяет увеличить площадь удельной поверхности мембраны на единицу объема катализатора и повысить тем самым конверсию сырья в целевой продукт. В частности, процесс паровой конверсии в таком мембранном реакторе был осуществлен с использованием промышленного Ni катализатора и мембраны в виде фольги из сплава Pd-Ru [22]. Показано, что при температуре 500–550°C (это значительно ниже температур «немембранной» реакции в диапазоне 700–800°C) наблюдается полная конверсия метана, селективность образования CO_2 составляет более 50%, а из реакционной смеси отводится более 80% H_2, при этом основной «нежелательной» реакцией, приводящей к снижению конверсии, является метанирование. Установлены оптимальные условия проведения процесса (температура 550°C, соотношение пар:сырье = 3:5, объемная скорость подачи сырья 1800 ч-1), при которых вклад реакции метанирования минимален, а через мембрану отводится более 70 % H_2 высокой чистоты.

Мембранная технология позволяет существенно снизить температуру процесса, не требует применения дополнительных стадий доокисления CO и очистки получаемого H_2, которые используются в традиционных процессах конверсии, то есть упрощает технологическую схему процесса, что снижает его капиталоемкость и увеличивает энергоэффективность (*табл. 1*). Высокочистый водород, получаемый при паровой конверсии в мембранном реакторе, может использоваться для питания низкотемпературных топливных элементов, применяться в гибридных источниках энергии и просто как мобильный источник водорода.

Таблица 1. Сравнение показателей традиционной паровой конверсии и паровой конверсии с использованием мембранного реактора ИПХФ РАН

Параметр	Традиционная паровая конверсия	Использование мембранного реактора
Температура	700–800 °C	500–550 °C
Чистота водорода	до 90 %	99,999 %
Предриформинг	необходим	не требуется
Доокисление CO	необходимо	не требуется
Единичная мощность установки	большая	возможно создание малых и мобильных установок

Большой цикл исследований по получению чистого водорода из метана в мембранных реакторах проводится в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. В частности, для этих целей разработан эффективно действующий модуль мембранного риформера с катализатором состава 10%Ni-10%MgO-Ni-пена. Показана высокая производительность по получению чистого H2 на уровне 0,7 кг H_2/час•м^2, проведено математическое моделирование процесса [23]. Здесь же разработан процесс, позволяющий получать чистый водород с высокой производительностью 600–700 г H_2/ч в мембранном реакторе, состоящем из 32 мембранных модулей [24].

В работе [25] предлагается протонный мембранный риформер для производства высокочистого водорода паровым риформингом метана в одностадийном процессе. Авторы использовали протон-проводящий электролит $BaZrO_3$, нанесенный в качестве плотной пленки на композитный электрод из пористого Ni, который выполнял еще и дополнительную функцию катализатора риформинга. При 800 °C была достигнута полная конверсия метана, а 99 % образующегося водорода выделялось и направлялось на стадию компрессии. Моделирование установки получения водорода производительностью 10 кг H2/день показало энергетическую эффективность более 87%. Предлагаемый процесс может стать конкурентоспособной альтернативой при создании промышленных установок получения водорода.

1.2.2. Микроканальные реакторы

Перспективным направлением в создании альтернативных методов проведения паровой конверсии природного газа является микроканальная технология (microprocessing technology), осуществляемая в микроканальных реакторах с каналами диаметром менее 1 мм [26] в присутствии микроструктурированных катализаторов. Она была разработана американской компанией Velocys Inc. и позволяет резко повысить интенсивность тепло- и массообмена процесса. На рынке также активно продвигаются микроканальные реакторы, разработанные английской компанией Compact GTL.

Микроканальный риформер состоит из большого числа микроканальных слоев. При окислительной конверсии последовательно чередуются слои, в которых циркулирует конвертируемый природный газ, и слои, в которые подается окислитель или теплоноситель, в зависимости от типа риформинга (*рис. 3*).

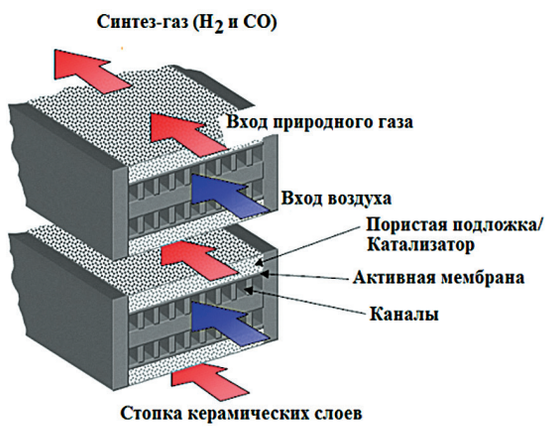

Рис. 3. Схема микроканальной системы [27]

Увеличение интенсивности теплообмена позволяет снизить размеры аппарата и сократить время реакции, что особенно важно при паровом риформинге, поскольку процессы сажеобразования обычно протекают значительно медленнее, чем сам риформинг. Время контакта в микроканальном реакторе составляет менее 10 мс, что позволяет избежать сажеобразования, повысить производительность процесса и снизить затраты. Увеличение производительности достигается простым наращиванием числа слоев с микроканалами без необходимости масштабирования самого процесса. Принцип микроканального реактора применим и для проведения последующих стадий синтеза Фишера − Тропша или синтеза метанола на основе полученного синтез-газа.

В тонких реакционных каналах существенно улучшается тепло- и массоперенос и облегчается контроль температуры вдоль катализаторного слоя, что позволяет достигать максимальной активности катализатора и более высокой производительности реактора, обеспечивая возможность их работы при более низких мощностях [28]. Повышенная производительность микроканальных реакторов связана также с тем, что в работе этих реакторов можно использовать более активные катализаторы, а модульность и более высокая производительность микроканальных реакторных систем делают возможным их использование в малотоннажных производствах. Микроканальные реакторы обычно работают с более дорогими катализаторами на основе благородных металлов, особенно родия, так как они проявляют намного более высокую удельную активность по сравнению с никелевыми катализаторами. Благородные металлы также предпочтительно применять в процессах с более тяжелыми гомологами метана и более сложным сырьем, так как они обладают повышенной стойкостью к загрязнениям, особенно к соединениям, действующим как каталитические яды.

В России работы по изготовлению микроканальных каталитических реакторов из пластин с нанесенным на них катализатором, в частности для получения водорода из метана и метанола, были сконцентрированы в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. В середине 2000-х гг. здесь был создан целый ряд исследовательских установок проточно-циркуляционного типа, на которых изучалась кинетика газохимических гетерогенных каталитических процессов в мембранных реакторах [29,30]. Например, в реакторе, выполненном из керамического монолита с микроканалами, покрытыми Al_2O_3 и сплавом Ni-Co-Cr-O, была продемонстрирована высокая термическая и механическая устойчивость катализатора в условиях высокотемпературного парциального окисления метана. Из последних работ Института катализа в этой области отметим создание комбинированного микроканального реактора парциального окисления метана в синтез-газ, состоящего из двух последовательных зон: зоны 1 малого объёма и зоны 2 большего объёма, которые связаны между собой теплопередачей [31]. При больших потоках реакционной смеси в зоне 1 преимущественно протекает экзотермическая реакция полного окисления метана, а в зоне 2 – эндотермические реакции паровой и углекислотной конверсии метана. Это позволяет уменьшить повышение температуры на фронтальной кромке микроканальных пластин, что обычно наблюдается в ходе процесса. Проведение парциального окисления метана в таком комбинированном микроканальном реакторе увеличивает глубину процесса и повышает содержание синтез-газа на выходе за счёт передачи тепла из зоны 1 в зону 2. При определенно подобранных условиях процесса концентрация водорода и моноксида углерода на выходе составили 30,1 и 23,7 об.%, соответственно.

1.2.3. Комбинирование атомных реакторов с блоком химической конверсии

В качестве перспективного направления развития технологии паровой конверсии в передовых странах рассматривается использование в качестве источника тепла конверсии высокотемпературных атомных реакторов. Разработками в области создания процессов получения водорода с использованием атомной энергии занимаются в лабораториях Айдахо, ORNL и General Atomics (США), в Институте ядерных и энергетических технологий INET Университета Синьхуа (Китай), Институте атомной энергии JAERI (Япония), Исследовательском институте атомной энергии KAERI (Республика Корея) и ряде других.

Что касается нашей страны, то еще в 1970-х – 1980-х гг. в СССР работали над созданием самолетов и ракет на водородном топливе, однако позже эту программу закрыли. В наши дни атомная энергетика России обладает серьезной интеллектуальной и технологической базой для развития атомно-водородной энергетики, включая производство водорода, его хранение, распределение и использование. Лидером в этой области в стране является корпорация «Росатом» [32,33]. В частности, речь идет о высокотемпературных гелиевых реакторах (ВТГР) – новом типе универсальных атомных энергоисточников, способных вырабатывать тепло при температуре до 1000°C. Так, с участием концерна «Росэнергоатом» в 2019 г. разработан проект установки с модульным реактором МГР-Т из серии ВТГР для производства водорода и электричества (тепловая мощность блока – 600 МВт). Реактор испытан в технологии комбинированной выработки высокопотенциального тепла с температурой теплоносителя на выходе из реактора 950–1000°C и электроэнергии с эффективностью газотурбинного цикла преобразования энергии 48%. Высокопотенциальное тепло, получаемое в реакторе, отводится теплоносителем первого контура (гелием), имеющим на выходе из реактора температуру 950°C. Это тепло передается конвертируемой парогазовой смеси в химико-технологической части установки в высокотемпературных теплообменниках. Оставшаяся тепловая энергия в блоке преобразования энергии преобразуется в электрическую энергию в прямом газотурбинном цикле. Из общей тепловой мощности реактора, составляющей 600 МВт, 160 МВт идет на процесс паровой конверсии метана и 435 МВт – на производство электроэнергии, а расчетный срок службы такого реактора составляет 60 лет. С участием «Росэнергоатома» также разработан проект модульного реактора МГР-МВС для производства метан-водородной смеси с тепловой мощностью блока 250 МВт [32].

2. УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ (СУХОЙ РИФОРМИНГ)

2.1. Традиционная технология углекислотной конверсии

Интерес к процессу углекислотной конверсии метана (сухому риформингу) [34], который является еще более эндотермическим, чем паровая конверсия метана, связан с возможностью получения синтез-газа с отношением H_2:CO, близким к 1, что предпочтительно для дальнейшего получения на его основе углеводородов с длинной цепью и диметилового эфира.

$$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H = +261 \text{ кДж/моль}$$

Будучи высоко эндотермическим процессом, сухой риформинг осуществляется с использованием катализаторов при температурах выше 900°C. Селективности и конверсии, близкие к 100%, обычно достигаются при 1000–1100°C, а при рабочей температуре < 640°C равновесие реакции сдвигается в сторону образования $CH_4 + CO_2$ (так называемая реакция метанирования CO_2). Помимо основной реакции, углекислотная конверсия метана сопровождается реакцией образования углерода, которая также является эндотермической и протекает при высоких температурах.

Для регулирования отношения H_2/CO и создания более мягких условий процесс сухого риформинга обычно сочетают с паровым риформингом или с парциальным окислением.

Катализаторами углекислотной конверсии метана являются металлы и их оксиды. Наибольшей активностью среди неблагородных металлов обладает никель, однако при повышенных температурах он закоксовывается, и чтобы снизить этот эффект, обычно к никелю добавляют небольшие количества благородных металлов (~0,01–2 %). Как и в случае парового риформинга, для проведения сухого риформинга применяют нанесенные Ni и Co-катализаторы, хотя исследуются возможности применения и других каталитических систем. Наибольшую активность из металлических катализаторов проявляют благородные металлы VIII группы, которые к тому же меньше подвержены закоксовыванию, при этом их каталитическая активность падает в ряду Rh>Pt > Pd~Ir>Ru. Активность катализаторов на основе благородных металлов во многом зависит от применяемых подложек-носителей. Так, активность катализаторов с одним и тем же металлом в зависимости от носителя уменьшается в ряду подложек Al_2O_3>ThO_2>SiO_2>MgO, что соответствует изменению кислотности используемой подложки, которая способствует образованию более мелких кристаллитов металлов. Основной трудностью для промышленной реализации углекислотной конверсии метана по-прежнему остается зауглероживание применяемых катализаторов, а также образование значительных количеств C_2-углеводородов.

Хотя процесс сухого риформинга не реализуется в промышленности в качестве самостоятельной технологии конверсии природного газа, компания Haldor Topsoe показала, что с технологической точки зрения добавки CO_2 к смеси CH_4+H_2O позволяют оптимизировать последующий синтез метанола, однако это выгодно только при наличии больших объемов относительно чистого CO_2. А японская компания Japan National Oil Corporation предложила использовать для этих целей трубчатый риформер, что снижает потребление энергии и делает процесс эффективным при его реализации на небольших природных месторождениях с высоким содержанием CO_2, а также при переработке отходящих газов с высоким содержанием CO_2 на заводах по производству сжиженного природного газа.

Продолжаются работы по поиску новых катализаторов и способов осуществления углекислотной конверсии метана с получением водорода [35,37]. Например, для этого процесса золь-гель методом синтезированы нанокатализаторы Ni/Al_2O_3, Ni-Co/Al_2O_3-MgO и Ni-Co/Al_2O_3-MgO/Nb-Zr. В качестве промоторов катализаторов использовались Nb и Zr, добавки которых привели к увеличению поверхностной площади синтезированных катализаторов благодаря своей большой удельной поверхности [38]. Самым эффективным катализатором сухого риформинга метана в водород оказался Ni-Co/Al_2O_3-MgO/Nb-Zr (86,96% и 87,84% конверсии CH_4 и CO_2, соответственно), полученный по золь-гелевой технологии. Его эффективность определяется сильным взаимодействием между активным металлом катализатора и подложкой, стойкостью к закоксовыванию и улучшением стабильности процесса риформинга в целом.

Сухой риформинг метана исследован и на серии катализаторов Co-Me (Me = Ce, Fe, Zr), нанесенных на активированный уголь (AC), промотированный N, и приготовленных методом пропитки [39]. Наблюдалось значительное увеличение активности при проведении сухого риформинга в присутствии промотированного церием кобальтового катализатора 3Co-1Ce/AC-N, что объяснили присутствием в его составе церия. Сравнительный анализ катализаторов с различным соотношением Co/Ce показал, что катализатор с соотношением, равным единице, проявляет более высокую каталитическую активность.

3. ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА (ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ)

3.1. Традиционные процессы парциального окисления метана

Технология парциального окисления (окислительной конверсии) метана в синтез-газ была разработана в начале 1950-х гг. Это слабо экзотермический процесс, не требующий дополнительного подвода тепла [40]:

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \Leftrightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H = -44 \text{ кДж/моль}$$

Как правило, процесс осуществляют при давлении 30–100 атм с использованием чистого кислорода, который берется в небольшом избытке по сравнению со стехиометрией реакции, чтобы обеспечить более полную конверсию и достигнуть нужной для реакции температуры, однако это приводит к образованию и некоторого количества продуктов глубокого окисления CO_2 и H_2O. Процесс может работать на различном сырье, например на угле и нефтяных остатках.

Окислительная конверсия метана может протекать как в присутствии катализатора, так и без него. В случае некаталитического процесса необходимы температуры 1200–1500°C и давления 2,5–8,0 МПа, при которых происходит полная конверсия углеводорода, предотвращается сажеобразование, а термическая эффективность процесса достигает 60–75%. В каталитическом процессе обычно используют никелевый или родиевый катализатор, чаще всего на цеолитах ZSM-5 [41-43], при этом возможны более мягкие условия (800–900°C, 2,5–3,5 МПа), что позволяет использовать технологию в малотоннажных процессах, а также повышает ее мобильность. В присутствии катализаторов на основе Co и Ni парциальное окисление осуществляется при высоких температурах, при этом катализаторы быстро дезактивируются из-за отложений кокса на их поверхности. Катализаторы на основе благородных металлов (Rh, Pt) могут работать при более низких температурах, а значит, меньше подвержены дезактивации, однако они намного дороже. Специалистам из Hokkaido University's Institute for Catalysis удалось разработать и приготовить катализатор, который объединяет преимущественные свойства катализаторов на основе благородных и базовых металлов [44]. С использованием такого комбинированного катализатора при 650°C в синтез-газ конвертируется 86 % метана с сохранением активности катализатора в течение 50 часов.

Наиболее популярное направление исследований – использование парциального окисления и комбинированной парокислородной конверсии метана. Помимо снижения энергозатрат, такой метод позволяет получать синтез-газ с соотношением $H_2/CO_2 \approx 2$, что наиболее благоприятно для синтеза Фишера – Тропша и синтеза метанола. Еще одна привлекательная сторона парциального окисления – возможность использования различных видов углеводородного сырья, в том числе тяжелых углеводородов, однако при этом отношение H_2/CO становится равным 1, то есть слишком низким для получения синтетических углеводородов и метанола. При комбинации парциального окисления метана с паровым риформингом отношение H_2:CO уже может быть доведено до 2, что было успешно реализовано на крупнейшем в мире заводе по производству синтетических жидких углеводородов Perl GTL компании Shell в Катаре.

Как правило, оценку ожидаемых показателей конверсии и выхода синтез-газа проводят на основании термодинамических рас-

четов. Однако в реальных условиях при гомогенном окислении очень богатых газовых смесей трудно добиться равновесного химического состава продуктов, при этом важным фактором, определяющим выход компонентов синтез-газа, является именно состав используемой углеводородной смеси. Рост общего давления приводит к росту парциального давления CH_4, CO_2 и H_2O в равновесном составе газа (то есть высокие давления неблагоприятны для парциального окисления метана), однако компенсирует высокие температуры, необходимые в некаталитическом процессе.

Главными недостатками парциального окисления метана являются большие капиталовложения в создание установки по разделению воздуха в случае использования кислорода и необходимость рецикла разбавленного азотом синтез-газа при использовании воздуха. В процессе также образуется некоторое количество сажи, которое необходимо удалять. Помимо необходимости затрат на дорогостоящий кислород, существуют проблемы обеспечения взрывобезопасности процесса, а также опасности возникновения локальных перегревов. Сложность процесса заключается еще и в том, что помимо высоких температур и давлений здесь необходимо обеспечивать низкое соотношение O_2/CH_4 = 0,6 – 0,7, то есть приходится работать с очень богатыми смесями, соотношение метана и кислорода в которых фактически лежит вне области воспламенения для нормальных условий, а технически это крайне сложно. Коммерциализацию процесса парциального окисления метана затрудняют также большие размеры реакторов.

Крупнейшими разработчиками и лицензиарами технологии парциального окисления метана являются компании Shell и Chevron Texaco. Согласно данным [45], при реализации процесса некаталитического парциального окисления, разработанного в компании Shell, природный газ (t = 400°C) и кислород (t = 250°C) подаются в горелку (или систему подобных горелок) раздельно и с высокими скоростями (*рис. 4*). При этом скорость подачи кислорода (50–100 м/с) значительно выше скорости подачи газа (25–60 м/с), так что их соотношение V_{CH_4}/V_{O_2} = 0,25–0,6. Верхняя часть перегородок, разделяющих потоки газа и кислорода, выполнена из керамического материала или из благородных металлов или их сплавов и, возможно, выполняет роль катализатора, инициирующего процесс окисления.

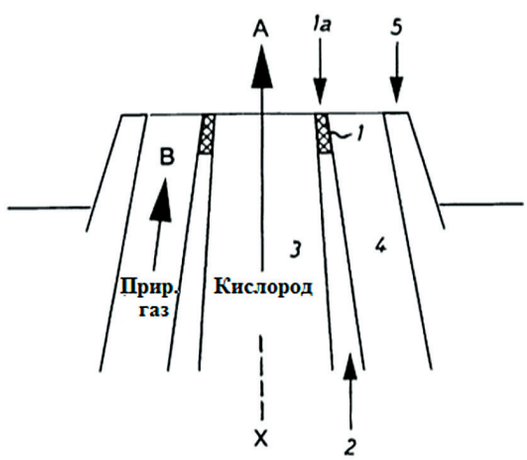

Рис. 4. Схема горелочного устройства компании Shell для некаталитического парциального окисления метана при высоком давлении

1 – верхняя часть перегородки, разделяющей каналы, 1а – наружная часть перегородки, разделяющей каналы, 2 – перегородка, разделяющая каналы, 3 – центральный канал для подачи окислителя, 4 – наружный канал для подачи природного газа, 5 – наружная стенка горелки [45]

Некаталитический процесс Shell Gasification Process компании Shell был реализован на заводе по производству жидких углеводородов производительностью 12,5 тыс. баррель/сут. в Бинтулу (Малайзия). Реакция протекает при температуре 1100–1300°C до достижения термодинамического равновесия. На основе этой технологии осуществлен крупнейший в мире проект GTL-предприятия Perl GTL (Рас-Лафан, Катар) для компании Qatar Petroleum (производительность – 140 000 баррель/сут. жидких продуктов, потребление газа – 45,3 млн м^3/сут., затраты на реализацию проекта – свыше 24 млрд долл.).

Компания Chevron Texaco владеет непрерывным некаталитическим процессом парциального окисления, позволяющим производить синтез-газ из различного газообразного и жидкого сырья. Углеводородное сырье, модератор (H_2O, CO_2 или N_2) и окислитель (чистый кислород, обогащенный воздух или воздух) подаются в специальную горелку, установленную в работающей под давлением и футерованной огнеупором камере сгорания. Одно из основных преимуществ процесса – возможность увеличения давления в реакторе до 14 МПа и выше, благодаря чему исключается необходимость компримирования получаемого газа. За счет утилизации тепла продуктов реакции тепловой КПД процесса увеличен до 90–94%.

Активные работы по созданию каталитических процессов парциального окисления метана ведет компания Lurgi. Разработанные здесь катализаторы ускоряют достижение термодинамического равновесия. Процесс химической конверсии в разработанном компанией каталитическом реакторе протекает без горелочного устройства и обеспечивает приемлемое соотношение H_2/CO при низкой теплоте реакции 38 кДж/моль. Показано, что H_2 и CO образуются непосредственно как первичные продукты, причем за миллисекундные времена контакта. Селективность образования H_2 и CO превышает 90% при конверсии CH_4, также превышающей 90%. Однако на практике бывает трудно избежать дальнейшего окисления полученных H_2 и CO. Этот процесс особо популярен среди разработчиков малотоннажных процессов GTL [18].

Каталитический процесс парциального окисления метана может быть осуществлен в присутствии трех различных групп катализаторов: 1) Ni, Co и Fe; б) благородные металлы; 3) карбиды переходных металлов.

Процесс может протекать по двум механизмам:

1) последовательный механизм (через глубокое окисление до CO_2 и H_2O и последующие паровую и углекислотную конверсию метана), чему способствуют высокие температуры, малые времена контакта и катализаторы, восстановленные до металлического состояния;
2) прямой механизм (через полную диссоциацию $CH_4 \rightarrow C_{адс} + 4H_{адс}$ и $O_2 \rightarrow 2O_{адс}$ на поверхности катализатора с последующим образованием конечных продуктов $C_{адс} + O_{адс} \rightarrow CO$ и $2H_{адс} \rightarrow H_2$), наблюдаемый при низких температурах и больших временах контакта на окисленных поверхностях нанесенных катализаторов.

Высокая вероятность самовоспламенения смеси еще до контакта с катализатором, резкий температурный профиль и образование горячих пятен в катализаторе, способствующих его спеканию, дезактивации и уносу металла. Все это отрицательно сказывается на стабильности и безопасности процесса и делает маловероятным создание крупнотоннажных производств на его основе.

3.2. Парциальное окисление при малом времени контакта

Проведение парциального окисления при высоких объемных скоростях на уровне 10000 $ч^{-1}$ и выше обеспечивают хорошее смешение реакционной смеси и минимальное влияние ограничений по массопереносу. Малого времени контакта можно достичь, пропуская реакционные смеси через керамические блоки, на которые нанесен металл-катализатор, либо через металлические сетки, изготовленные из такого катализатора.

Малое время контакта (от 10^{-5} до 10^{-1} с) позволяет осуществлять процесс с высокой селективностью по синтез-газу (выше 90%) при почти полной конверсии метана. При этом исходный метан окисляется по «прямому» механизму, минуя реакции глубокого окисления, паровой и углекислотной конверсии, для протекания которых требуются большие времена контакта. Парциальное окисление метана при малом времени контакта и высоких объемных скоростях представляется перспективным и менее капиталоемким, так как позволяет иметь реакционные аппараты небольшого размера и возможность снизить тепловые нагрузки [46,47].

3.3. Фильтрационное горение применительно к паровой конверсии метана

Особый интерес для конверсии природного газа представляют процессы, основанные на частичной рекуперации тепла продуктов сгорания в свежую смесь реагентов. Это позволяет повысить температуру реагентов, не прибегая к дополнительным внешним источникам тепла (сверхадиабатическое горение). С одной стороны, при получении синтез-газа к реакционной смеси необходимо подводить энергию для инициирования эндотермических стадий, а с другой – нужно утилизировать тепло образующихся продуктов. Одним из подходов к решению этой двойственной задачи является проведение процесса в условиях фильтрации реакционной газовой смеси сквозь инертную пористую среду (режим фильтрационного горения) с сочетанием окислительной и паровой конверсии метана [48-51].

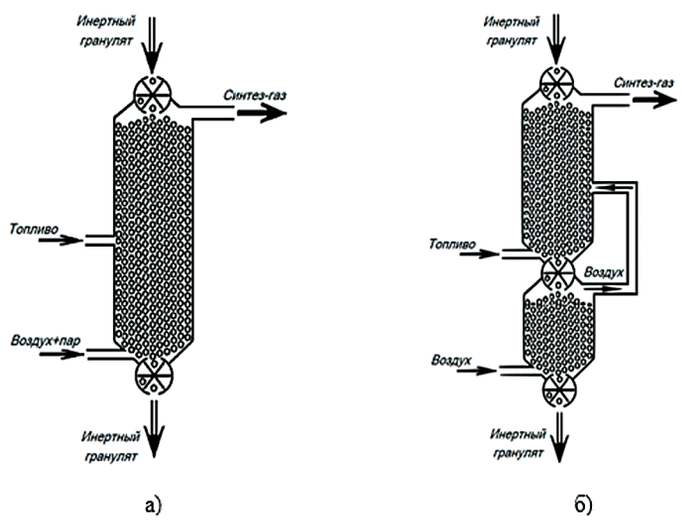

Рис. 5. Противоточные реакторы фильтрационного горения с подвижным слоем инертного теплоносителя:
а) – без теплообменного устройства с боковым вводом топлива [52];
б) – с теплообменным устройством, с боковым вводом предварительно подогретого воздуха [53]

Для реализации фильтрационного горения углеводородных газов применяют реакторы различной конструкции. Например, теоретическое исследование окисления метановоздушных смесей в реакторе с раздельным вводом реагентов в противоточном реакторе фильтрационного горения с подвижным слоем инертного теплоносителя выполнено в работах [52,53] (*рис. 5*). Отличительная особенность этих исследований – наличие теплообменного устройства (*рис. 5б*), которое позволяет более эффективно использовать тепло инертного теплоносителя за счет предварительного подогрева воздуха, а также наличие разнообразных вариантов ввода окислителя в систему.

Изучается также и возможность реализации гибридного фильтрационного горения, при котором сочетается фильтрационное горение газов с твердым топливом (*рис. 6)* [54]. Объем реактора заполнен смесью пористого инертного материала с твердым топливом, через которую происходит распространение волны горения метановоздушной смеси.

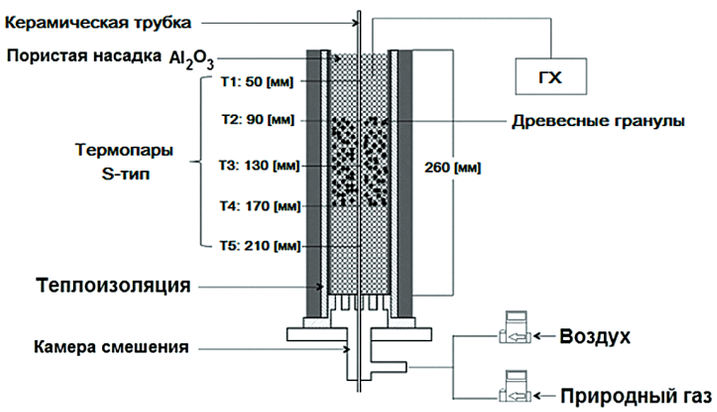

Рис. 6. Реактор гибридного фильтрационного горения [54]

Простейший вариант реализации сверхадиабатической конверсии – системы с передачей тепла продуктов к свежей смеси при теплообмене через стенку реактора, например, при организации встречных потоков. Однако более популярны системы с организацией горения в пористых средах, например проведение процесса в слое твердой инертной засыпки, когда скорость пламени в 10–30 раз превышает скорость ламинарного пламени, что позволяет повысить характеристики термического процесса парциального окисления метана и расширить пределы горения (*рис. 7*) [55].

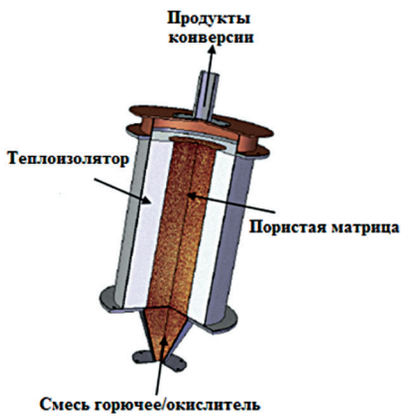

Рис. 7. Риформер на основе парциального окисления метана в термической пористой матрице [55]

Более эффективны два других способа организации процесса в пористых системах – стационарный и динамический. В первом случае, который широко используется в радиационных горелочных устройствах и нагревателях на основе поверхностного горения, зона горения стабилизирована в пределах определенного положения в пористой матрице. В случае использования переходных режимов конверсия происходит в пористой среде в волне горения, которая распространяется в ней попеременно то в одном, то в противоположном направлении.

Для получения синтез-газа конверсией газообразных углеводородов С1-С3 можно использовать сверхадиабатическое фильтрационное горение в пористой среде, когда более высокие, чем при адиабатической конверсии, температуры позволяют конвертировать смеси с большим стехиометрическим избытком метана над кислородом, для которых характерен низкий тепловой эффект. А перенос тепла выходящих газов твердым теплоносителем навстречу потоку обратно в зону реакции и холодного газа снижает потери энергии с выходящими из реактора продуктами.

Возможность конверсии метана с более высокой энергетической эффективностью и при более высокой температуре позволяет отказаться от применения дорогостоящих катализаторов и использовать инертный твердый материал, устраняя тем самым проблемы закоксовывания и отравления катализатора, что является важным преимуществом фильтрационного горения по сравнению с каталитическим парциальным окислением пропана. Концепция термохимической конверсии метана в синтез-газ в самоподдерживающемся режиме была наглядно продемонстрирована на практике. Оптимальные значения эквивалентного соотношения для максимального выхода синтез-газа $\varphi = 2[CH_4]/[O_2] = 3–3{,}5$.

Согласно литературным данным, при фильтрационном горении углеводородных газов максимальное содержание водорода в газообразных продуктах в случае использования в качестве окислителя воздуха может достигать 34% объемных, однако в большинстве исследований этот показатель не превышал 25%. Для увеличения содержания водорода в продуктах реакции можно применять катализаторы и/или обогащенный кислородом окислитель. Конечно, существенно поднять содержание водорода в продуктах можно также при каталитическом разложении метана, при этом содержание получаемого H_2 может достигать 80%, однако для этого необходим значительный внешний подвод энергии.

3.4. Матричная конверсия природных газов на основе объемных матричных горелок как альтернатива традиционным технологиям

Группой ученых из Института химической физики имени Н.Н. Семенова РАН и Института проблем химической физики РАН предложен другой принцип осуществления конверсии природного газа в синтез-газ, получивший название матричной конверсии [56,57]. Разрабатываемый метод, являющийся одним из примеров практического использования сверхадиабатического горения, основан на беспламенном приповерхностном горении углеводородов с частичной рекуперацией тепла продуктов окислительной конверсии обратно в свежий поток реагентов. В отличие от фильтрационного горения, парциальное окисление в матричном конверторе происходит в газовой фазе, но вблизи внутренней поверхности проницаемой для газовой смеси замкнутой объемной матрицы из твердого термостойкого материала.

Суть матричной конверсии заключается в следующем: смесь горючего и окислителя (атмосферный воздух, воздух, обогащенный кислородом, или технический кислород) поступает в полость, сформированную из проницаемого для газа материала, в качестве которого может быть использован термостойкий материал: перфорированная керамика, тугоплавкий пенометалл или прессованная проволока из тугоплавких металлов (металловойлок) (*рис. 8*) [58]. При воспламенении такой смеси вблизи внутренней поверхности матрицы будет наблюдаться «беспламенное» горение. Сама матрица разогревается до 800–900°С и становится интенсивным источником видимого красного и невидимого инфракрасного теплового излучения. Свежая газокислородная смесь, проходя через стенки матрицы, нагревается почти до такой же температуры, что и матрица, и поступает в зону горения уже нагретой до 600–800°С, что позволяет конвертировать в синтез-газ очень богатые смеси, обеспечивающие при окислении высокий выход H_2 и CO. Такая рекуперация тепла продуктов в поток свежих реагентов позволяет реализовать режим сверхадиабатического горения.

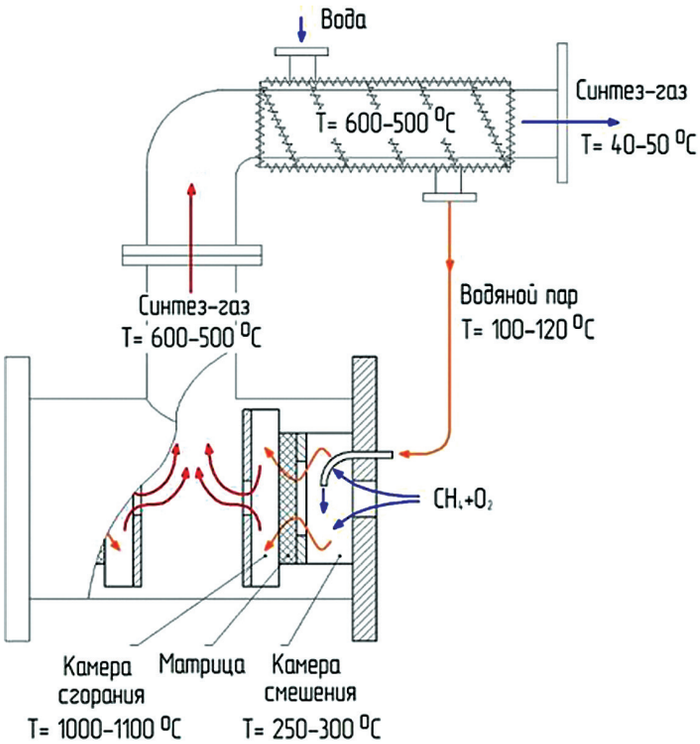

Рис. 8. Принцип работы матричного риформера на основе поверхностного горения [58]

Основные преимущества матричной конверсии: метод технологически прост, не требует применения внешних источников тепла и катализаторов (резко снижаются затраты на очистку и подготовку газа), исходные углеводородные газы могут быть практически любого состава, а главное – процесс имеет очень высокую удельную производительность (в 10 раз выше производительности паровой конверсии). Все это принципиально упрощает процесс и существенно снижает его капиталоемкость. Помимо получения синтез-газа, устройства на основе матричного горения могут использоваться для производства небольших объемов водорода. Предложенный матричный метод был успешно протестирован в условиях работы лабораторных и демонстрационных установок.

Метод матричной конверсии природного газа можно использовать в каскадных схемах получения метанола или продуктов Фишера – Тропша, в том числе на морских платформах, а также для синтеза жидких продуктов в труднодоступных местах добычи. Ряд характеристик матричной конверсии природного газа приведен в *табл. 2*.

Таблица 2. Показатели матричной конверсии природного газа при окислении кислородом воздуха
(коэффициент избытка окислителя α = 0.34; температура матрицы 900°C)

Параметр	Значение
Конверсия метана, %	94,3
Конверсия кислорода. %	95,0
Концентрация H_2, %	23,7
Концентрация CO, %	14,2
Концентрация CO_2, %	3,7
Концентрация CH_4, %	< 1
Соотношение H_2/CO	1,67
Селективность образования H_2, %	71,3
Селективность образования CO, %	85,4

Представленные выше варианты некаталитического парциального окисления открывают конкурентоспособные перспективы повышения эффективности конверсии природного газа в синтез-газ и водород. Особенно это относится к автотермическим процессам сверхадиабатического горения, которые обеспечивают возможность более эффективного использования собственной энергии исходного углеводородного сырья для покрытия энергозатрат на получение синтез-газа или водорода.

4. КОМБИНИРОВАНИЕ ТРАДИЦИОННЫХ СПОСОБОВ РИФОРМИНГА ПРИРОДНОГО ГАЗА/МЕТАНА

В ряде процессов для повышения эффективности применяют комбинацию двух и более видов традиционных способов конверсии (паровая, кислородная или углекислотная конверсия) природного газа в синтез-газ и водород.

4.1. Автотермический риформинг

Автотермический риформинг (АТР), разработанный компанией Haldor Topsoe, является комбинацией процессов парового риформинга и парциального окисления, что позволяет привести общую энтальпию реакции практически к нулю [59]. Процесс АТР осуществляется в зоне парциального или каталитического парциального окисления, где он получает тепло, необходимое для последующей эндотермической ступени парового риформинга. Рабочие температуры – в пределах 900–1500°C, давление – 0,1–8,0 МПа с резким повышением температуры в экзотермических областях и равномерным понижением в эндотермических. По сравнению с парциальным окислением процесс АТР обеспечивает более высокий выход водорода, а по сравнению с паровым риформингом – более высокую гибкость в выборе условий проведения процесса.

Преимущество АТР по сравнению с паровым риформингом метана в том, что не требуется внешний обогрев, процесс значительно проще и менее дорогостоящий. АТР обеспечивает максимальный выход водорода и низкое содержание CO в получаемой газовой смеси. В отличие от эндотермического процесса парового риформинга АТР не требует подачи энергии извне. Другое существенное преимущество АТР по сравнению с паровым риформингом в его технологической гибкости, поскольку его можно очень быстро останавливать и вновь выводить на рабочий режим, получая при этом больше водорода, чем при парциальном окислении.

Коммерческое применение АТР основано главным образом на том, что образующийся в этом процессе синтез-газ имеет соотношение H_2/CO, благоприятное для получения аммиака и метанола. Фактически разработка АТР привела к экономически эффективной возможности при очень низких соотношениях пар/углерод получать синтез-газ с высоким содержанием CO, подходящим для дальнейшего синтеза Фишера – Тропша. Благодаря составу получаемого газа, относительной компактности, низким капиталовложениям и возможности масштабирования АТР представляет интерес для процессов GTL. Термическая эффективность АТР сопоставима с парциальным окислением (60–75 %) и лишь немного ниже, чем в паровом риформинге.

При автотермическом риформинге органическое сырье (например, природный газ) и пар (иногда CO_2) прямо в риформере смешиваются с кислородом и воздухом. Сам реактор-риформер состоит их трех зон: а) горелка – здесь подаваемые потоки газов турбулентно смешиваются в диффузионном пламени; б) зона горения, где по реакции парциального окисления получают смесь CO, водорода и продуктов глубокого окисления; в) каталитическая зона, где газы, выходящие из зоны горения, достигают термодинамического равновесия. Реакции парциального окисления протекают в зоне горения, а выделяемое при этом тепло утилизируется в зоне риформинга. Горячая смесь газов из зоны горения проходит сквозь катализаторный слой, где и происходит риформинг. Когда в автотермическом риформере используются CO_2, то на выходе получают соотношение H_2:CO = 1:1, когда используют пар, то соотношение H_2:CO = 2,5:1.

4.2. Тройной риформинг

В последние годы большое внимание вновь привлек так называемый три-риформинг (tri-reforming) метана, впервые предложенный в 2000 г. [60]. Три-риформинг комбинирует традиционные процессы парового риформинга, сухого риформинга и парциального окисления метана ($CH_4 + O_2 + CO_2 + H_2O$) и до некоторой степени сохраняет основные преимущества и недостатки этих процессов. Фактически он объединяет эндотермический риформинг CO_2 и паровой риформинг с экзотермическим окислением метана в едином реакционном аппарате.

Согласно обзору, посвященному исследованиям три-риформинга с получением синтез-газа и водорода [61], схема превращений при три-риформинге метана выглядит следующим образом:

Паровой риформинг метана:

$$H_2O + CH_4 \rightarrow CO + 3H_2 \quad \Delta H^0_{298} = 206.3 \text{ кДж/моль}$$

Сухой риформинг метана:

$$CO_2 + CH_4 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad \Delta H^0_{298} = 247.3 \text{ кДж/моль}$$

Парциальное окисление метана:

$$CH_4 + (1/2)O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \quad \Delta H^0_{298} = -35.6 \text{ кДж/моль}$$

Полное окисление метана:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \Delta H^0_{298} = -880 \text{ кДж/моль}$$

Одновременно с этими реакциями при три-риформинге может происходить образование и деструкция углерода:

Крекинг метана: $CH_4 = C + 2H_2$ $\Delta H^0_{298} = 74.9$ кДж/моль
Реакция Будуара: $2CO = C + CO_2$ $\Delta H^0_{298} = -172.2$ кДж/моль
Реакция водяного газа:
$C+H_2O=CO+H_2$ $\Delta H^0_{298} = 131.4$ кДж/моль
Полное окисление углерода:
$C + O_2 = CO_2$ $\Delta H^0_{298} = -393.7$ кДж/моль

Процесс три-риформинга сложен, поэтому для анализа его кинетики требуется точная информация о многих параметрах, таких, как состав исходной газовой смеси, парциальные давления сырья и другие. Катализаторам три-риформинга посвящено большое количество исследований, при этом обычно используются никелевые катализаторы, нанесенные на различные подложки, среди которых наиболее популярны Al_2O_3, ZrO_2, MgO, TiO_2, CeO_2, CeZrO и SiO_2 [62-64].

Особое значение сейчас придается способам утилизации и хранения диоксида углерода, поскольку он относится к парниковым газам, вызывающим парниковый эффект. Процесс три-риформинга метана как раз можно отнести к одному из способов утилизации CO_2. В частности, эти проблемы затрагиваются в [65], где обсуждаются два сценария использования три-риформинга метана, а именно: 1) три-риформинг как эффективный путь для химической утилизации CO_2 без его выделения из топочных газов электростанций, работающих на ископаемом топливе; 2) сухой риформинг метана, улучшенный добавками воды и кислорода, который можно рассматривать как процесс химического накопления энергии.

Активно создаются и используются для оптимизации параметров три-риформинга математические модели. В их числе математическая модель для анализа новых маршрутов термохимической конверсии метана в метанол, включая процессы би-риформинга (комбинация парового риформинга и сухого риформинга) и три-риформинга (реакции парциального окисления наряду с реакциями риформинга) CO_2 [66]. Проведен экономический анализ предлагаемых маршрутов реализации риформинга, который показал, что стоимость оборудования составляет 40 % от общих капиталовложений для обоих способов, а что касается текущих расходов, то в обоих случаях наиболее значительная часть из них (61 %) приходится на стоимость сырья. Процессы риформинга на основе CO_2 привлекательны и с экологической точки зрения, поскольку значительно снижают эмиссию CO_2 в окружающую среду.

Таким образом, тройной риформинг метана позволяет радикальным образом снизить отложения углерода, снизить закоксовывание катализатора и потерю им активности. Более того, присутствие O_2 в исходной газовой смеси позволяет генерировать энергию in situ за счет экзотермического окисления метана, что повышает энергетическую эффективность процесса. А возможность изменения состава реагентов позволяет осуществлять универсальный синтез газовых композиций, наиболее удобных для последующих применений получаемого синтез-газа [67]. Также тройной риформинг позволяет напрямую производить синтез-газ из топочных газов с использованием метана при их совместном присутствии в исходной газовой смеси [68]. Правда, коммерческие катализаторы и промышленные производства для процессов три-риформинга метана пока отсутствуют, что стимулирует исследования в этой области.

5. НОВЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ H_2 ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Процессы риформинга часто классифицируют по величине энергетических и капитальных затрат, при этом каждому их них присущи свои преимущества и недостатки. Так, при паровом риформинге получают высокое соотношение синтез-газа ($H_2/CO = 3$), что удобно для производства аммиака. Но процесс эндотермический и требует высоких инвестиций. Парциальное окисление, являющееся экзотермической реакцией, снижает капитальные и эксплуатационные расходы, однако требуется подача кислорода, стоимость производства которого составляет около 50 % от капиталовложений в процесс, а кроме того, существует опасность взрыва системы при повышенных температурах. Сухой риформинг хорош для утилизации биогаза и превращения газов, вызывающих парниковый эффект (CH_4 и CO_2), в продукты с высокой добавленной стоимостью, при этом получают синтез-газ с низким соотношением ($H_2/CO = 1$), который удобен для синтеза диметилового эфира (ДМЭ) [34].

Практически все современные промышленные процессы конверсии природного газа в синтез-газ характеризуются высокой сложностью и энергоемкостью, при этом расходы на получение синтез-газа в себестоимости продукции составляют не менее 50–55%, а доля капиталовложений в технологическое оборудование на его получение достигает 60–65% от общей суммы инвестиций. Кроме того, для получения различных конечных целевых продуктов (водород, аммиак, метанол, продукты GTL) необходим различный состав синтез-газа. Необходимость преодоления этих проблем стимулирует поиск принципиально новых решений для создания более эффективных и рентабельных технологий риформинга природного газа в синтез-газ и водород. Ниже приводятся краткие сведения о тенденциях в области таких исследований.

5.1. Система с раздельной подачей сырья и окислителя и циркулирующим переносчиком кислорода на основе микросферического носителя

В качестве способа избежать недостатков традиционных технологий конверсии природного газа предложен метод получения водорода с раздельной подачей сырья и окислителя, одна из версий которого разрабатывается в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) [69,70]. Предлагаемый процесс (chemical looping process) осуществляется в двух пространственно разделённых аппаратах – реакторе и регенераторе, сообщающихся между собой (*рис. 9*).

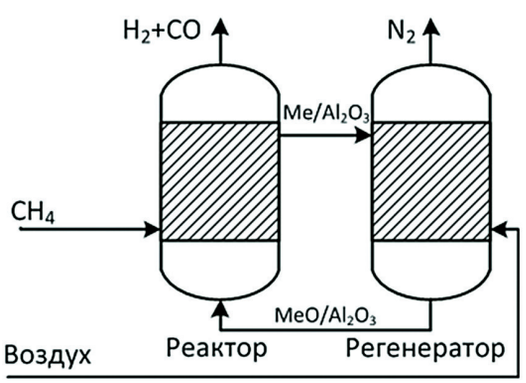

Рис. 9. Схема производства синтез-газа и водорода в системе реактор-регенератор

Между реактором и регенератором непрерывно циркулирует микросферический переносчик кислорода (оксидно-металлическая система, нанесенная на окись алюминия). Переносчик доставляет кислород, входящий в его состав, от регенератора к реактору и окисляет метан до водорода и оксидов углерода. При этом отсутствует непосредственный контакт сырья и газообразного окислителя, которым может служить воздух, а образующиеся продукты реакции не содержат азота. Ниже приводятся реакции, протекающие в реакторе и регенераторе:

Реактор: $CH_4 + MeO \rightarrow CO + 2H_2 + Me$
Регенератор: $4N_2 + O2 + 2Me0 \rightarrow 2MeO + 4N_2$
Суммарно: $CH_4 + 4N2 + O2 \rightarrow Co + 2H_2 + 4N_2$

Что касается процессов очистки водорода от оксидов углерода (конверсия CO и удаление CO_2), то они хорошо отработаны. Реакцию водяного газа WGSR проводят в двухступенчатых shift-реакторах; для стадии очистки от CO_2 применяют аминовую очистку, карбонатную очистку либо короткоцикловую адсорбцию (КЦА).

Процесс конверсии метана в системе с раздельной подачей сырья и окислителя протестирован на пилотной установке в ИНХС РАН. Проведен широкий комплекс исследований по созданию научных основ технологии процесса, подбору оборудования, разработке принципиальной технологической схемы и режимных параметров процесса. Достигнутые значения конверсии метана превышали 95%, мольное отношение в синтез-газе составило H2/CO ≈ 2.

К общим проблемам традиционных способов конверсии природного газа можно отнести большие энергозатраты, необходимость предриформинга углеводородов C_{2+}, взрывоопасность смесей метан-кислород, высокую стоимость выделения кислорода из воздуха, повышенное сажеобразование, образование балластного азота при использовании воздуха в качестве окислителя и пр.

Сравнение ключевых характеристик разрабатываемого процесса конверсии в системе реактор-регенератор с традиционными промышленными технологиями выявляет ряд потенциально-конкурентных преимуществ:

- возможность переработки природного газа, содержащего примеси этана, пропана и более тяжёлых углеводородных газов без традиционно применяемого в таких случаях предриформинга;
- высокая взрывобезопасность (исключено образование взрывоопасных метан-воздушных смесей);
- высокая энергоэффективность, так как циркулирующий переносчик кислорода обеспечивает приток тепла из регенератора в реактор и обратно, обеспечивая нагрев сырья и воздуха;
- относительно низкий уровень капитальных затрат (отсутствует необходимость разделения воздуха, основное реакторное оборудование изготавливается из простой углеродистой стали);
- использование воздуха в качестве окислителя без разбавления синтез-газа азотом;
- предотвращение дезактивации катализатора в результате удаления кокса на стадии регенерации;
- получение значительного объема технического азота, который можно использовать в различных процессах.

5.2. Плазменные риформинг и переработка углеводородных газов

Стимулирование химических процессов различными типами электрических разрядов, которые могут обеспечить сверхравновесные концентрации активных частиц в объеме образующейся плазмы, давно применяется в ряде химических технологий. Благодаря этому реакции с высокой энергией активации можно осуществлять при комнатной температуре и атмосферном давлении без участия катализаторов [71]. Значителен интерес исследователей к возможности использования плазмохимии и для переработки углеводородных газов в синтез-газ и водород [72-74].

В случае реализации плазменного риформинга цепочка превращений такая же, что и при традиционном риформинге углеводородных газов, однако энергия и свободные радикалы для проведения процесса здесь поставляет плазма, которая генерируется электричеством или теплом. Когда в сырьевую смесь вводится вода или пар, то помимо электронов образуются радикалы $H^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$ и $O^{\cdot}$, создавая таким образом условия для протекания как реакций восстановления, так и реакций окисления. Само привлечение технологий плазменного риформинга для переработки природного газа и метана связано с желанием усовершенствовать традиционные процессы риформинга.

Плазменный риформинг, подразделяющийся на две основные группы (риформинг в тепловой плазме и риформинг в нетепловой плазме), осуществляется в плазменных аппаратах, называемых плазматронами, которые могут генерировать очень высокие температуры (>2000°C) при высокой экономии используемого электричества. Генерируемое тепло не зависит от механизма реакции, а оптимальные рабочие условия процесса зависят как от скорости подачи, так и от состава исходного газового сырья. Компактность плазменных риформеров обеспечивается высокой энергетической плотностью, присущей самой плазме, и пониженными временами протекания реакции, что приводит к очень малым временам пребывания реагентов в риформере. Используемые обогащенные водородом газовые потоки можно получать из различного углеводородного сырья (природный газ, бензин, ракетное и дизельное топливо, нефть, биомасса и др.) с конверсией, близкой к 100 %.

В [75] предлагается проводить неокислительную конверсию метана в плазме барьерного разряда с получением водорода, а также других газообразных и жидких углеводородов. Авторы подобрали специальные условия проведения процесса, которые препятствуют образованию полимероподобных отложений на стенках реактора, что обычно наблюдалось в работах других исследователей. В поток газа добавляли воду, в результате чего создавались условия для вывода продуктов из разрядной зоны реактора. Авторами предложена математическая модель процесса для анализа кинетики и механизма плазмохимической конверсии [76].

Выяснение закономерностей превращения пропана и его смеси с метаном в присутствии воды в барьерном разряде было продолжено этими же авторами в [77]. Установлено, что основными продуктами превращения являются водород и газообразные углеводороды C1–C4. Были обнаружены жидкие углеводороды, представленные алканами C5–C12 изомерного строения. С ростом концентрации пропана в исходной смеси увеличивалось содержание газообразных олефинов и жидких углеводородов в продуктах реакции, а содержание молекулярного водорода и алканов C2–C4 снижалось, что объясняется кинетикой конверсии пропана и его смеси с метаном в плазме.

Однако общим и практически непреодолимым недостатком большинства плазмохимических методов конверсии природного газа в целевые продукты (за исключением производства ацетилена и технического углерода в электрической дуге) является их крайне низкая энергетическая эффективность.

5.3. Получение водорода пиролизом метана без образования CO_2

В качестве альтернативы паровому риформингу метана предлагается получать водород пиролизом метана [78] без образования CO_2 по реакции:

$$CH_4 \text{ (газ)} \Leftrightarrow C \text{ (твердое тело)} + 2H_2 \text{ (газ)} \qquad \Delta H^0 = 74 \text{ кДж/моль}$$

Показано, что в результате растворения активных в конверсии метана катализаторов на основе металлов (Ni, Pt, Pd) в неактивных металлах с низкой температурой плавления (In, Ga, Sn, Pb) образуется катализатор на основе расплавленного металлического сплава, активный и стабильный в проведении пиролиза метана с получением водорода и углерода. И если все твердые катализаторы в процессе конверсии метана обычно дезактивируются из-за зауглероживания, то в системе с катализатором из расплавленных металлов нерастворимый в системе углерод всплывает на поверхность, откуда его можно легко удалять, предотвращая его отложение на поверхности катализатора и тем самым исключая потерю катализатором активности. В присутствии сплава 27% Ni – 73% Bi конверсия метана достигала 95% при 1065°C с получением чистого водорода без образования CO_2 или каких-либо других побочных продуктов. Для пиролиза метана использовались барботажные колонны, заполненные смесями расплавленных металлов различного состава, при этом образующийся углерод непрерывно удалялся из реакционной среды. Установлено, что активные металлы в сплаве расплавленных металлов находятся в атомарно диспергированной форме и отрицательно заряжены, при этом наблюдается корреляция между количеством заряда на атомах и их каталитической активностью в проведении конверсии метана.

6. ВЫДЕЛЕНИЕ ЧИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Для выделения чистого водорода из продуктов конверсии природного газа/метана применяют мембранную адсорбцию, короткоцикловую адсорбцию (КЦА) и криогенное разделение. Основные показатели этих технологий представлены в *табл. 3*.

При мембранном разделении используется различие способности газов проникать сквозь мембрану (обычно полимерную), когда газ сначала растворяется в полимерной мембране, затем диффундирует сквозь ее толщу, перед тем как опять выйти в объем с противоположной стороны мембраны. Растворимость газов в полимере определяется его структурой и составом, а скорость диффузии – разностью давлений. Ограничения для использования систем мембранной сепарации: такие системы могут отделять водород от примесей, однако не в состоянии обеспечить высокую чистоту водорода. Поэтому они в основном применяются в тех случаях, когда не требуется высокочистый H_2. Кроме того, вызывающие коррозию соединения и сероводород могут вызвать разрушение материала мембраны.

Системы короткоцикловой адсорбции могут производить сверхвысокочистый (до 99.999%) водород. Они работают при низком или повышенном давлении, характеризуются сложными схемами контроля и высокими капитальными и эксплуатационными затратами. Принцип работы системы состоит в том, что сырье проходит над слоем адсорбента под высоким давлением, где тяжелые компоненты, имеющие значительно более высокую адсорбционную способность, чем у водорода, адсорбируются на ней, оставляя чистый поток водорода в конце слоя адсорбента. Адсорбент постепенно насыщается примесями, потому что эти системы способны адсорбировать такие соединения, как сероводород, углеводороды, оксиды углерода и вода. После сырье подают на свежий слой адсорбента, а насыщенный примесями адсорбент направляется на регенерацию, где все тяжелые компоненты десорбируются в поток остаточного газа. Обычно система КЦА состоит из двух адсорберов, каждый из которых содержит от четырех до шести слоев адсорбента. Очищенный водород удаляется под давлением, близким к давлению сырья, тогда как остаточный газ с целью увеличения степени извлечения водорода находится под очень низким давлением (около 0,03 МПа). Для достижения максимального извлечения H_2 эти действия обычно повторяются от 4 до 12 раз.

Криогенное разделение является намного более капитало- и энергоемким процессом по сравнению с двумя вышеперечисленными методами выделения очищенного водорода, а также характеризуется сложностями при эксплуатации, поэтому этот процесс не столь популярен. Обычно такой метод применяют для выделения и очистки синтез-газа со значительным количеством примесей, в частности, криогенная сепарация проявляет высокую эффективность при выделении водорода из метан-содержащего синтез-газа. В этом случае применяются две основные схемы процесса: парциальная конденсация метана и отмывка метана. При парциальной конденсации водород отделяется от диоксида углерода в серии сепараторов дегазирования, после ко-

Таблица 3. Технологии выделения-очистки водорода при конверсии природного газа [79]

Параметр	Мембранное разделение	КЦА	Криогенное разделение
Чистота H_2	90–98 %	99,9+ %	95–99 %
Выделение H_2	85–95 %	75–92 %	90–98 %
Давление исходного сырья	2–16 МПа	1–4 МПа	> 0,5–7,5 МПа
Содержание H_2 в сырье	> 25–50 %	> 40 %	> 10 %
Производительность H_2	1000–60 000+ м³/ч	1000–250 000 м³/ч	10 000 – 90 000+ м³/ч
Подготовка сырья	минимальная	не требуется	удаление CO_2, H_2O
Капитальные затраты	низкие	средние	высокие
Выход на рабочий режим	минуты	минуты	часы

торых установлена колонна по разделению смеси CO/H2 для достижения высокой чистоты выделенного водорода. Решающим фактором для использования этой методики является наличие таких примесей, как метан и углеводороды, без присутствия которых для выделения водорода более эффективно применять мембранные технологии.

Заключение

В ближайшей перспективе основным промышленным процессом крупнотоннажного получения водорода останется конверсия природного газа/метана в синтез-газ и водород, технологически сложный процесс, остающийся наиболее энерго- и капиталозатратной стадией всей технологической цепочки превращения природного газа в химические продукты. Стремление преодолеть недостатки традиционных методов получения водорода и повысить эффективность его получения стимулирует разработку новых технологий конверсии углеводородного газового сырья в синтез-газ и водород. Наиболее перспективными в настоящий момент представляются некаталитические автотермические процессы, характеризующиеся минимальными капитальными и операционными затратами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы», Мероприятие 1.3, соглашение № 05.607.21.0311 от 02.12.19, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60719X0311.

Литература

1. *Staffell I., Scamman D., Valazquez A.A., Balcombe P., Dodds P.E., Ekins P., Shan N., Ward K.R.* The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system // Energy Environ. Sci. – 2019. – V. 12. – P. 463 – 491. doi: 10.1039/c8ee01157e.
2. Hydrogen Council. [Электронный ресурс]. – URL: https://hydrogencouncil.com/en/ (дата обращения 04.12.2019).
3. Hydrogen scaling up. A sustainable pathway for the global energy transition. Hydrogen Council. November 2017. [Электронный ресурс]. – URL: https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-scaling-up-Hydrogen-Council.pdf. (дата обращения 02.12.2019).
4. Водородная энергетика: инновационный проект XXI века. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.eprussia.ru/epr/71/4879.htm (дата обращения 20.12.2019).
5. России предстоит занять нишу на зарождающемся глобальном рынке энергетического водорода. [Электронный ресурс]. – URL: https://ntinews.ru/news/khronika-rynkov-nti/energynet/rossii-predstoit-zanyat-nishu-na-zarozhdayushchemsya-globalnom-rynke-energeticheskogo-vodoroda.html (дата обращения 12.12.2019).
6. *Azwar M.Y., Hussain M.A., Abdul-Wahab A.K.* // Renewable Sustainable Energy Rev. – 2014. – V. 31. – P. 158–173.
7. *Munich C.L., Ehrhart B.D., Al-Shankiti I., Ward B.J., Musgrave C.B., Weimer A.W.* // Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ. – 2016. – V. 5. P. – 261–287.
8. *Buttler A., Spliethoff H.* // Renewable Sustainable Energy Rev. – 2018. – V. 82. P. 2440–2454.
9. *Kalamaras C.M., Efstathiou A.M.* Hydrogen production technologies: current state and future developments // Conf. Pap. Energy. – 2013. – P. 1–9. doi:10.1155/2013/690627.
10. *Солодова Н.Л., Черкасова Е.И., Салахов И.И., Тутубалина В.П.* Водород – энергоноситель и реагент. Технологии его получения // Проблемы энергетики. – 2017. – Т. 19. – № 11 – 12. – С. 39–50.
11. *Saeidi S., Fazollah F., Najari S., Iranshahi D, Baxter L.L.* Hydrogen production: perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: a state-of-the-art review. // J. Ind. Eng. Chem. – 2017. – V. 59. – P. 11 – 25. doi: 10.1016/j.jiec.2016.12.003.
12. *Nikolaidis P., Poullikkas A.* A comparative overview of hydrogen production processes // Renew. Sust. Energ. Rev. – 2017. – V. 67. – P. 597 – 611. doi: 10.1016/J.RSER.2016.09.044.
13. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Органическая химия: окислительные превращения метана: Учебное пособие для вузов. 2-е изд., испр. и доп. М.: Издательство Юрайт, 2017, 371 с.
14. *Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y.,* An overview of hydrogen production technologies // Catal. Today. 2009. – 139. – P. 244 – 260. doi: 10.1016/j.cattod.2008.08.039.
15. *Besancon B.M., Hasanov V., Imbault-Lastapis R., Benesch R., Barrio M., Mølnvik M.J.* Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells // Int. J. Hydrog. Energy. – 2009. – V. 34. – P. 2350 – 2360. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2008.12.071.
16. *Liu Ge.* Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. Wiley: Blackwell, Oxford, 2010, 533 p.
17. *LeValley T.L., Richard A.R., Fan M.* The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – P. 16983 –17000. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.041.
18. *Арутюнов В.С.* Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. – 640 с.
19. *Yun S., Oyama S.T.* Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review // J. Membr. Sci. – 2011. – V. 375. – P. 28 – 45. doi: 10.1016/J.MEMSCI.2011.03.057.
20. *Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R.* Hydrogen selective membranes: a review of palladium-based dense metal membranes // Renew. Sust. Energ. Rev. – 2015. – V. 47. – P. 540–551. doi: 10.1016/J.RSER.2015.03.026.
21. Патент РФ 2 527 785 (2014).
22. *Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В.* Паровая конверсия метана и его смесей с пропаном в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из сплава Pd-Ru. // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 3. – С. 271– 281. doi: 10.1134/S0028242119030055.
23. *Shigarov A.B., Kirillov V.A., AmosovY/.I., Brayko A.S., Avakov V.B., Landgraf I.K., Urusov A.R.* Membrane Reformer Module with Ni-Foam Catalyst for Pure Hydrogen Production from Methane: Experimental Demonstration and Modeling // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – No. 10. – P. 6713–6726. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.057.

24. *Кириллов В.А., Шигаров А.Б., Амосов Ю.И., Беляев В.Д., Герасимов Е.Ю.* Получение чистого водорода из дизельного топлива путем парового предриформинга и последующей конверсии в мембранном реакторе // Мембраны и мембранные технологии. – 2018 . – Т. 8. – № 1. – С. 3 – 14. doi: 10.1134/S2218117218010029.
25. *Malerod H., Clark D., Yuste-Tirados I., Zanon R., Catalan-martinez, Beeaff D., Morejudo S.H., Vestre P.K., Nordy T., Haugsrud R., Serra J.M., Kjolseth Ch.* Thermo-electrjchemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss // Nature Energy. – December 2017. – V. 2. – P. 923–931. doi: 10.1038/s41560-017-0029-4.
26. *Yao X, Zhang Y., Du L., Liu J., Yao J.* Review of the applications of microreactors // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 47. – P. 519–539. doi: 10.1016/j.rser.2015.03.078.
27. *Mazanec T., Perry S., Tonkovich L., Wang Y.* Microchannel gas-to-liquids conversion – thinking big by thinking small. In: Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium, June 6-10 2004, Dalian, China. Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 147. Natural Gas Conversion VII. X.Bao and Y.Xu (Editors). Elsevier. Amsterdam et al. 2004. P. 169.
28. *Hargreaves N., McDaniel J., Dritz T.* Modular GTL – Economic Solution for Distributed Gas // 10th Natural Gas Conversion Symposium NGCS-10. Doha, Qatar, 2 – 7 March 2013. [Электронный ресурс]. – URL: http://www.ngcb.org/index.asp?bid=441 (дата обращения 29.02.2020).
29. *Макаршин Л.Л., Пармон В.Н.* Микроканальные каталитические системы для водородной энергетики // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – Т. L. – № 6. – С. 19–25.
30. Патент РФ 2 433 862 C1 (2011).
31. *Макаршин Л.Л., Андреев Д.В., Грибовский А.Г.* Комбинированный микроканальный реактор для парциального окисления метана // Ползуновский вестник. – 2018. – №4. – С. 100 – 105. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.04.020.
32. Водородный ренессанс. Страна РОСАТОМ. [Электронный ресурс]. – URL: http://strana-rosatom.ru/2018/03/09/ (дата обращения 30.01.2020).
33. «Росатом» проработает идею промышленного производства водорода на АЭТС. 27.08.2018. [Электронный ресурс]. – URL: https://ria.ru/20180827/1527263617.html (дата обращения 30.01.2020).
34. *Usman M., WanDaud W.M.A.W., Abbas H.F.* Dry reforming of methane: Influence of process parameters – A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 45. – P. 710 – 744. doi: 10.1016/j.rser.2015.02.026.
35. *Omoregbe O, Danh H.T., Abidin S.Z., Setiabudi H.D., Abdullah B., Vu K.B.* Influence of lanthanide promoters on Ni/SBA-15 catalysts for syngas production by methane dry reforming // Procedia Eng. – 2016. – V. 148. – P. 1388–1395.
36. *Muraza O, Galadima A.* A review on coke management during dry reforming of methane // Int J Energy Res. – 2015. – V. 39(9). – P. 119–1216.
37. *Abdullah B., Ghani N.A.A., Vo D.N.* Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalyst // J. Clean Prod. – 2017. – V. 162. – P. 170–185.
38. *Ghani N.A.A., Azapour A., Muhammad A.F., Bawadi Abdullah B.* Dry reforming of methane for hydrogen production over Ni-Co catalysts: Effect of Nb-Zr promoters // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – Issue 37. – P. 20881 – 20888. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.153.
39. *Sun Y., Zhang G., Xu Y., Zhang Y., Yongkang Lv., Zhang R.* Comparative study on dry reforming of methane over Co-M (M = Ce, Fe, Zr) catalysts supported on N-doped activated carbon // Fuel Processing Technology. – 2019. – V. 192. – P. 1–12.
40. *York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H.* Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas // Topics in Catalysis. – 2003. –V. 22(3). – P. 345 – 358. doi:10.1023/A:1023552709642.
41. *Snyder B.E., Vanelderen P., Bols M.L., Hallaert S.D., Böttger L.H., Ungur L., Pierloot K., Schoonheydt R.A., Sels B.F., Solomon E.I.* The active site of low-temperature methane hydroxylation in iron-containing zeolites // Nature. – 2016. – V. 536. – P. 317–321.
42. *Dinh K.T., Román-Leshkov Y.* Viewpoint on the Partial Oxidation of Methane to Methanol Using Cu- and Fe-Exchanged Zeolites // ACS Catal. – 2018. – V. 8. – P. 8306–8313.
43. *Jackson R.B., Solomon E.I., Canadell J.G., Cargnello M., Field C.B.* Methane removal and atmospheric restoration // Nature Sustainability. – 2019. – V. 2. – P. 436 – 438.
44. Hokkaido University. Methane to syngas catalyst: two for the price of one. ScienceDaily. (accessed December 25, 2019) [Электронный ресурс]. – URL: http://www.sciencedaily.com/releases/2018/09/180905113230.htm (дата обращения 19.12. 2019).
45. Патент WO 97/22547 (1997).
46. *Schmidt L.D.* Modeling millisecond reactors. In: Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium. Girdwood, Alaska, 2001. Studies in Surface Science and Catalysis. V.136. 2001. Natural Gas Conversion VI. Ed. E.Iglesia, T.H.Fleish. Elsevier Science B.V. Amsterdam-London-New York-Oxford-Paris-Shannon-Tokyo. 2001.
47. *Goetsch D.A., Schmidt L.D.* Microsecond catalytic partial oxidation of alkanes // Science. – 1996. – V. 271. – P.1560–1562.
48. *Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V.* Conversion of hydrocarbon gases to synthesis gas in a reversed-flow filtration combustion reactor // Chemical Engineering Journal. – 2016. – V. 292. – P. 183–189.
49. *Toledo M., Utria K.S., Gonzalez F.A, Zuniga J.P., Saveliev A.V.* Hybrid filtration combustion of natural gas and coal // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – No. 8. – P. 6942–6948.
50. *Gonzalez H., Caro S., Toledo M., Olguin H.* Syngas production from polyethylene and biogas in porous media combustion // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – No. 9. – P. 4294–4304.
51. *Toledo M., Ripoll N., Cespedes J., Zbogar-Rasic A., Fedorova N., Jovicic V., Delgado A.* Syngas production from waste tires using a hybrid filtration reactor under different gasifier agents // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 172. – P. 381–390.
52. *Polianczyk E.V., Dorofeenko S.O.* Conversion of hydrocarbons to synthesis gas in a counterflow moving bed filtration combustion reactor // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – No. 8. – P. 4079 – 4089.
53. *Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V.* Enhancing efficiency of hydrocarbons to synthesis gas conversion in a counterflow moving bed filtration combustion reactor // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – No. 11. – P. 30039 – 30052.

54. *Toledo M., Vergara E., Saveliev A.V.* Syngas production in hybrid filtration combustion // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – No. 6. – P. 3907–3912.
55. *Al-Hamamre Z., Voß S., Trimis D.* Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reforme // Int. J. Hydr. Energy. – 2008. – V. 34. – P. 827–832.
56. *Арутюнов В.С.* Идея российских ученых позволит удешевить важнейшее звено метановой газохимии // Коммерсантъ Наука. – 2017. – № 2. – С. 30. [Электронный ресурс] – URL: https://www.kommersant.ru/doc/3256047.
57. *Никитин А.В., Савченко В.И., Седов И.В., Тимофеев К.А., Шмелев В.М., Арутюнов В.С.* Матричная конверсия метана в синтез с низким содержанием азота // Горение и взрыв. – 2017. – Т. 10. – № 1. – С. 28–33.
58. *Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V.* Matrix conversion of natural gas to syngas: the main parameters of the process and possible applications // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 377. – P. 120883. doi: 10.1016/j.cej.2019.01.162.
59. *Sharma S., Ghoshal S.K.* Hydrogen the future transportation fuel: from production to applications // Renew. Sust. Energ. Rev. – 2015. – V. 43. – P. 1151–1158. doi: 10.1016/J.RSER.2014.11.093.
60. *Song C.* Tri-reforming: A New Process Concept for Effective Conversion and Utilization of CO2 in Flue Gas from Electric Power Plants // Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep. – 2000. – V. 45(4). – P. 772 – 776.
61. *Amin M., Patel J., Sage V., Lee J., Periasamy S., Dumbre D., Mozammel T., Prasad V., Samanta C., Bhargava S.* Tri-reforming of methane for the production of syngas: Review on the process, catalysts and kinetic mechanism // Proceedings of the 6th Asian Pacific Confederation of Chemical Congress 2015 (APCChE 2015), incorporating (CHEMECA 2015), Melbourne, Australia, 27 September – 01 October 2015, P. 128–136.
62. *Pino L., Vita A., Cipitì F., Laganà M., Recupero V.* Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni–ceria catalysts: Effect of La-doping // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – V. 104. – P. 64–73.
63. *Walker D.M., Pettit S.L., Wolan J.T., Kuhn J.N.* Synthesis gas production to desired hydrogen to carbon monoxide ratios by tri-reforming of methane using Ni–MgO–(Ce,Zr)O_2 catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 445-446. – P. 61–68.
64. Halmann M., Steinfeld A. Hydrogen production and CO_2 fixation by flue-gas treatment using methane tri-reforming or coke/coal gasification combined with lime carbonation // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – P. 8061–8066.
65. *Swirk K., Grzybek T, Motak M.* Tri-reforming as a process of CO_2 utilization and a novel concept of energy storage in chemical products // E3S Web of Conferences 14, 02038 (2017). Energy and Fuels, 2016. doi: 10.1051/e3sconf/20171402038.
66. *Nguyen B.H.T., Zondervan E.* Modeling and Simulation of Novel Bi- and Tri-reforming Processes for the Production of Renewable Methanol // Chemical Engineering Transactions. – 2019. – V. 74. – P. 655–660. doi:10.3303/CET1974110.
67. *García-Vargas J.M., Valverde J.L., Dorado F., Sánchez P.* Influence of the support on the catalytic behavior of Ni catalysts for the dry reforming reaction and tri-reforming processes // Journal of Molecular Catalysis A. – 2014. – V. 395. – P. 108–116. doi: 10.1016/j.molcata.2014.08.019.
68. *Campos Roseno K.T., Alves R.M., Giudici R., Schmal M.* Syngas Production Using Natural Gas from the Environmental Point of View. Biofuels – State of Development. March 13th 2018 // [Электронный ресурс]. – URL: http:dx.doi.org/10.5772/intechopen.74605 (дата обращения 11.12.2019).
69. *Герзелиев И.М., Попов А.Ю., Усачев Н.Я., Хаджиев С.Н.* Применение математического планирования эксперимента при парциальном окислении метана в синтез-газ решёточным кислородом микросферического контакта-оксиданта в лифт-реакторе // Вестник научно- технического развития. – 2012. – № 8 (60). – С. 12–17.
70. *Попов А.Ю.* Окислительная конверсия метана на оксидно-металлическом микросферическом катализаторе в лифт-реакторе. Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук. Москва, 2013.
71. *Fridman A.* Plasma Chemistry. NY: Cambridge University Press. 2012, 979 p.
72. *Lim M.S., Chun Y.N.* Carbon Dioxide Destruction with Methane Reforming by a Novel Plasma-Catalytic Converter // Plasma Chem. Plasma Process. – 2016. – V. 36. – No. 5. – P. 1211–1228.
73. *Moshrefi M.M., Rashidi F.* Hydrogen Production from Methane Decomposition in Cold Plasma Reactor with Rotating Electrodes // Plasma Chem. Plasma Process. – 2018. – V. 38. No. 3. – P. 503–515.
74. *Khoja A.H., Tahir M., Amin N.A.S.* Recent developments in non-thermal catalytic DBD plasma reactor for dry reforming of methane // Energy Convers. Manag. – 2019. – V. 183. – P. 529–560.
75. *Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Ochered'ko A.N.* Conversion of hydrocarbon gases in dielectric barrier discharge in the presence of water // High Energ. Chem. – 2017. – V. 51. – No. 2. – P. 128–131.
76. *Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Ochered'ko A.N.* Simulation of the kinetics of methane conversion in the presence of water in a barrier discharge // High Energ. Chem. – 2018. – V. 52. – No. 2. – P. 167 – 170.
77. *Рябов А.Ю., Кудряшов С.В., Очередько А.Н.* Особенности превращения пропана и его смеси с метаном в присутствии воды в барьерном разряде (barrier discharge)// Нефтехимия. (Petroleum Chem.) – 2020. – Т. 60. – №. 3. – С. 417–422.
78. *Upham D.Ch., Agarwal V., Khechfe A., Snodgrass Z.R., Gordon M.J., Metiu H., McFarland E.W.* Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon // Science. – 2017. – V. 358 – Issue 6365. – P. 917–921. doi: 10.1126/science.aao5023.
79. *Benson J., Celin A.* Recovering Hydrogen – and Profits – from Hydrogen-Rich Offgas // CEP. – January 2018. – P. 55–59. [Электронный ресурс].URL: http:www.aiche.org/cep (дата обращения 12.02.2020).

UDC 547.211; 661.961

CURRENT TRENDS IN THE PRODUCTION OF HYDROGEN FROM HYDROCARBON FEEDSTOCK

***I.A. Makaryan*[1], *I.V. Sedov*[1,3], *A.V. Nikitin*[1,2], *V.S. Arutyunov*[1,2,3]**

[1]Institute of Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences
[2] N.N. Semenov Federal Research Center for chemical Physics, Russian Academy of Sciences
[3] Lomonosov Moscow State University

About the authors

Iren Armenovna Makaryan,
Ph.D. in Chemistry, Leading researcher
Igor Vladimirovich Sedov,
Ph.D. in Chemistry, Head of Department
Alexey Vitalyevich Nikitin,
Ph.D. in Chemistry, Senior researcher
Vladimir Sergeevich Arutyunov,
Doctor of Chemistry, Chief researcher

The review deals with industrial technologies for producing hydrogen in the processes of steam, oxidative and dry reforming of natural gas/methane to syngas. Information on alternative methods of conversion of hydrocarbon gases into syngas and hydrogen, which is in demand on the market, is presented, and fundamentally new promising research directions in this area are analyzed.

Key words: hydrogen, syngas, production process, natural gas, methane, conversion.

References

1. Hydrogen Council. URL: https://hydrogencouncil.com/en/ (date of access 04.12.2019).
2. Hydrogen scaling up. A sustainable pathway for the global energy transition. Hydrogen Council. November 2017. URL: https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-scaling-up-Hydrogen-Council.pdf. (date of access 02.12.2019).
3. Hydrocarbon energetics: innovation project of XXI century. URL: https://www.eprussia.ru/epr/71/4879.htm (date of access 20.12.2019).
4. Russia is to take a niche in the arising world market of energetic hydrogen.URL: https://ntinews.ru/news/khronika-rynkov-nti/energynet/rossii-predstoit-zanyat-nishu-na-zarozhdayushchemsya-globalnom-rynke-energeticheskogo-vodoroda.html (date of access 12.12.2019).
5. *Staffell I., Scamman D., Valazquez A.A., Balcombe P., Dodds P.E., Ekins P., Shan N., Ward K.R.* The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system // Energy Environ. Sci. – 2019. – V. 12. – P. 463 – 491. doi: 10.1039/c8ee01157e.
6. *Azwar M.Y., Hussain M.A., Abdul-Wahab A.K.* // Renewable Sustainable Energy Rev. – 2014. – V. 31. – P. 158 – 173.
7. *Munich C.L., Ehrhart B.D., Al-Shankiti I., Ward B.J., Musgrave C.B., Weimer A.W.* // Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ. – 2016. – V. 5. P. – 261 – 287.
8. *Buttler A., Spliethoff H.* // Renewable Sustainable Energy Rev. – 2018. – V. 82. P. 2440 – 2454.
9. *Kalamaras C.M., Efstathiou A.M.* Hydrogen production technologies: current state and future developments // Conf. Pap. Energy. – 2013. – P. 1–9. doi:10.1155/2013/690627.
10. *Solodova N.L., Cherkasova E.I., Salachov I.I., Tutubalina V.P.* Hydrogen – energy carrier and reagent. Technologies if its production // Problems of Energetics. – 2017. – V. 19. – No. 11 – 12. – P. 39 – 50.
11. *Saeidi S., Fazollah F., Najari S., Iranshahi D, Baxter L.L.* Hydrogen production: perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: a state-of-the-art review. // J. Ind. Eng. Chem. – 2017. – V. 59. – P. 11 – 25. doi: 10.1016/j.jiec.2016.12.003.
12. *Nikolaidis P., Poullikkas A.* A comparative overview of hydrogen production processes // Renew. Sust. Energ. Rev. – 2017. – V. 67. – P. 597 – 611. doi: 10.1016/J.RSER.2016.09.044.
13. *Arutyunov V.S., Krylov O.V.* Organic chemistry: oxidative transformations of methane. Teaching aid for universities. 2-nd edition. Moscow: Uyrait Publishing House, 2017, 371 p.
14. *Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y.* An overview of hydrogen production technologies // Catal. Today. 2009. – 139. – P. 244 – 260. doi: 10.1016/j.cattod.2008.08.039.
15. *Besancon B.M., Hasanov V., Imbault-Lastapis R., Benesch R., Barrio M., Mølnvik M.J.* Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells // Int. J. Hydrog. Energy. – 2009. – V. 34. – P. 2350 – 2360. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2008.12.071.
16. *Liu Ge.* Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. Wiley: Blackwell, Oxford, 2010, 533 p.
17. *LeValley T.L., Richard A.R., Fan M.* The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – P. 16983 –17000. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.041.
18. *Arutyunov V.S.* Oxidative conversion of natural gas. Moscow: KRASAND Publishing House, 2011. – 640 p.
19. *Yun S., Oyama S.T.* Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review // J. Membr. Sci. – 2011. – V. 375. – P. 28 – 45. doi: 10.1016/J.MEMSCI.2011.03.057.
20. *Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R.* Hydrogen selective membranes: a review of palladium-based dense metal

[1] Institute of Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences
1, IPCP RAS, Chernogolovka, Russian Federation, 142432
[2] Semenov Institute of Chemical Physics Russian Academy of Sciences
4 Kosygina Street, Building 1, Moscow, Russian Federation 119991
[3] Lomonosov Moscow State University
Moscow State University named after MV Lomonosov,
1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russian F

membranes // Renew. Sust. Energ. Rev. – 2015. – V. 47. – P. 540 – 551. doi: 10.1016/J.RSER.2015.03.026.

21. Russian Patent 2 527 785 (2014).
22. *Didenko L.P., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V.* Steam Reforming of Methane and Its Mixtures with Propane in a Membrane Reactor with Industrial Nickel Catalyst and Palladium–Ruthenium Foil // Petroleum Chemistry, 2019, Vol. 59, No. 4, pp. 394–404. Original Russian Text: Neftekhimiya, 2019, Vol. 59, No. 3, pp. 271–281.
23. *Shigarov A.B., Kirillov V.A., AmosovY.I., Brayko A.S., Avakov V.B., Landgraf I.K., Urusov A.R.* Membrane Reformer Module with Ni-Foam Catalyst for Pure Hydrogen Production from Methane: Experimental Demonstration and Modeling // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – No. 10. – P. 6713 – 6726. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.057.
24. *Kirillov V.A., Shigarov A.B., Belyalev V.D., Gerasimov E.Y.* Production of Pure Hydrogen from Diesel Fuel by Steam Pre-Reforming and Subsequent Conversion in a Membrane Reactor // Petroleum Chemistry. – 2018. – V. 58. – No. 2. – P. 103 – 113. doi: 10.1134/S0965544118020020.
25. *Malerod H., Clark D., Yuste-Tirados I., Zanon R., Catalan-martinez, Beeaff D., Morejudo S.H., Vestre P.K., Nordy T., Haugsrud R., Serra J.M., Kjolseth Ch.* Thermo-electrjchemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss // Nature Energy. – December 2017. – V. 2. – P. 923 – 931. doi: 10.1038/s41560-017-0029-4.
26. *Yao X, Zhang Y., Du L., Liu J., Yao J.* Review of the applications of microreactors // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 47. – P. 519 – 539. doi: 10.1016/j.rser.2015.03.078.
27. *Mazanec T., Perry S., Tonkovich L., Wang Y.* Microchannel gas-to-liquids conversion – thinking big by thinking small. In: Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium, June 6–10 2004, Dalian, China. Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 147. Natural Gas Conversion VII. X.Bao and Y.Xu (Editors). Elsevier. Amsterdam et al. 2004. P. 169.
28. *Hargreaves N., McDaniel J., Dritz T.* Modular GTL – Economic Solution for Distributed Gas // 10th Natural Gas Conversion Symposium NGCS-10. Doha, Qatar, 2 – 7 March 2013. URL: http://www.ngcb.org/index.asp?bid=441 (date of access 29.02.2020).
29. *Makarshin L.L., Parmon V.N.* Microchannel catalytic systems for hydrogen energetics // Ros. Chim. J. – 2006. – V. L. – No 6. – P. 19 – 25.
30. Russian Patent 2 433 862 C1 (2011).
31. *Makarshin L.L., Andreev D.V., Gribovsky A.G.* Combined microchannel reactor for partial oxidation of methane // Polzunovsky vestnik. – 2018. – No 4. – p. 100 – 105. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.04.020.
32. Hydrogen Renaissance. ROSATOM Country. URL: http://strana-rosatom.ru/2018/03/09/ (date of access 30.01.2020).
33. "Rosatom" works out an idea to commercialize hydrogen production at atomic power stations. 27.08.2018. URL: https://ria.ru/20180827/1527263617.html (date of access 30.01.2020).
34. *Usman M., WanDaud W.M.A.W., Abbas H.F.* Dry reforming of methane: Influence of process parameters – A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 45. – P. 710 – 744. doi: 10.1016/j.rser.2015.02.026.
35. *Omoregbe O, Danh H.T., Abidin S.Z., Setiabudi H.D., Abdullah B., Vu K.B.* Influence of lanthanide promoters on Ni/SBA-15 catalysts for syngas production by methane dry reforming // Procedia Eng. – 2016. – V. 148. – P. 1388 – 1395.
36. *Muraza O, Galadima A.* A review on coke management during dry reforming of methane // Int J Energy Res. – 2015. – V. 39(9). – P. 1196 – 1216.
37. *Abdullah B., Ghani N.A.A., Vo D.N.* Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalyst // J. Clean Prod. – 2017. – V. 162. – P. 170 – 185.
38. *Ghani N.A.A., Azapour A., Muhammad A.F., Bawadi Abdullah B.* Dry reforming of methane for hydrogen production over Ni-Co catalysts: Effect of Nb-Zr promoters // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – Issue 37. – P. 20881 – 20888. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.153.
39. *Sun Y., Zhang G., Xu Y., Zhang Y., Yongkang Lv., Zhang R.* Comparative study on dry reforming of methane over Co-M (M = Ce, Fe, Zr) catalysts supported on N-doped activated carbon // Fuel Processing Technology. – 2019. – V. 192. – P. 1–12.
40. *York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H.* Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas // Topics in Catalysis. – 2003. –V. 22(3). – P. 345 – 358. doi:10.1023/A:1023552709642.
41. *Snyder B.E., Vanelderen P., Bols M.L., Hallaert S.D., Böttger L.H., Ungur L., Pierloot K., Schoonheydt R.A., Sels B.F., Solomon E.I.* The active site of low-temperature methane hydroxylation in iron-containing zeolites // Nature. – 2016. – V. 536. – P. 317 – 321.
42. *Dinh K.T., Román-Leshkov Y.* Viewpoint on the Partial Oxidation of Methane to Methanol Using Cu- and Fe-Exchanged Zeolites // ACS Catal. – 2018. – V. 8. – P. 8306 – 8313.
43. *Jackson R.B., Solomon E.I., Canadell J.G., Cargnello M., Field C.B.* Methane removal and atmospheric restoration // Nature Sustainability. – 2019. – V. 2. – P. 436 – 438.
44. Hokkaido University. Methane to syngas catalyst: two for the price of one. ScienceDaily. (accessed December 25, 2019). URL: http://www.sciencedaily.com/releases/2018/09/180905113230.htm (date of access 19.12.2019).
45. Patent WO 97/22547 (1997).
46. *Schmidt L.D.* Modeling millisecond reactors. In: Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium. Girdwood, Alaska, 2001. Studies in Surface Science and Catalysis. V.136. 2001. Natural Gas Conversion VI. Ed. E.Iglesia, T.H.Fleish. Elsevier Science B.V. Amsterdam–London–New York–Oxford–Paris–Shannon–Tokyo. 2001.
47. *Goetsch D.A., Schmidt L.D.* Microsecond catalytic partial oxidation of alkanes // Science. – 1996. – V. 271. – P. 1560 – 1562.
48. *Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V.* Conversion of hydrocarbon gases to synthesis gas in a reversed-flow filtration combustion reactor // Chemical Engineering Journal. – 2016. – V. 292. – P. 183–189.
49. *Toledo M., Utria K.S., Gonzalez F.A, Zuniga J.P., Saveliev A.V.* Hybrid filtration combustion of natural gas and coal // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – No. 8. – P. 6942–6948.
50. *Gonzalez H., Caro S., Toledo M., Olguin H.* Syngas production from polyethylene and biogas in porous media combustion // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – No. 9. – P. 4294 – 4304.

51. *Toledo M., Ripoll N., Cespedes J., Zbogar-Rasic A., Fedorova N., Jovicic V., Delgado A.* Syngas production from waste tires using a hybrid filtration reactor under different gasifier agents // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 172. – P. 381 – 390.
52. *Polianczyk E.V., Dorofeenko S.O.* Conversion of hydrocarbons to synthesis gas in a counterflow moving bed filtration combustion reactor // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – No. 8. – P. 4079 – 4089.
53. *Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V.* Enhancing efficiency of hydrocarbons to synthesis gas conversion in a counterflow moving bed filtration combustion reactor // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – No. 11. – P. 30039 – 30052.
54. *Toledo M., Vergara E., Saveliev A.V.* Syngas production in hybrid filtration combustion // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – No. 6. – P. 3907 – 3912.
55. *Al-Hamamre Z, Voß S., Trimis D.* Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reforme // Int. J. Hydr. Energy. – 2008. – V. 34. – P. 827 – 832.
56. *Arutyunov V.S.* The idea of Russian scientists will make it possible to reduce the price of methane in the gas-chemistry industry // Commersant Science. – 2017. – No. 2. – P. 30. URL: https://www.kommersant.ru/doc/3256047.
57. *Nikitin A.V., Savchenko V.I., Sedov I.V., Timifeev K.A., Shmelev V.M., Arutyunov V.S.* Matrix conversion of methane in syngas with low content of nitrogen // Combustion and Explosion. – 201278. – V. 10. – No. 1. – P. 28 – 33.
58. *Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V.S.* Matrix conversion of natural gas to syngas: the main parameters of the process and possible applications // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 377. – P. 120883. doi: 10.1016/j.cej.2019.01.162.
59. *Sharma S., Ghoshal S.K.* Hydrogen the future transportation fuel: from production to applications // Renew. Sust. Energ. Rev. – 2015. – V. 43. – P. 1151–1158. doi: 10.1016/J.RSER.2014.11.093.
60. *Song C.* Tri-reforming: A New Process Concept for Effective Conversion and Utilization of CO2 in Flue Gas from Electric Power Plants // Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep. – 2000. – V. 45(4). – P. 772 – 776.
61. *Amin M., Patel J., Sage V., Lee J., Periasamy S., Dumbre D., Mozammel T., Prasad V., Samanta C., Bhargava S.* Tri-reforming of methane for the production of syngas: Review on the process, catalysts and kinetic mechanism // Proceedings of the 6th Asian Pacific Confederation of Chemical Congress 2015 (APCChE 2015), incorporating (CHEMECA 2015), Melbourne, Australia, 27 September–01 October 2015, P. 128 – 136.
62. *Pino L., Vita A., Cipitì F., Laganà M., Recupero V.* Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni–ceria catalysts: Effect of La-doping // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – V. 104. – P. 64 – 73.
63. *Walker D.M., Pettit S.L., Wolan J.T., Kuhn J.N.* Synthesis gas production to desired hydrogen to carbon monoxide ratios by tri-reforming of methane using Ni–MgO–$(Ce,Zr)O_2$ catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 445-446. – P. 61 – 68.
64. *Halmann M., Steinfeld A.* Hydrogen production and CO_2 fixation by flue-gas treatment using methane tri-reforming or coke/coal gasification combined with lime carbonation // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – P. 8061 – 8066.
65. *Swirk K., Grzybek T, Motak M.* Tri-reforming as a process of CO_2 utilization and a novel concept of energy storage in chemical products // E3S Web of Conferences 14, 02038 (2017). Energy and Fuels, 2016. doi: 10.1051/e3sconf/20171402038.
66. *Nguyen B.H.T., Zondervan E.* Modeling and Simulation of Novel Bi- and Tri-reforming Processes for the Production of Renewable Methanol // Chemical Engineering Transactions. – 2019. – V. 74. – P. 655 – 660. doi:10.3303/CET1974110.
67. *García-Vargas J.M., Valverde J.L., Dorado F., Sánchez P.* Influence of the support on the catalytic behavior of Ni catalysts for the dry reforming reaction and tri-reforming processes // Journal of Molecular Catalysis A. – 2014. – V. 395. – P. 108 – 116. doi: 10.1016/j.molcata.2014.08.019.
68. *Campos Roseno K.T., Alves R.M., Giudici R., Schmal M.* Syngas Production Using Natural Gas from the Environmental Point of View. Biofuels – State of Development. March 13th 2018. URL: http:dx.doi.org/10.5772/intechopen.74605 (date of access 11.12.2019).
69. *Gerseliev I.M., Popov A.Yu., Usachev N.Ya., Khadzhiev S.N.* Mathematical modelling of partial oxidation of methane in syngas by lattice oxygen in shift-reactor // Vestnick nauchno-tekhnicheskogo rasvitiya. – 2012. – No. 8 (60). – P. 12 – 17.
70. *Popov A.Yu.* Oxidative conversion of methane in shift-reactor in the presence of microspheric oxide-metal catalyst. PhD thesis, Moscow, 2013.
71. *Fridman A.* Plasma Chemistry. NY: Cambridge University Press. 2012, 979 p.
72. *Lim M.S., Chun Y.N.* Carbon Dioxide Destruction with Methane Reforming by a Novel Plasma-Catalytic Converter // Plasma Chem. Plasma Process. – 2016. – V. 36. – No. 5. – P. 1211 – 1228.
73. *Moshrefi M.M., Rashidi F.* Hydrogen Production from Methane Decomposition in Cold Plasma Reactor with Rotating Electrodes // Plasma Chem. Plasma Process. – 2018. – V. 38. No. 3. – P. 503 – 515.
74. *Khoja A.H., Tahir M., Amin N.A.S.* Recent developments in non-thermal catalytic DBD plasma reactor for dry reforming of methane // Energy Convers. Manag. – 2019. – V. 183. – P. 529 – 560.
75. *Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Ochered'ko A.N.* Conversion of hydrocarbon gases in dielectric barrier discharge in the presence of water//High Energ. Chem.–2017.–V.51.–No.2.–P.128–131.
76. *Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Ochered'ko A.N.* Simulation of the kinetics of methane conversion in the presence of water in a barrier discharge // High Energ. Chem. – 2018. – V. 52. – No. 2. – P. 167 – 170.
77. *Ryabov A.Y., Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N.* Features of conversion of propane and its mixtures with methane in the presence of water in a barrier discharge // Petroleum Chem. – 2020. – V. 60. – No. 3. – P. 417 – 422.
78. *Upham D.Ch., Agarwal V., Khechfe A., Snodgrass Z.R., Gordon M.J.,MetiuH.,McFarlandE.W.*Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon // Science. – 2017. – V. 358 – Issue 6365. – P. 917 – 921. doi: 10.1126/science.aao5023.
79. *Benson J., Celin A.* Recovering Hydrogen – and Profits – from Hydrogen-Rich Offgas // CEP. – January 2018. – P. 55 – 59. URL: http:www.aiche.org/cep (date of access 12.02.2020).