



Утилизация и биодegradация отходов

УДК 504.064.47:628.475.3-7:533.9.15

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23011

## Переработка отработанной ртутьсодержащей ионообменной смолы. II. Получение водорода

*А. В. Артемов<sup>1</sup>✉, М. В. Дюбанов<sup>2, 3</sup>, О. И. Седляров<sup>3</sup>, А. В. Переславцев<sup>1</sup>,  
С. А. Вощинин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия,  
e-mail: [arsenyart@icloud.com](mailto:arsenyart@icloud.com)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 10.08.2022 г.; после доработки: 16.08.2022 г.; принята в печать: 25.08.2022 г.

**Аннотация** – Предложена новая технология плазменной переработки отходов производства и потребления, в том числе и токсичных ртутьсодержащих отходов. Технология включает каталитические стадии углекислотного риформинга метана и паровой конверсии монооксида углерода, обеспечивающих переработку отходов, получение водорода, тепловой и электрической энергии, базальтоподобного шлака. Технология реализует замкнутый цикл по диоксиду углерода. Приведены данные о составе и количестве пирогаза, количестве потребляемого CO<sub>2</sub>-плазмообразующего газа, количестве CO<sub>2</sub>, образующегося в газотурбинной установке при плазменной переработке отходов различного морфологического состава.

*Ключевые слова:* ртутьсодержащие отходы, плазменная переработка, получение водорода, углекислотный риформинг метана, паровая конверсия монооксида углерода

---

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 504.064.47:628.475.3-7:533.9.15

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23011

## Processing of spent mercury-containing ion-exchange resins. II. Hydrogen generation

*Arseniy V. Artemov<sup>1</sup>✉, Mikhail V. Dyubanov<sup>2,3</sup>, Oleg I. Sedlyarov<sup>3</sup>,  
Alexander V. Pereslavl'tsev<sup>1</sup>, Sergey A. Voshchinin<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>National Research Centre “Kurchatov Institute” Moscow, Russia, e-mail: [arsenyart@icloud.com](mailto:arsenyart@icloud.com)

<sup>2</sup>Federal State Budgetary Educational Institution of Science Interdepartment Center of Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Russian State University named after I.I. A.N. Kosygin (Technology. Design. Art)”, Moscow, Russia

Received: August 10, 2022; Revised: August 16, 2022; Accepted: August 25, 2022

**Abstract** – A new technology for plasma processing of industrial and household waste, including toxic mercury-containing wastes, is proposed. The technology involves catalytic steps of carbon dioxide reforming of methane and steam reforming of carbon monoxide, which provides waste processing along with generation of hydrogen, thermal and electrical energy, and yielding basalt-like slag. The technology implements a closed carbon dioxide cycle. The paper presents data on the composition and amount of pyrogas, the amount of CO<sub>2</sub>-plasma-forming gas consumed, and the amount of CO<sub>2</sub> generated in a gas turbine unit during plasma processing of waste of various morphological compositions.

*Keywords:* mercury-containing waste, plasma processing, hydrogen generation, carbon dioxide reforming of methane, steam reforming of carbon monoxide

## ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей нашей работе [1] при анализе процесса переработки отработанной ртутьсодержащей ионообменной смолы (ОИС) вместе с другими твердыми отходами методом высокотемпературного плазменного пиролиза было показано, что использование этого метода, хотя и позволяет нейтрализовать и купировать эти опасные отходы и в среднесрочной перспективе (14 – 15 лет) перерабатывать их с прибылью в размере около 200 млн. руб. в год (при производительности Комплекса ВТПК по отходам 12500 тонн в год), имеет и ряд существенных недостатков: низкая степень внутреннего использования CO<sub>2</sub> (~5%), низкая степень замещения природного газа горючими компонентами синтез-газа (6,0 – 6,5%) и относительно низкая прибыль.

Улучшение технико-экономических показателей процесса плазменной переработки отходов производства и потребления (ОПП) различного морфологического состава, включающего ОИС можно достигнуть извлечением водорода из пирогаза с последующей реализацией водорода на внешнем рынке. Также как и в предыдущем случае [1], процесс реализуют в Комплексе ВТПК. Выделение водорода из пирогаза проводят с помощью коротко цикловой адсорбции (КЦА) [2]. При производительности Комплекса ВТПК по отходам 12500 т/год содержание водорода в пирогазе при плазменной переработке отходов различного морфологического состава практически постоянно и составляет около 50 кг/час.

## Основные технологические особенности и элементы аппаратного оформления стадий УКР и ПКСО.

**Углекислотный риформинг.** Использование стадии УКР в процессе плазменной переработки ОПП известно [3, 4]. Эта стадия была включена в состав Комплекса ВТПК с целью получения синтез-газа (CO + H<sub>2</sub>) и дальнейшим его использованием только в процессе Фишера-Тропша для

получения углеводов. Не предусматривалось выделение водорода (как товарного продукта) из синтез-газа. Выбор УКР для превращения  $\text{CO}_2$ , полученного в Комплексе ВТПК+ $\text{H}_2$ , был основан на следующем:

1. УКР в качестве исходных реагентов использует  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , которые уже имеются в Комплексе ВТПК+ $\text{H}_2$ ;
2. Продуктами УКР являются  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , разделить которые можно на стадии КЦА, входящей в состав Комплекса ВТПК+ $\text{H}_2$ ;
3.  $\text{CO}$  может быть превращен в водород и  $\text{CO}_2$  в процессе ПКСО с разделением  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  и возвратом  $\text{CO}_2$  на стадию УКР;
4. Использование УКР позволяет проводить процесс совместного получения водорода и плазменной переработки ОПП с реализацией замкнутого цикла по  $\text{CO}_2$ , что кратно увеличивает экологическую привлекательность предлагаемой технологии.

УКР подробно описан в работе [5]. Основной реакцией этого процесса является:



Так как реакция сильно эндотермическая ( $\Delta H > 0$ ) и сопровождается увеличением объема, то она протекает в области высоких температур 600 – 900°C и невысоких давлений – обычно 0,1 МПа. При атмосферном давлении и температуре 900°C выход  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  приближается к 100 %.

Реакция УКР каталитическая. Предложено много различных катализаторов этого процесса, которые подробно описаны в [5]. Обычно используют никелевые или платиновые катализаторы. Основным препятствием к использованию Ni-катализаторов является их легкая дезактивация коксовыми отложениями, образующимися в условиях основной реакции за счет протекания диссоциации метана:



и реакции Будуара



Другой проблемой УКР являются высокие температуры. Однако, в условиях работы Комплекса эти проблемы могут быть решены за счет получения высокотемпературных потоков на различных стадиях и возможности организации теплообмена для реализации основной реакции.

Среди никелевых катализаторов наибольшее распространение получил Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который проявляет высокую активность на начальной стадии, но достаточно быстро закоксовывается. Никелевые катализаторы Ni/MgO, Ni/CaO, Ni/MnO и Ni/ZrO<sub>2</sub> проявляли большую устойчивость в отношении коксообразования. Никелевый катализатор Ni<sub>10,03</sub>Mg<sub>0,97</sub>O, представляющий собой твердый раствор NiO и MgO и полученный методом соосаждения солей Ni и Mg, имел значительно более высокую коксоустойчивость [6] по сравнению с катализаторами Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Ni/SiO<sub>2</sub>. Конверсия смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  на катализаторе Ni<sub>10,03</sub>Mg<sub>0,97</sub>O при 850°C и давлении 0,1 – 0,2 МПа стабильно

составляла 100%. Промотирование этого катализатора благородными металлами (Pt, Pd, Rh) значительно снижает углеотложение и увеличивает стабильность работы катализатора при высоких температурах. Большое влияние на активность, селективность, стабильность и склонность к коксообразованию оказывает метод приготовления катализатора и выбранные для этого исходные реагенты и модифицирующие добавки. Так, например, катализатор Ni/MgO, промотированный Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющий состав: 6% Ni, 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 93% MgO, обеспечивал высокую конверсию уже при температуре 700°C. Схожую с никелевыми активностью и стабильностью проявляют кобальтовые катализаторы. Металлы платиновой группы (Pt, Pd, Ru, Rh) в УКР метана более активны, чем Ni и Co катализаторы. Реакция протекает со значительной скоростью уже при 500°C. Из нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и ZrO<sub>2</sub> металлов наиболее активны Ru и Rh.

В работах [7, 8] предложено проводить УКР в присутствии алюминидов никеля Ni<sub>3</sub>Al, который готовили самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) из спрессованных порошков Ni и Al, с последующим просеиванием катализатора и отбором нужной фракции [7]. При температуре 1223 К этот катализатор обеспечивал конверсию CO<sub>2</sub> 82,2%, а CH<sub>4</sub> 79,6%. Выход синтез-газа (CO + H<sub>2</sub>) составил 80,9 %. Дополнительное введение в состав Ni<sub>3</sub>Al никеля (5 – 10%) и молибдена (2 – 10%) [8] улучшают каталитические свойства образцов: конверсия CO<sub>2</sub> возрастает до 99%, конверсия CH<sub>4</sub> – до 89%, а выход синтез-газа возрастает до 90%. Дополнительное введение никеля и молибдена улучшало стабильность работы катализатора.

Перспективными катализаторами УКР являются Ni-Ru и Ni-Rh биметаллические катализаторы и карбид молибдена [9, 10].

В настоящее время одним из главных направлений в решении проблемы поиска катализаторов УКР является разработка улучшенных никелевых систем, которые способствовали бы кинетическому ингибированию образования углерода на их поверхности в условиях, термодинамически благоприятных для углеотложения, в результате сочетания с подходящими носителями, такими как La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, с помощью эффективных промоторов, включая La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O и др., а также новых методов приготовления, таких как метод кристаллизации в твердой фазе, золь-гель метод, цитратный метод [11–13].

В работе [14] в качестве катализаторов УКР использованы керамические Ni-Co-мембраны. Для приготовления катализатора использовали порошки Ni (содержащего 10% Al) и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в соотношении 1:1. Катализатор получали методом СВС. УКР метана проводили в проточном реакторе с установленной каталитической мембраной или загруженными гранулами катализатора в следующих условиях: CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 1; T = 400 – 800°C, объемная скорость 20 – 750 л/ч; P<sub>вход</sub> = 1,1 атм.; P<sub>выход</sub> = 1 атм. Использование этого катализатора позволяет значительно снизить содержание углерода в катализаторе.

Среди методов получения нанесенных металлических (никелевых, кобальтовых, платиновых и др.) катализаторов для их использования в том числе и в процессе УКР эффективным может оказаться

электроконденсационный метод (ЭКМ) получения высокодисперсных металлов (золей металлов) в жидкой фазе в сочетании с гетерокоагуляцией (ГК) золя металла на поверхности неорганического носителя [15–21].

Добавки  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  к  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  улучшает показатели УКР – увеличивает активность и стабильность работы катализатора [22]. Катализатор  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированный  $\text{La}_2\text{O}_3$ , обеспечивает практически 100%-ую селективность по водороду. В процессе УКР использование  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированного редкоземельными металлами, позволяет регулировать соотношение  $\text{H}_2:\text{CO}$ . Платиновые катализаторы  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  активны в процессе УКР метана при температурах менее  $650^\circ\text{C}$  [22].

Активными катализаторами в УКР являются  $\text{NdCaCoO}_4$  со слоистой перовскитоподобной структурой и мезопористый  $20\%\text{Co}/\text{SiO}_2$ , которые позволяют получать стабильные значения конверсии метана, углекислого газа и выхода синтез-газа [23]. Катализатор  $\text{NdCaNiO}_n$  при  $850^\circ\text{C}$  обеспечивал высокие степени конверсии  $\text{CO}_2$  (86%) при выходе  $\text{CO}$  88%, водорода 78%. При  $940^\circ\text{C}$  выход  $\text{CO}$  приближается к количественному (97%) [24].

Механизм и кинетика УКР подробно описаны в работах [5, 25].

**Технологические аспекты УКР.** Промышленной реализации УКР препятствуют два основных фактора: высокая эндотермичность процесса (необходимость высоких энергозатрат) и низкая стабильность катализатора по отношению к закоксуыванию [5]. Именно поэтому в литературе имеется лишь ограниченное число публикаций, касающихся технологии УКР и основное внимание уделяется паровому риформингу метана (ПРМ), и автотермическому риформингу (АТР), как наиболее экономичным методам получения водорода.

Разработаны две технологии УКР: Calcor и Sparg зарубежными фирмами “Caloric” и “Haldor Topsøe” [26, 27].

Практически отсутствует информация по использованию УКР в процессе плазменной переработки ОПП с целью получения водорода.

Большинство работ, посвященных УКР, описывают процесс в традиционных проточных реакторах с насыпным катализатором (трубчатые реакторы), в которых высокие конверсии по реагентам достигаются за счет высоких температур ( $800 - 1100^\circ\text{C}$ ). Традиционным УКР в синтез-газ является процесс, осуществляемый в проточном трубчатом реакторе при 1073 К, давлении 0,1 МПа и при использовании в качестве катализатора  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [28]. В этих условиях удается достичь конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  около 96% при отношении  $\text{H}_2:\text{CO}$  около 0,96. Основным недостатком этого процесса является быстрая дезактивация катализатора из-за высокой доли процессов коксообразования. Проведение УКР в присутствии катализаторов на основе благородных металлов ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt},\text{Pd}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt},\text{Pd}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pt},\text{Pd}/\text{ZrO}_2$ ) на том же традиционном оборудовании позволяет снизить температуру процесса в среднем на 200 градусов и уменьшить коксообразование, но высокая стоимость этих катализаторов сдерживает их внедрение. Использование трубчатых каталитических реакторов для проведения эндотермических химических процессов достаточно хорошо известно [29, 30].

Реактор с внешним обогревом использован в работе [31]. Реактор представляет собой цилиндр из термостойкого материала (кварц) с расположенным внутри неподвижным слоем катализатора. Для обогрева реактора используют внешний источник – трубчатую печь. Углекислотный риформинг метана проводят при температуре 850°C. Состав реакционной смеси на входе в реактор (% об.): CH<sub>4</sub> – 20; CO<sub>2</sub> – 20; Ar – 60. В качестве катализатора используют Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В этих условиях удается достичь конверсии метана и CO<sub>2</sub> около 95 % при соотношении H<sub>2</sub>:CO около 0,95.

В работе [28] в качестве реакторного блока для проведения УКР предложено использовать пористый керамический каталитический модуль, который представляет собой продукт термического синтеза уплотненной методом вибропрессования высокодисперсной экзотермической смеси никеля и алюминия. Смесь содержит никель 56 – 96% масс. и алюминий 4 – 44% масс. Пористый керамический каталитический модуль может дополнительно содержать карбид титана в количестве 20% масс. по отношению к массе модуля, а также каталитическое покрытие в количестве 0,002 – 6 % масс. по отношению к массе модуля, включающее: La и MgO, или Ce и MgO, или La, Ce и MgO, или ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO, или Pt и MgO, или W<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и MgO. Синтез газ получают путем конверсии смеси метана и углекислого газа при температуре 450 – 700°C и давлении 0,1 – 1,0 МПа в фильтрационном режиме на пористом керамическом каталитическом модуле при скорости подачи смеси метана и углекислого газа через модуль, равной 500 – 5000 ч<sup>-1</sup>. Предложенная технология и оборудование позволяет проводить процесс при более низких температурах и получать селективность по синтез-газу близкую к 90%.

Применение реакторов из керамических материалов для УКР описано и в других работах. Так, в работе [32] предложена конструкция каталитического реактора с керамическими обогревательными трубами, допускающую длительную эксплуатацию при высоких температурах.

Использование для УКР мембранного реактора и мембранного катализатора на основе карбида молибдена (Mo<sub>2</sub>C) [33] вряд ли в ближайшее время будет реализовано в промышленности в основном из-за относительно невысокого содержания каталитического компонента в мембранных катализаторах (каталитических мембранах) и, как следствие, невозможность обеспечить необходимую производительность мембранного каталитического реактора. Устранение этого недостатка путем размещения катализатора в виде неподвижного слоя частиц в мембранном реакторе с селективной мембраной [34] значительно усложняет конструкцию реактора. Для синтеза катализатора Mo<sub>2</sub>C, также как и нитрида алюминия, помимо СВС [8] может быть использован электроэрозионный метод [34].

В работах [3, 22, 35] предложен кольцевой плазменный реактор для проведения эндотермических процессов, в том числе и для процесса УКР. Основными отличительными особенностями этого реактора являются:

- слой катализатора имеет форму кольца, в котором движение реагентов осуществляется в радиальном направлении;

- устройством, обеспечивающим нагрев реагентов и катализатора, является плазматрон, потребляющий в качестве рабочего газа диоксид углерода. Нагретые продукты плазмохимического превращения диоксида углерода смешиваются в буферной зоне с исходным диоксидом углерода и непосредственно направляются в зону каталитической реакции.
- температура процесса регулируется параметрами работы плазматрона, размером плазмохимической зоны (за счет перемещения плазматрона вдоль своей оси) и соотношением продуктов плазмохимического превращения и сырьевого диоксида углерода.

Увеличение производительности процесса с использованием этого реактора достигается оптимальной организацией теплообмена, радиальным движением реакционной смеси и вовлечением в реакцию продуктов плазмохимического превращения рабочего газа плазматрона, которые инициируют протекание процесса в сторону образования основных продуктов реакции.

Полученный в результате УКР синтез-газ ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) направляют на установку КЦА для выделения  $\text{H}_2$  и объединения его с основным потоком  $\text{H}_2$ , выделенным из пирогаза, а  $\text{CO}$  направляют на установку ПКСО для дополнительного получения водорода.

**Паровая конверсия монооксида углерода.** Реакция ПКСО:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  является обратимой и экзотермической ( $\Delta H_{298}^\circ = -41,1$  кДж/моль в стандартных условиях). Глубина превращения определяется термодинамическим равновесием, которое связано с температурой газовой смеси на выходе из слоя катализатора [36]. Наиболее высокая равновесная конверсия  $\text{CO}$  достигается при низких температурах, поэтому ПКСО обычно осуществляют в двухстадийном процессе. В промышленных реакторах для высокотемпературной паровой конверсии используются катализаторы  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а для низкотемпературной – катализаторы  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [37].

**Катализаторы высокотемпературной ПКСО.** Двойной оксид железа и хрома является традиционным высокотемпературным катализатором ПКСО, используемым в промышленности, интервал рабочих температур составляет  $310 - 480^\circ\text{C}$ . Этот катализатор показывает удовлетворительную активность и отличную термостойкость, поскольку активатор – хром действует как структурный стабилизатор. Преимуществами промышленного катализатора являются также низкая стоимость, возможность длительного использования и устойчивость к сере. Активность катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$  может быть увеличена путем легирования оксидов железа и хрома небольшими добавками  $\text{CuO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZnO}$  [38]. Установлено [39], что реакция ПКСО значительно ускоряется, если добавить к  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$  небольшое количество родия. В работе [40] был использован катализатор на основе железа, промотированный оксидами  $\text{Ce}$  и  $\text{Al}$ . Его активность и термостойкость оказались такими же, как у коммерческого катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Была показана возможность отказа от  $\text{Cr}$ , как высокотоксичного компонента катализатора.

**Катализаторы низкотемпературной ПКСО.** Стандартный катализатор для реакции низкотемпературной ПКСО –  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  работоспособен в интервале температур  $160 - 250^\circ\text{C}$  при контакте с воздухом. При температуре  $300^\circ\text{C}$  катализатор дезактивируется. В работе [41] на этой стадии реакции были испытаны катализаторы  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  и  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  с добавками рения, которые проявили высокую активность в основном за счет увеличения реакционной способности адсорбированного монооксида углерода по отношению к водяному пару.

В работе [41, 42] установили высокую каталитическую активность карбида молибдена ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) в реакции паровой конверсии – он более активен, чем коммерческий катализатор  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакции, осуществляемой при атмосферном давлении и температуре  $220 - 295^\circ\text{C}$ . Карбид молибдена не катализирует реакцию метанирования. Основным методом синтеза карбида молибдена является окисление молибдена до  $\text{MoO}_3$  с последующим его восстановлением до  $\text{Mo}_2\text{C}$  при  $700^\circ\text{C}$  водородом.  $\text{Mo}_2\text{C}$  может быть также получен электроконденсационным или электроэрозионным методом [18, 19]. Карбиды молибдена и вольфрама проявляли высокую каталитическую активность не только в процессе ПКСО, но и в УКР метана.

На современных производствах водорода паровой конверсией СО имеется стадия только высокотемпературной конверсии, а оставшееся количество СО удаляют в процессе очистки на стадии КЦА [43]. Новые катализаторы этой стадии используют при температуре на входе  $320 - 350^\circ\text{C}$  и отношении пар : СО равном  $0,4 - 0,6$ . Получение медьсодержащего катализатора паровой конверсии СО описано в патенте [44].

В последнее время разработана среднетемпературная (СТ) конверсия СО, в которой высокотемпературная и низкотемпературная конверсии объединены в одну стадию. Используются катализаторы на основе меди, что позволяет снизить отношение пар/углерод, уменьшить спекание и нежелательные реакции Фишера-Тропша. Однако в одностадийной СТ-конверсии возможны перегревы выше  $350^\circ\text{C}$ . Кроме того, особенности кинетики на стадии СТ-конверсии могут приводить к нежелательному процессу образования метанола. Превращение СО в СТ-конверсии ниже, чем в высокотемпературной конверсии, но значительно выше, чем в низкотемпературной конверсии, и приближается к равновесию [44].

Процесс ПКСО может быть осуществлен в трубчатом реакторе. Теплоносителем могут быть газовые продукты ГТУ, пирогаз или другой приемлемый теплоноситель.

Приведенные выше данные об УКР метана и ПКСО позволили объединить эти каталитические стадии с процессом плазменной переработки отходов для синтеза схемы одновременной переработки отходов и получения водорода, полностью исключая (или значительно снижающей) выбросы  $\text{CO}_2$  в атмосферу (рис. 2), тем самым решая задачу декарбонизации промышленного производства.

Схема получения водорода в процессе плазменной переработки ОПП с включением стадий УКР и ПКСО использует наиболее теплосодержащие газовые потоки (пирогаз и газообразные продукты ГТУ) непосредственно в

самой схеме – для обеспечения высоких температур на стадиях УКР и ПКСО, тем самым значительно улучшая технико-экономические показатели процесса.

Другие подобные решения (например, [45]), предусматривающие разработку «высокоэффективного энерготехнологического комплекса по использованию природного газа для производства электроэнергии, тепла и синтетического жидкого топлива с частичным секвестированием выбросов диоксида углерода в атмосферу», имеют существенные отличия от предлагаемой технологии, основные из которых следующие:

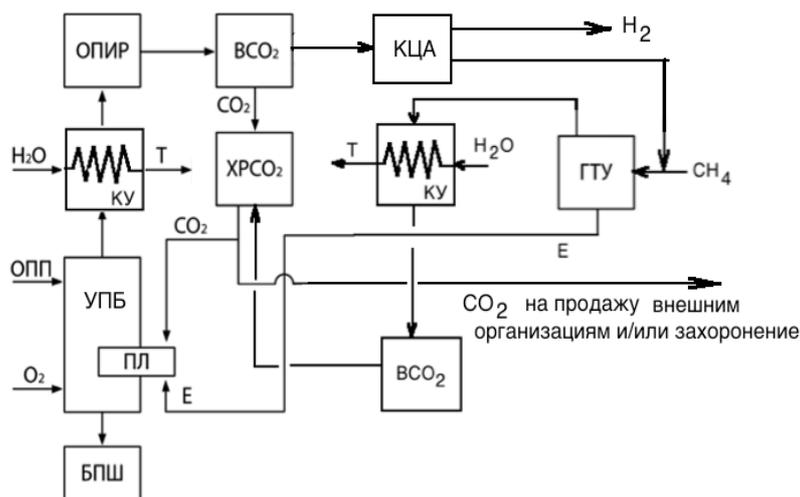
- не предусматривают переработку ОПП,
- не предусматривают получение товарного водорода,
- плазменную технологию используют для проведения комбинированного паро-углекислотного риформинга метана при 1100 – 1500°C



с получением синтез-газа и последующим каталитическим синтезом метанола, -снижение выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу составляет лишь около 30%.

### Результаты анализа Комплекса ВТПК+Н<sub>2</sub>

Принципиальная технологическая схема плазменной переработки отходов (в том числе и отработанной ионообменной смолы) в Комплексе ВТПК+Н<sub>2</sub>, предусматривающим выделение водорода из пирогаза с помощью КЦА, приведена на рисунке 1. В соответствии с этой технологической схемой очищенный пирогаз после стадии выделения  $\text{CO}_2$  ( $\text{BCO}_2$ ) содержащий  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  проходит сероочистку (на рис. 1 не показано). Сероочистку проводят при температуре 30 – 40°C, давлении 2,2 МПа в трех адсорберах, загруженных цеолитом NaX (один адсорбер – на стадии очистки, второй – на стадии охлаждения, третий – на стадии регенерации). После сероочистки газовый поток направляют на стадию КЦА, где происходит очистка водородсодержащего газа от примесей ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) при температуре 30 – 40°C и давлении 2,1 МПа. Очистка происходит в четырех адсорберах, замкнутых в периодические циклы адсорбции-десорбции. Каждый из адсорберов имеет три последовательных слоя адсорбента: первый слой (нижний слой) – корунд для удаления основной массы воды; второй слой (средний слой) содержит активированный уголь для удаления  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ; третий слой (верхний слой) содержит цеолиты для удаления  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$ . КЦА обеспечивает получение водорода с чистотой 99,9999%. Обычно степень извлечения  $\text{H}_2$  составляет 75 – 85% [2]. После КЦА кроме водорода получают сбросный газ, содержащий в основном  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  и следы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , который направляют на установку ГТУ и используют для частичной замены природного газа.



**Рис.1.** Принципиальная технологическая схема Комплекса ВТПК+H<sub>2</sub> плазменной переработки отходов, предусматривающая выделение H<sub>2</sub> методом КЦА. Обозначения в тексте.

**Fig.1.** Principal technological scheme of the HTPC + H<sub>2</sub> Complex for plasma waste processing, involving the release of H<sub>2</sub> by the short cycle adsorption method. Designations in the text.

Этот вариант при производительности Комплекса ВТПК+H<sub>2</sub> по отходам 12500 тонн в год позволяет с использованием доступных и отработанных методов выделять из пирогаза водород в количестве ~35 кг/ч. При реальном времени эксплуатации Комплекса в течение года 7446 часов и стоимости водорода 165390 руб./т дополнительная годовая прибыль от реализации водорода может достигать 45 – 50 млн. рублей.

Акцент на выделение водорода из пирогаза сделан не случайно – водород в настоящее время является одним из наиболее востребованных энергоносителей во всем мире, для получения которого обычно используют сложные энергозатратные технологии [46, 47]. Производство водорода в мире растет на 3 – 4% в год и в настоящее время составляет ~ 120 млн. т/год. Диапазон оценок мирового рынка водорода к середине века широкий, верхняя планка находится на уровне 700 млн. тонн в год. В ближайшие 3 года в России планируется направить на развитие водородной энергетики 9 млрд. рублей [48].

Преимущества плазменной технологии получения водорода из отходов заключаются в получении дешевого водорода (затраты на его получение связаны в основном с установкой разделения пирогаза методом КЦА и окупаются уже в первый год эксплуатации установки) и использовании возобновляемого сырья (отходов).

Однако, вариант Комплекса ВТПК+H<sub>2</sub>, предусматривающий выделение водорода из пирогаза и его реализацию на внешнем рынке, не решает задачу выделения и/или использования CO<sub>2</sub>.

Другим вариантом Комплекса ВТПК+H<sub>2</sub>, предусматривающим выделение водорода из пирогаза, является использование стадий углекислотного риформинга (УКР) и паровой конверсии СО (ПКСО). По этому варианту проводят выделение водорода из пирогаза с помощью КЦА.



по отходам 12500 т/год). При стоимости водорода 165390 руб./т и реальном времени эксплуатации Комплекса в течение года 7446 часов дополнительная прибыль от реализации водорода составит ~ 1,5 млрд. рублей. Одновременно со значительным увеличением прибыли и улучшения экологических показателей процесса за счет более чем 80%-ного внутреннего использования CO<sub>2</sub>, значительно возрастают капитальные затраты (до нескольких десятков млрд. рублей) за счет использования энерго- и материалоемких каталитических технологий, что может сдерживать внедрение этой технологии.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

### Список литературы:

1. Артемов А.В., Дюбанов М.В., Переславцев А.В., Вошинин С.А., Седяров О.И. (2022). Переработка отработанной ртутьсодержащей ионообменной смолы. I. Высокотемпературный плазменный пиролиз. *Химическая безопасность*, 6(2), 161–170.
2. Иванова А.С. (2009). *Промышленный катализ в лекциях*. М.: Калвис.
3. Артемов А.В., Бульба В.А., Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Острый И.И., Переславцев А.В., Вошинин С.А. (2010). Каталитические процессы превращения газообразных продуктов плазменной переработки твердых отходов и углеводородного сырья. *Российский химический журнал*, 54(6), 9–18.
4. Артемов А.В., Переславцев А.В., Крутяков Ю.А., Вошинин С.А., Кудринский А.А., Бульба В.А., Острый И.И. (2011). Экологические аспекты плазменной переработки твердых отходов. *Экология и промышленность России*, 9, 20–23.
5. Крылов О.В. (2000). Углекислотная конверсия метана в синтез-газ. *Российский химический журнал*, 44(1), 19–33.
6. Tomishige K., Chen Y.-G., Fujimoto K. (1999). Catalytic Performance and Catalyst Structure of Nickel–Magnesia Catalysts for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. *J. of Catalysis*, 184(2), 479–490. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2469>
7. Пат. 2349380 РФ, 2009.
8. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В. (2006). Углекислотная конверсия метана на алюминиды никеля. *Журнал физической химии*, 80(8), 1231–1234.
9. Crisafulli C., Scire S., Minico S., Solarino L. (2002). Ni-Ru bimetallic catalysts for the CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 225(1–2), 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00585-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00585-3)
10. Shested J., Jacobsen C.J.H., Rokni S., Rostrup-Nielsen J.R. (2001). Activity and Stability of Molybdenum Carbide as a Catalyst for CO<sub>2</sub> Reforming. *J. of Catalysis*, 201(2), 206–212. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3255>
11. Крылов О.В. (2004). *Гетерогенный катализ*. М.: Академкнига.
12. Hu Y.H., Ruckenstein E. (2004). Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO<sub>2</sub> reforming. *Adv. Synthesis & Catalysis*, 48, 297–345. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(04\)48004-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(04)48004-3)
13. Tomishige K. (2004). Syngas production from methane reforming with CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> over NiO-MgO solid solution catalyst in fluidized bed reactors. *Catalysis Today*, 89(4), 405–418. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2004.01.003>

14. Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И. (2014). Синергетический эффект в процессе углекислотного риформинга метана на пористых керамических Ni-CO-мембранах. *Доклады Академии наук*, 459(3), 309–311. <https://doi.org/10.7868/S0869565214330123>.
15. Артемов А.В. (2001). *Катализ в промышленности*, 2, 18–23.
16. Артемов А.В., Жильцов В.А., Крутяков Ю.А. (2008). Получение наноразмерных металлов электрическим разрядом в жидкости. *Вопросы атомной науки и техники*, 4, 150–154.
17. Артемов А.В., Кулыгин В.М., Переславцев А.В. (2011). Многофазный катализ с использованием наночастиц металлов, полученных электрическим разрядом в жидкости. *Катализ в промышленности*, 5, 34а–44.
18. Пат. 2437741 РФ, 2011.
19. Пат. 2430999 РФ, 2011.
20. Артемов А.В., Брыкин А.В., Арсеньева Д.Ю. (2015). Кинетические закономерности пропитки неорганических носителей нанодисперсиями металлов в жидкой фазе (золями) в процессе получения нанесенных металлических катализаторов. *Катализ в промышленности*, 15(5), 11–12.
21. Пат. 153579 РФ, 2015.
22. Брыкин А.В., Артемов А.В., Колегов К.А. (2013). Анализ рынка редкоземельных металлов (РЗМ) и РЗМ-катализаторов. *Катализ в промышленности*, 4, 1–5
23. Дедов А.Г., Локтев А.С., Мазо Г.Н. (2015). Высокоэффективные каталитические материалы для углекислотной конверсии метана. *Доклады Академии наук*, 462(1), 58–62.
24. Дедов А.Г., Шляхтин О.А., Локтев А.С. (2017). Новые катализаторы углекислотной конверсии метана в синтез-газ. *Доклады Академии наук*, 477(4), 425–428.
25. Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В. (2015). Мембранный каталитический реактор. Кинетическое моделирование процесса углекислотной конверсии метана. *Катализ в промышленности*, 3, 54–59.
26. Крылов О.В. (2007). Промышленные методы получения водорода. *Катализ в промышленности*, 2, 13–29.
27. Ferreira-Aparicio H., Benito M.J. (2005). New Trends in Reforming Technologies: from Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers. *Catalysis Reviews*, 47(4). 491–588. <https://doi.org/10.1080/01614940500364958>
28. Пат. 2325219 РФ, 2008.
29. Овчинникова В.И. (1977) *Производство капролактама*. М.: Химия. С. 118.
30. Чернышев А.К., Герасименко В.И., Сокол Б.А. (2016). *Капролактамы: свойства, производство, применение*. М. 1, 396.
31. Пат. 2350386 РФ, 2009.
32. Тимошин Е.С., Морозов Л.Н., Батанов А.А. (2020). Одноступенчатый пароуглекислотный риформинг природного газа с использованием реактора с керамическими нагревательными трубами. *Химическая технология*, 21(4), 181–185.
33. Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В. (2015). Мембранный каталитический реактор. Режимы работы, кинетический эксперимент. *Катализ в промышленности*, 4, 14–21.
34. Брыкин А., Артемов А. Арсеньева Д. (2015). Электроконденсационный метод синтеза кремния, углерода и карбида кремния. *Электроника: наука, технология, бизнес*, 4(144), 74–79.
35. Способ и устройство для получения синтез-газа. <https://patentscope.wipo.int/search/ru/detail.jsf?docId=WO2012112065> (дата обращения 07.08.2022).
36. Пат. 2314870 РФ, 2008.
37. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Рябов Е.В. (2011). Катализаторы нового поколения и микроструктурированные реакторы-теплообменники для паровой конверсии монооксида углерода. *Российский химический журнал*, 55(2), 43–51.

38. Burke L.D., Nugent P.F. (1998). The electrochemistry of Gold: II The Electrocatalytic Behavior of the metal in Aqueous Media. *Gold Bull.*, 31(2), 39–50.
39. Lei Y., Cant N.W., Trimm D. L. (2005). Kinetics of the water-gas shift reaction over a rhodium-promoted iron-chromium oxide catalyst. *Chem. Eng. J.*, 114, 81–85.
40. Liu Q., Ma W., He R., Mu Z. (2005). Reaction and characterization studies of industrial Cr-free iron-based catalyst for high-temperature water gas shift reaction. *Catal. Today*, 106, 52–56
41. Iida, H. & Igarashi, A. Difference in the reaction behavior between Pt–Re/TiO<sub>2</sub> (Rutile) and Pt–Re/ZrO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature water gas shift reactions (2006). *Appl. Catal.* 303, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.01.029>.
42. Patt J., Moon D.J., Phillips C., Thompson L. (2000). Molybdenum Carbide Catalysts for Water-Gas Shift. *Catal. Lett.*, 65, P. 193–195.
43. Крылов О.В. (2004). *Гетерогенный катализ в промышленности*. М.: Академкнига.
44. Пат. 2282496 РФ, 2006.
45. Батенин В.М., Масленников В.М., Штеренберг В.Я. (2018). Высокоэффективный энерготехнологический комплекс использования природного газа для производства электроэнергии, тепла и синтетического жидкого топлива с частичным секвестированием выбросов диоксида углерода в атмосферу. *Доклады Академии наук*, 483(5), 502–505.
46. Журавлев И.Б., Залужный А.А., Птицын П.Б. (2021). *Технико-экономические исследования (ТЭИ) по теме приоритетного направления научно-технического развития «Водородная энергетика»*. М.: ЦАИР, частное учреждение «Наука и инновации».
47. Дубинин А.М., Кагарманов Г.Р., Финк А.В. (2009) энергетическая эффективность ряда способов получения водорода. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*, 52(2), 54–56.
48. Стратегическая сессия по развитию в России водородной энергетики. <http://government.ru/news/43558/>. (дата обращения 07.08.2022).

References:

1. Artemov, A.V., Dubanov, M.V., Pereslavitsev, A.V., Voshchinin, S.A., & Sedlyarov, O.I. (2022). Recycling of spent mercury-containing ion exchange resin. I. High-temperature plasma pyrolysis. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 6(2), 151–159 (in Russ.).
2. Ivanova, A.S. (2009). *Industrial catalysis in lectures*. М.: Kalvis (in Russ.).
3. Artemov, A.V., Bulba, V.A., Krutyakov, Yu.A., Kudrinsky, A.A., Ostry, I.I., Pereslavitsev, A.V., & Voshchinin, S.A. (2010). Catalytic processes of transformation of gaseous products of plasma processing of solid wastes and hydrocarbon raw materials. *Russian Chemical Journal*, 54(6), 9–18 (in Russ.).
4. Artemov, A.V., Pereslavitsev, A.V., Krutyakov, Yu.A., Voshchinin, S.A., Kudrinsky, A.A., Bulba, V.A., & Ostry, I.I. (2011). Ecological aspects of plasma processing of solid waste. *Ecology and Industry of Russia*, 9, 20–23(in Russ.).
5. Krylov, O.V. (2000). Carbon dioxide conversion of methane into synthesis gas. *Russian Chemical Journal*, 44(1), 19–33(in Russ.).
6. Tomishige, K., Chen, Y.-G., & Fujimoto, K. (1999). Catalytic Performance and Catalyst Structure of Nickel–Magnesia Catalysts for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. *J. of Catalysis*, 184(2), 479–490. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2469>
7. Pat. 2349380, Russian Federation, 2009.
8. Arkatova, L.A., Kharlamova, T.S., & Galaktionova, L.V. (2006). Carbon dioxide conversion of methane on nickel aluminides. *J. of Phys. Chem.*, 80(8), 1231–1234 (in Russ.).
9. Crisafulli, C., Scire, S., Minico, S., Solarino, L. (2002). Ni-Ru bimetallic catalysts for the CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 225(1–2), 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00585-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00585-3)

10. Shested, J., Jacobsen, C.J.H., Rokni, S., Rostrup-Nielsen, J.R. (2001). Activity and Stability of Molybdenum Carbide as a Catalyst for CO<sub>2</sub> Reforming. *J. of Catalysis*, 201(2), 206–212.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3255>
11. Krylov, O.V. (2004). *Heterogeneous catalysis*. M.: Akademkniga (in Russ.).
12. Hu Y.H., Ruckenstein E. (2004). Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO<sub>2</sub> reforming. *Adv. Synthesis & Catalysis*, 48, 297–345.  
[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(04\)48004-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(04)48004-3)
13. Tomishige, K. (2004). Syngas production from methane reforming with CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> over nio-mgo solid solution catalyst in fluidized bed reactors. *Catalysis Today*, 89(4), P. 405–418.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2004.01.003>.
14. Fedotov, A.S., Antonov, D.O., Uvarov, V.I. (2014). Synergetic effect in the process of carbon dioxide reforming of methane on porous ceramic Ni-CO membranes. *Reports of the Academy of Sciences*, 459(3), 309 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0869565214330123>
15. Artemov, A.V. (2001). *Catalysis in industry*, 2, 18–23 (in Russ..).
16. Artemov, A.V., Zhiltsov, V.A., Krutyakov, Yu.A. (2008). Obtaining nanoscale metals by electric discharge in a liquid. *Questions of Atomic Science and Technology*, 4, 150–154 (in Russ..).
17. Artemov, A.V., Kulygin, V.M., Pereslavl'tsev, A.V. (2011). Multiphase catalysis using metal nanoparticles obtained by electric discharge in a liquid. *Catalysis in industry*, 5, 34a–44 (in Russ..).
18. Pat. 2437741, Russian Federation, 2011.
19. Pat. 2430999, Russian Federation, 2011.
20. Artemov, A.V., Brykin, A.V., Arsenyeva, D.Yu. (2015). Kinetic regularities of impregnation of inorganic carriers with nanodispersions of metals in the liquid phase (sols) in the process of obtaining deposited metal catalysts. *Catalysis in Industry*, 15(5), 11–12 (in Russ..).
21. Pat. 153579, Russian Federation, 2015.
22. Brykin, A.V., Artemov, A.V., Kolegov, K.A. (2013). Analysis of the market of rare earth metals (REM) and REM. Catalysts in industry.. 4, 1–5 (in Russ..).
23. Dedov, A.G., Loktev, A.S., Mazo, G.N. (2015). Highly efficient catalytic materials for carbon dioxide conversion of methane. *Reports of the Academy of Sciences*, 462(1), 58–62. (in Russ..).
24. Dedov, A.G., Shlyakhtin, O.A., Loktev, A.S. (2017). New catalysts for carbon dioxide conversion of methane into synthesis gas. *Reports of the Academy of Sciences*, 477(4), 425–428 (in Russ..).
25. Bukharkina, T.V., Gavrilova, N.N., Skudin, V.V. (2015). Membrane catalytic reactor. Kinetic modeling of the process of carbon dioxide conversion of methane. *Catalysis in Industry*, 3, 54–59 (in Russ..).
26. Krylov, O.V. (2007). Industrial methods of hydrogen production. *Catalysis in Industry*, 2, 13–29 (in Russ..).
27. Ferreira-Aparicio, H. & Benito, M.J.(2006). *Catalysis Reviews*, 47. P. 491–588.  
<https://doi.org/10.1080/01614940500364958>
28. Pat. 2325219, Russian Federation, 2008.
29. Ovchinnikova, V.I. (1977). *Production of caprolactam*. M.: Chemistry. P. 118 (in Russ..).
30. Chernyshev, A.K., Gerasimenko, V.I., Sokol, B.A. (2016). *Caprolactam: properties, production, application*. M. 1, 396 (in Russ..).
31. Pat. 2350386, Russian Federation, 2009.
32. Timoshin, E.S., Morozov, L.N., Batanov, A.A. (2020). Single-stage carbon-vapor reforming of natural gas using a reactor with ceramic heating pipes. *Chemical Technology*, 21(4), 181–185 (in Russ..).
33. Bukharkina, T.V., Gavrilova, N.N., Skudin, V.V. (2015). Membrane catalytic reactor. Operating modes, kinetic experiment. *Catalysis in Industry*, 4, 14–21 (in Russ..).

34. Brykin, A., Artemov, A., Arsenieva, D. (2015). Electrocondensation method of synthesis of silicon, carbon and silicon carbide. *Electronics: Science, Technology, Business*, 4(144), 74–79 (in Russ.).
35. Method and device for producing synthesis gas.  
<https://patentscope.wipo.int/search/ru/detail.jsf?docId=WO2012112065> (accessed 07.08.2022).
36. Pat. 2314870, Russian Federation, 2008.
37. Dubrovsky, A.R., Kuznetsov, S.A., Ryabov, E.V. (2011). New generation catalyts and microstructured reactors-heat exchangers for steam conversion of carbon monoxide. *Russian Chemical Journal*, 55(2), 43–51 (in Russ.).
38. Burke, L.D. & Nugent P.F. (1998). *Gold Bull.*, 31, P.39.
39. Lei, Y., Cant, N.W., Trimm, D. L. (2005). Kinetics of the water-gas shift reaction over a rhodium-promoted iron-chromium oxide catalyst. *Chem. Eng. J.*, 114, P. 81–85.
40. Liu, Q., Ma W., He, R., Mu, Z. (2005). Reaction and characterization studies of industrial Cr-free iron-based catalyst for high-temperature water gas shift reaction. *Catal. Today*, 106, P. 52–56
41. Iida, H. & Igarashi, A. Difference in the reaction behavior between Pt–Re/TiO<sub>2</sub> (Rutile) and Pt–Re/ZrO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature water gas shift reactions (2006). *Appl. Catal.* 303, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.01.029>.
42. Patt, J., Moon, D.J., Phillips, C., Thompson, L. (2000). Molybdenum Carbide Catalysts for Water-Gas Shift. *Catal. Lett.*, 65, P. 193–195.
43. Krylov, O.V. (2004). *Heterogeneous catalysis in industry*. M.: Akademkniga (in Russ.).
44. Pat. 2282496, Russian Federation, 2008.
45. Batenin, V.M., Maslennikov, V.M., Shterenberg, V.Ya. (2018). A highly efficient energy technology complex for the use of natural gas for the production of electricity, heat and synthetic liquid fuel with partial sequestration of carbon dioxide emissions into the atmosphere. *Reports of the Academy of Sciences*, 483(5), 502–505 (in Russ.).
46. Zhuravlev, I.B., Zaluzhny, A.A., Ptitsyn, P.B. (2021). *Technical and economic research (TEI) on the topic of the priority direction of scientific and technical development "Hydrogen energy"*. M.: CAIR, private institution "Science and Innovation" (in Russ.).
47. Dubinin, A.M., Kagarmanov, G.R., Fink, A.V. (2009). Energy efficiency of a number of methods for producing hydrogen. *News of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 52(2), 54–56 (in Russ.).
48. Strategic session on the development of hydrogen energy in Russia.  
<http://government.ru/news/43558/>. (accessed 07.08.2022).