

Экспериментальное исследование процессов синтеза водорода в условиях пластов месторождений природного газа

Е.Д. Мухина*, П.А. Афанасьев, А.З. Мухаметдинова, А.Г. Аскарова, Е.Ю. Попов, А.Н. Черемисин

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

В работе рассмотрены вопросы производства водорода – перспективного источника «зеленой» энергии. Рассмотрены различные методы получения водорода, а также представлена новая технология синтеза водорода в месторождениях природного газа. Согласно опубликованным данным экспериментальных исследований существует высокая вероятность синтеза водорода при паротепловом воздействии на пласты нефтяных месторождений. Однако с учетом того, что нефть в этом процессе является основным сырьем для генерации водорода, имеется высокая степень неопределенности успешности протекания этого процесса в месторождениях природного газа в отсутствие остаточной нефти. Проведенное экспериментальное исследование было направлено на обоснование возможности синтеза водорода в условиях газовых месторождений. Для реализации физического моделирования процесса использовались специально сконструированные проточные реакторы, заполненные пористой среды разного типа, в частности породой реального газового месторождения. Был смоделирован процесс закачки пара в предварительно разогретую поровую среду в смеси с метаном при пластовом давлении 80 атм. Основными варьируемыми параметрами, кроме типа поровой среды, стали температура и соотношение пара к метану в системе. Проведена серия из девяти экспериментов. Газовые продукты превращений, происходящих в реакторах, были исследованы на газовом хроматографе, кроме того, после каждого эксперимента определялись свойства образцов породы. По итогам проведенных экспериментальных работ установлены закономерности поведения концентраций синтезированного водорода в зависимости от исследуемых параметров. Результаты свидетельствуют о высоком потенциале технологии синтеза водорода в пластовых условиях месторождений природного газа.

Ключевые слова: водород, паровая конверсия, газовое месторождение, природный газ, метан

Для цитирования: Мухина Е.Д., Афанасьев П.А., Мухаметдинова А.З., Аскарова А.Г., Попов Е.Ю., Черемисин А.Н. (2024). Экспериментальное исследование процессов синтеза водорода в условиях пластов месторождений природного газа. *Георесурсы*, 26(1), с. 145–153. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.13>

Введение

В последнее десятилетие водород все чаще рассматривается в качестве универсального альтернативного источника энергии. Его главное преимущество состоит в том, что он может применяться в качестве чистого и эффективного энергоносителя в различных производственных областях (IEA, 2022). Водород используют в секторе химической промышленности для получения аммиака, метанола, полимеров, в нефтяной промышленности для гидроочистки и гидрокрекинга нефти. В металлургической промышленности водород применяется для восстановления металлосодержащих руд, кроме того, незначительная его часть используется при создании синтетического и ракетного топлива.

Однако наиболее интересным и перспективным является применение в качестве топлива самого водорода, произведенного низкоуглеродными методами. При его сгорании образуются только водяной пар и энергия, что приводит к значительному снижению выбросов парниковых газов при генерации энергии в сравнении со стандартным ископаемым топливом и делает водород

ключевым элементом в реализации стратегии устойчивого развития энергетического сектора (Singh et al., 2015).

Тем не менее, несмотря на перспективность такого метода, имеется много сложностей, связанных с использованием водорода в качестве источника энергии. Это его транспортировка и хранение и, главным образом, производство. Для производства водорода можно использовать различные методы, отличающиеся друг от друга в первую очередь чистотой процесса производства – количеством парниковых газов, выделяемых в ходе реализации того или иного метода. Наиболее чистым считается водород, полученный путем электролиза воды с использованием энергии возобновляемых источников – его называют «зеленым» водородом, а наименее экологичным – полученный путем газификации угля, такой водород называют «черным». Промежуточными являются различные процессы получения водорода из углеводородного сырья, например, наиболее распространенный в мире метод – это паровая конверсия метана с применением технологий улавливания CO₂ или без них, такой водород относят к классу «голубого» или «серого» водорода соответственно (Ahn et al., 2023).

Внутрипластовые процессы генерации водорода

Использование углеводородного сырья для синтеза водорода показало высокую эффективность в сравнении с другими методами (Navarro et al., 2007). Однако процессы,

* Ответственный автор: Елена Дмитриевна Мухина
e-mail: e.mukhina@skoltech.ru

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

связанные с извлечением и подготовкой углеводородов, а также непосредственно с синтезом и генерацией энергии для его осуществления, ведут к образованию парниковых газов, в частности CO_2 . Высокий уровень выбросов этих газов, сопровождающий весь цикл жизни углеводородного сырья, ставит под сомнение общую эффективность процесса в снижении углеродного следа при использовании водорода в энергетическом секторе. Этот аспект существенно противоречит концепции «чистой» водородной энергии.

В качестве решения данной проблемы был предложен инновационный метод использования нефтяных и битуминозных месторождений для генерации водорода внутри пласта. Современные научные публикации показывают, что внутрипластовое горение (ВПП) в коллекторах нефтяных месторождений с остаточной нефтенасыщенностью приводит к повышению качества нефти, при этом водород является одним из побочных продуктов (Askarova et al., 2023; Kapadia et al., 2010; Smith et al., 2024).

Мировые газовые месторождения содержат значительные запасы углеводородов, превышающие энергетический потенциал нефтяных залежей. Эти месторождения характеризуются наиболее высоким соотношением $\text{H}:\text{C}$ в своем составе, что обуславливает потенциал более эффективной генерации водорода из сырья этого источника. Кроме того, широкое географическое распространение газовых залежей может способствовать глобализации данной технологии.

Синтез водорода в условиях газовых залежей ранее детально не изучался. Несмотря на похожий принцип технологии генерации водорода из любого углеводородного сырья, физико-химические процессы, протекающие в газовых месторождениях, а также сами механизмы образования водорода потенциально будут иметь значительные отличия от аналогичных процессов в нефтяных месторождениях. Предлагаемая схема технологии получения водорода в условиях газонасыщенных пластов представлена на рис. 1.

Процесс состоит из четырех стадий. На первой стадии в скважину закачивается вода или пар с катализатором по аналогии с реализацией ВПП на нефтяных

месторождениях (Бондаренко и др., 2017). На второй стадии осуществляется закачка воздуха, затем внутрипластовое горение с подъемом температуры на фронте до 1000°C . Процесс в условиях нефтяных месторождений описан в ряде работ (Fazlyeva et al., 2023; Turta et al., 2007; Yang et al., 2020) и имеет свои особенности при осуществлении в газонасыщенном пласте. Далее, в ходе повышения температуры протекает реакция между природным газом и паром с получением синтез-газа с высоким содержанием водорода в пористой среде. Этот процесс, представляющий в основе своей хорошо известный процесс паровой конверсии метана (ПКМ), хотя и широко изучен в литературе (Haseli, 2019), но до настоящего времени не рассматривался подробно для условий пластов газовых месторождений. Важно отметить, что при достижении высоких температур в активной зоне пласта возможно протекание и процессов крекинга метана, и конверсии «водяного газа», а при неполном расходовании окислителя – и парциального окисления метана, также ведущих к генерации водорода. На последней стадии водород извлекается из добывающей скважины через мембрану, селективно пропускающую водород: мембрана препятствует фильтрации других газов, в том числе CO_2 , оставляя их в пласте (Wang et al., 2022).

Целью настоящего исследования является детальное описание основной стадии всего процесса – синтеза водорода из метана в поровом пространстве газового месторождения, осуществляемого в отсутствие остаточной нефтенасыщенности.

Методика экспериментов

Для изучения процесса синтеза водорода из метана в рассматриваемых условиях с целью установления основных реакций, протекающих в системе, их вклада в итоговую конверсию и влияния внешних условий была проведена серия из девяти тестов по конверсии метана при различных температурах и соотношениях реагентов водяной пар и метан ($\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$) (табл. 1). Эксперименты были проведены в динамическом режиме, что обеспечило постоянный мониторинг и оценку степени конверсии метана в водород в любой момент в реальном времени. Динамический режим наиболее точно моделирует процессы, происходящие в пласте, позволяет избегать ошибок при отборе проб и выявлять кинетические закономерности протекающих процессов. При этом некоторые тесты были выполнены в условиях неизотермического нагрева и включали сразу несколько вариантов исследуемых параметров (обозначены в табл. 1 одинаковой буквой). Давление во всех экспериментах соответствовало пластовым условиям разработанного газового месторождения и составляло 80 атм.

В качестве модели порового пространства в большинстве экспериментов использовался измельченный керн реального газового месторождения, фракции 0,5–1,0 мм. Для сравнения полученных результатов в эксперименте № 9 использовали условно инертную пористую среду из измельченных гранул оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) той же фракции. Пористость обеих моделей была равна 48–49%, проницаемость – 44 Д. При этом удельная площадь поверхности инертной модели составила $256\text{ м}^2/\text{г}$, тогда как для керна значение не превышало $12\text{ м}^2/\text{г}$.

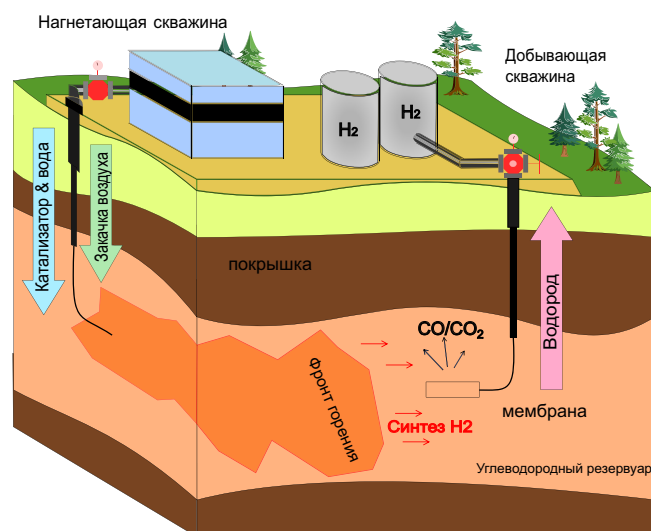


Рис. 1. Предлагаемая схема процесса синтеза водорода в пласте месторождения природного газа

№ теста	Керновая модель	Температура выдержки, °С	Соотношение $H_2O:CH_4$
1А	Реальный керн	500	1
2А	Реальный керн	600	1
3	Реальный керн	800	1
4Б	Реальный керн	500	4
5Б	Реальный керн	600	4
6Б	Реальный керн	800	4
7	Реальный керн	800	10
8	Реальный керн	800	Без пара
9	Инертная (Al_2O_3)	800	4

Табл. 1. Перечень проведенных экспериментов. Примечание к таблице: одинаковыми буквами обозначены эксперименты, выполненные в условиях неизотермического нагрева в одном реакторе

По результатам рентгеноструктурного анализа, минеральный состав породы месторождения включал кварц (60,5 мас. %), шпаты (12,8 мас. %), глинистые минералы (15,5 мас. %) и карбонаты (6,5 мас. %). Пиролитическое исследование методом Rock-Eval показало также присутствие 1,2 мас. % органического углерода.

Во всех экспериментах использовали фиксированное количество никелевого катализатора, нанесенного на подложку из $\alpha-Al_2O_3$, равное 2,1 г катализатора на каждые 100 г породы.

Эксперименты были проведены в специальных толстостенных реакторах из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, схема которых представлена на рис. 2. Каждый эксперимент был проведен в индивидуальном одноразовом реакторе для обеспечения безопасности и достоверности исследования. Для нагрева реакторов с поровой средой и реагентами использовали муфельную печь. С учетом толщины стенки реактора стабилизация температуры в модели порового пространства занимала 40–45 мин.

При подготовке к каждому эксперименту реактор заполняли смесью керна с катализатором и герметизировали сваркой. Запечатанный реактор помещали в печь

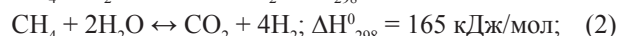
и начинали нагрев до 200 °С в потоке азота для предварительной сушки керновой модели. Затем давление в системе повышали азотом и проводили нагрев реактора до целевой температуры. Далее начинали закачку метана и водяного пара в реактор при выбранном соотношении с расходом 1,4 л/ч. Каждый эксперимент завершали при достижении стабилизации состава синтетической газовой смеси, который контролировался непрерывно в течение всего времени эксперимента с использованием газового хроматографа.

После эксперимента смесь катализатора и породы анализировалась с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и пиролиза по методу Rock-Eval для выявления произошедших изменений. Данные газовой хроматографии обрабатывались для каждого временного шага. Средние значения газовых компонентов рассчитывались в объемных процентах (об. %) и использовались для расчета конечного состава газа, выхода водорода и конверсии метана. Погрешность результатов хроматографии для измеренных концентраций компонентов газа составляла $\pm 0,1$ об. %.

Результаты и обсуждение

Синтез водорода был зафиксирован в каждом из проведенных экспериментов. Концентрации газовых компонентов в синтетическом газе приведены в табл. 2. Полученные результаты соответствуют основным представлениям о процессе ПКМ (Haseli, 2019) с протеканием трех основных реакций, ведущих к синтезу водорода:

1) реакции ПКМ:



2) реакция водогазового сдвига (ВГС):



Средние значения концентраций определялись в течение всего периода наблюдения выхода газа после достижения равновесия в системе. Пример комплексной обработки хроматограмм представлен на рис. 3, где в каждой точке во времени рассчитана концентрация газов и прослеживается изменение состава газовой смеси в течение эксперимента. В частности, представлены выход газов в экспериментах № 4Б–6Б (рис. 3а) с последовательным подъемом температуры с 500 °С до 800 °С с выдержкой на каждой стадии, а также результаты эксперимента № 9 с инертной керновой моделью при 800 °С (рис. 3б).

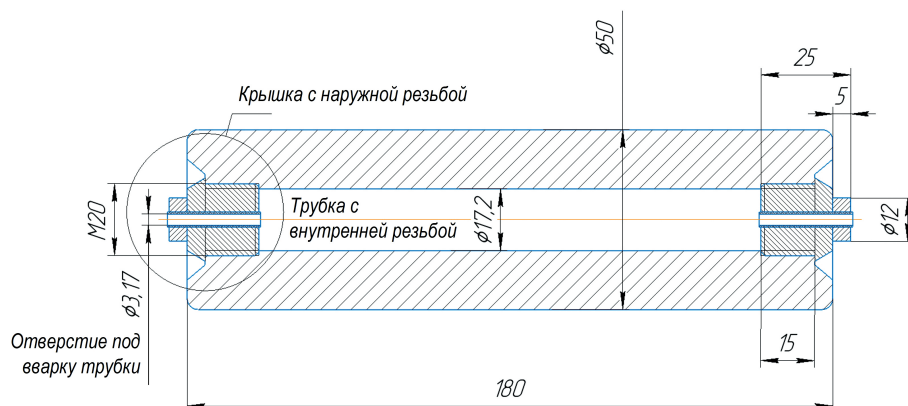


Рис. 2. Схема реактора высокого давления для проведения эксперимента. Размеры указаны в мм

В ходе обработки некоторых хроматограмм были обнаружены нехарактерно высокие пики CO_2 , свидетельствующие о преобразовании карбонатных минералов в породе (Giammaria, Lefferts, 2019), протекающем параллельно с процессом ПКМ. Эти пики были частично компенсированы на финальных хроматограммах для повышения точности сравнения и расчетов на основе данных, полученных из дополнительно проведенной серии экспериментов

без метана. Цель этих экспериментов состояла в изучении изменений, происходящих с карбонатными минералами ядерного материала в результате воздействия на них водяного пара и температуры. Количество водорода, в свою очередь, также было скорректировано по данным хроматографии с учетом реакции углекислотной конверсии метана:



№ эксперимента	Температура выдержки, °C	Соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$	Средняя концентрация H_2 , об. %	Средняя концентрация CO , об. %	Средняя концентрация CO_2 , об. %	Средняя концентрация CH_4 , об. %
1А	500	1	0,26	0,00	1,61	97,67
2А	600	1	1,12	0,00	2,18	96,25
3	800	1	25,16	3,71	3,40	67,45
4Б	500	4	0,33	0,04	1,01	98,02
5Б	600	4	0,41	0,02	2,05	97,14
6Б	800	4	33,75	4,10	6,84	54,91
7	800	10	43,04	3,94	7,14	45,30
8	800	Без пара	19,84	3,82	1,43	74,78
9	800	4	55,36	4,41	8,99	31,22

Табл. 2. Основные компоненты смеси газовых продуктов. Примечание к таблице: остальными компонентами смеси были углеводородные газы и в некоторых случаях H_2S

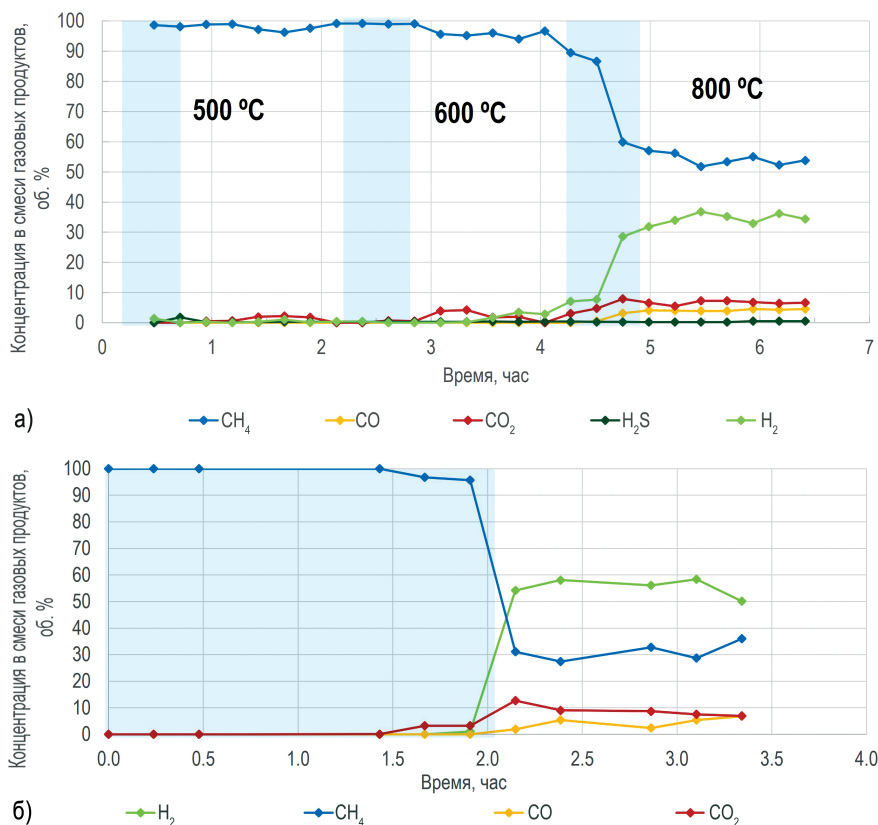


Рис. 3. Зависимость концентраций газовых компонентов от времени и температуры, эксперименты № 4Б, 5Б, 6Б (а) и № 9 (б). Голубые области соответствуют времени выхода на заданный температурный режим, значения концентраций газов в этих областях не учитывались при расчете средних концентраций

Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс конверсии метана в синтез-газ, одним из компонентов которого является водород, происходит тем активнее, чем выше температура реализуемого процесса и больше соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ (табл. 2). Это, в свою очередь, согласуется с термодинамическими закономерностями, описывающими процесс, и удовлетворяет принципу Ле Шателье для обратимых газовых реакций.

Наиболее четко закономерности образования водорода прослеживаются на рис. 4а, где объединены результаты всех выполненных экспериментов. Активность процесса синтеза водорода растет с повышением температуры, сначала на несколько процентов, при подъеме температуры с 500 °С до 600 °С, затем более значительно, при нагреве до 800 °С (рис. 4а). Данный тренд соблюдается вне зависимости от соотношения подаваемых на вход реактора пара и метана. В то же время это соотношение также значительно влияет на процесс (рис. 4б). Во всех экспериментах при 800 °С наблюдалось увеличение выхода водорода, прямо пропорциональное увеличению количества пара в системе. Таким образом, самый высокий выход водорода, равный 43,04 об. %, был зафиксирован в экспериментах с реальной ядерной моделью при 800 °С с максимальным значением соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$, равным 10.

Выявленные корреляции соответствуют представлениям о термодинамических тенденциях равновесия. Вместе с тем по изменению концентраций других газов (CO и CO_2) можно отметить, что интенсификация основной реакции ПКМ (1) происходит только при достижении температуры 800 °С. При более низких температурах CO не наблюдается, а низкие концентрации H_2 при таких температурах являются в основном результатами химических реакций (2)–(4).

Заметим также, что достигнутые степени конверсии метана и объемные доли водорода в синтетической газовой смеси закономерно зависят от типа ядерной модели. В эксперименте № 9 была использована инертная ядерная модель, представляющая собой фракцию Al_2O_3 . Выход водорода в этом эксперименте составил 55,36 об. %, что значительно выше, чем в любом из экспериментов, проведенных с использованием реальной породы. Это справедливо как для случая с идентичными условиями проведения эксперимента (эксперимент № 6Б, $T = 800$ °С, $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 4$, выход водорода 33,75 об. %), так и для случая с увеличенным соотношением пара к метану

(эксперимент № 7: $T = 800$ °С, $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 10$, выход водорода 43,04 об. %).

На основе полученных данных можно сделать промежуточный вывод об общем негативном влиянии используемого в настоящем исследовании природного зерна на процесс генерации водорода из метана. Этот эффект можно объяснить следующими предположениями.

Несмотря на схожесть физических свойств обеих моделей поровой среды (фракция, пористость, проницаемость), удельная поверхность модели из оксида алюминия составляет 256 м²/г, что в 20 раз выше, чем для реального зерна (12 м²/г). Таким образом, инертная модель предоставляет большую площадь поверхности для протекания каталитических процессов, что приводит к более высоким значениям конверсии. Этот эффект описан для большинства каталитических процессов, включая ПКМ (Hinokuma et al., 2016).

С другой стороны, одно только различие в поровом объеме и удельной поверхности не объясняет в достаточной степени наблюдаемые отличия в выходе водорода в экспериментах. Таким образом, вторая причина может заключаться в следующем. Состав зерна выбранного месторождения включает в себя вещества, в результате преобразования которых в ходе теплового воздействия образуются определенные продукты, потенциально ингибирующие каталитический процесс превращения метана в водород. Весьма вероятно, что как органические, так и неорганические (минеральные) компоненты породы подвергаются частичному разложению при повышенных температурах, генерируя каталитические яды, которые могут снизить активность катализатора. Среди основных кандидатов на роль таких ингибиторов выступают серосодержащие органические соединения и пирит, образующие сероводород (H_2S) при температурном воздействии в присутствии воды (Zhao et al., 2016). Сероводород, в свою очередь, является каталитическим ядом для никелевых катализаторов даже в небольших количествах (Wachter et al., 2021). В проведенных нами экспериментах с зерном были зарегистрированы лишь малые концентрации H_2S (до 1 об. %) (например, серая кривая на рис. 3а). Однако становится очевидно, что этого количества оказалось достаточно для влияния на процесс катализа синтеза водорода.

Кроме того, разложение органического материала в породе ($C_{\text{орг}} = 1,2$ мас. %) и сам крекинг метана могут

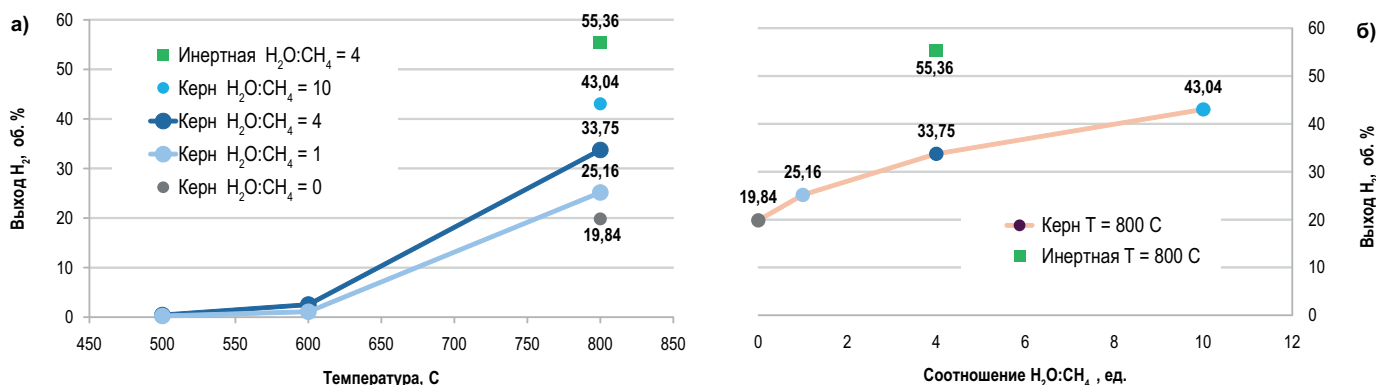
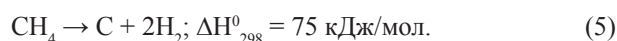


Рис. 4. Зависимость выхода водорода от температуры (а) и соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ (б) для разных моделей поровой среды

привести к образованию кокса на поверхности катализатора, снижая тем самым его активность (Barbier, 1986). Анализ образцов керн и катализатора после проведенных экспериментов с помощью сканирующей электронной микроскопии подтвердил образование углеродных нановолокон на поверхности частиц катализатора и керн (рис. 5) для большинства экспериментов. Такие образования наиболее часто наблюдаются в экспериментах при высоких температурах (600 °C и 800 °C). При этом определенное количество нановолокон было обнаружено в экспериментах как с керном (рис. 5а, б), так и с инертной средой (рис. 5в, г). Пиролитический анализ и исследование элементного состава образцов керн и катализатора не выявили прямой зависимости между температурой эксперимента, соотношением пара к метану и загрязнением катализатора, вероятно, из-за низкого содержания катализатора в смеси (2,1 г катализатора на 100 г керн).

Тем не менее при моделировании процессов, протекающих в пластах месторождений природного газа в результате каталитического паротеплового воздействия, наибольший интерес все-таки представляют эксперименты, реализованные в присутствии реальных образцов керн. Полученные результаты показывают, что протекание термокаталитического процесса синтеза водорода в поровой среде с различным минеральным составом породы потенциально приведет к различной эффективности процесса и выходу водорода при равных условиях. Поэтому следует тщательно подходить к выбору катализатора для реализации процесса в пласте, с учетом состава породы месторождения.

Другое интересное наблюдение было сделано относительно синтеза водорода в отсутствие пара (при $H_2O:CH_4 = 0$) в эксперименте № 8. Наличие водорода в продуктах данного эксперимента подтверждает протекание при описанных условиях температурного крекинга метана:



В ходе эксперимента при 800 °C была достигнута концентрация водорода в газовой смеси, равная 19,84 об. %

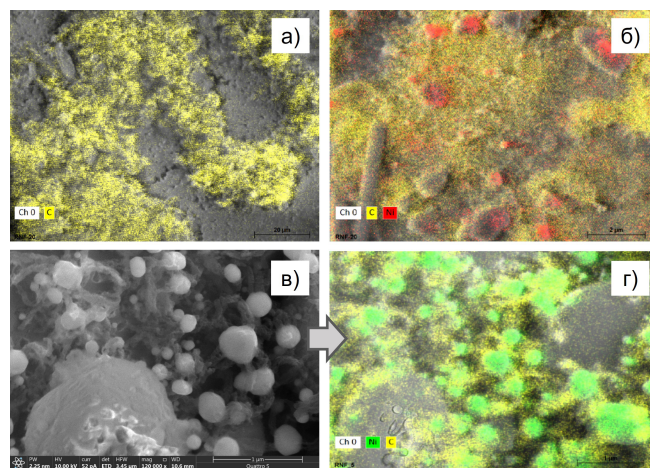


Рис. 5. Изображения углеродных нановолокон, полученные по результатам сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на поверхности частиц керн (а) и катализатора (б), а также в эксперименте с инертной моделью (в, г) с разрешением 1 мкм

(рис. 4). Таким образом, в случае недостаточной водонасыщенности осуществление внутривластового синтеза водорода в поровой среде также возможно в условиях месторождения при достижении высоких температур в охваченных зонах. Это может сыграть важную роль при планировании потенциальных опытно-промышленных испытаний, т.к. обеспечение высокого содержания пара при закачке в скважину остается технологическим и экономическим вызовом. С другой стороны, важно подчеркнуть, что разложение метана приводит к образованию кокса на катализаторе и последующему снижению его активности, а следовательно, к уменьшению выхода водорода. Это также является основной причиной ограничения применения крекинга метана в качестве промышленного метода синтеза водорода (Serrano et al., 2010). Так, реализация температурного разложения метана в пласте не рекомендуется вследствие негативных эффектов, большее предпочтение отдается процессу ПКМ. Однако ввиду параллельности реакций разложения метана и ПКМ в исследуемом процессе особое значение имеет количество пара, закачиваемого в систему. Введение воды в реакцию декомпозиции метана в любом количестве снизит ее термодинамическую благоприятность в сторону ПКМ (Matus et al., 2021). В то же время небольшое количество пара может быть недостаточным для достижения высоких концентраций водорода в ходе процесса ПКМ, что также наблюдается в результатах проведенных нами экспериментов (рис. 4).

Отметим, что результаты исследований, представленные в настоящей работе, не подлежат прямому сравнению с опубликованными ранее данными по исследованию процесса ПКМ в поровой среде. Большинство авторов используют измельченный катализатор в качестве поровой модели. Вторым значительным отличием является диапазон исследуемого давления, которое в разы больше в настоящей работе и соответствует реальным пластовым давлениям газовых месторождений, в отличие от других работ. Например, в работе (Cai et al., 2020) был проведен эксперимент в насыпном слое катализатора при давлении 30 атм и температуре 800 °C, была достигнута концентрация водорода 49 об. %. В работе (Isha, Williams, 2012), где никелевый катализатор также использовался в качестве поровой среды, рассмотрены еще более низкие давления – 1 атм. Выход водорода в этом эксперименте составил 74 об. %.

Несмотря на то что приведенные примеры нельзя сравнивать напрямую, можно указать некоторую общность. Так, очевидным представляется влияние давления и типа поровой среды на синтез водорода в процессе ПКМ. При прочих равных условиях достижение высоких степеней конверсии метана более вероятно при большем количестве катализатора, инертности среды и низком давлении. Однако данный вывод не противоречит возможности синтеза промышленных количеств водорода в пластах газового месторождения.

Отметим также, что результаты указанных исследований подтверждают главный тренд: рост выхода водорода в продуктах реакции при повышении температуры процесса с 500–600 °C до 800 °C.

Заключение

В работе описан новый метод термокаталитического синтеза водорода в пластах газовых месторождений и представлены результаты экспериментального исследования этой технологии. Показано, что значительные объемы водорода (до 55 об. % в смеси газовых продуктов) могут быть получены из метана при условиях, не характерных для промышленного производства водорода, но близких к условиям залегания газовых месторождений. С дальнейшей адаптацией предложенная технология может стать перспективным методом получения водорода для его последующей реализации в опытно-промышленных масштабах на реальном месторождении.

Результаты экспериментальных работ подтверждают, что механизмы реакций, протекающих в условиях газовых месторождений, соответствуют известным реакциям промышленного процесса паровой конверсии метана. В проведенных экспериментах преобладают реакции ПКМ и конверсии «водяного газа», кроме того, подтверждено протекание реакции термокаталитического крекинга метана. Тем не менее в процессе осуществления синтеза водорода в пластовых условиях необходимо учитывать ряд особенностей для достижения высокой эффективности процесса.

Одним из главных условий успешности осуществления процесса в рассматриваемых условиях является создание высокого соотношения пара к метану в системе, предпочтительно равного 4 и выше. В частности, это необходимо для снижения приоритета реакции крекинга метана с последующим осаждением кокса на катализаторе. Важно отметить, что высокое содержание пара должно быть технически достижимо и экономически оправдано в условиях реализации технологии на месторождении. Повышенное соотношение $H_2O:CH_4$ может быть потенциально достигнуто в месторождениях с высокой остаточной водонасыщенностью.

Вторым важным условием является как можно более высокая температура процесса. Интенсификация реакций ПКМ в пористой среде из реального ядра происходит при температурах выше 800 °C, поэтому такой процесс перспективно реализовывать совместно с осуществлением ВПГ. Так, ожидается, что процесс ВПГ, обычно используемый в качестве теплового метода увеличения нефтеотдачи, может обеспечить повышение температуры в пласте до 1000 °C и после оптимизации для газового месторождения.

Дополнительно в работе установлена зависимость синтеза водорода от типа пористой среды и выбранного катализатора. Предположительно, составы пород различных газовых месторождений по-разному будут влиять на эффективность процесса. Наиболее благоприятными можно назвать месторождения, где в породе содержится минимальное количество карбонатных минералов, твердого органического вещества, а также отсутствуют серосодержащие минералы. В пластах таких месторождений наиболее вероятно получение больших объемов водорода в результате внутрипластовой конверсии природного газа. С другой стороны, вне зависимости от состава пород, процесс синтеза водорода может быть эффективным в случае выбора подходящего катализатора, устойчивого к отравлению серой и коксованию.

Существуют и другие сложности, решению которых следует уделить внимание в будущих исследованиях. Это выбор и доставка катализатора в пласт, создание и поддержание фронта высоких температур в газовом пласте, реализация способов захоронения CO_2 в пласте с применением мембранных технологий. Решение перечисленных вопросов поможет значительно повысить уровень готовности технологии и, как следствие, повысить энергоэффективность месторождений природного газа, что позволит объединить проверенные временем технологии разработки углеводородных месторождений с производством чистого и перспективного энергоносителя – водорода.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-10059.

Литература

- Бондаренко Т.М., Мухаметдинова А.З., Попов Е.Ю., Черемисин А.Н., Калмыков А.Г., Карпов И.А. (2017). Анализ изменения свойств пород баженовской свиты в результате закачки воздуха высокого давления на основе лабораторного моделирования. *Нефтяное хозяйство*, (3), с. 40–44.
- Ahn S.-Y., Kim K.-J., Kim B.-J., Hong G.-R., Jang W.-J., Bae J.W., Park Y.-K., Jeon B.-H., Roh H.-S. (2023). From gray to blue hydrogen: Trends and forecasts of catalysts and sorbents for unit process. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 186, 113635. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113635>
- Askarova A., Afanasev P., Popov E., Mikitin E., Darishchev V. (2023). Application of oil *in situ* combustion for the catalytic methane conversion in the porous medium of the gas reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 220, Pt. A, 111256. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111256>
- Barbier J. (1986). Deactivation of reforming catalysts by coking – a review. *Applied Catalysis*, 23(2), pp. 225–243. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81294-4](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81294-4)
- Cai L., He T., Xiang Y., Guan Y. (2020). Study on the reaction pathways of steam methane reforming for H_2 production. *Energy*, 207, 118296. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118296>
- Fazlyeva R., Ursenbach M., Mallory D., Mehta S., Cheremisin A., Moore G., Spasennikh M. (2023). In Situ Combustion of Heavy Oil within a Vuggy Carbonate Reservoir: Part I – Feasibility Study. *Energies*, 16(5), 2233. <https://doi.org/10.3390/en16052233>
- Giammaria G., Lefferts L. (2019). Catalytic effect of water on calcium carbonate decomposition. *Journal of CO2 Utilization*, 33, pp. 341–356. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.06.017>
- Haseli Y. (2019). Criteria for chemical equilibrium with application to methane steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), pp. 5766–5772. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.130>
- Hinokuma S., Shimano H., Matsuki S., Kawano M., Kawabata Y., Machida M. (2016). Catalytic activity and selectivities of metal oxides and Pt/Al₂O₃ for NH₃ combustion. *Chemistry Letters*, 45(2), pp. 179–181. <https://doi.org/10.1246/cl.151031>
- International Energy Agency. (2021). Global Hydrogen Review 2021. 223 p. <https://doi.org/10.1787/39351842-en>
- Isha R., Williams P.T. (2012). Experimental design methodology for optimising catalytic performance of Ni/Ce/α-Al₂O₃ catalyst for methane steam reforming. *Journal of the Energy Institute*, 85(1), pp. 22–28. <https://doi.org/10.1179/174396711X13116932752155>
- Kapadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D. (2010). A Comprehensive Kinetic Theory to Model Thermolysis, Aquathermolysis, Gasification, Combustion, and Oxidation of Athabasca Bitumen. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. SPE-129660-MS. <https://doi.org/10.2118/129660-MS>
- Matus E.V., Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Kerzhentsev M.A., Li L., Ismagilov Z.R. (2021). Bi-reforming of methane: Thermodynamic equilibrium analysis and selection of preferable reaction conditions. *Journal of Physics: Conference Series*, 1749, 12023. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1749/1/012023>
- Navarro R.M., Peña M.A., Fierro J.L.G. (2007). Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass. *Chemical Reviews*, 107(10), pp. 3952–3991. <https://doi.org/10.1021/cr0501994>

Serrano D.P., Botas J.A., Fierro J.L.G., Guil-López R., Pizarro P., Gómez G. (2010). Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials. *Fuel*, 89(6), pp. 1241–1248. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.11.030>

Singh S., Jain S., PS V., Tiwari A.K., Nouni M.R., Pandey J.K., Goel S. (2015). Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, pp. 623–633. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.040>

Smith E. K., Barakat S. M., Akande O., Ogbaga C. C., Okoye P. U., Okolie J. A. (2024). Subsurface combustion and gasification for hydrogen production: Reaction mechanism, techno-economic and lifecycle assessment. *Chem. Eng. J.* 480, 148095. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148095>

Turta A. T., Chattopadhyay S. K., Bhattacharya R. N., Condrachi, A., Hanson, W. (2007) Current status of commercial in situ combustion projects worldwide. *J. Can. Pet. Technol.*, 46(11). pp. 8–14. <https://doi.org/10.2118/07-11-GE>

Wachter P., Gaber C., Raic J., Demuth M., Hochenauer C. (2021). Experimental investigation on H₂S and SO₂ sulphur poisoning and regeneration of a commercially available Ni-catalyst during methane tri-reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), pp. 3437–3452. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.214>

Wang W., Olguin G., Hotza D., Seelro M.A., Fu W., Gao Y., Ji G. (2022). Inorganic membranes for in-situ separation of hydrogen and enhancement of hydrogen production from thermochemical reactions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 160, 112124. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112124>

Yang M., Harding T. G., Chen Z. (2020). Field-Scale Modeling of Hybrid Steam and In-Situ-Combustion Recovery Process in Oil-Sands Reservoirs Using Dynamic Gridding. *SPE Reserv. Eval. Eng.*, 23(01), pp. 311–325.

Zhao P., Li C., Wang C., Yang M. (2016). The mechanism of H₂S generation in the recovery of heavy oil by steam drive. *Petroleum Science and Technology*, 34(16), pp. 1452–1461. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1204314>

Сведения об авторах

Елена Дмитриевна Мухина – Ph.D., старший научный сотрудник, Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий

Россия, 121205, Москва, Большой бул., д. 30

e-mail: e.mukhina@skoltech.ru

Павел Аркадьевич Афанасьев – аспирант, Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий

Россия, 121205, Москва, Большой бул., д. 30

e-mail: p.afanasev@skoltech.ru

Алия Захрафовна Мухаметдинова – канд. тех. наук, старший научный сотрудник, Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий

Россия, 121205, Москва, Большой бул., д. 30

e-mail: a.mukhametdinova@skoltech.ru

Айсылу Габдельгафаровна Аскарова – канд. тех. наук, старший научный сотрудник, Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий

Россия, 121205, Москва, Большой бул., д. 30

e-mail: a.askarova@skoltech.ru

Евгений Юрьевич Попов – канд. тех. наук, заведующий лабораторией тепловых МУН, Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий

Россия, 121205, Москва, Большой бул., д. 30

e-mail: e.popov@skoltech.ru

Алексей Николаевич Черемисин – канд. тех. наук, профессор, Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий

Россия, 121205, Москва, Большой бул., д. 30

e-mail: a.cheremisin@skoltech.ru

Статья поступила в редакцию 11.02.2024;

Принята к публикации 06.03.2024; Опубликовано 30.03.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Experimental Study of Hydrogen Synthesis under Conditions of a Natural Gas Reservoir

E.D. Mukhina*, P.A. Afanasev, A.Z. Mukhametdinova, A.G. Askarova, E.Y. Popov, A.N. Cheremisin

Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russian Federation

*Corresponding author: Elena D. Mukhina, e-mail: e.mukhina@skoltech.ru

Abstract. This research discusses issues related to hydrogen production, a promising source of “green” energy. Various methods of hydrogen production are considered, along with a new technology for hydrogen synthesis in natural gas reservoirs that has never been implemented before. At the same time, existing published experimental studies indicate a high probability of hydrogen synthesis when steam is injected into oil reservoirs. However, considering that oil is the primary raw material for hydrogen generation, there is high uncertainty about the success of the process in natural gas fields in the absence of residual oil. The experimental study presented in this work aims to justify the possibility of hydrogen synthesis under conditions of a natural gas reservoir. Specially designed reactors filled with different models of

porous media, including the rock of a real gas field, are used for the physical modeling of the process. The process simulates injecting steam into a preheated porous medium mixed with hydrocarbon gas, specifically methane, at a reservoir pressure of 80 atm. The main variable parameters, aside from the type of porous medium, are the temperature and the steam-to-methane ratio in the system. The article presents the results of a series of nine experiments. The gas products were analyzed using a gas chromatograph. At the same time, the properties of rock samples were investigated after each experiment. The results of the experiments reveal patterns of concentration of hydrogen produced depending on the parameters, indicating the high potential of hydrogen synthesis technology under reservoir conditions in natural gas fields.

Keywords: Hydrogen, Steam reforming, Gas reservoir, Natural gas, Methane

Acknowledgments

The present study was supported by the Russian Science Foundation grant No 22-77-10059.

Recommended citation: Mukhina E.D., Afanasev P.A., Mukhametdinova A.Z., Askarova A.G., Popov E.Y., Cheremisin A.N. (2024). Experimental Study of Hydrogen Synthesis under Conditions of a Natural Gas Reservoir. *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 145–153. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.13>

References

- Ahn S.-Y., Kim K.-J., Kim B.-J., Hong G.-R., Jang W.-J., Bae J.W., Park Y.-K., Jeon B.-H., Roh H.-S. (2023). From gray to blue hydrogen: Trends and forecasts of catalysts and sorbents for unit process. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 186, 113635. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113635>
- Askarova A., Afanasev P., Popov E., Mikitin E., Darishchev V. (2023). Application of oil *in situ* combustion for the catalytic methane conversion in the porous medium of the gas reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 220, Pt. A, 111256. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111256>
- Barbier J. (1986). Deactivation of reforming catalysts by coking – a review. *Applied Catalysis*, 23(2), pp. 225–243. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81294-4](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81294-4)
- Bondarenko T.M., Mukhametdinova A.Z., Popov E.Yu., Cheremisin A.N., Kalmykov A.G., Karpov I.A. (2017). Analysis of changes in Bazhenov formation rock properties as a result of high-pressure air injection based on laboratory modelling data. *Neftyanoe khozyaystvo*, (3), pp. 40–44. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-3-40-44
- Cai L., He T., Xiang Y., Guan Y. (2020). Study on the reaction pathways of steam methane reforming for H₂ production. *Energy*, 207, 118296. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118296>
- Fazlyeva R., Ursenbach M., Mallory D., Mehta S., Cheremisin A., Moore G., Spasennykh M. (2023). In Situ Combustion of Heavy Oil within a Vuggy Carbonate Reservoir: Part I – Feasibility Study. *Energies*, 16(5), 2233. <https://doi.org/10.3390/en16052233>
- Giammaria G., Lefferts L. (2019). Catalytic effect of water on calcium carbonate decomposition. *Journal of CO₂ Utilization*, 33, pp. 341–356. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.06.017>
- Haseli Y. (2019). Criteria for chemical equilibrium with application to methane steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), pp. 5766–5772. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.130>
- Hinokuma S., Shimano H., Matsuki S., Kawano M., Kawabata Y., Machida M. (2016). Catalytic activity and selectivities of metal oxides and Pt/Al₂O₃ for NH₃ combustion. *Chemistry Letters*, 45(2), pp. 179–181. <https://doi.org/10.1246/cl.151031>
- International Energy Agency. (2021). Global Hydrogen Review 2021. 223 p. <https://doi.org/10.1787/39351842-en>
- Isha R., Williams P.T. (2012). Experimental design methodology for optimising catalytic performance of Ni/Ce/α-Al₂O₃ catalyst for methane steam reforming. *Journal of the Energy Institute*, 85(1), pp. 22–28. <https://doi.org/10.1179/174396711X13116932752155>
- Kapadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D. (2010). A Comprehensive Kinetic Theory to Model Thermolysis, Aquathermolysis, Gasification, Combustion, and Oxidation of Athabasca Bitumen. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. SPE-129660-MS. <https://doi.org/10.2118/129660-MS>
- Matus E.V., Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Kerzhentsev M.A., Li L., Ismagilov Z.R. (2021). Bi-reforming of methane: Thermodynamic equilibrium analysis and selection of preferable reaction conditions. *Journal of Physics: Conference Series*, 1749, 12023. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1749/1/012023>
- Navarro R.M., Peña M.A., Fierro J.L.G. (2007). Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass. *Chemical Reviews*, 107(10), pp. 3952–3991. <https://doi.org/10.1021/cr0501994>
- Serrano D.P., Botas J.A., Fierro J.L.G., Guil-López R., Pizarro P., Gómez G. (2010). Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials. *Fuel*, 89(6), pp. 1241–1248. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.11.030>
- Singh S., Jain S., PS V., Tiwari A.K., Nouni M.R., Pandey J.K., Goel S. (2015). Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, pp. 623–633. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.040>
- Smith E. K., Barakat S. M., Akande O., Ogbaga C. C., Okoye P. U., Okolie J. A. (2024). Subsurface combustion and gasification for hydrogen production: Reaction mechanism, techno-economic and lifecycle assessment. *Chem. Eng. J.* 480, 148095. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148095>
- Turta A. T., Chattopadhyay S. K., Bhattacharya R. N., Condrachi, A., Hanson, W. (2007) Current status of commercial in situ combustion projects worldwide. *J. Can. Pet. Technol.*, 46(11). pp. 8–14. <https://doi.org/10.2118/07-11-GE>
- Wachter P., Gaber C., Raic J., Demuth M., Hochenauer C. (2021). Experimental investigation on H₂S and SO₂ sulphur poisoning and regeneration of a commercially available Ni-catalyst during methane tri-reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), pp. 3437–3452. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.214>
- Wang W., Olguin G., Hotza D., Seelro M.A., Fu W., Gao Y., Ji G. (2022). Inorganic membranes for in-situ separation of hydrogen and enhancement of hydrogen production from thermochemical reactions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 160, 112124. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112124>
- Yang M., Harding T. G., Chen Z. (2020). Field-Scale Modeling of Hybrid Steam and In-Situ-Combustion Recovery Process in Oil-Sands Reservoirs Using Dynamic Gridding. *SPE Reserv. Eval. Eng.*, 23(01), pp. 311–325.
- Zhao P., Li C., Wang C., Yang M. (2016). The mechanism of H₂S generation in the recovery of heavy oil by steam drive. *Petroleum Science and Technology*, 34(16), pp. 1452–1461. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1204314>

About the Authors

Elena D. Mukhina – PhD, Senior Researcher, Skoltech Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology

30, Bolshoy bul., Moscow, 121205, Russian Federation
e-mail: e.mukhina@skoltech.ru

Pavel A. Afanasev – PhD Student, Skoltech Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology

30, Bolshoy bul., Moscow, 121205, Russian Federation
e-mail: p.afanasev@skoltech.ru

Aliya A. Mukhametdinova – PhD, Senior Researcher, Skoltech Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology

30, Bolshoy bul., Moscow, 121205, Russian Federation
e-mail: a.mukhametdinova@skoltech.ru

Aysylu G. Askarova – PhD, Senior Researcher, Skoltech Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology

30, Bolshoy bul., Moscow, 121205, Russian Federation
e-mail: a.askarova@skoltech.ru

Evgeny Y. Popov – PhD, Head of the Thermal EOR Laboratory, Skoltech Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology

30, Bolshoy bul., Moscow, 121205, Russian Federation
e-mail: e.popov@skoltech.ru

Alexey N. Cheremisin – PhD, Professor, Skoltech Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology

30, Bolshoy bul., Moscow, 121205, Russian Federation
e-mail: a.cheremisin@skoltech.ru

Manuscript received 11 February 2024;
Accepted 6 March 2024; Published 30 March 2024