

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

Долгих Виктор Дмитриевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПИРОЛИЗА МЕТАНА ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ВОДОРОДА**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель,
доктор технических наук,
профессор
Кудинов И.В.

Самара – 2026

Оглавление

Введение.....	4
1 Обзор работ по теме исследования.....	12
1.1 Термическое разложение метана.....	14
1.2 Термокаталитическое разложение метана.....	15
1.3 Основные типы современных катализаторов пиролиза метана.....	18
1.4 Сравнение каталитической активности металлов.....	19
1.5 Дезактивация и регенерация катализаторов пиролиза метана	21
1.6 Влияние структуры катализатора на конверсию метана в процессе его пиролиза	25
1.7 Методы приготовления нанесенных катализаторов пиролиза метана	29
1.8 Влияние количества активного металла в составе катализатора	30
1.9 Использование промоторов для увеличения активности катализаторов.....	33
1.10 Анализ активности углеродсодержащих катализаторов.....	39
2 Исследование структуры и свойств никелевых катализаторов пиролиза метана в зависимости от температуры прокалики при их приготовлении.....	49
2.1 Технология получения высокоэффективных никелевых катализаторов производства углеродных наноматериалов и водорода.....	51
2.2 Исследование влияния температуры прокалики на структуру и свойства никелевых катализаторов	53
2.3 Экспериментальные исследования активности никелевых катализаторов, изготовленных при разной температуре прокалики	55
3 Экспериментальное и теоретическое исследование активности и стабильности катализаторов пиролиза метана для получения углеродных наноматериалов и водорода	58
3.1 Исследование промышленного катализатора пиролиза метана «никель на кизельгуре»	58
3.2 Экспериментальное исследование активности и стабильности разработанных никелевых катализаторов для получения углеродных наноматериалов и водорода	62
3.2.1 Экспериментальная верификация физико-химических свойств катализаторов на основе математической модели	66
3.2.1.1 Аналитическое решение линейной задачи.....	68
3.2.1.2 Численное решение нелинейной задачи.....	69

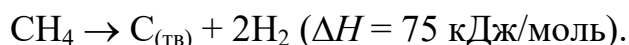
3.2.1.3 Верификация математической модели на основе экспериментальных данных	70
3.3 Порометрия, микроскопия, элементный и рентгенофазовый анализ катализаторов и наноструктурного углеродного продукта.....	74
3.3.1 Взаимосвязь текстурных характеристик и активности катализаторов.....	75
3.3.2 Сканирующая электронная микроскопия катализаторов и наноструктурного углеродного продукта	76
3.3.3 Рентгеноспектральный анализ наноструктурного углеродного продукта	79
3.3.4 Рентгенофазовый анализ наноструктурного углеродного продукта	79
3.3.5 Просвечивающая электронная микроскопия наноструктурного углеродного продукта.....	80
4 Разработка газофазных реакторов для получения наноструктурного углеродного продукта и водорода путем пиролиза метана.....	87
4.1 Разработка опытно-промышленной установки для непрерывного получения наноматериалов и водорода путем пиролиза метана	87
4.2 Разработка установки получения углеродных наноматериалов и водорода путем термического разложения метана в реакторе с газовым нагревом.....	95
4.3 Теоретическое исследование тепловых характеристик реактора генерации водорода и углерода из метана	98
4.3.1 Расчет тепловых характеристик установки.....	99
Заключение	108
Список литературы	111
Список опубликованных научных трудов по диссертации.....	138
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы в ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации»	142
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Акт о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс кафедры «Физика» ФГБОУ ВО «СамГТУ».....	145
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Результаты интеллектуальной деятельности	147

Введение

Актуальность работы

В связи с обострением глобальной экологической повестки общемировой тенденцией последних лет является рост потребления водорода. С 1975 г. спрос на водород увеличился более чем в 3 раза. Основные потребители водорода в настоящее время – химическая (61 %) и нефтеперерабатывающая (31 %) промышленности. Основными способами производства водорода в промышленных масштабах являются паровой риформинг (48 %), частичное окисление (30 %) и газификация угля (18 %). Однако эти технологии приводят к высоким выбросам углекислого газа CO_2 (8 – 18 кг CO_2 на кг H_2), а технологии улавливания CO_2 значительно увеличивают производственные затраты. Электролиз воды с использованием возобновляемой электроэнергии имеет слишком высокую стоимость производства (более 4 \$ за кг H_2). Адекватной альтернативой перечисленным методам является пиролиз природного газа, протекающий без сопутствующего процесса окисления углерода.

Энергоэффективное производство углеродных наноматериалов и водорода из природного газа в промышленных масштабах может быть обеспечено в процессе пиролиза, в ходе которого образуются водород и углерод:



Пиролиз проводится при давлениях, близких к атмосферному. Основной продукт данной реакции – твердый углерод (на 1 кг водорода образуется около 3 кг углерода), который отлагается на катализаторах и поверхностях реактора. Рассматривая его как целевой продукт и подбирая нужные параметры реакции, можно получить практически все марки технического углерода, включая углеродные нановолокна, графен, фуллерены и др. Эти вещества являются ценным сырьем для промышленности, причем углеродный и водородный рынки также имеют большие перспективы роста.

Использование катализаторов позволяет значительно снизить энергию активации реакции пиролиза, увеличить выход водорода и получить структурированный углеродный продукт. Наблюдаемая энергия активации

процесса пиролиза составляет порядка 356 – 452 кДж/моль, а добавление катализатора позволяет снизить эту энергию до 205 – 236 кДж/моль для углеродсодержащих катализаторов и 45 – 96 кДж/моль для катализаторов на основе активных металлов. Это дает возможность осуществлять каталитический пиролиз при более низких температурах (550 – 750 °С), чем при термическом разложении метана (800 – 1200 °С).

Никелевые катализаторы представляют собой сложные наноструктурированные системы, где физические свойства определяются состоянием металлических частиц, их фазовым составом и межфазными границами. Исследование структурных превращений в никелевых частицах при различных температурах пиролиза (600 – 1200 °С) является фундаментальной задачей физики конденсированного состояния, так как размер кластеров катализатора (от единиц до десятков нанометров) напрямую определяет качество и характеристики формируемых углеродных нанотрубок, а также выход водорода в процессе пиролиза.

В зависимости от катализатора и используемых эксплуатационных условий, могут быть получены различные формы углеродных наноматериалов. Благодаря своим уникальным характеристикам, таким как высокая электро- и теплопроводность, твердость и механическая прочность, а также большая удельная поверхность, углеродные наноматериалы являются ценным сырьем для различных промышленных применений, таких как микроэлектроника, композитные материалы, катализаторы и накопители энергии.

Цель работы

Целью работы является экспериментальное и теоретическое исследование структуры и свойств никелевых катализаторов пиролиза метана для получения углеродных наноматериалов и водорода.

Задачи исследования:

1. Разработка способа получения высокоэффективных наноструктурных никелевых катализаторов пиролиза метана для производства углеродных наноматериалов и водорода.

2. Экспериментальное исследование структуры и свойств никелевых катализаторов пиролиза метана.

3. Исследование технологических параметров, влияющих на конверсию исходного сырья в водород и на качество получаемых углеродных наноматериалов.

4. Исследование структуры полученного на катализаторах углеродного продукта.

5. Разработка и экспериментальная верификация математической модели пиролиза метана для прогнозирования физико-химических свойств катализаторов в зависимости от условий эксплуатации.

6. Разработка установок для получения наноструктурных углеродных материалов и водорода путем пиролиза метана с системой удаления углеродных частиц.

Научная новизна

1. Разработан способ получения никелевых катализаторов пиролиза метана на основе золь-гель метода, характеризующихся мезопористой структурой, бимодальным распределением пор и дисперсностью частиц оксида никеля 20 – 22 нм.

2. Проведены экспериментальные исследования структуры и свойств никелевых катализаторов пиролиза метана и определена оптимальная температура их прокаливания (650 °C), обеспечивающая высокую активность и продолжительность эффективной работы в процессе пиролиза метана.

3. Выполнено экспериментальное исследование никелевых катализаторов различного состава, полученных при температуре прокаливания 650 °C, и определен катализатор 80Ni/10Cu/10SiO₂, проявивший наибольшую активность.

4. Проведены исследования структуры углеродных наноматериалов, позволившие заключить, что катализаторы без медного промотора 60Ni/40SiO₂, 60Ni/40Al₂O₃, 90Ni/10Al₂O₃ обеспечивают получение более однородных углеродных нанотрубок с высокой кристалличностью и отсутствием дефектов.

5. Разработана математическая модель пиролиза метана, верифицированная с использованием экспериментальных данных с погрешностью в пределах 10 %,

позволяющая определить скорость химической реакции, энергию активации и фактор частоты столкновения молекул.

6. Разработаны конструкции установок пиролиза метана, отличающихся от известных электромагнитным устройством периодического удаления углеродных частиц и использованием продуцируемой в реакторе метано-водородной смеси в качестве печного топлива, обеспечивающего процесс пиролиза.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ получения никелевых катализаторов пиролиза метана на основе золь-гель метода, позволяющий синтезировать порошковые катализаторы с размерами частиц 20 – 22 нм, имеющие высокую пористость.

2. Результаты экспериментальных исследований структуры и свойств никелевых катализаторов, позволившие определить температуру их прокаливания (650 °С), обеспечивающую высокую активность и продолжительность работы.

3. Результаты исследования никелевых катализаторов, полученных при температуре прокаливания 650 °С, позволившие определить катализатор 80Ni/10Cu/10SiO₂, проявивший наибольшую активность.

4. Результаты исследований структуры полученных на никелевых катализаторах углеродных наноматериалов, позволившие заключить, что катализаторы 60Ni/40SiO₂, 60Ni/40Al₂O₃, 90Ni/10Al₂O₃ обеспечивают получение нанотрубок с высокой кристалличностью и отсутствием дефектов.

5. Верифицированная с использованием экспериментальных данных математическая модель пиролиза метана, позволяющая прогнозировать физико-химические свойства никелевых катализаторов в зависимости от условий эксплуатации.

6. Конструкции установок пиролиза метана, использующих в качестве топлива продуцируемую на выходе из реактора метано-водородную смесь и электромагнитное устройство для периодического удаления углеродных частиц.

Соответствие паспорту научной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (технические науки) по пунктам 1, 5, 6:

1. Экспериментальное изучение физической природы и свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и, в том числе, материалов световодов как в твердом (кристаллы, поликристаллы), так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

5. Разработка технологии и оборудования для получения наноструктурных металлических, диэлектрических, керамических, композиционных (на основе металлической, диэлектрической, минеральной и полимерной матриц) материалов, в том числе, с наноструктурами поверхностными функциональными слоями и покрытиями, обладающих широким спектром функциональных свойств.

6. Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а также технологические свойства изделий, предназначенных для использования в различных областях промышленности и медицины.

Методология и методы исследования

Для изучения структуры и свойств катализаторов и углеродного продукта были использованы следующие методы и оборудование: содержание металлов в синтезированных катализаторах контролировались с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора EDX 800 HS Shimadzu; текстурные характеристики носителей и предшественников оксидных катализаторов были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Micromeritics Gemini VII; исследование фазового состава катализаторов проводилось на порошковом дифрактометре Rigaku Smartlab при комнатной температуре в геометрии θ - θ с использованием медного анода ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$); особенности восстановления катализаторов исследовали методом температурно-программируемого восстановления водородом с помощью анализатора

хемосорбции AutoChem HP Micromeritics; структура образцов углерода была исследована на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 при ускоряющем напряжении 20kV и увеличении от 1000 до 10000 крат; локальный элементный состав и построение карт распределения химических элементов проводились методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 с EDS приставкой X-act; качество углеродного продукта оценивалось на Рамановском спектрометре Renishaw InVia. Анализ продуцируемых газов выполнялся на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М».

Достоверность полученных результатов обеспечена проведением исследований с использованием современного сертифицированного аналитического и технологического оборудования, применением комплексных методов исследования материалов и составов газообразных продуктов реакции. Достоверность теоретических результатов, полученных на разработанных математических моделях процесса пиролиза, подтверждается проверкой удовлетворения решением исходной постановки задачи и сравнением с экспериментальными данными.

Практическая и теоретическая значимость

Разработаны новые никелевые катализаторы, позволяющие проводить процесс пиролиза метана при относительно низких температурах (550 – 750 °C) с одновременным получением углеродных наноматериалов и водорода.

Разработан способ и конструкция установки получения углеродных наноматериалов и водорода путем пиролиза метана, позволяющая осуществлять производство водорода без выбросов оксидов углерода в окружающую среду. Установка обеспечивает периодическое удаление углеродных частиц по мере заполнения объема водородного реактора без остановки процесса пиролиза метана. Полученные результаты могут быть использованы как при проведении экспериментальных работ по генерации водорода из метана, так и в ходе конструкторских работ по разработке новых экспериментальных реакторов. Внедрение результатов возможно при проведении экспериментальных работ и

масштабировании технологических решений в области пиролиза метана в газовой среде.

Выполненная работа позволит проводить исследования процессов пиролиза, опираясь на теоретический фундамент и результаты, полученные на разработанных в диссертации математических моделях, что позволит сохранить материальные и временные ресурсы при проведении экспериментальных работ.

Связь диссертации с государственными программами научных исследований

Исследования проводились в рамках нацпроекта «Наука и университеты» по гранту на создание молодежной лаборатории "Нефтегазовые технологии производства водорода и графита" (№ 075-03-2024-203/3), по программе создания и развития центра Национальной технологической инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики» (№ 70-2021-00270), по гранту инновационного фонда Самарской области (№ 8/22-ИП/2022).

Внедрение полученных результатов

Полученные в диссертации результаты внедрены в компании ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации» в части получения структурированных углеродных наноматериалов и водорода в процессе каталитического пиролиза метана в газовой фазе, а также в учебном процессе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Апробация результатов работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: III Международная конференции SAMSTech-III 2022: Современные достижения в области материаловедения и технологий, 2022, г. Красноярск; Всероссийская конференция "XXXIX Сибирский теплофизический семинар", 2023, г. Новосибирск; Школа-конференция Центра компетенций НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики», 2023, г. Шереш; 78-я Международная молодежная научная конференция, «Нефть и газ», 2024, г. Москва; XIV Международная научная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах», 2024, г.

Минск; Всероссийская конференция с международным участием «XLI Сибирский теплофизический семинар», 2025, г. Новосибирск.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 30 работ, из которых 4 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК и в международных журналах, индексируемых в системе Web of Science, 3 свидетельства на программы для ЭВМ и 8 патентов на полезную модель и изобретения.

Личный вклад автора

В работах [1 – 17, 20 – 30] автор принимал участие в проведении экспериментов, инструментальном исследовании полученных материалов, обработке и интерпретации результатов, написании статей, докладов. Работы [18, 19] выполнены диссертантом самостоятельно.

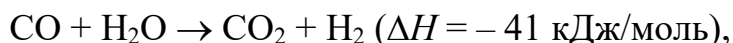
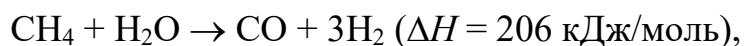
Структура и объем работы

Диссертация содержит введение, четыре главы, список литературы, приложения; изложена на 141 странице основного текста (без приложений), включает 24 рисунка, 17 таблиц. Список литературы состоит из 234 наименований.

1 Обзор работ по теме исследования

В связи с обострением глобальной экологической повестки общемировой тенденцией последних лет является рост потребления водорода [1]. С 1975 г. спрос на водород увеличился более чем в 3 раза. Основные потребители водорода в настоящее время – химическая (61 %) и нефтеперерабатывающая (31 %) промышленности. Однако в структуре потребления водорода постепенно происходят изменения, обусловленные энергетической стратегией США, России, ряда стран Европы и Азии. Растет производство водорода, предназначенного для использования в качестве высокоэффективного экологически чистого энергоносителя [2 – 5]. Рассматриваются варианты, связанные с использованием водорода на транспорте, в энергетике и химической промышленности. Перспективным считается добавление водорода в существующие магистральные сети природного газа для снижения выброса парниковых газов на промышленных производствах. Если сейчас доля энергии, получаемой за счет использования водорода, в мировом энергопотреблении оценивается в 1 – 2 %, то к 2050 г. по оценкам разных источников эта доля может составить от 7 (IRENA) до 24 % (Bloomberg NEF) [6]. По прогнозам, потребление водорода к этому времени увеличится с нынешних 55 – 70 до 370 млн т в год [7]. При этом рынок торговли водородом вырастет до 70 – 160 млрд долларов в год, что делает его перспективным как для предпринимателей, так и для разработчиков соответствующих технологий и оборудования.

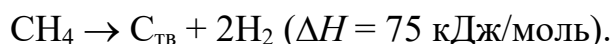
В чистом виде водород на Земле практически не встречается, поэтому его извлекают из других соединений с помощью различных методов. Более 68 % водорода сейчас получают из природного газа [7], что обусловлено доступностью сырья, простотой обращения с ним, отлаженной инфраструктурой для его транспортировки [8], высоким молярным отношением водорода к углероду, высокой эффективностью процесса и сравнительно низкой себестоимостью получаемого водорода [9]. При этом наиболее распространенным методом производства водорода служит каталитическая паровая конверсия природного газа [10, 11], состоящая из трех обратимых реакций:



Первая и третья реакции очень эндотермичны – оптимальный диапазон температур их протекания 800 – 1000 °С при среднем давлении 2 – 3 МПа. Типичный состав получаемой газовой смеси, называемой синтез-газом, следующий: H_2 – 74 об. %, CO – 18 об. %, CO_2 – 6 об. %, CH_4 – 2 об. % [12]. После грубой и тонкой очистки содержание водорода находится в диапазоне 97 – 98 об. %.

Для поддержания высоких температур к реактору необходимо подводить большое количество тепла, получаемого обычно за счет сжигания части природного газа, что приводит к образованию CO_2 . Углекислый газ образуется и в ходе паровой конверсии метана. Известно, что 1 кг H_2 , получаемого этим методом, сопровождается образованием порядка 9 кг CO_2 [11]. В связи с чем, процесс паровой конверсии метана не отвечает принятой стратегии декарбонизации экономики и газовой отрасли, целевыми показателями которой являются 4,4 кг CO_2 для низкоуглеродного водорода и 5,8 кг CO_2 для водорода, попадающего под параметры “устойчивых” инвестиций [6]. Если же использовать технологии улавливания и захоронения CO_2 , то средняя себестоимость водорода существенно увеличивается [13]. Стоит также отметить, что процесс получения водорода методом парового риформинга включает этапы разделения и очистки полученного продукта, которые приводят к значительным дополнительным затратам.

Низкоуглеродное производство водорода из природного газа в промышленных масштабах может быть обеспечено в процессе пиролиза [6, 14 – 17], в ходе которого образуются водород и углерод (в твердом состоянии):



Пиролиз проводится при давлениях, близких к атмосферному. Основной продукт данной реакции – твердый углерод (на 1 кг водорода образуется около 3 кг углерода), который отлагается на катализаторах и поверхностях реакторов. Рассматривая его как целевой продукт и подбирая нужные параметры реакции, можно получить практически все марки технического углерода [18 – 20], включая

углеродные нановолокна, графен, фуллерены и др. Эти вещества являются ценным сырьем для промышленности [21 – 23], причем углеродный рынок также имеет большие перспективы роста. Кроме того, хранение и потребление твердых углеродных продуктов проще и безопаснее, чем любых газообразных побочных продуктов [24].

В настоящее время промышленные установки пиролиза метана используют именно для производства твердого углерода, а водородсодержащий газ является лишь побочным продуктом. Рассматриваются варианты совместного получения технического углерода и водорода. Однако проблема использования этого процесса для промышленного получения низкоуглеродного водорода и структурированного углерода пока еще является объектом научных исследований, связанных, в первую очередь, с разработкой эффективных катализаторов.

Отметим также, что технология пиролиза метана применима для рассредоточенного малотоннажного производства водорода непосредственно на месте потребления, что является перспективным путем преодоления обозначенных в [25] проблем хранения и транспортировки водорода.

Данная статья посвящена обзору имеющихся в настоящее время разработок в области каталитического пиролиза метана. Далее будут рассмотрены: механизмы реакции; катализаторы, используемые для повышения эффективности этого процесса; вопросы их дезактивации и регенерации; влияние типа носителя, активного металла и промоторов на конверсию метана; проблемы, возникающие при проведении каталитического пиролиза метана и подходы к их решению.

1.1 Термическое разложение метана

При температуре выше 300 °C в соответствии с термодинамикой процесса метан начинает разлагаться на твердые частицы углерода и водород без какого-либо катализатора [26]. Процесс некаталитического разложения был исследован в широких температурных пределах от 300 до 2000 °C при использовании реакторов различных конструкций. Однако высокие значения конверсии метана были достигнуты только при температурах выше 1200 °C [28]. Такие температуры

необходимы вследствие высокой стабильности симметричной молекулы CH_4 (прочность C-H -связи 436 кДж/моль). В работах [14, 15] отмечается, что конверсия метана более 90 % может быть достигнута при коротком времени пребывания метана (< 1.5 с) в диапазоне температур 1450 – 1500 °С, однако такой способ получения водорода является крайне энергоемким. В работе [29] утверждается, что субмикронные частицы пиролизного углерода являются катализаторами процесса пиролиза. Однако, как было показано в работе [30], образующегося при пиролизе метана углерода недостаточно для автокатализа реакции. Идея об использовании углерода в качестве катализатора процесса пиролиза получила развитие, как это будет показано ниже.

В работе [31] приводится математическая модель термического разложения метана и образования твердых углеродных частиц. Она позволяет определить концентрацию метана по длине реактора в любой момент времени при заданной скорости его движения и радиус образовавшихся в процессе пиролиза углеродных частиц. Эта модель может быть верифицирована на основе экспериментальных данных и использована для построения цифрового двойника процесса пиролиза для какого-либо конкретного реактора генерации водорода из метана.

1.2 Термокаталитическое разложение метана

Первая публикация об исследовании каталитического разложения метана датируется 1890 г. [32]. Однако до настоящего времени каталитический пиролиз не используется для производства водорода в промышленных масштабах [33].

Использование катализаторов позволяет значительно снизить энергию активации и повысить выход водорода [34]. Авторы работ [26, 27] утверждают, что наблюдаемая энергия активации процесса пиролиза составляет порядка 356 – 452 кДж/моль, а добавление катализатора позволяет снизить эту энергию до 205 – 236 кДж/моль для углеродсодержащих катализаторов и 45 – 96 кДж/моль для катализаторов на основе активных металлов. Это дает возможность осуществлять каталитический пиролиз при более низких температурах (500 – 900 °С), чем при термическом разложении метана. Увеличение температуры процесса

каталитического пиролиза метана приводит к росту степени конверсии метана [35, 36]. Однако при этом резко убывает время работы катализатора вплоть до его полной дезактивации. Так, в работе [35] показано, что для катализатора на основе Ni увеличение температуры пиролиза с 500 до 600 °С приводит к увеличению конверсии метана с 38 до 75 %, но при этом время работы до полной дезактивации катализатора уменьшается с ~800 мин до 20 – 40 мин. Короткое время жизни катализатора – существенный недостаток каталитического пиролиза, поскольку катализаторы дезактивируются вследствие осаждения на их поверхности и в порах углеродных частиц.

Реакция термokatалитического разложения метана сложна и включает в себя много фаз и стадий. Для ее объяснения были предложены разные механизмы. В обзорной работе [37] показано, что реакция пиролиза может происходить по механизму молекулярной [38 – 40] или диссоциативной адсорбции [30, 41] метана.

По механизму молекулярной адсорбции (рис. 1.1 а) метан сначала адсорбируется на поверхности катализатора, а затем диссоциирует после серии последовательных реакций поверхностного дегидрирования. Согласно модели диссоциативной адсорбции (рис. 1.1 б), метан при адсорбции сначала диссоциирует на каталитически активных участках, образуя хемосорбированные радикалы CH_3 и H . Затем происходят те же реакции, что и при механизме молекулярной адсорбции.

Схема диссоциативной адсорбции предложена на основе экспериментальных данных, полученных при парциальном давлении метана, значительно меньшем 1 атм. Механизм же молекулярной адсорбции применим при парциальном давлении метана более 1 атм, когда становится заметным снижение скорости реакции разложения из-за влияния адсорбированного водорода. Определение точного механизма реакции каталитического пиролиза метана, установление ее определяющей стадии позволит разработать катализаторы, которые проявят лучшую каталитическую активность.

систем. Основными факторами, определяющими направление поиска и выбор катализаторов для проведения пиролиза метана, являются: активность (скорость превращения метана при фиксированных условиях), срок службы до дезактивации, способность обеспечить высокую конверсию метана, удельный выход водорода на единицу массы катализатора, время стабильной работы, возможность регенерации, устойчивость к примесям, стоимость и токсичность используемого материала.

1.3 Основные типы современных катализаторов пиролиза метана

Катализаторы условно делят на два типа: без носителя (аэрозольные или плавающие) и на носителе. При использовании аэрозольных катализаторов металлические наночастицы формируются в движущемся потоке газа, направляемом в реакционную зону или непосредственно в реакционной зоне – при формировании из предшественников. В качестве предшественников катализаторов используют разлагающиеся при высоких температурах ферроцены, карбонилы, карбоксилаты и фталоцианины металлов, а также металлы, испаряемые непосредственно в зоне реакции [45]. Введение в реакционный объем предшественников катализаторов или содержащих эти предшественники растворов, а также инертных газов-носителей, приводит к существенному изменению состава продуктового газа и усложнению производства. Поэтому катализаторы данного типа не получили распространение при производстве водорода или метано-водородных смесей [45].

Нанесенные катализаторы – достаточно сложная система, которая может включать в себя активный металл, носитель и промотор в различных соотношениях. По внешнему виду это элементы разнообразной формы (сфера, цилиндр, кольцо и т.д.) и размеров, которые определяются условиями проведения процесса пиролиза и его технологическим воплощением [46]. Нанесенные катализаторы, как правило, получают по методикам, реализуемым на имеющихся катализаторных производствах. Использование нанесенных катализаторов приводит к наибольшим удельным выходам водорода [45]. При использовании нанесенных катализаторов стадия приготовления катализатора становится

отдельным производством, что упрощает и удешевляет технологию производства водорода. Именно по этим причинам данный тип катализаторов и получил широкое применение в процессе термokatалитического разложения метана.

1.4 Сравнение каталитической активности металлов

Основным компонентом нанесенных металлических катализаторов является металл, проявляющий высокую каталитическую активность в процессе разложения метана. По порядку убывания скоростей разложения метана металлы располагаются в следующей последовательности: (Ni, Co, Ru, Rh) > (Pt, Re, Ir) > (Pd, Cu, W, Fe, Mo) [28, 47]. Наибольшее распространение в качестве активных элементов катализаторов получили металлы VIII группы периодической таблицы элементов: железо, кобальт, никель, палладий, платина [47 – 52]. Из приведенного перечня наиболее эффективным считается никель [34, 49]. Далее, в порядке убывания каталитической активности следуют кобальт и железо [53, 54].

Более высокая каталитическая активность атомов Fe, Co и Ni объясняется тем, что у этих атомов частично заполнены *3d*-орбитали, что облегчает диссоциацию молекулы метана за счет частичного приема электронов от молекул углеводородов [28, 37, 53, 55]. Это взаимодействие, наряду с «обратным переносом» электронной плотности от металла на незанятую орбиталь в молекуле метана, изменяет электронную структуру адсорбированной молекулы так, что происходит ее диссоциация [56]. Кроме того, переходные металлы обладают относительно высокой растворимостью и способностью к диффузии углерода через их кристаллическую структуру [57]. В работах [58, 59] отмечается, что перекрытие их частично заполненных *3d*-орбиталей углеродными орбиталями оказывает большое влияние на начальном этапе роста углеродных нановолокон.

В табл. 1.1 обобщены данные по активности катализаторов в реакции разложения метана в зависимости от массовой доли металла, типа носителя, расхода газа и температуры процесса. Из их анализа следует, что среди металлов Co, Fe и Ni наибольшую каталитическую активность при пиролизе метана проявляет Ni, а наименьшую – Fe. При прочих равных условиях (одинаковая

температура, носитель, расход газа) с увеличением массовой доли металла в составе катализатора растет конверсия метана. Однако, как это будет показано ниже, этот рост происходит до определенного предела. Значительная конверсия метана (более 40 %) наблюдается для сравнительно небольших расходов газа – до 45 л/(ч·Г_{кат}). При более высоких расходах газа, например при 90 л/(ч·Г_{кат}) и выше, конверсия метана не превышает 10 %. Для одного и того же металла, взятого в одном и том же количестве, при прочих равных параметрах проведения пиролиза конверсия метана может быть разной. Это связано с тем, что еще одним фактором, влияющим на результативность процесса, является тип используемого носителя. Например, катализатор 60Ni/Al₂O₃ дает на 15 % бóльшую конверсию метана, чем 60Ni/SiO₂ при одинаковых условиях проведения процесса (табл. 1.1). Аналогичные результаты по уменьшению конверсии на кремниевом носителе отмечаются в работе [64] для катализаторов 10CoO/Al₂O₃ и 10CoO/SiO₂ – 6,5 и 3,3 % при 700 °С соответственно.

Таблица 1.1. Конверсия метана в зависимости от массовой доли металла, типа носителя, расхода газа и температуры в реакционной зоне

Металл, мас. %	Носитель	T, °С	Расход газа, л/(ч·Г _{кат})	Конверсия метана, %	Источник
5Ni	Al ₂ O ₃	500	90	1	[60]
40Ni	SiO ₂	500	90	7	[61]
20Ni	SiO ₂	550	3,8	45	[62]
90Ni	Al ₂ O ₃	550	45	15	[63]
10CoO	Al ₂ O ₃	550	-	9,3	[64]
10CoO	SiO ₂	550	-	12,5	
50Fe	Al ₂ O ₃	625	45	4	[65]
90Fe	Al ₂ O ₃	625	45	5,2	
60Ni	Al ₂ O ₃	650	42	65	[66]
60Ni	SiO ₂	650	42	50	[67]
90Ni	Al ₂ O ₃	675	90	7	[68]
55Ni	MgO	675	48	85	[69]
10CoO	Al ₂ O ₃	700	-	6,5	[64]
10CoO	SiO ₂	700	-	3,3	[64]
60Fe	Al ₂ O ₃	700	42	58	[70]
10Fe	MgO	800	15	27	[71]

Наиболее широкое применение получили катализаторы на основе никеля, что обусловлено его высокой эффективностью, доступностью и сравнительно низкой стоимостью, а также возможностью проводить процесс пиролиза при относительно

низких температурах. Так, катализаторы на основе никеля и кобальта имеют достаточную активность в диапазоне температур 500 – 800 °С, в то время как для катализаторов на основе железа температура активации обычно выше 700 °С [33, 72, 73]. Однако никель быстро дезактивируется при температурах выше 600 °С, а кобальт дорог и токсичен. Менее активное и более дешевое и нетоксичное железо устойчиво к коксованию и углеродному «отравлению» [74 – 76] и стабильно при более высоких температурах по сравнению с Ni [28, 76, 77]. Высокая стабильность катализаторов на основе железа связана со скоростью диффузии углерода через железо, которая на три порядка выше, чем через никель [50]. Таким образом, железные катализаторы поддерживают лучший баланс между скоростями образования углерода и диффузии, что приводит к более длительному сроку службы катализатора.

Отлагающийся на поверхности катализатора углерод снижает его каталитическую активность и вызывает одну из проблем, препятствующих организации непрерывности процесса пиролиза, – дезактивацию катализатора. Одним из способов повышения стабильности работы катализатора является контроль размера активных металлических частиц, что может достигаться использованием инертного металла-разбавителя в случае проведения процесса в расплавленном металле [78] или инертного оксидного носителя для каталитического процесса [79]. Поскольку кристаллическая структура и электронное строение поверхности зависит от размера наночастиц и влияния носителя, один из способов управления активностью и стабильностью катализатора – получение катализаторов с наночастицами активных металлов заданного строения и состава [80]. Так, например, медь часто используется в качестве промотора, поскольку полностью заполненная электронная $3d$ -оболочка выступает в качестве ограничителя каталитической активности [28].

1.5 Дезактивация и регенерация катализаторов пиролиза метана

Дезактивацию катализатора можно объяснить следующим образом: молекулы метана диссоциативно адсорбируются на поверхности металла с

выделением атомов углерода и десорбцией молекулярного водорода [47]. Как известно, частицы углерода, диффундируя через объем металлической частицы, отлагаются на ее поверхности. Дезактивация катализатора происходит, когда скорость образования углерода больше, чем скорость диффузии углерода через частицы металла [81, 82]. Именно тогда углерод накапливается на металлических участках, что предотвращает контакт молекул метана с активными частицами и, следовательно, дезактивирует катализатор. Другими причинами дезактивации – спекание активных частиц металла [83] и то, что при высоких температурах частицы металла фрагментируются и инкапсулируются в полости углеродных волокон [84].

Продолжительность стабильной работы катализаторов с обеспечением постоянной высокой конверсии метана зависит от многих факторов. Приведенные в табл. 1.2 данные подтверждают, что она изменяется в диапазоне от нескольких минут (12 мин для $60\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$) до нескольких часов (6 ч для Fe/CeO_2), что указывает на необходимость их периодической очистки и восстановления или замены на новый катализатор (например, при использовании технологии псевдоожиженного слоя). Отметим, что увеличение температуры в реакционной зоне с одной стороны приводит к увеличению выхода водорода, с другой – к существенному уменьшению времени стабильной работы катализаторов. Например, для катализатора $55\text{Ni}/\text{MgO}$ при изменении температуры от 600 до 675 °C конверсия метана увеличивается на 23 %, однако время стабильной работы уменьшается более чем в 6 раз. Для катализатора $(75\text{Ni}+15\text{Cu})/\text{Al}_2\text{O}_3$ при изменении температуры от 625 до 675 °C конверсия метана увеличилась в 1,5 раза, однако время дезактивации уменьшилось почти в 2 раза. Аналогичные зависимости прослеживаются и у других катализаторов, например для $\text{Ni}/2\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $55\text{Ni}-15\text{Cu}/\text{MgO}$. Высокую конверсию метана показали катализаторы $\text{Fe}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ – 92% (800 °C); $\text{Cu-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 89% (650 °C); $55\text{Ni}/\text{MgO}$ – 85% (675 °C); $55\text{Ni}-10\text{Cr}/\text{MgO}$ – 85 % (675°C, $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4(\text{Co}70)$ – 82 % (700 °C), $(60\text{Ni}+5\text{Mn})/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 78 % (650 °C). Время работы катализаторов до полной

деактивации составляет от нескольких десятков минут (50 мин для 5Ni/Al₂O₃) до нескольких дней (3 дня для 40Ni/SiO₂).

Таблица 1.2. Время дезактивации, стабильность и выход водорода на различных катализаторах

Катализатор	T, °C	Расход газа, л/(ч·г)	Конверсия метана, %	Время дезактивации / стабильность, мин	Источник
5Ni/Al ₂ O ₃	500	90	1	50 / –	[60]
40Ni/SiO ₂	500	90	7	4320 / –	[61]
90Ni/Al ₂ O ₃	550	45	15	840 / –	[63]
Ni/CeO ₂	550	12	48	– /240	[85]
60Ni/Al ₂ O ₃	650	42	65	– / 65	[66]
55Ni/MgO	600	48	62	– /160	[69]
55Ni/MgO	675	48	85	– /25	
Ni/2MgO·Al ₂ O ₃	600	42	64	–/ 300	[86]
Ni/2MgO·Al ₂ O ₃	625	48	70	– /50	[87]
60Fe/Al ₂ O ₃	700	42	58	– / 12	[70]
10Fe/MgO	800	15	27	150/ –	[71]
Fe/CeO ₂	800	4,5	-	– /360	[88]
Fe/WO ₃ -ZrO ₂	800	4	92	– /240	[89]
Co _{3-x} Al _x O ₄ (Co50)	500	6	44	– / 200	[90]
Co _{3-x} Al _x O ₄ (Co70)	700	6	82	– /20	
Cu-Fe/Al ₂ O ₃	650	5	89	– / 55	[58]
Ni-Fe/MgO	700	5	64	– /180	[91]
Ni-Fe/SiO ₂	650	42	50	– /60	[67]
Ni-Cu(7,5)/Al	650	0,1	36	– /120	[92]
(75Ni+15Cu)/Al ₂ O ₃	625	90	18	3240 / –	[68]
(75Ni+15Cu)/Al ₂ O ₃	675	90	27	1650 / –	
(60Ni+5Mn)/Al ₂ O ₃	650	24	78	– / 70	[93]
(60Ni+5Cu)/Al ₂ O ₃	650	24	60	– / 180	
55Ni-15Cu/MgO	600	48	58	– / 200	[69]
55Ni-15Cu/MgO	675	48	80	– /45	
55Ni-10Cr/MgO	600	48	68	– / 200	[144]
55Ni-10Cr/MgO	675	48	85	– / 45	[144]
9Ni-1Co/Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	650	45	72,5	– / 60	[94]
NiMgAlMo-800	650	9	36	– /30	[95]

Для продления срока службы катализаторов необходимо удалять углеродные отложения и восстанавливать их активность. Для этого предлагают использовать регенерацию катализаторов паром, воздухом и углекислым газом [96 – 98]. Однако

деактивация катализаторов после регенерации происходит значительно быстрее [80, 99]. Этот факт объясняется увеличением размера кристаллитов вследствие спекания частиц [80], распадом катализатора на мелкодисперсный порошок и изменением торцевых плоскостей атомов металла, происходящим во время регенерации [100]. Также следует отметить, что использование любого из методов регенерации требует значительного времени и затрат энергии. Кроме того, применение любого из этих способов приводит к образованию CO_2 и CO , что уменьшает экологические преимущества пиролиза метана. Существует также метод регенерации катализатора с использованием кислоты или основания [70], однако их применение для удаления нагара трудно осуществить на промышленном уровне [37].

Стабильность и активность катализаторов, а также величина выхода водорода, зависят не только от природы активного металла, но и от размера, формы и состояния металлических частиц [101]. Так, приведенные в работах [102, 103] данные позволяют утверждать, что при разложении метана на никелевых катализаторах для получения большего удельного выхода водорода с увеличением температуры процесса необходимо использовать наночастицы Ni меньшего размера. При 500, 550, 700 °C соответствующие оптимальные размеры активной фазы составляют 60 – 100 нм, 30 – 40 нм, 10 – 20 нм.

Одним из возможных решений проблемы зауглероживания катализатора и его последующей дезактивации может быть применение технологии термokatалитического разложения метана в псевдооживленном слое катализатора, позволяющей непрерывно удалять обрастающие углеродом слабоактивные частицы и одновременно вводить в реакционную зону новые порции катализатора [27, 104, 105]. В работах [15, 27, 33, 37, 106 – 109] предлагается использовать в качестве катализатора и теплоносителя жидкие металлы или соли. В данной технологии метан барботирует через слой жидкой среды в виде пузырьков, а образующийся в процессе каталитического пиролиза углерод всплывает на поверхность. Таким образом жидкий катализатор не засоряется углеродными

частицами, которые могут быть удалены из зоны реактора с помощью различных устройств [106].

1.6 Влияние структуры катализатора на конверсию метана в процессе его пиролиза

Для предотвращения спекания частиц катализатора, увеличения площади его поверхности и, как следствие, дисперсности активного компонента [110], катализатор наносят на носители с высокой площадью поверхности. Кроме того, носитель препятствует агломерации катализатора. Впервые использование носителя для повышения активности катализатора было предложено в 1935 г. [73]. Параметры, определяющие выбор материала носителя, включают: высокую термическую и химическую стабильность, исключающую побочные реакции на самом носителе, устойчивость к эрозии.

Еще один важный фактор выбора материала – взаимодействие активного металла и вещества носителя. Утверждается [47], что скорость дезактивации катализатора растет с увеличением интенсивности взаимодействия металла с носителем. Сильное взаимодействие металла с носителем позволяет избежать агрегации частиц и обеспечивает высокую дисперсность металлов и, следовательно, высокую плотность каталитических центров. В то же время, слишком сильное взаимодействие может препятствовать диффузии углерода и приводить к более быстрой дезактивации катализатора [111]. Отмечалось также, что слишком сильное взаимодействие может привести к образованию трудно восстанавливаемых твердых растворов металла и носителя, что препятствует образованию активного металла [47]. Поэтому необходимо умеренное взаимодействие между металлом и носителем для повышения каталитической активности и предотвращения ранней дезактивации [112].

В качестве материала носителя используют оксиды алюминия, кремния, магния и титана (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO), углеродные нановолокна и др. Материал носителя оказывает влияние и воздействует на электронное состояние частиц активного металла, размер кристаллических частиц, дисперсность, структуру, пористость и величину удельной поверхности, и как следствие, на рабочие характеристики металлического

катализатора [33, 49, 113]. Результаты исследований воздействия различных носителей на конверсию метана и выход водорода приведены в табл. 1.3 и 1.4. Анализ приведенных в табл. 1.3 результатов показал, что наиболее распространенные типы носителей, используемых в катализаторах пиролиза метана, это Al_2O_3 и SiO_2 . Использование носителя из SiO_2 приводит к более высоким конверсиям метана, чем из Al_2O_3 при температурах реакции 600 °С и ниже. Например, катализатор $10\text{CoO}/\text{SiO}_2$ показал на 3,2 % бóльшую конверсию, чем $10\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 550 °С, а катализатор $55\text{Ni}/\text{SiO}_2$ увеличил конверсию метана на 7 % по сравнению с $55\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 600 °С. Однако при более высоких температурах наблюдается обратная ситуация, а именно: для катализатора $10\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ конверсия на 3,2 % больше, чем для $10\text{CoO}/\text{SiO}_2$ при 700 °С, для катализатора $60\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, конверсия метана увеличилась на 15 % по сравнению с $60\text{Ni}/\text{SiO}_2$ при 650 °С. В работе [69] приводится сравнение четырех катализаторов с одинаковым содержанием Ni (55 %) на различных носителях (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2) при температуре 600 °С. Показано, что минимальная конверсия метана была получена на носителе из Al_2O_3 (43 %), а максимальная – при использовании MgO (62 %).

Таблица 1.3. Конверсия метана для катализаторов на разных носителях

Катализатор	T , °С	Расход газа, л/(ч·г _{кат})	Конверсия метана, %	Источник
20Co/SiO ₂	550	3,8	8	[62]
20Ni/SiO ₂			45	
10CoO/Al ₂ O ₃	550	-	9,3	[64]
10CoO/Al ₂ O ₃	700		6,5	
10CoO/SiO ₂	550		12,5	
10CoO/SiO ₂	700		3,3	
60Ni/Al ₂ O ₃	650	42	65	[66]
60Ni/SiO ₂		42	50	[67]
60Fe/Al ₂ O ₃	700	42	58	[70]
Fe/CeO ₂	800	4,5	-	[88]
55Ni/Al ₂ O ₃	600	48	43	[69]
55Ni/MgO			62	
55Ni/TiO ₂			48	
55Ni/ SiO ₂			50	
Ni/La ₂ O ₃	700	4,5	-	[114]

В табл. 1.4 приводятся результаты сравнения никелевых катализаторов по выходу водорода на разных носителях при температурах 650 и 700 °С. При 650 °С

максимальный выход водорода составил 41 % для катализатора 20Ni/La₂O₃, а минимальный – 35 % для 20Ni/CeO₂. При 700 °С максимальный выход водорода 73 % был достигнут на катализаторе Ni/SiO₂, затем следуют 20Ni/La₂O₃ с выходом 50 % и 20Ni/CeO₂ (48 %). Катализатор на основе железа Fe/SiO₂ показал меньший выход водорода (39 %) при более высокой температуре 800 °С.

Таблица 1.4. Выход водорода для катализаторов на разных носителях

Катализатор	<i>T</i> , °С	Расход газа, л/(ч·г _{кат})	Выход водорода, %	Источник
20Ni/CeO ₂	650	4,5	35	[114]
20Ni/ZrO ₂			38	
20Ni/La ₂ O ₃			41	
30Ni/ZnO	700	1,2	10,1	[115]
30Ni/MgO			7,3	
20Ni/CeO ₂		4,5	48	[114]
20Ni/La ₂ O ₃			50	
Ni/SiO ₂		7,2	73	[116]
Fe/SiO ₂	800	5	39	[117]
<i>n</i> -NiO/SiO ₂	730	38	57,3	[118]
<i>n</i> -FeO/SiO ₂	730		7,8	
<i>n</i> -CoO/SiO ₂	645		22,3	

Результаты сравнения характеристик никелевого катализатора, нанесенного на такие носители, как SiO₂, TiO₂, ZrO₂, MgO/SiO₂, MgO, SiO₂/Al₂O₃, Al₂O₃ и графит обсуждаются в работе [60]. Отмечается высокая активность и стабильность катализаторов, нанесенных на графит, оксиды кремния и титана и низкая активность в тех же условиях – на носителе из Al₂O₃, MgO и SiO₂. Данный факт был объяснен тем, что в активных катализаторах Ni находится в чистом виде, в то время как в неактивных он образует соединения с компонентами носителя.

Для железных катализаторов наиболее распространенным носителем является Al₂O₃. Это связано с тем, что комбинация Fe – Al₂O₃ поддерживает баланс между скоростью разложения метана и скоростью диффузии углерода через частицы катализатора, предотвращая быстрое образование инкапсулированного углерода [119]. В некоторых работах упоминается об образовании шпинельной структуры FeAl₂O₄, которая может усиливать каталитическую активность, предотвращая агломерацию металлических частиц за счет сильной связи между Fe и FeAl₂O₄ [120, 121]. Однако в работе [116] говорится о том, что взаимодействие и

образование шпинели являются неблагоприятными факторами. Образование шпинели MgFe_2O_4 , обусловленное сильным взаимодействием металла и носителя, обнаружено также в некоторых катализаторах Fe/MgO [119], что затрудняет восстановление частиц металла, уменьшает площадь поверхности катализатора и обуславливает низкую активность катализаторов Fe/MgO .

Изучено влияние добавки второго оксида металла в носитель катализатора [122, 123, 124]. Так, для катализаторов $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ было показано, что добавление TiO_2 [69] или GeO_2 [123] ингибирует образование трудно восстанавливаемого твердого раствора NiAl_2O_4 и увеличивает восстанавливаемость и дисперсность никелевых соединений, что приводит к повышению активности и стабильности катализатора. Однако добавление оксида магния приводит к образованию неактивного твердого раствора $\text{Ni} - \text{Mg}$, поэтому катализатор $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ показал меньшую каталитическую активность, чем $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ [124].

Таким образом, носитель оказывает существенное влияние на каталитическую активность и время работы катализаторов, но при нанесении на одинаковые носители более активный металл будет проявлять большую каталитическую эффективность. Так, в работе [62] приведены результаты сравнения каталитических характеристик 20Ni/SiO_2 и 20Co/SiO_2 . Отмечено, что значение первоначальной конверсии метана для катализатора 20Ni/SiO_2 было значительно выше, чем для катализатора 20Co/SiO_2 ; их величины при температуре 550°C составляли 45 и 8 % соответственно (см. табл. 1.3). В этой работе также показано, что катализатор на основе кобальта дезактивировался значительно быстрее (в течение 25 мин), чем катализатор на основе никеля (полная дезактивация через 200 мин). В работе [118] приведены результаты исследования катализаторов на основе никеля, кобальта и железа, нанесенных на носитель SiO_2 . Отмечается, что катализатор Ni/SiO_2 показывает высокую каталитическую активность в диапазоне температур $450 - 730^\circ\text{C}$ с максимальным выходом водорода 57,3 % при 730°C . Несколько меньшие показатели были получены для катализатора Co/SiO_2 , причем, максимальный выход водорода в 22,3 % был получен при температуре 645°C . Катализатор Fe/SiO_2 показал низкую эффективность с выходом водорода 7,8 % в очень узком интервале температур. К подобным выводам пришли авторы работы [67],

сравнивавшие каталитическую активность нанесенных катализаторов Ni, Fe и Co при 650 °C.

1.7 Методы приготовления нанесенных катализаторов пиролиза метана

Для изготовления матрицы катализатора, состоящего из активного металла, диспергированного на носителях, используют такие способы, как прямая и обратная пропитки, соосаждение, золь-гель-синтез, метод механохимической активации, синтез горением раствора [45, 49, 125 – 129]. Причем, отмечается, что катализаторы одинакового состава, но изготовленные разными методами, могут проявлять разную каталитическую активность. Это обусловлено тем, что они имеют различный размер частиц, фазовое распределение и взаимодействие с материалом носителя.

Как правило, катализаторы, приготовленные путем пропитки, имеют слабое взаимодействие между металлом и носителем. Катализаторы, приготовленные золь-гель методом, характеризуются сильным взаимодействием между металлом и носителем. Оба эти метода используются для приготовления катализаторов с низким содержанием металла (например, < 20 мас. %) [27]. В работе [129] показано, что при 500 °C катализатор 10Ni/90CeO₂, приготовленный методом пропитки, проявляет значительно более высокую скорость образования водорода, чем катализатор, приготовленный методом соосаждения. В работах [37, 130] делается вывод о том, что катализаторы Fe/Al₂O₃, синтезированные пропиткой, более активны и стабильны, чем катализаторы, полученные путем соосаждения. Авторы это объясняют появлением Fe²⁺ в образцах, синтезированных пропиткой, которые могут быть каталитически активными центрами, а также низким взаимодействием между железом и оксидом алюминия, обеспечиваемым данным методом.

Для катализаторов, изготовленных методом осаждения, на каталитическую активность влияет осаждающий агент. Так, катализатор на основе кобальта получали восстановлением прекурсоров оксида кобальта сначала в этиленгликоле [131], а затем в водной среде [132] с использованием трех различных осаждающих агентов: карбоната натрия, гидроксида аммония и мочевины. Во всех этих случаях

использование мочевины в качестве осаждающего агента привело к получению катализатора с самым высоким выходом водорода.

Методами соосаждения и обратной пропитки получают катализаторы с высоким содержанием металлов, которые используются для производства водорода при малом содержании в продуктивном газе CO и CO₂ [133]. В работе [45] утверждается, что метод синтеза горением раствора, благодаря быстротечности, простоте, экологической эффективности, однородности и высокой дисперсности получаемых в одну стадию оксидов металлов, представляется наиболее подходящим с точки зрения промышленного освоения катализаторов для процессов совместного производства водорода и углеродных наноструктур.

1.8 Влияние количества активного металла в составе катализатора

При изготовлении нанесенных катализаторов важным фактором является загрузка активного металла, т.е. соотношение между количеством активного металла и материала носителя. Для процесса пиролиза существует некоторое оптимальное для данных параметров проведения реакции соотношение, определяемое экспериментально.

Много работ [53, 66, 69, 134 – 136] посвящено изучению зависимости эффективности разложения метана от содержания никеля в нанесенных катализаторах (табл. 1.5). Анализ этих результатов подтверждает явную взаимосвязь между содержанием активного металла и каталитической активностью катализатора. Отмечается общая тенденция, показанная на рис. 1.2: с увеличением содержания Ni до 50 % активность катализатора для всех носителей, представленных в табл. 1.5, возрастает, а при дальнейшем увеличении – снижается. Взаимосвязь между содержанием активного металла и активностью катализатора можно объяснить взаимодействием металл – носитель и активностью дисперсных частиц никеля. Максимальная конверсия метана достигается тогда, когда активные центры металла полностью функциональны на внешней поверхности катализатора и в его порах [66]. Снижение конверсии метана при загрузке Ni более 50 % обусловлено уменьшением дисперсности никеля [53],

связанным с увеличением размера частиц и уменьшением площади поверхности катализатора [69, 134].

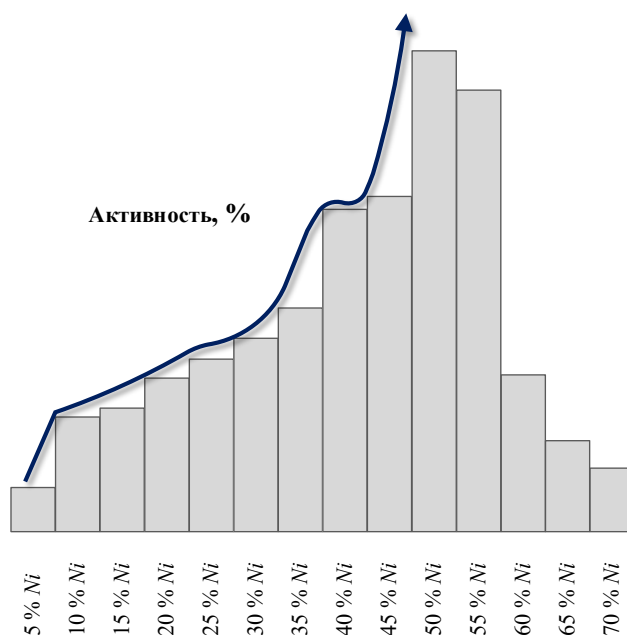


Рис. 1.2. Влияние содержания Ni на активность катализаторов (по данным [137])

Таблица 1.5. Влияние содержания никеля в нанесенных катализаторах на конверсию метана

Содержание Ni, мас. %	Носитель	Температура, °C	Расход газа, л/(ч·г _{кат})	Конверсия метана, %	Источник
30	Al ₂ O ₃	600	12	36	[53]
40				30	
50				44	
60				16	
50	Al ₂ O ₃	650	42	65	[66]
60				66	
70				63	
25	MgO	600	48	56	[69]
35				58	
45				59	
55				62	
65				61	
30	SiO ₂	700	1,8	54	[134]
40				58	
50				74	
60				69	
70				68	
25	SiO ₂	600	48	50	[135]
40				57	
55				58	
70				51	

9	MgAl ₂ O ₄	~580	150	30	[136]
21				35	
43				45	
57				55	
69				45	

В работе [121] приводятся результаты исследований влияния загрузки железа при приготовлении катализаторов методом плавления путем изменения количества Fe, начиная с 0 мас. % Fe (носитель из Al₂O₃) до 100 мас. % Fe (без носителя). Согласно этим данным в реакторе с неподвижным слоем при 750 °С при атмосферном давлении самая высокая конверсия метана (40 %) была получена на катализаторе 41Fe/Al₂O₃. Авторы связывают данный результат с тем, что в таких катализаторах образуется наибольшее количество фазы FeAl₂O₄. О подобных результатах образования шпинельной структуры FeAl₂O₄, усиливающей активность катализатора, сообщается в работе [138]. После исследования серии железных катализаторов, нанесенных на оксид церия и полученных методом соосаждения хорошую активность и стабильность в кварцевом реакторе с неподвижным слоем продемонстрировал катализатор 40Fe/CeO₂ при температуре 750 °С. Однако самую высокую каталитическую эффективность показал катализатор 60Fe/CeO₂ (см. рис. 1.3), что объяснено самой высокой (среди исследованных катализаторов) дисперсией железа и площадью поверхности.

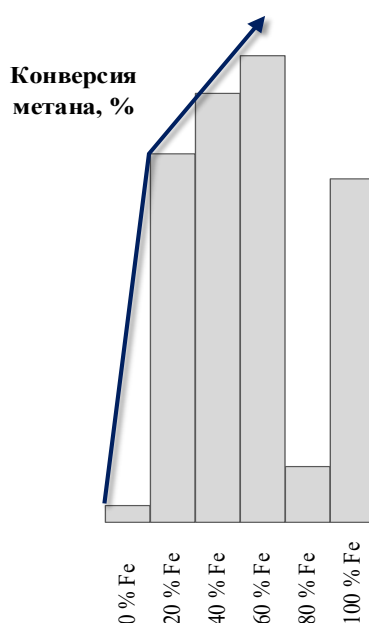


Рис. 1.3. Зависимость каталитической активности катализаторов конверсии метана от содержания Fe в нем (по данным [138])

В работе [90] приведены результаты исследования катализатора $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленного методом соосаждения, содержание активного металла в нем изменялось в диапазоне от 50 до 100 % (чистый кобальт). При проведении процесса при температуре 500 °С конверсия метана уменьшалась с ростом содержания Co. При температуре 700 °С все образцы дезактивировались в течение 1 ч. Однако активность $70\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при этой температуре была выше, чем у $50\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Следовательно, оптимальное содержание активного металла в катализаторе необходимо определять в зависимости от температурного режима реакции.

1.9 Использование промоторов для увеличения активности катализаторов

Для повышения стабильности и рабочих характеристик металлических катализаторов и замедления их дезактивации к основному активному катализатору предложено добавлять другие металлы – промоторы [68, 139–141]. Их роль сводится к созданию баланса между скоростями диссоциации метана и диффузии углерода [142]. Исследования биметаллических катализаторов также показали, что металлы-промоторы изменяют структуру и состав активной поверхности, меняют число активных центров, позволяют обеспечить необходимую дисперсность, предотвратить спекание частиц активного металла. В работе [143] утверждается, что активный металл поляризуется из-за влияния зарядов, содержащихся в других легированных металлах, что приводит к изменению его каталитической активности. Однако промотирование одним металлом не может улучшить одновременно и активность, и стабильность катализатора [33].

В табл. 1.6 приведены результаты экспериментальных исследований, показывающие изменение каталитической активности твердых нанесенных металлических катализаторов при добавлении разных промоторов.

Сравнивая данные, приведенные в табл. 1.1, 1.6, можно сделать вывод о положительном воздействии на никелевые катализаторы добавок таких металлов, как Cu, Pd, Zn, Ce и Mn. Например, при проведении пиролиза метана при $T = 650$ °С с использованием катализатора $60\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ была достигнута степень конверсии метана 65 % (см. табл. 1.1). Добавление же 5 % Mn при практически тех же параметрах

проведения процесса (был незначительно увеличен расхода газа) позволило получить конверсию метана в 78 % (см. табл. 1.6). Анализ приведенных в табл. 1.6 данных показывает, что наилучшими промоторами, значительно увеличивающими конверсию метана и выход водорода, являются Cu, Mn и Cr. Например, при сравнении промоторов Cu, Co и Mo катализатора на никелевой основе (40 % Ni) наибольший выход водорода (54 моль_{H₂}/ моль_{Ni}) показал медный промотор, тогда как кобальтовый и молибденовый – лишь 39 и 34 моль_{H₂}/ моль_{Ni} соответственно [147]. В работе [93] сравниваются промоторы из Cu, Mn и Mg для катализатора с 60 %-ным содержанием Ni. Показано, что использование марганцевого промотора приводит к максимальной конверсии метана 78 %, тогда как медный промотор показывает 60 % и магниевый – лишь 56 %. В работе [144] сравнивали катализаторы с промоторами из Cr, Mo и W; наилучшие результаты показал 55Ni/10Cr/MgO – конверсия метана составила 69 % при 600 °C, а для 55Ni/10Mo/MgO и 55Ni/10W/MgO конверсия составила 55 и 45 % соответственно. Увеличение массовой доли медного промотора за счет уменьшения массовой доли никелевой основы катализатора не приводит к увеличению конверсии метана. Например, для катализаторов 65Ni/25Cu/10Al₂O₃, 55Ni/35Cu/10Al₂O₃ и 45Ni/45Cu/10Al₂O₃ конверсия метана составила 26, 20 и 17 % соответственно. Однако, увеличение массовой доли литиевого промотора относительно никелевой основы катализатора 37,5Ni/12,5Li/50CaO приводит к противоположным результатам: конверсия метана для катализатора 25Ni/25Li/50CaO увеличивается на 3 %.

Увеличение доли промотора относительно доли носителя также может приводить к увеличению конверсии метана. Например, катализатор 50Ni/20Pd/30Al₂O₃ показал на 14 % бóльшую конверсию метана, чем 50Ni/10Pd/40Al₂O₃. Таким образом, добавление промоторов позволяет проводить пиролиз метана при более высоких температурах, с бóльшей конверсией метана и выходом водорода, а также замедляет дезактивацию катализаторов.

Таблица 1.6. Влияние промоторов на каталитическую активность нанесенных катализаторов

Содержание Ni или Fe	Промотор, мас. %	Носитель	T, °C	Расход газа, л/(ч·г)	Конверсия метана, %	Источник	
50Ni	10Pd	Al ₂ O ₃	750	12	54	[55]	
	20Pd				68		
65Ni	25Cu		675	90	26	[68]	
55Ni	35Cu				20		
45Ni	45Cu				17		
75Ni	15Cu		625	90	18		
			675		27		
60Ni	5Cu		650	24	60	[93]	
	5Mn				78		
	5Mg				56		
9Ni	1Co	Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	650	45	72,5	[94]	
55Ni	5Cr	MgO	600	48	64	[144]	
			675		80		
	10Cr		600		69		
			675		85		
	10Mo		600		55		
			675		79		
	10W		600		45		
			675		75		
30Ni	3Ca	SiO ₂	580	120	15	[145]	
37,5Ni	12,5Li	CaO	700	2	61	[146]	
25Ni	25Li				58		
40Ni	10Mo	MgO	570	75	-	[147]	
	10Co				-		
	10Cu				-		
65Ni	10Cu	SiO ₂	650	30	40	[148]	
	10Fe			18	25		
55Ni	10Fe	MgO·Al ₂ O ₃	675	48	11	[149]	
	10Co				14		
15Ni	0,1Pt	MgAl ₂ O ₄	550	48	12	[150]	
50Fe	6Co	Al ₂ O ₃	625	45	10	[140]	
62Fe	8Ni				22		

В работах [57, 78, 92, 111] улучшение каталитической активности и стабильности Ni или Fe при добавлении Cu объяснено тем, что сплавы Ni – Cu (как и сплавы Ni – Pd) характеризуются более высокой скоростью диффузии углерода, чем чистый Ni, что снижает скорость образования инкапсулированного углерода. В работе [57] хорошую устойчивость никелевых катализаторов с добавками Cu или Pd также объясняют образованием металлических сплавов с большими значениями

постоянных кристаллической решетки, которые способны накапливать больше углерода без дезактивации. Также отмечается, что восстановленная медь при низкой температуре действует как центр активации молекулы водорода.

В работе [137] улучшение стабильности никелевых катализаторов и сохранение их активности при высоких температурах при добавке меди связывают с действием ряда факторов:

- хорошее диспергирование частиц и повышение восстанавливаемости никеля за счет образования смешанного оксида;
- изменение электронных и поверхностных характеристик Ni, обусловленное электронной структурой меди с полностью заполненной $3d$ -орбиталью.
- высокое сродство меди к структуре графита, предотвращающее образование и рост углерода на поверхности катализатора.

Добавление ZnO к катализатору Ni/Al₂O₃ задерживает капсулирование металлических частиц углеродом, повышая тем самым как активность, так и стабильность этого катализатора [81]. Добавка церия приводит к значительному увеличению стабильности катализатора Ni/SiO₂ [145, 151] и конверсии метана, предотвращая спекание частиц Ni.

Результаты исследования воздействия таких легирующих добавок, как Cr, Mo, W на катализаторы Ni/MgO показали, что добавки Mo и V приводят к закупорке пор и частичному разрушению мезопористой структуры катализатора [144]. Легирование Cr улучшает каталитическую активность и стабильность разложения метана. Из исследованных катализаторов 55Ni/MgO, легированных Cr, Mo и W в равном процентном соотношении при одинаковых условиях проведения процесса пиролиза, катализатор (55Ni+10Cr)/MgO показал наибольшую каталитическую активность (по приведенным в табл. 1.6 данным при температурах 600 и 675 °C конверсия метана составила 68 и 85 % соответственно), что объясняется его большой площадью поверхности, высокой концентрацией кислорода и лучшей способностью к низкотемпературному восстановлению.

Характер изменения активности никелевых катализаторов по данным [137] при добавлении переходных металлов (W, Mo, Mn, Zn, Cr, Co, Fe, Cu) показан на

рис. 1.4. Авторы пришли к выводу, что из этой группы элементов лучшие результаты дает использование меди. Этот вывод подтверждается данными, приведенными в работе [144]: для катализатора $55\text{Ni}/\text{MgO}$ при проведении пиролиза при 650°C более высокая конверсия метана была достигнута при добавлении Cr, а самая низкая – при добавлении W (см. табл. 1.6). Вывод авторов работы [137] подтверждается сравнением воздействия на катализатор $40\text{Ni}/\text{MgO}$ добавок таких металлов, как Mo, Co и Cu (см. табл. 1.6): наибольший выход водорода был получен при промотировании медью, а наименьший – молибденом.

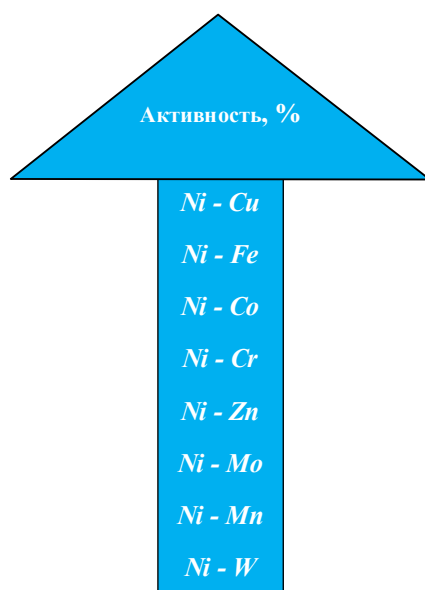


Рис. 1.4. Зависимость активности катализаторов на основе Ni (по данным [137]) от присутствия переходных металлов

Такие вещества, как щелочные металлы (литий, натрий, калий и т. д.), добавляют к катализаторам на основе никеля с целью модификации электронных свойств никеля, устранения спекания и образования углерода [145, 146]. Отмечается, что добавка такого металла, как K, отрицательно влияет на стабильность легированного образца, дает значительное снижение конверсии метана за счет резкого уменьшения площади поверхности катализатора по сравнению с чистым Ni, что связано с образованием карбонатов на поверхности катализатора [152]. Использование лития может улучшить дисперсию активных частиц и предотвратить образование углерода, тем самым повышая эффективность

катализатора в реакции пиролиза метана [144]. Данные, приведенные в табл. 1.6, подтверждают увеличение активности катализаторов Ni/CaO при добавлении Li.

Из щелочноземельных металлов для легирования катализаторов на основе никеля использовали магний и кальций. Показано [153], что добавление Mg приводит к увеличению времени работы катализатора и его стабильности [93], но конверсия метана при этом уменьшается и составляет величину порядка 30 % (см. табл. 1.6). Добавление кальция уменьшает активность (см. табл. 1.6), но увеличивает стабильность катализатора [145].

Также было исследовано воздействие благородных металлов. На основе анализа ряда литературных источников в работе [137] был сделан вывод, что использование этих добавок в никелевых катализаторах приводит к увеличению их активности в следующей последовательности $\text{Ir} < \text{Ag} < \text{Rh} < \text{Pt} < \text{Pd}$ (рис. 1.5). Увеличение каталитической активности образцов с добавкой палладия по сравнению с другими образцами, легированными благородными металлами, обусловлено улучшением диспергирования Ni на носителе, более быстрой диффузией и миграцией углерода на Pd, чем на Ni.

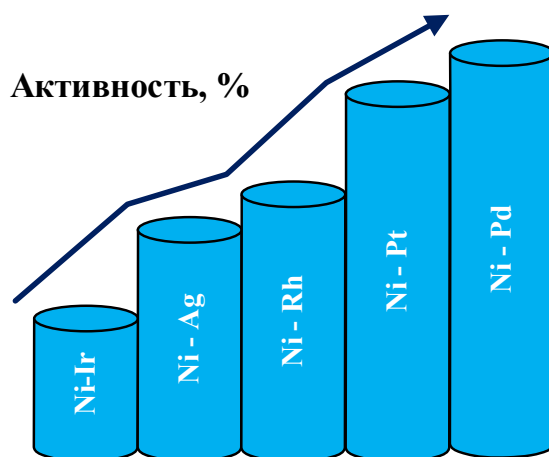


Рис. 1.5. Зависимость активности катализаторов конверсии метана на основе никеля от присутствия благородных металлов (по данным [137])

В работе [139] приводятся данные о том, что введение La_2O_3 в медно-никелевые катализаторы, полученные по методу Ренея, приводит к существенному повышению времени их работы до дезактивации и повышению эффективности в процессе разложения метана.

Для железных катализаторов было показано улучшение их восстанавливаемости при введении добавок Co, Cu, Pd, Mo и Ni [75, 154]. Доказанным фактом является то, что включение Ni или Co увеличивает время работы и стабильность катализаторов на основе железа за счет повышения углеродной емкости и снижения скорости осаждения углерода на активных участках [65, 75]. Отмечалось также увеличение площади поверхности и дисперсности железных частиц [155], что положительно влияет на каталитические характеристики конверсии метана.

Добавка оксидов щелочных металлов Na_2O или K_2O оказывает негативное воздействие на катализаторы на основе никеля и железа, понижая скорость реакции и уменьшая стабильность катализатора [145, 156].

Важен также вопрос о количестве промотора, добавляемого к материалу катализатора. Для никелевых катализаторов температура дезактивации растет с увеличением содержания легирующего промотора, что связывают с более высокими значениями постоянных кристаллических решеток высоколегированных катализаторов [55, 92, 103]. Однако введение добавки в слишком большом объеме приводит к уменьшению площади поверхности активного металла и, как следствие, более быстрой дезактивации и ухудшению термической стабильности катализатора [55, 157]. Добавление небольших количеств легирующего промотора приводит к получению стабильных материалов с хорошей дисперсией металла [157]. Поэтому очевидным является наличие оптимального соотношения металл-промотор для данной температуры реакции.

1.10 Анализ активности углеродсодержащих катализаторов

Одним из перспективных направлений в области поиска новых катализаторов для процесса термокаталитического разложения метана и оптимизации их состава является изучение возможности применения неметаллических материалов. Наибольший интерес вызывает углерод, что обусловлено в основном тем, что он образуется непосредственно в ходе

термического разложения углеводородных газов, и может выступать в качестве центра кристаллизации углеродных частиц, способствует автокатализу.

Каталитическое воздействие углеродных материалов с развитой поверхностью на пиролиз метана отмечал ряд исследователей [30, 104, 158–161]. Реакция пиролиза метана на углеродных катализаторах требует высокой энергии активации (143 – 236 кДж/моль) и должна осуществляться при более высоких температурах (800 – 1100 °С), чем на металлических катализаторах [30, 160, 162]. Однако, несмотря на низкие каталитические характеристики по сравнению с металлическими катализаторами [163], они дешевле, более устойчивы к высоким температурам и практически не нуждаются в регенерации. Также отмечается большая стабильность углеродсодержащих катализаторов. Еще одно существенное преимущество этих катализаторов – их нечувствительность к серосодержащим примесям в природном газе [33], что при промышленном производстве водорода позволяет использовать неочищенный природный или попутный нефтяной газ.

В качестве катализаторов пиролиза метана изучены сажа, технический углерод, активированный уголь, биоуголь (уголь, полученный из биомассы), упорядоченный мезопористый углерод, углеродные нановолокна, графит и другие углеродные материалы.

Анализ данных, приведенных в табл. 1.7, показывает, что выход водорода для углеродсодержащих катализаторов не превышает 10 ммоль/(Г_{кат}·мин), однако конверсия метана очень высокая – 89 % при температуре 850 °С. Время стабильной работы углеродсодержащих катализаторов больше, чем у металлических (см. табл. 1.2) и составляет около 10 ч. Следовательно, углеродсодержащие катализаторы могут успешно применяться для разложения метана, а для получения водорода потребуется либо увеличение температуры в реакционной зоне, либо применение дополнительного металлического катализатора.

Таблица 1.7. Сравнение активности углеродсодержащих катализаторов в процессе термокаталитического разложения метана

Состав катализатора	$T, ^\circ\text{C}$	Расход газа, л/(ч·Г _{кат})	Конверсия метана, %	Стабильность, ч	Выход водорода, ммоль/(Г _{кат} ·мин)	Источник
30Fe-AC*	850	15	18	9	1,5	[74]
K ₂ CO ₃ /carbon		0,9	89	10	—	[164]
CC*		12	20	2	—	[165]
CC-2Ni			25		—	
CC-5Ni			30		—	
CC-8Ni			65	10	3	
CC-10Ni			80		10	

*AC – активированный уголь, CC (coal char) – полукокс

Так как разложение метана происходит на границе раздела газ – твердое тело, то размер и структура поверхности углеродсодержащих катализаторов существенно влияют на эффективность процесса каталитического пиролиза метана. Поэтому каталитическая активность и стабильность катализаторов на основе углерода зависят от удельной поверхности, ее состава, дислокаций, дефектов и других структурных аномалий [41, 166], которые считаются активными центрами катализатора (табл. 1.8). Чем менее упорядочено расположение атомов углерода, тем больше дефектов, дислокаций, вакансий и других аномалий, тем выше начальная активность [27, 161] и стабильность углеродных катализаторов [30, 41, 76, 159, 161, 162, 167 – 169]. Существует линейная зависимость между количеством дефектов на графеновых слоях углеродных катализаторов и пороговой температурой, при которой начинает вырабатываться водород [41, 76], а также начальной скоростью реакции [167]. Соответственно наибольшую каталитическую активность должны проявлять такие аморфные углероды, как активированный уголь (мезопористый и микропористый) и технический углерод, которые имеют высокую концентрацию дефектов. Это подтверждается результатами, приведенными в табл. 1.8: высокие показатели по выходу водорода были достигнуты именно с использованием мезопористых углеродных катализаторов.

Таблица 1.8. Выход водорода в процессе термokatалитического разложения метана при использовании углеродсодержащих катализаторов (по данным [41])

Катализатор*	T_n , °C	Выход водорода при 1100 °C, ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}$
CMK-3	744	219
CMK-5	753	428
AC	779	61
CB-bp	778	118
CB-v	795	93
MWNT-1	865	82
MWNT-2	870	80
Graphite	910	23
Coke-1	950	3

* CB-bp, CB-v – марки промышленной сажи; MWNT (multi-wall nanotube carbon) – углеродные нанотрубки, CMK-3, CMK-5 (carbon metastructure at KAIST) – мезопористые углеродные катализаторы, T_n – пороговая температура для производства 0,1 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}$ водорода.

Выполним анализ активности углеродсодержащих катализаторов по выходу водорода. При использовании кокса в качестве катализатора выход водорода составил лишь 3 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}$, а для графита – 23 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}$. Далее, по возрастанию активности следуют активированный уголь, углеродные нанотрубки и промышленная сажа с выходами водорода 61, 82 и 118 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}$ соответственно. Такие выходы водорода сопоставимы с показателями катализаторов на основе металлов, однако температуры процесса значительно выше. Перспективным вариантом, способным конкурировать с металлсодержащими катализаторами, является использование мезопористых катализаторов, генерирующих от 219 до 428 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}$ при 1100 °C.

На производительность углеродсодержащих катализаторов также влияют и такие факторы, как площадь поверхности [30, 41, 162, 167, 168], объем пор [160, 167] и структура (взаимосвязанная мезопористость) [41]. Материалы с большей площадью поверхности, как правило, проявляют лучшую каталитическую активность, чем материалы с малой площадью поверхности [30, 41, 162, 167, 168]. Однако однозначной корреляции между площадью поверхности и активностью углеродсодержащих катализаторов нет, поскольку с ростом площади поверхности растет число активных центров. Было показано [30, 168], что разные углеродные

материалы с сопоставимыми площадями поверхности проявляют разную каталитическую активность.

Воздействие концентрации кислородсодержащих групп, находящихся на поверхности углеродных катализаторов на начальную активность объясняется тем, что они могут вступать в реакцию непосредственно с метаном или выделяться в виде угарного или углекислого газов, являющихся активными центрами для реакции разложения метана [158, 169, 170]. Хотя кислородсодержащие группы и влияют на начальную активность, концентрация дефектов углеродной структуры – наиболее важный параметр, от которого зависит каталитическая активность.

Углеродсодержащие катализаторы, как и металлические, постепенно дезактивируются, хотя и имеют более продолжительный срок службы по сравнению с металлическими. Способность накапливать углерод перед дезактивацией служит мерой эффективности и стабильности работы углеродсодержащих катализаторов [170]. Катализаторы, способные накопить большее количество углерода, обеспечивают более стабильное и устойчивое производство водорода в течение более длительного времени [37]. Количество же накопленного углерода зависит от удельной площади поверхности и распределения пор по размерам, т.е. на большей площади поверхности может разместиться большее количество углерода до дезактивации [170]. Однако катализаторы с одинаковой площадью не обязательно будут накапливать аналогичное количество углерода на своей поверхности [167, 169]. В этом случае определяющую роль играет распределение пор по размерам [167] и суммарный объем порового пространства. В работах [158, 167] утверждается о наличии линейной корреляции между объемом пор катализатора и массой углерода, накопленного до дезактивации, а также количеством продуцируемого водорода. Активированный уголь быстро дезактивируется за счет отложения углеродного продукта пиролиза на внешней поверхности катализатора, блокировки доступа к его активным центрам и закупорки пор [41, 160, 162]. Микропористые активированные угли быстро дезактивируются из-за закупорки микропор, вызванной отложениями углерода. Использование мезопористых углеродов и углеродных саж с большой площадью поверхности дает более устойчивое производство водорода.

Для оптимизации химических характеристик поверхности углеродсодержащих катализаторов используют некоторые неорганические соли. Так, для битуминозного угля добавка $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ привела к значительному увеличению конверсии метана за счет увеличения удельной поверхности и объема пор угля [171], причем наилучшие показатели были у состава, содержащего 15 мас. % Са. Изучение влияния добавки K_2CO_3 на структуру угольного катализатора и скорость конверсии метана показало, что эта добавка существенно способствует активации и конверсии метана [164].

Новым шагом в разработке высокоэффективных катализаторов стало использование металлических катализаторов совместно с катализаторами на основе углерода [165, 172]. Например, в работе [165] приводятся данные о возрастании времени стабильной работы и конверсии метана на углеродсодержащих катализаторах при добавлении Ni, которые отражены в табл. 1.7. Авторы отмечают, что добавление Ni в малом количестве (катализаторы CC-2Ni и CC-5Ni) практически не повлияло на стабильность и привело к незначительному повышению конверсии метана (с 20 % для чистого CC-катализатора до 30 % для катализатора CC-5Ni). Однако катализаторы CC-8Ni и CC-10Ni проявили гораздо более высокую стабильность (10 ч) по сравнению с катализаторами CC, CC-2Ni и CC-5Ni (2 ч), причем конверсия метана при их использовании превышает 65 %. Такие результаты объясняются тем, что большое количество кристаллов Ni на поверхности катализатора обеспечивает достаточную концентрацию активных центров для адсорбции и активации молекул метана, а большая площадь поверхности пористого углеродного катализатора способствует легкому доступу молекул метана к активным центрам Ni.

Регенерация углеродсодержащих катализаторов возможна при помощи тех же методов, что и для металлических, однако, ввиду их невысокой стоимости и производимых при этом выбросов CO_2 , нецелесообразна.

Выводы к главе 1

В представленном обзоре современных катализаторов процесса термокаталитического разложения метана освещены следующие вопросы: проведено сравнение каталитической активности металлов на различных носителях; рассмотрены вопросы дезактивации и регенерации катализаторов; проанализировано влияние типа

носителя на конверсию метана; приведены методы изготовления нанесенных катализаторов; показано влияние количества активного металла в катализаторе и использование промоторов на конверсию метана; отдельно проанализирована возможность использования углеродных материалов в качестве катализаторов.

Показано, что оптимальными для использования в процессе термокаталитического разложения метана являются нанесенные катализаторы. Они представляют собой двух- или трехкомпонентную систему, включающую активный элемент, носитель и (иногда) промотор, добавляемый к основному катализатору. При этом, катализаторы одинакового состава, но приготовленные разными методами, могут проявлять разную каталитическую активность. Это обусловлено тем, что они характеризуются различным размером частиц, фазовым распределением и взаимодействием с материалом подложки. Например, катализаторы для производства водорода при малом содержании в продуктивном газе CO и CO₂ получают методами соосаждения и обратной пропитки. А метод синтеза горением раствора предпочтителен для катализаторов совместного производства водорода и углеродных наноструктур.

При равных условиях проведения процесса пиролиза активность и стабильность твердых металлических катализаторов, а также выход водорода зависят от природы активного металла, размеров, формы и состояния частиц активной фазы, характера взаимодействия активного металла с материалом носителя. При использовании определенного катализатора его эффективность и состав газообразного продукта будут зависеть от температуры реакции, давления и состава исходного газа.

Так, в зависимости от максимального удельного выхода водорода в процессе разложения метана твердые металлические катализаторы можно расположить в следующем порядке: (Pd + Ni) > (Ni + Cu) > Ni > (Fe + Co) / (Fe + Ni) > Co > Fe. При проведении пиролиза метана при давлении 0.1 МПа и температуре более 550 °C наибольшие удельные выходы водорода обеспечивают катализаторы, в состав которых входят Pd или La. Но они слишком дороги, поэтому пока не получили промышленного применения, в отличие от высокопроцентных никелевых, медно-никелевых и железных катализаторов, проявляющих высокую стабильность и наибольшее время дезактивации.

Для увеличения площади поверхности металлических катализаторов и предотвращения спекания его частиц катализатор наносят на носители с высокой площадью поверхности. Существует оптимальное для данных параметров проведения процесса пиролиза соотношение между количеством активного металла и материала носителя. Для повышения каталитической активности и предотвращения ранней дезактивации взаимодействие материала носителя с катализатором должно быть умеренным. Носитель оказывает влияние на рабочие характеристики катализатора. Для никелевых катализаторов предпочтительны графит, оксиды кремния и титана. Для железных и кобальтовых катализаторов наиболее распространенным носителем является Al_2O_3 . Однако носитель не может коренным образом изменить каталитические характеристики металла. При нанесении на одинаковые носители более активный металл будет по-прежнему проявлять бóльшую каталитическую эффективность.

В ряде случаев для повышения стабильности и рабочих характеристик металлических катализаторов, замедления их дезактивации к основному активному катализатору добавляют металлы-промоторы. Они изменяют структуру и состав активной поверхности, влияя тем самым на скорость диффузии углерода и диссоциацию метана. Для катализаторов на основе никеля лучшими промоторами являются медь и марганец. Например, исследования никелевых катализаторов с промоторами из Mg, Mn и Cu в сопоставимых условиях показали 56, 60 и 78 % конверсии метана соответственно. Положительное воздействие на восстанавливаемость железных катализаторов оказывают добавки Co, Cu, Pd, Mo и Ni. Как правило, с увеличением содержания легирующей примеси температура дезактивации металлических катализаторов растет, однако введение добавки в большом объеме оказывает негативное воздействие на термическую стабильность и приводит к быстрой дезактивации катализаторов.

Рассмотрена возможность использования углеродсодержащих катализаторов в процессе термокаталитического разложения метана. Показано, что они работают при более высоком диапазоне температур (750 – 900 °C), чем металлические, но имеют меньшую стоимость, более стабильны и практически нечувствительны к серным

примесям в природном или попутном нефтяном газе. Анализ активности катализаторов из угля и кокса показал, что их использование в процессе разложения метана приводит к небольшим выходам водорода (менее $10 \text{ ммоль}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{мин})$), однако конверсия метана может быть очень высокой (до 89 %). Сопоставимые с металлическими катализаторами выходы водорода дают катализаторы на углеродных нанотрубках (до $82 \text{ ммоль}/\text{г}_{\text{кат}}$) и промышленной сажи ($118 \text{ ммоль}/\text{г}_{\text{кат}}$). Каталитическая активность и стабильность углеродсодержащих катализаторов растет с увеличением удельной поверхности, концентрации дефектов, дислокаций и других структурных аномалий, являющихся активными центрами катализатора. Поэтому наибольшую каталитическую активность проявляют мезопористые типы катализаторов, работающие при относительно невысокой температуре (750°C) и приводящие к выходам водорода порядка $200 - 400 \text{ ммоль}/\text{г}_{\text{кат}}$ при 1100°C .

Известные металлические катализаторы достаточно быстро дезактивируются. Основной причиной является инкапсуляция пироуглеродом активных центров катализаторов. Регенерация металлических катализаторов возможна, но после этого они начинают дезактивироваться быстрее, чем новые катализаторы. При этом все известные в настоящее время методы регенерации приводят к дополнительным выбросам парниковых газов. Осуществлять регенерацию углеродсодержащих катализаторов нецелесообразно вследствие их невысокой стоимости. Радикальным способом борьбы с зауглероживанием катализаторов является осуществление термokatалитического разложения метана в псевдоожиженном слое катализатора или проведение пиролиза в расплавах металлов или солей.

Совершенствование имеющихся и разработка новых недорогих и эффективных катализаторов, не нуждающихся в восстановлении, позволит перейти к промышленному внедрению установок пиролиза метана для получения экологически чистого водорода.

Неразрешенной пока технической проблемой в области термokatалитического разложения метана, является организация непрерывной подачи свежего и удаления инактивированного катализатора без останова процесса пиролиза. Решение этой проблемы упрощается при использовании катализатора в «псевдоожиженном слое»,

когда он может быть удален вместе с образующимся углеродом. В этом случае использованный катализатор безвозвратно теряется, что может быть экономически приемлемо лишь при использовании дешевых катализаторов. Поэтому окончательно проблема непрерывного удаления углеродных отложений (с катализатором или без него) до настоящего времени не решена, что является сдерживающим фактором промышленного получения водорода путем термокаталитического разложения метана.

В настоящее время исследуются методы, направленные на получение структурированного углеродного материала для его последующего применения в промышленности. В результате реакции пиролиза метана совместно с водородом может образовываться большое количество пирографита (до 3 кг на 1 кг водорода), имеющего, при соответствующей обработке, высокую рыночную стоимость и обладающего уникальными физико-химическими свойствами: высокими теплопроводностью, упругостью и прочностными характеристиками, малым весом, возможностью работы при температуре выше 2000 °С, инертностью при работе с агрессивными средами, возможностью получения наноматериалов.

Побочный продукт реакции пиролиза в зависимости от особенностей процесса и типа катализатора может быть также получен в виде наноматериалов – нановолокон, углеродных нанотрубок, графена, фуллеренов и др. Это материалы с высокой стоимостью, но для их коммерческой реализации необходимо решить вопрос их выделения из общей массы углеродных частиц.

В связи с чем, тема диссертации является актуальной поскольку исследование Ni-катализаторов пиролиза метана требует глубокого понимания структурной морфологии и свойств наноразмерных металлических систем. Это позволяет синтезировать высококачественные углеродные наноматериалы и одновременно достигать больших выходов водорода в процессе пиролиза метана.

2 Исследование структуры и свойств никелевых катализаторов пиролиза метана в зависимости от температуры прокалики при их приготовлении

Увеличение эмиссии парниковых газов и уменьшение запасов ископаемых топлив являются основными двигателями развития исследований в области альтернативной энергетики [173]. Водородная энергетика является одним из наиболее перспективных направлений возобновляемой энергетики, поскольку водород является экологически чистым энергоносителем с практически нулевым углеродным следом [174]. Однако серьёзными ограничениями для развития водородных технологий является проблема хранения и транспортировки водорода, а также получение водорода с низким углеродным следом, так называемого «бирюзового» водорода [175, 176].

Водород может быть получен различными способами: электрохимическим [177], фотокаталитическим [178], разложением воды [179], разложением углеводородов [180] и паровым риформингом [181, 182]. Виду простоты и эффективности наиболее распространен метод парового риформинга [183]. Однако водород, полученный таким способом, загрязнён оксидами углерода и требует дополнительной очистки, а катализатор быстро теряет свою эффективность из-за закоксовывания [77]. Альтернативным вариантом является разложение легких углеводородов, в частности метана, который является основным компонентом природного газа [184]; в этом случае образуется только водород и углерод. Но, поскольку связи в метане являются крайне прочными, то для термического разложения требуются высокие температуры (порядка 1200 °C), что приводит к увеличению удельных энергозатрат [185]. Поскольку, чем выше температура в реакционной зоне, тем больше теплоты необходимо подводить для обеспечения процесса пиролиза и тем менее энергоэффективным он будет с точки зрения энерговклада [3].

Правильно подобранный катализатор позволит существенно снизить температуру проведения процесса [28]. Причём катализатором, помимо традиционных гетерогенных, могут служить расплавы металлов, солей и углеродные материалы [186 – 190].

Ключевыми аспектами, влияющими на выбор и поиск катализаторов пиролиза метана, являются активность (скорость реакции метана при заданных условиях), срок службы до дезактивации, способность обеспечивать высокую конверсию метана, удельный выход водорода на массу катализатора, стабильность работы, возможность регенерации, устойчивость к примесям, а также цена и токсичность применяемых материалов [191]. На активность и стабильность катализатора оказывают влияние множество факторов, среди которых способ и условия его приготовления, состав, текстурные свойства, размер частиц и активной фазы, количество и тип носителя, условия активации [192 – 196].

Наиболее распространёнными катализаторами процесса пиролиза служат катализаторы на основе никеля. Они характеризуются высокой активностью, однако это же и является причиной его быстрой дезактивации по причине инкапсулирования углерода. Существенно повысить время жизни катализатора возможно за счет добавления второго металла промотора. Ранее показано, что добавление Co, Ce, Cu, La или благородных металлов влияет на изменение каталитических свойств [137, 197].

Одним из основных факторов, определяющих активность и стабильность катализатора, является природа носителя, за счет оптимальной степени взаимодействия с металлом [198]. Носитель обеспечивает механическую стабильность и развитую площадь поверхности катализатора, влияющие на высокую дисперсность металла. Изучено большое количество типов носителей: углеродные, MgO, SiO₂, Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂ [199, 200]. Однако наиболее подходящим носителем является алюминат натрия, в виду его низкой стоимости, а также широкого диапазона кислотных и текстурных свойств, определяемых природой источника алюминия и температуры приготовления катализатора [192, 201].

Существенное влияние на время жизни катализатора оказывает кислотность носителя, которая определяет устойчивость к спеканию и коксообразованию в ходе эксплуатации [202]. Так было показано, что активность и время жизни катализатора в существенной мере зависит от количества активных центров и площади поверхности [203].

Традиционно их получают пропиткой или золь–гель методом, однако существуют и другие: горение раствора, выщелачивание или механохимически [204, 205]. Существенным недостатком метода пропитки является сложность получения катализатора с высоким содержанием металла, поскольку влагоёмкость носителя не позволяет достичь желаемого содержания за одну процедуру. Получение катализатора с заданным содержанием металла в широком диапазоне возможно за счет применения золь-гель метода [206]. В этом случае свойства конечного катализатора зависят от таких факторов, как тип прекурсоров, pH золя, время старения геля и термическая обработка катализатора [207]. Все это оказывает прямое влияние на текстурные свойства катализатора и степень взаимодействия активной фазы и носителя, что в свою очередь определяет каталитическую активность.

Таким образом, целью данного раздела диссертации является изучение изменения каталитических и физико-химических свойств катализаторов пиролиза природного газа, полученных золь-гель методом с использованием псевдобемита в кислой среде в зависимости от температуры приготовления.

2.1 Технология получения высокоэффективных никелевых катализаторов производства углеродных наноматериалов и водорода

В данной работе изучались Ni-катализаторы, полученные золь-гель методом: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98 \%$, ОАО "Уральская база химреактивов") растворяли в воде при температуре 70°C и постоянном перемешивании. Затем добавляли $\text{AlO}(\text{OH})$ (псевдобемит) и по каплям вводили азотную кислоту, pH золя ≈ 2 . Перемешивание и нагрев вели до образования геля. Полученный гель подвергали сушке при 110°C в течение 2 часов и прокаливанию при $350, 450, 550$ и 650°C 3 часа. Частицы катализатора подвергали измельчению и отбирали фракцию заданного размера ($0,1 - 0,25$ мм).

Содержание металлов в синтезированных катализаторах контролировались с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора EDX 800 HS Shimadzu. Состав катализатора: $90,5 \text{ мас. \% Ni} + 9,5 \text{ мас. \% Al}_2\text{O}_3$.

Текстурные характеристики носителей и предшественников оксидных катализаторов были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Micromeritics Gemini VII. Изотермы адсорбции азота были сняты при температуре жидкого азота $-77,4\text{ K}$ и атмосферном давлении. Перед анализом образцы ($0,2 - 0,3\text{ г}$) подвергались дегазации при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ под вакуумом в течение 3 часов. Удельная площадь поверхности определена по модели Брунауэра – Эммета – Теллера при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,25$. Общий объём пор и распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной ветви изотермы адсорбции с использованием модели Барретта – Джойнера – Халенды.

Исследование фазового состава катализаторов проводилось на порошковом дифрактометре Rigaku Smartlab при комнатной температуре в геометрии θ - θ с использованием медного анода ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5418\text{ \AA}$). Дифракционные картины регистрировали при повороте образца в горизонтальной плоскости в интервале углов 2θ от $1,5^{\circ}$ до 8° с шагом $0,05^{\circ}$ и продолжительностью 3 секунды на шаг.

Особенности восстановления катализаторов исследовали методом температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ- H_2) с помощью анализатора хемосорбции AutoChem HP Micromeritics. Перед экспериментом образцы предварительно выдерживали в потоке гелия при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов. Обжиг производился со скоростью нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, и сигнал регистрировался при температуре до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Исследования каталитической активности проводились в вертикальном реакторе с неподвижным слоем при температурах $550 - 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ и постоянном давлении $P = 0,34\text{ МПа}$, расходе подаваемого газа 2 л/ч и массе катализатора 100 мг , т.е. ОСПГ (объемной скорости подачи газа) $20\text{ л/ч}\cdot\text{г}_{\text{кат}}$. Состав природного газа: $\text{CH}_4 = 95,1\text{ } \%$; $\text{C}_2\text{H}_6 = 2,8\text{ } \%$; $\text{N}_2 = 1,3\text{ } \%$; $\text{C}_3\text{H}_8 = 0,6\text{ } \%$; $\text{C}_4\text{H}_{10} = 0,1\text{ } \%$; $(\text{CH}_3)_3\text{CH} = 0,1\text{ } \%$. Состав продуктов реакции определяли непрерывно с использованием газовой хроматографии. Конверсию метана определяли как разницу содержания метана на входе и выходе из реактора.

2.2 Исследование влияния температуры прокалики на структуру и свойства никелевых катализаторов

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота синтезированных катализаторов (рис. 2.2.1) относятся к IV типу по классификации IUPAC, характерному для мезопористых материалов [208]. Петли гистерезиса H3 типа указывают на клиновидный тип пор, что характерно для материалов, полученных данным методом. Текстуальные свойства изучаемых образцов представлены в таблице 2.2.1.

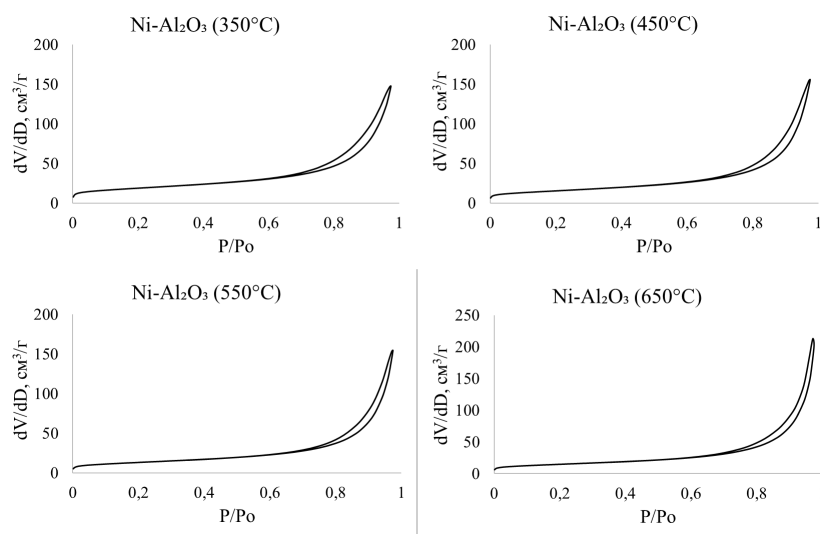


Рис. 2.2.1. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при 77 К Ni-Al₂O₃ катализаторов

Таблица 2.2.1. Текстуальные характеристики Ni-Al₂O₃ катализаторов

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
Ni-Al ₂ O ₃ (350°C)	64	0,225	11
Ni-Al ₂ O ₃ (450°C)	54	0,241	11
Ni-Al ₂ O ₃ (550°C)	47	0,239	11
Ni-Al ₂ O ₃ (650°C)	52	0,314	11 и 40

Кривые распределения пор по размерам (рис. 2.2.2) были рассчитаны с помощью метода Барретта – Джойнера – Халенда. Образцы 350 – 550 °С характеризуются мономодальным распределением пор с максимумом при 11 нм. Образец 650 °С имеет бимодальное распределение пор с максимумом при 11 и 40 нм. Повышение температуры прокаливания приводит к уменьшению удельной площади поверхности и увеличению объема пор с 64 до 52 м²/г и с 0,225 до 0,314 см³/г соответственно. Данные

изменения пористой структуры могут быть связаны с уплотнением частиц материалов в ходе термической обработки, а образование дополнительных пор и увеличение удельной площади поверхности для $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ (650°C) может быть связано с изменением структуры оксида алюминия при переходе из η - в γ - форму [209, 210].

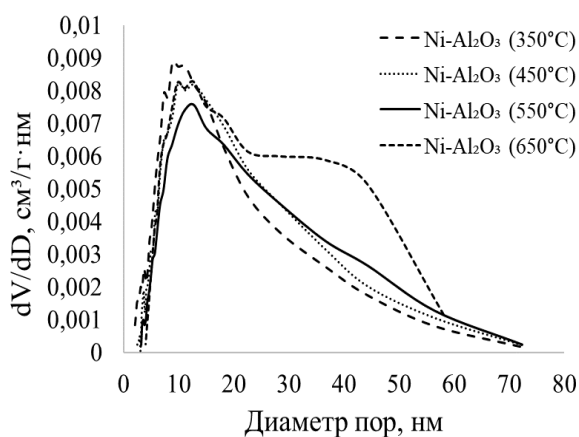


Рис. 2.2.2. Распределение пор по размерам на кривой десорбции

Фазовый состав катализаторов исследовали методом XRD, дифрактограммы представлены на рисунке 2.2.3.

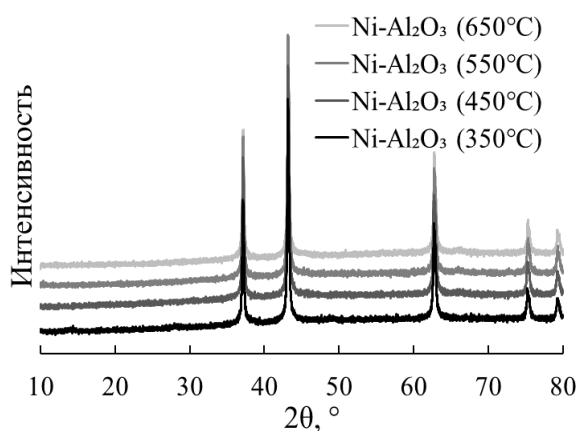


Рис. 2.2.3. Рентгенограммы синтезированных материалов

Все образцы характеризуются рефлексами при $2\theta = 37,2^\circ$, $43,2^\circ$, $62,8^\circ$ и $75,3^\circ$ соответствующие фазе NiO (00-044-1159 ICDD). При этом отсутствуют рефлексы, соответствующие оксиду алюминия, что может быть связано с малым содержанием оксида алюминия и равномерным его распределением по объёму материала. Также стоит отметить отсутствие фазы NiAl_2O_4 , что указывает на слабое взаимодействие прекурсоров Ni и Al . При повышении температуры кальцинирования происходит

уменьшение ширины на полувысоте рефлексов, что соответствует увеличению размеров кристаллитов в соответствии с уравнением Шеррера с 20,3 до 21,7 нм.

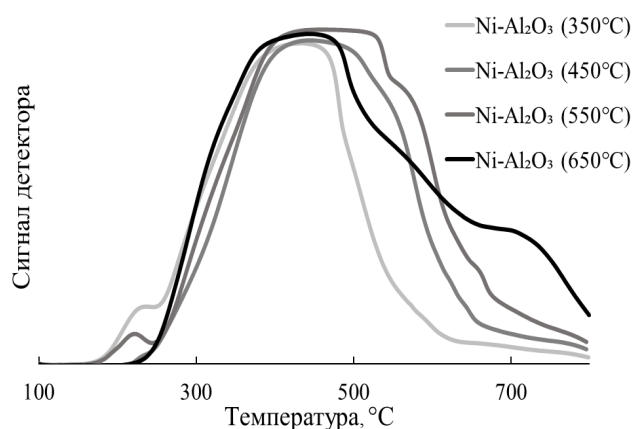


Рис. 2.2.4. Кривые термопрограммируемого восстановления H_2 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Профили ТПВ катализаторов, прокаленных при различных температурах, представлены на рисунке 2.2.4. Увеличение температуры прокалики приводит к смещению кривых в область бóльших температур восстановления, что указывает на увеличение взаимодействия между носителем и активной фазой. На кривых можно выделить три области. Малый пик при ≈ 230 °C может быть связан с восстановлением высокодисперсных наночастиц оксида никеля [211]. Большой пик при ≈ 400 °C связан с слабосвязанными с поверхностью носителя частицами, поскольку температура восстановления близка для чистого кристаллического оксида никеля. Плечо при > 500 °C и пик при 700 °C связаны с образованием шпинелеподобных алюминатов при повышенных температурах [212]. Также стоит отметить, что количество поглощенного водорода возрастает с повышением температуры прокалики от 6,571 до 8,155 ммоль/г, что указывает на большую дисперсность активных центров.

2.3 Экспериментальные исследования активности никелевых катализаторов, изготовленных при разной температуре прокалики

Результаты исследования каталитической активности представлены на рисунке 2.2.5. При 550 °C конверсия метана варьируется от 15 до 27 %. Увеличение температуры приводит к увеличению конверсии, так, при 650 °C конверсия

варьируется от 35 до 49 % и от 57 до 67 % при 750 °С. Активность катализаторов возрастает в ряду: $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ (550 °С) < $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ (350 °С) < $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ (450 °С) < $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ (650 °С). Данный ряд активности согласуется с увеличением степени взаимодействия между носителем и активной фазой, а также с увеличением поглощаемого водорода для всех образцов кроме $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ (550 °С) [213]. Низкая активность данного образца может быть связана с низким значением удельной площади поверхности, что также значительно влияет на доступность активных центров [192].

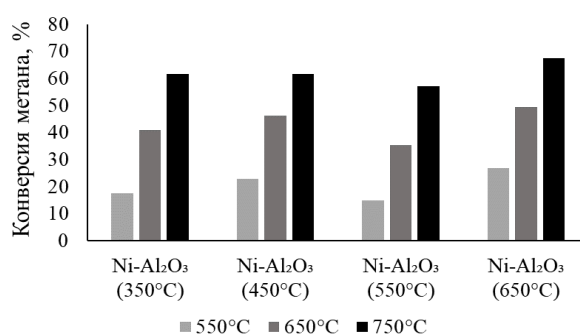


Рис. 2.2.5. Влияние температуры реакции на активность разложения метана

Полученные в настоящем разделе результаты позволили выявить наиболее подходящую температуру прокали Ni-катализаторов, обеспечивающую наибольшую конверсию метана. Все последующие катализаторы, разработанные в настоящей работе, были синтезированы при температуре 650 °С.

Выводы к главе 2

На основе золь-гель метода предложена технология получения наноструктурных никелевых катализаторов пиролиза метана с использованием псевдобемита в качестве источника оксида алюминия. Изучено влияние температуры кальцинирования материала на физико-химические и каталитические свойства. Установлено, что размер частиц оксида никеля практически не изменяется в ходе термической обработки, то есть размер частиц задаётся в ходе приготовления золь-геля. Предложенная методика приводит к образованию материалов с высоким объёмом пор по сравнению с материалами аналогичного состава. Также особенностью метода является отсутствие кристаллических никель-

алюминиевых шпинелей. Повышение температуры прокалики приводит к увеличению объёма пор и степени взаимодействия активной фазы и носителя. Наибольшую каталитическую активность в процессе разложения природного газа проявил образец, полученный при 650 °С, характеризующийся наибольшим объёмом пор и дисперсностью активной фазы.

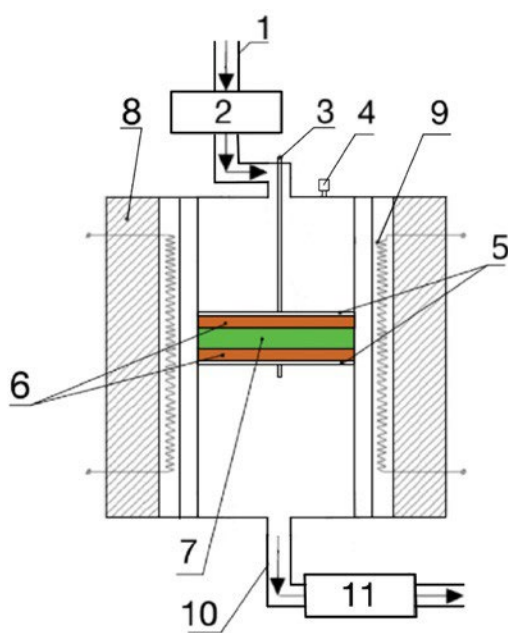
3 Экспериментальное и теоретическое исследование активности и стабильности катализаторов пиролиза метана для получения углеродных наноматериалов и водорода

3.1 Исследование промышленного катализатора пиролиза метана «никель на кизельгуре»

В данном разделе рассматривается промышленный катализатор «никель на кизельгуре». Катализатор представляет собой основной карбонат никеля на кизельгуре с добавкой графита. Выпускается в неактивной (невосстановленной) форме, в виде зеленых таблеток цилиндрической формы. Диаметр таблеток 4 мм, высота 6 мм. Массовая доля никеля не менее 45 %. Обычно никель на кизельгуре применяется в нефтехимической и химической промышленности для гидрирования примесей ацетиленовых соединений в изопрене и бутадиене-1.3, примесей карбонильных соединений в бутаноле и других непредельных углеводородов; в сероочистке углеводородных и газовых потоков, без включения графита – в производстве душистых веществ, а также в пищевой промышленности для гидрирования растительных масел, животных жиров и жирных кислот – после того, как пройдет активацию (восстановление) при температуре 390 – 410 °С в присутствии водорода. В данном разделе проведено экспериментальное исследование каталитической активности никеля на кизельгуре в процессе термического разложения метана.

Принципиальная технологическая схема лабораторной установки, на которой проводились опыты, представлена на рис. 3.1.1. Газ в систему подается по трубке 1. В блоке входного контроля параметров газа 2 установлен регулятор расхода газа, манометр и обратный клапан, для предотвращения изменения направления потока газа в системе. Блок 2 позволяет регулировать расход газа от 2 до 20 л/час и входное давление от 1 до 7 атм. В термопарный карман помещается термопара для измерения температуры в реакторе. Предохранительный клапан 4 предохраняет систему от избыточного давления в ходе реакции. На термопарный карман крепятся перфорированные диски 5, между которыми располагается

подложка 6 и катализатор 7. С внешней стороны реактор покрыт слоем теплоизоляции 8. Температура внутри реактора поддерживается нагревательными элементами 9. Печь может нагревать газовую смесь до 1000°C. Продукты реакции отводятся по трубке 10. Блок выходного контроля параметров газа 11 состоит из манометра для контроля выходного давления, сажеулавливателя, регулятора расхода газа, предохранительного клапана и хроматографа для изучения состава выходной газовой смеси.



Спецификация

1. Трубка для подачи метана
2. Блок входного контроля параметров газа
3. Термопарный карман
4. Предохранительный клапан
5. Перфорированные диски для удержания подложки и катализатора
6. Подложка для катализатора (крупнодисперсный песок)
7. Катализатор
8. Слой тепловой изоляции
9. Нагревательный элемент
10. Трубка для отбора смеси газов
11. Блок выходного контроля параметров газа

Рис. 3.1.1. Технологическая схема лабораторной установки

Первоначально во избежание аварийно-взрывоопасных ситуаций из системы необходимо удалить кислород. Поэтому система продувается инертным газом (азотом). Азот подается по трубке 1 в реактор. Количество остаточного кислорода в реакторе определяется отбором пробы на хроматографе в блоке выходного контроля 11. Пробы анализируются через определенные промежутки времени до полного освобождения системы от кислорода.

После удаления кислорода из системы через трубку 1 прекращается подача азота и начинается подача метана. На протяжении всего эксперимента расход метана поддерживался на уровне 2 л/ч при входном давлении 3,7 атм. Давление на выходе из реактора было 3 атм. Все неизменные параметры эксперимента указаны в табл. 3.1.1. В процессе нагрева реактора в течение 3 часов было взято 6 проб продуктов реакции для анализа на хроматографе. Интервал между замерами составил 30 минут.

Таблица 3.1.1. Основные параметры эксперимента

Параметр	Значение
Входное давление метана	3,7 атм
Расход метана	2 л/ч
Выходное давление продуктов реакции	3 атм
Подложка	Крупнодисперсный песок
Катализатор	Никель на кизельгуре
Временной интервал между замерами	30 минут
Общее время эксперимента	3 часа

По данным, приведенным в табл. 3.1.2 и на рис. 3.1.2, видно, что с ростом температуры существенно увеличивается процентный выход водорода. Наилучший результат был получен при температуре 770 °С. При этой температуре в выходящей смеси содержалось 68 % водорода. При этом следует отметить, что при увеличении температуры от 530 до 710 °С разложение метана идет наиболее эффективно, т. е. рост содержания водорода соизмерим с уменьшением содержания метана в выходной смеси. А при повышении температуры выше 710 °С процентный выход водорода увеличивается незначительно, но на выходе существенно уменьшается содержание метана. То есть при температурах свыше 710 °С начинается более интенсивное образование промежуточных углеводородов.

Таблица 3.1.2. Результаты эксперимента

Номер опыта	Температура в реакторе, °С	H ₂ , %	CH ₄ , %	N ₂ , %	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , %
1	530	20,12	71,48	0,77	7,63
2	550	24,20	66,38	0,60	8,82
3	600	35,64	55,42	0,46	8,48
4	650	49,53	37,78	0,37	12,32
5	710	60,10	26,71	0,30	12,89
6	770	68,84	11,05	0,24	19,87

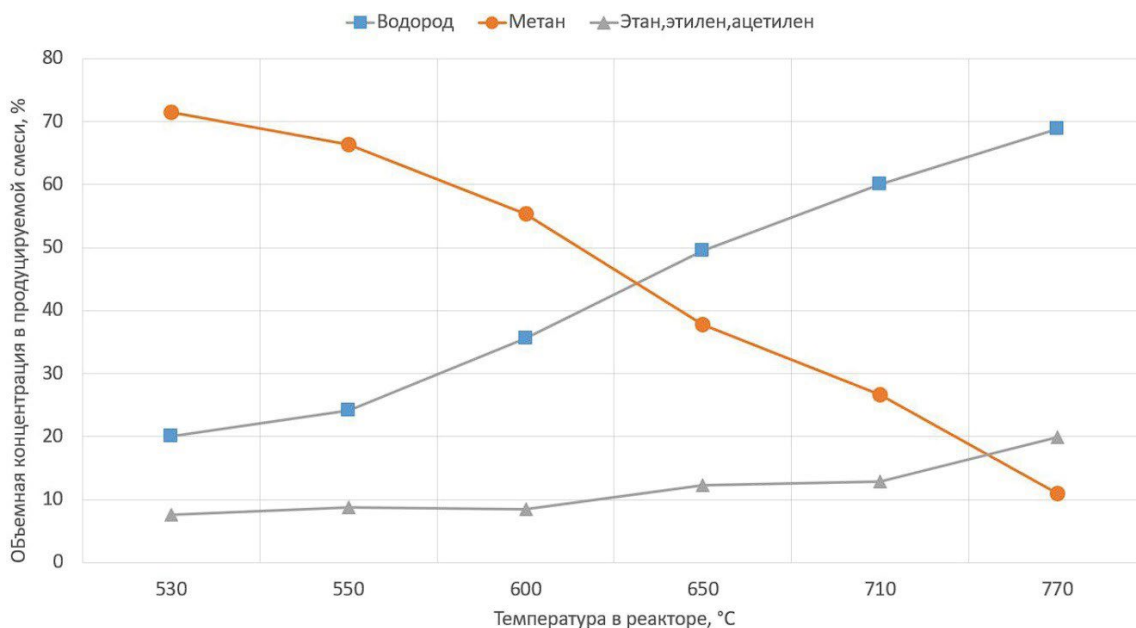


Рис. 3.1.2. Объемная концентрация продуктов реакции в зависимости от температуры

В ходе эксперимента были отмечены некоторые сложности, которые затрудняли процесс пиролиза метана. Рассмотрим основные из них и возможные пути их решения:

1. На катализаторе осаждается твердый углерод, который блокирует доступ газа к катализатору. Это снижает каталитическую активность. Поэтому особый интерес представляют дальнейшие исследования по времени работы катализатора, т.е. необходимо дополнительное исследование каталитической активности катализатора при длительной работе реактора. Также открытым остается вопрос исследования структуры получаемого твердого углерода для разработки методов его дальнейшего использования и коммерциализации.

2. Углерод осаждался не только на самом катализаторе, но и на стенках металлического реактора. Последующая очистка стенок реактора является сложной технологической задачей. Суть проблемы в том, что сам металлический корпус выступает в роли катализатора, что ускоряет образование твердого углерода на стенках реактора. Для предотвращения этого эффекта предполагается заменить металлический тигель на тигель из другого материала, например, из керамики. Это может существенно упростить процесс очистки реактора после эксперимента.

3. В данном эксперименте в качестве подложки для катализатора был использован песок, который при высоких температурах спекается с катализатором. Это затрудняет дальнейшее извлечение и очистку катализатора для дальнейшего восстановления.

Выводы по разделу 3.1

1. В результате эксперимента получена зависимость процентного выхода водорода от температуры. Диапазон исследуемых температур от 530 до 770 °C. Выход водорода составил 68 % при температуре 770 °C и расходе метана 2 л/ч.

2. С экологической стороны каталитический пиролиз метана является одним из наилучших методов получения водорода, поскольку никак не влияет на парниковый эффект за счет нулевого выброса CO/CO₂.

3. В ходе исследований каталитического крекинга метана с использованием твердых металлов была выявлена проблема, связанная с отложением твердых углеродных частиц на катализаторе и на внутренних поверхностях реактора. При длительной работе закоксовывание реактора может привести к аварийной остановке экспериментального стенда.

3.2 Экспериментальное исследование активности и стабильности разработанных никелевых катализаторов для получения углеродных наноматериалов и водорода

3.2.1 Экспериментальные исследования катализаторов

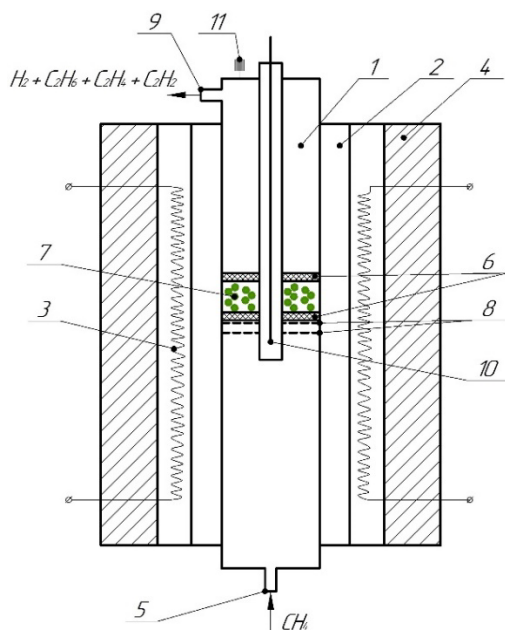
Среди переходных металлов, изученных при разложении метана, Ni проявляет самую высокую активность по конверсии метана и выходу водорода, а также улучшает качество получаемого углерода. Однако, он быстро дезактивируется из-за образования инкапсулирующего углерода, покрывающего активные участки катализатора, а также теряет каталитические свойства при высоких температурах.

Введение промоторов на активные компоненты и модификация носителей могут положительно сказываться на стабильности катализаторов. Добавление промоторов позволяет стабилизировать активные центры катализатора и способствовать

каталитической активности. Оксиды металлов являются наиболее распространенными носителями, используемыми в реакции разложения метана. Высокая удельная площадь поверхности носителей является одним из важнейших факторов в реакции разложения метана. Она влияет на дисперсность никелевого катализатора, обеспечивая достаточное количество активных центров на поверхности носителей.

Катализаторы получали золь-гель методом: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяли в воде при температуре 70 °С и постоянном перемешивании. Затем добавляли $\text{AlO}(\text{OH})$ (псевдобемит), далее по каплям вводили азотную кислоту. Перемешивание и нагрев вели до образования геля. Полученный гель 2 часа подвергали сушке при 110 °С и 3 часа – прокаливанию при 550 °С. При использовании в качестве связующего оксида кремния псевдобемит заменяли на тетраэтоксисилан – $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Затем частицы катализатора подвергали измельчению и отбирали частицы заданного размера (0,1 – 0,25 мм). Результаты экспериментальных исследований изготовленных катализаторов на установке пиролиза природного газа приводятся в следующем разделе.

Схема экспериментальной установки и фото реактора для термokatалитического разложения метана представлены на рис. 3.2.1 (а, б). Каталитический реактор 1 помещен в печь 2, включающую электрическую спираль 3 и слой тепловой изоляции 4. Через трубку 5 метан поступает в реактор 1, где он проходит через отверстия перфорированного диска 8 и нижний слой кварцевого песка 6, служащего для равномерного распределения потока газа по катализатору 7, а затем через верхний слой кварцевого песка 6, необходимого для предотвращения уноса катализатора 7. В процессе цепной реакции метан разлагается на этан, этилен, ацетилен, водород и углеродные частицы. Углерод образуется в основном на самом катализаторе. Полученная смесь газов через трубку 9 поступает на хроматограф для дальнейшего анализа. Температура в реакторе регулируется электрической спиралью 3 на основе показаний термопары 10. Для обеспечения безопасности работы на случай внезапного увеличения давления в реакторе установлен предохранительный клапан 11.



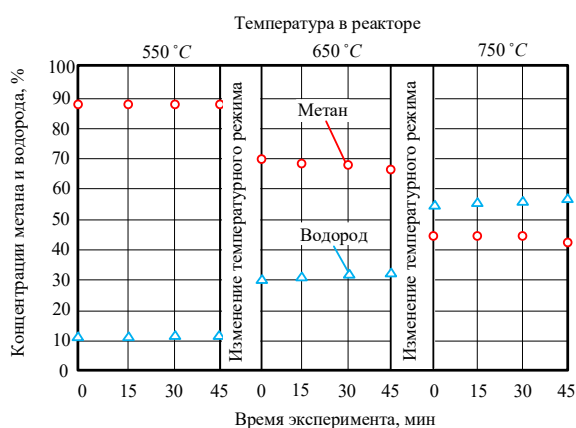
а)



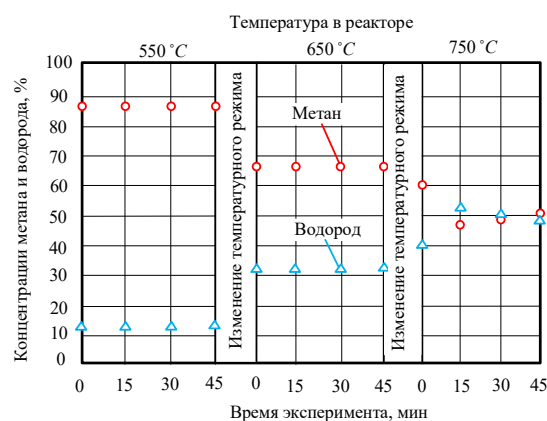
б)

Рисунок 3.2.1. Схема установки (а) и фото термokatалитического реактора (б)

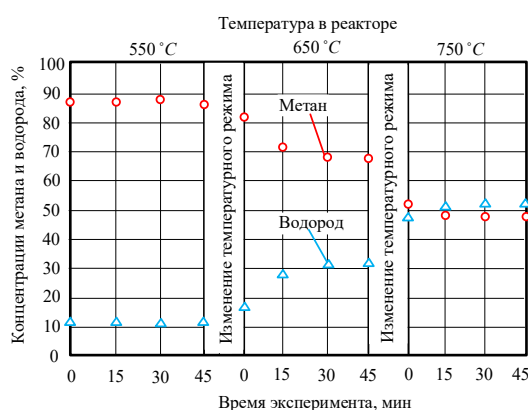
Исследования изготовленных катализаторов проводились при температурах 550, 650 и 750 °С при постоянном давлении $P = 3,4$ атм, расходе подаваемого метана $Q = 2$ л/ч и массе катализатора $m_{\text{кат}} = 100$ мг (рис. 3.2.2 а, б, в, г). Во всех четырех рассмотренных случаях концентрация водорода с повышением температуры увеличивалась, а концентрация метана уменьшалась. Изменение температурного режима в реакционной зоне выполнялось при переходе от 550 к 650 °С и от 650 к 750 °С. В этом переходном процессе подача метана не прекращалась. Мощность нагревательных спиралей увеличивалась посредством микропроцессорного терморегулятора с заданием скорости нагрева 2,5 °С/мин. По достижении необходимой температуры выполнялись отборы проб газа на новом температурном режиме.



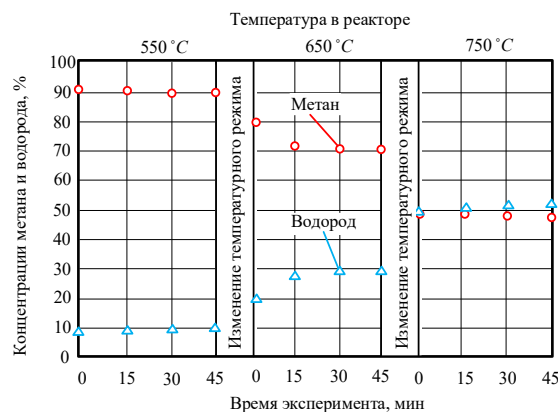
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.2.2. Зависимость мольной концентрации метана и водорода от температуры и времени на выходе из реактора. а) – 80Ni/10Cu/10SiO₂, б) – 60Ni/40SiO₂, в) – 60Ni/40Al₂O₃, г) – 90Ni/10Al₂O₃

Анализ результатов хроматографических исследований показал, что для всех четырех разработанных катализаторов количество продуцируемого водорода составляет более 48 % при 750 °С, для трех катализаторов мольная концентрация водорода составила более 30 % при 650 °С и более 10 % при 550 °С (табл. 3.2.1). Самые высокие значения мольной концентрация водорода при 550 °С были получены на катализаторе 60Ni/40SiO₂ – 12,7 %, при 650 и 750 °С – на катализаторе 80Ni/10Cu/10SiO₂ – 32,8 и 57 % соответственно. Количество промежуточных углеводородов (этана, этилена и ацетилена) для всех проведенных экспериментов суммарно не превышало 1 %, поэтому в таблицах и на рисунках эти данные не приводятся.

Таблица 3.2.1. Мольная концентрация метана и водорода на стационарном режиме при Р = 3,4 атм и расходе метана 20 л/ч·Г_{кат}

Катализатор	Температура в реакц. зоне 550°С		Температура в реакц. зоне 650°С		Температура в реакц. зоне 750°С	
	CH ₄ , %	H ₂ , %	CH ₄ , %	H ₂ , %	CH ₄ , %	H ₂ , %
80Ni/10Cu/10SiO ₂	88,0	11,5	66,4	32,8	42,8	57,0
60Ni/40SiO ₂	86,8	12,7	67,0	32,6	51,1	48,6
60Ni/40Al ₂ O ₃	87,4	12,0	67,3	32,1	47,5	52,2
90Ni/10Al ₂ O ₃	90,2	9,2	69,7	29,8	47,6	52,2

Для катализатора 80Ni/10Cu/10SiO₂, показавшего наилучшие результаты по количеству водорода, были проведены 2 дополнительных исследования, направленные на определение каталитической активности в процессе его работы

при постоянных температурах (750 и 650 °C). В 1-м эксперименте время активной работы катализатора 80Ni/10Cu/10SiO₂ при постоянной температуре 750 °C составило 2 часа, молярная концентрация водорода в течение этого времени находилась в пределах 54 – 57 %. Далее количество водорода в газовой смеси после реакции постепенно уменьшалось с 55,9 % до 34 % в течение 4 часов, что связано с зауглероживанием катализатора, которое привело к снижению его каталитической активности. Следующие 2 часа эксперимента молярная концентрация водорода сохранялась на уровне 34 %. Во 2-м эксперименте время активной работы катализатора 80Ni/10Cu/10SiO₂ при постоянной температуре 650 °C составило 8 часов – молярная концентрация водорода в течение этого времени находилась в пределах 28 – 32 %.

3.2.1 Экспериментальная верификация физико-химических свойств катализаторов на основе математической модели

Экспериментальные исследования термокаталитического разложения метана должны сопровождаться построением теоретического фундамента и математических моделей, максимально точно описывающих большое количество совместно протекающих процессов. Рассмотрим основные математические модели, используемые для описания пиролиза метана. В [31] рассматриваются математические модели процесса, включающие нестационарные взаимосвязанные уравнения диффузии относительно концентраций метана и углерода. Получены их точные аналитические решения и выполнен анализ, из которого следует, что конверсия метана существенно зависит от температуры пиролиза и скорости течения метана. В [214] показана численная модель пиролиза метана в барботажной колонне расплавленных катализаторов с использованием неизотермического подхода. Модель учитывает начальный диаметр пузырька, скорость его подъема, каталитические и газофазные реакции, теплопередачу и геометрию погруженного в расплав сопла подачи газа. В работе [106] с помощью суперкомпьютера и программного комплекса Ansys Fluent решена нелинейная задача взаимосвязанного тепломассопереноса в процессе пиролиза метана в жидких металлах. На основе выполненных экспериментальных и теоретических

исследований даны рекомендации по интенсификации процесса пиролиза метана за счет управления скоростью подачи газа и применения специальных устройств, предназначенных для задержки и дробления пузырьков метана. Авторами [215] была разработана математическая модель для плазмохимического пиролиза метана, включающая данные о механизме и кинетике химических процессов пиролиза углеводородов и смешивании струй метана с водородом, подогретым в дуговой плазменной горелке. Показано, что результаты расчетов по конверсии метана, синтезу ацетилена и его гомологов удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным в широком диапазоне параметров процесса. В работе [216] предложена одномерная неизотермическая математическая модель для быстрого разложения метана при высокой температуре на водород и углерод в графитовом аэрозольном проточном реакторе в диапазоне температур 1260 – 1871 °С, исследовалось влияние температуры и расхода метана на его конверсию в процессе пиролиза. Синаки и др. [217] разработали модель для прогнозирования образования водорода в результате пиролиза метана. Они использовали механизм горения, предложенный в [218] и скорректировали кинетические коэффициенты в соответствии со своими экспериментами.

В данном разделе было выполнено сравнение экспериментальных данных по концентрациям метана, водорода и углерода в продуцируемой из реактора смеси газов с результатами решения предложенной в настоящей разделе математической модели процесса термokatалитического разложения метана. Модель составлена на основе одномерного линейного уравнения переноса возмущения и закона сохранения массы. Она включает три взаимосвязанных дифференциальных уравнения относительно концентраций метана, водорода и углерода. Найдено её аналитическое и численное решение. На основе экспериментальных данных выполнена верификация модели, которая позволила определить константы скоростей химических реакций и энергии активации для всех катализаторов. Построенная таким образом цифровая модель процесса позволила описать экспериментальные результаты с погрешностью менее 10 %.

Математическая постановка задачи. Математическая модель термодинамического разложения метана в процессе пиролиза включает уравнения переноса для каждого компонента с правыми частями, характеризующими линейный сток (источник) [31]. Модель составлена на основе химической реакции разложения метана $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, учитывает закон сохранения массы компонентов (сумма правых частей равна нулю) и имеет вид

$$\frac{\partial m(t,x)}{\partial t} + V \frac{\partial m(t,x)}{\partial x} = -k \cdot m(t,x); \quad (3.2.1)$$

$$\frac{\partial h(t,x)}{\partial t} + V \frac{\partial h(t,x)}{\partial x} = \frac{k}{4} \cdot m(t,x); \quad (3.2.2)$$

$$\frac{\partial c(t,x)}{\partial t} + V \frac{\partial c(t,x)}{\partial x} = \frac{3k}{4} \cdot m(t,x), \quad (3.2.3)$$

где $m(t,x)$, $h(t,x)$, $c(t,x)$ – концентрации метана, водорода и углерода, $\text{кг}/\text{м}^3$; $k = A \cdot \exp(-E/(\bar{R}T(t)))$ – скорость химической реакции, $1/\text{с}$; V – скорость движения фронта реакции, $\text{м}/\text{с}$; t – время, с ; x – координата, м ; A – фактор частоты молекулярных столкновений, Гц ; E – энергия активации, $\text{Дж}/\text{моль}$; $\bar{R}=8,314$ – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Краевые условия имеют вид

$$m(t,x=0) = \frac{P}{RT(t)}, \quad m(t=0, 0 < x \leq L) = 0; \quad (3.2.4)$$

$$h(t,x=0) = 0, \quad h(t=0, 0 \leq x \leq L) = 0; \quad (3.2.5)$$

$$c(t,x=0) = 0, \quad c(t=0, 0 \leq x \leq L) = 0, \quad (3.2.6)$$

где L – длина реактора пиролиза метана; P – давление в реакторе, Па ; T – температура в реакторе, К ; $R=519 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ – газовая постоянная для метана.

3.2.1.1 Аналитическое решение линейной задачи

В случае, если температура процесса постоянна, то k также принимает постоянное значение. Тогда уравнения (3.2.1) – (3.2.3) имеют вид линейного одномерного уравнения первого порядка. Его общее решение имеет тип бегущей волны. С учётом (3.2.4) – (3.2.6) решения можно записать аналитически:

$$m(t, x) = \begin{cases} m_0 \cdot e^{-\frac{kx}{V}}, & x \leq Vt, \\ 0, & x > Vt \end{cases} \quad (3.2.7)$$

$$h(t, x) = \begin{cases} \frac{m_0}{4} \cdot \left(1 - e^{-\frac{kx}{V}} \right), & x \leq Vt, \\ 0, & x > Vt \end{cases} \quad (3.2.8)$$

$$c(t, x) = \begin{cases} \frac{3m_0}{4} \cdot \left(1 - e^{-\frac{kx}{V}} \right), & x \leq Vt, \\ 0, & x > Vt \end{cases} \quad (3.2.9)$$

3.2.1.2 Численное решение нелинейной задачи

Когда k является нелинейной функцией температуры, решение (3.2.1) – (3.2.6) может быть получено численно по неявной схеме. Эта схема безусловно устойчива и монотонна, что особенно важно для задач с поглощением, так как имеет первый порядок точности $O(h_x + h_t)$ [219].

В рассматриваемой области задачи введем равномерную разностную сетку с $j = 0, 1, 2 \dots M - 1$ узлами, шагом $h_x = L/(M - 1)$ по пространственной переменной и шагом h_t по времени ($t = h_t \cdot n$, n – номер временного слоя). Поскольку уравнение (3.2.1) с соответствующим начальным условием (3.2.4) зависит только от одной переменной $m(t, x)$, то его решение можно выполнить независимо. На введённой сетке разностная схема для (3.2.1) имеет вид (обозначения непрерывных и сеточных функций совпадают)

$$\frac{m_{j+1}^{n+1} - m_{j+1}^n}{h_t} + V \frac{m_{j+1}^{n+1} - m_j^{n+1}}{h_x} = -k^{n+1} m_{j+1}^{n+1}, \quad 0 \leq j \leq M - 2, \quad n \geq 0. \quad (3.2.10)$$

Поскольку в (3.2.10) неизвестную переменную m_{j+1}^{n+1} можно выразить через известные величины, а условия (3.2.4) аппроксимируются точно, то решение разностной задачи для (3.2.1), (3.2.4) окончательно будет иметь вид

$$m_{j+1}^{n+1} = \frac{\frac{m_{j+1}^n}{h_t} + \frac{V m_j^{n+1}}{h_x}}{\left(\frac{1}{h_t} + \frac{V}{h_x} + k^{n+1} \right)}, \quad k^{n+1} = A \cdot \exp(-E/\bar{R}T(h_t \cdot (n+1))), \quad 0 \leq j \leq M - 2, \quad n \geq 0, \quad (3.2.11)$$

$$m_0^n = \frac{P}{RT(0)}, \quad m_j^0 = 0, \quad 0 < j \leq M-1, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.2.12)$$

Вслед за численным решением задачи (3.2.1), (3.2.4) по аналогии может быть получено решение задачи (3.2.2), (3.3.5), а затем – задачи (3.2.3), (3.2.6). Соответствующие разностные решения имеют вид

$$h_{j+1}^{n+1} = \frac{\frac{h_{j+1}^n}{h_t} + \frac{Vh_j^{n+1}}{h_x} + \frac{k^{n+1}}{4} m_{j+1}^{n+1}}{\left(\frac{1}{h_t} + \frac{V^{n+1}}{h_x} \right)}, \quad 0 \leq j \leq M-2, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (3.2.13)$$

$$h_0^n = 0, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (3.2.14)$$

$$c_{j+1}^{n+1} = \frac{\frac{c_{j+1}^n}{h_t} + \frac{Vc_j^{n+1}}{h_x} + \frac{3k^{n+1}}{4} m_{j+1}^{n+1}}{\left(\frac{1}{h_t} + \frac{V^{n+1}}{h_x} \right)}, \quad 0 \leq j \leq M-2, \quad n \geq 0, \quad (3.2.15)$$

$$c_0^n = 0, \quad n = 1, 2, \dots. \quad (3.2.16)$$

Уравнения (3.2.11) – (3.2.16) решаются последовательно: результаты решения (3.2.11), (3.2.12) используется для получения решения (3.2.13), (3.2.14) и (3.2.15), (3.2.16).

3.2.1.3 Верификация математической модели на основе экспериментальных данных

Для верификации результатов математической модели пересчитаем результаты эксперимента, приведенные в таблице 3.2.1 и на графиках рис. 3.2.2, в процентные доли метана, водорода и углерода (количества вещества компонентов метана, водорода и углерода, отнесенные к сумме количества вещества компонентов) с учётом того, что, в соответствии с принятой формулой реакции разложения метана, количество молей получаемого углерода в два раза меньше количества молей водорода.

На основе заданного расхода $G = 5,5 \cdot 10^{-7}$ м³/с и проходной площади реактора $S = 1,25 \cdot 10^{-3}$ м² может быть определена скорость движения фронта реакции $V = \frac{G}{S} \approx 4,4 \cdot 10^{-4}$ м/с. Из условий эксперимента определим плотность метана в

зависимости от температуры в реакторе $\rho_m(t, x = 0, 550^\circ\text{C}) = 0,806 \text{ кг/м}^3$
 $\rho_m(t, x = 0, 650^\circ\text{C}) = 0,719 \text{ кг/м}^3$; $\rho_m(t, x = 0, 750^\circ\text{C}) = 0,648 \text{ кг/м}^3$, а также зададим зависимость температуры в реакторе от времени. Подставляя приведенные величины в математическую модель, определим такие значения A и E , при которых отношения мольных концентраций метана $\bar{v}_m = \frac{v_m}{v_m + v_h + v_c} = \frac{3m}{3m + 24h + 4c}$, водорода $\bar{v}_h = \frac{v_h}{v_m + v_h + v_c} = \frac{24h}{3m + 24h + 4c}$ и углерода $\bar{v}_c = \frac{v_c}{v_m + v_h + v_c} = \frac{4c}{3m + 24h + 4c}$ на выходе из реактора были бы близки к соответствующим, пересчитанным по описанному выше алгоритму, экспериментальным значениям. Мольная v , моль/м³ и массовая ρ , кг/м³ ($\rho = \{m, c, h\}$) плотности связаны следующим соотношением: $vM = 10^3 \rho$. Для катализатора 80Ni/10Cu/10SiO₂ сравнение расчётных (численное решение) и экспериментальных данных в зависимости от времени эксперимента показано на рисунке 3.2.3. В вычислительном эксперименте $L = 0,5 \text{ м}$, $h_x = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$, $h_t = 5 \cdot 10^{-1} \text{ с}$. Оценивая отличие экспериментальных и расчётных данных, приведенных на рис. 3.2.3, по формуле среднеквадратичного отклонения $\|f^p - f^e\| = \left(\sum_{i=1}^{N=12} (f^p(t_i) - f^e(t_i))^2 \right)^{1/2}$ (f^p – расчётное значение; f^e – экспериментальное значение; $N = 12$ – количество экспериментальных замеров; t_i – соответствующее время замера и расчёта), получим значения 9, 6 и 3 % для метана, водорода и углерода соответственно.

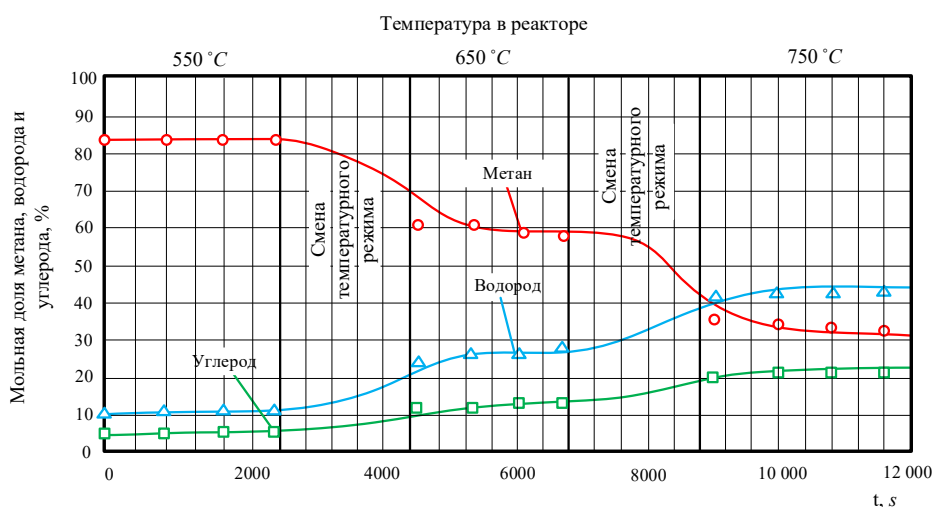


Рисунок 3.2.3 – Сравнение расчётных и экспериментальных данных для катализатора 80Ni/10Cu/10SiO₂ (маркеры – эксперимент, кривая – расчёт)

Аппроксимационно найденные коэффициенты Аррениуса – фактор частоты столкновений реагирующих молекул A и энергия активации E – для всех четырех катализаторов в диапазоне температур от 550 до 750 °C приведены в таблице 3.2.2. Анализ полученных в результате верификации математической модели (3.2.1) – (3.2.6) констант показал, что энергия активации изменяется в диапазоне от 57 до 75 кДж/моль, а фактор частоты от 0,3 до 3,2 Гц. Наибольшие значения частоты столкновений реагирующих молекул и энергии активации показал катализатор 80Ni/10Cu/10SiO₂ – 3,2 Гц и 75 кДж/моль, наименьшие – катализатор 60Ni/40SiO₂ – 0,3 Гц и 57 кДж/моль.

Таблица 3.2.2 – Коэффициенты Аррениуса химических реакций по результатам расчётов

Катализаторы	60Ni/40SiO ₂	60Ni/40Al ₂ O ₃	80Ni/10Cu/10SiO ₂	90Ni/10Al ₂ O ₃
E , кДж/моль	57,0	61,0	75,0	69,5
A , Гц	0,3	0,5	3,2	1,4

Определенные на основе численного эксперимента коэффициенты A и E позволили найти скорости химических реакций для всех четырех катализаторов при различных температурах (табл. 3.2.3). Анализ приведенных в табл. 3.2.3 данных показывает, что скорость химической реакции в зависимости от температуры и типа катализатора может изменяться на порядок: от $4,95 \cdot 10^{-5}$ до $5,80 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. В целом для всех катализаторов она увеличивалась с увеличением температуры. Наибольшая скорость при температуре 550 °C была достигнута на катализаторе 60Ni/40SiO₂ и составила $5,80 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. Наибольшую скорость при температурах 650 и 750°C показал катализатор 80Ni/10Cu/10SiO₂ – $1,90 \cdot 10^{-4}$ и $4,70 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ соответственно.

Таблица 3.2.3 – Скорости химических реакций по результатам расчётов

t_p , °C	k , 1/с			
	60Ni/40SiO ₂	60Ni/40Al ₂ O ₃	80Ni/10Cu/10SiO ₂	90Ni/10Al ₂ O ₃
550	$5,80 \cdot 10^{-5}$	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-5}$
650	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$
750	$3,50 \cdot 10^{-4}$	$3,80 \cdot 10^{-4}$	$4,70 \cdot 10^{-4}$	$4,10 \cdot 10^{-4}$

Полученные теоретические результаты по идентификации скорости химической реакции для разных катализаторов согласуются с экспериментальными результатами, показавшими наибольший выход водорода и конверсию метана при 650 и 750 °С для катализатора 80Ni/10Cu/10SiO₂ и при 550 °С для катализатора 60Ni/40SiO₂. Сравнение экспериментальных данных и верифицированной теоретической модели (рис. 3.2.3) позволяют заключить о качественном и количественном совпадении результатов с максимальной погрешностью менее 10 %.

Сравнение с исследованиями других авторов, приведенными в табл. 3.2.4, показывают, что энергия активации для различных катализаторов согласуется с результатами других работ [220, 221]. В соответствии с выполненными расчетами для всех катализаторов она значительно (более чем в 4 раза) ниже, чем для пиролиза метана в газовой фазе без катализаторов [222, 223] или в жидком висмуте [224], в 2 раза ниже, чем для углеродных катализаторов [223] и находится в пределах 100 кДж/моль. Для катализатора 60Ni/40SiO₂ энергия активации меньше на 39,1 кДж/моль, чем для катализатора близкого состава в работе [221], что связано с отличающимся содержанием активного металла и подложки катализатора, другой методикой его приготовления, а также неравнозначными условиями проведения экспериментов.

Таблица 3.2.4 – Кажущаяся энергия активации E_A , конверсия метана X_{CH_4} , температура в реакционной зоне

Расплавленная среда/Катализатор	X_{CH_4} , %	E_A , кДж·моль ⁻¹	T, °C	Ссылка
Газовая фаза (без катализатора)	-	356 – 452	500 – 900	[222, 223]
Расплав Bi	-	310	1065	[224]
На углеродной основе	95	205 – 236	1385	[223]
Ni	-	65	-	[220]
Ni/SiO ₂	-	96,1	599	[221]
60Ni/40SiO ₂	48,6	57	750	В этой работе
60Ni/40Al ₂ O ₃	52,2	61	750	
80Ni/10Cu/10SiO ₂	57,0	75	750	
90Ni/10Al ₂ O ₃	52,2	69,5	750	

3.3 Порометрия, микроскопия, элементный и рентгенофазовый анализ катализаторов и наноструктурного углеродного продукта

Исследование текстурных характеристик носителей и катализаторов проводили на приборе Quantachrome Autosorb-1 (США). Удельную площадь поверхности катализаторов определяли с помощью модели Брунауэра–Эммита–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,05 - 0,3$, общий объем пор находили с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды по десорбционной кривой.

Структура материала была исследована на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 при ускоряющем напряжении 20kV и увеличении от 1000 до 100 000 раз. Локальный элементный состав проводился методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 с EDS приставкой «Oxford instruments X-act». Фазовый состав материала образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгеновских спектров проводили на автоматизированном дифрактометре марки ARL X'trA (Thermo Scientific) при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ от 5 до 80 град со скоростью 2 град/мин с использованием Cu-излучения ($\lambda(\text{Cu K}\alpha_1) = 1,541 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Cu K}\alpha_2) = 1,544 \text{ \AA}$) максимальной мощностью 2200 Вт, а дискриминация не упруго рассеянного излучения осуществлялась полупроводниковым энергодисперсионным детектором с разрешением 250 эВ. Полученные спектры обрабатывали с помощью специального пакета прикладных программ WinXRD. Качественный фазовый анализ осуществляли сравнением набора экспериментальных межплоскостных расстояний со штрих-рентгенограммами базы данных Международного центра дифракционных данных ICDD PDF2. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и дифракционные картины были получены с использованием микроскопа Thermo Fisher Talos F200X G2. Исследования проводились для определения микроструктуры и фазового состава образцов. С использованием перечисленного выше оборудования проведены исследования всех четырех катализаторов и образовавшегося на них наноструктурного углеродного продукта (УП).

3.3.1 Взаимосвязь текстурных характеристик и активности катализаторов

Текстурные характеристики синтезированных катализаторов представлены в таблице 3.3.1. Образцы с малым содержанием связующего $90\text{Ni}/10\text{Al}_2\text{O}_3$ и $80\text{Ni}/10\text{Cu}/10\text{SiO}_2$ имеют наименьшее значение удельной площади поверхности – 47,0 и 42,7 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно. При этом образцы с большим содержанием оксидов алюминия и кремния $60\text{Ni}/40\text{SiO}_2$ и $60\text{Ni}/40\text{Al}_2\text{O}_3$ характеризуются большими значениями удельной площади поверхности – 143,2 и 134,0 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно. Удельный объём пор уменьшается в ряду $60\text{Ni}/40\text{SiO}_2 > 60\text{Ni}/40\text{Al}_2\text{O}_3 > 90\text{Ni}/10\text{Al}_2\text{O}_3 > 80\text{Ni}/10\text{Cu}/10\text{SiO}_2$. Наименьший диаметр пор катализатора $80\text{Ni}/10\text{Cu}/10\text{SiO}_2$ является одной из причин его максимальной активности при температурах 650 и 750 °С, однако большой диаметр пор катализатора $90\text{Ni}/10\text{Al}_2\text{O}_3$ может обеспечить более длительную работу до зауглероживания. Более высокая активность катализатора $80\text{Ni}/10\text{Cu}/10\text{SiO}_2$ при 650 и 750 °С обусловлена сочетанием меньшего диаметра пор и повышенной дисперсности никеля в присутствии меди.

Таблица 3.3.1. Текстурные характеристики катализаторов

Образец	Текстурные характеристики		
	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}, \text{нм}$
$80\text{Ni}/10\text{Cu}/10\text{SiO}_2$	42,7	0,049	4,6
$60\text{Ni}/40\text{SiO}_2$	143,2	0,229	6,4
$60\text{Ni}/40\text{Al}_2\text{O}_3$	134,0	0,276	8,2
$90\text{Ni}/10\text{Al}_2\text{O}_3$	47,0	0,239	20,3

Можно заметить, что существует линейная зависимость с коэффициентом детерминации $R^2=0,9218$ между удельной площадью поверхности и энергией активации (рисунок 3.3.1). Увеличение удельной площади поверхности может указывать на большую дисперсность активной фазы, что, в свою очередь, может снижать энергетический барьер реакции разложения метана.

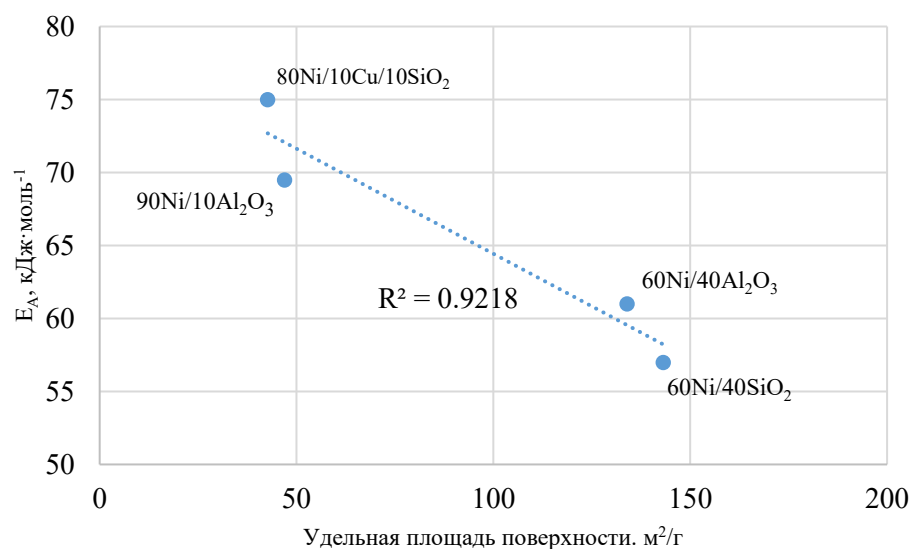


Рисунок 3.3.1. Взаимосвязь энергии активации и удельной площади катализатора

3.3.2 Сканирующая электронная микроскопия катализаторов и наноструктурного углеродного продукта

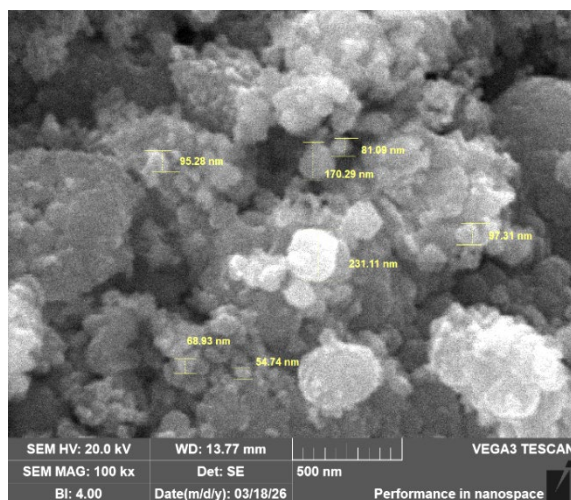
Проведены исследования микроструктуры поверхностей использованных катализаторов и образовавшихся на них наноструктурного УП с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Материал всех полученных катализаторов представляет собой рыхлую структуру, состоящую из частиц округлой формы размерами от 30 до 257 нм, собранных в конгломераты (рис. 3.3.2 а, в, д, ж). Такая структура обеспечивает быстрый доступ углеводородов к поверхности катализатора и высокий выход продуктов синтеза.

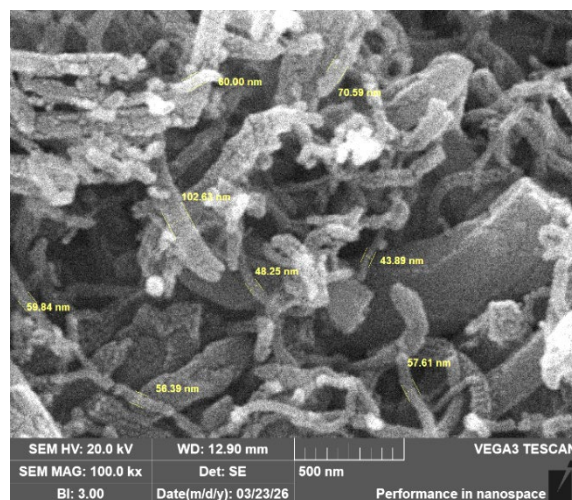
Материал всех УП представляет собой рыхлую массу, обладающую волокнистой структурой, состоящей из углеродных нанотрубок (УНТ) (рис. 3.3.2 б, г, е, з). На фотографиях СЭМ с высоким увеличением (100 кх) видны клубки из УНТ с диаметрами от 44 до 100 нм и округлые частицы катализатора на которых происходит рост нанотрубок в различных направлениях.

Следует отметить, что структура катализатора 80Ni/10Cu/10SiO₂ (рис. 3.3.2 а, б), показавшего самую высокую конверсию метана и мольную концентрацию водорода на выходе из реакционной зоны при 650 и 750 °С, представлена округлыми зернами с бóльшим диапазоном размеров от 54 до 257 нм, чем у других катализаторов. Можно отметить, что УП, полученный на катализаторе

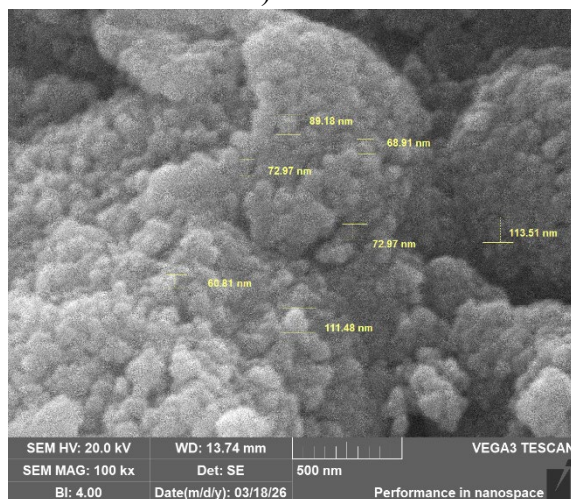
80Ni/10Cu/10SiO₂ имеет более развитую структуру УНТ и высокий разброс их диаметров от 44 до 105 нм, по сравнению с наноструктурным УП, полученными на других катализаторах, имеющих более тонкие и упорядоченные в пространстве нанотрубки со средними диаметрами 60 – 70 нм. Кроме того, на фотографиях этого наноструктурного УП наблюдаются сдвоенные УНТ толщиной более 100 нм, что можно объяснить морфологией поверхности катализатора с высоким разбросом размеров частиц, обуславливающим неравномерное распределение кристаллов роста нанотрубок.



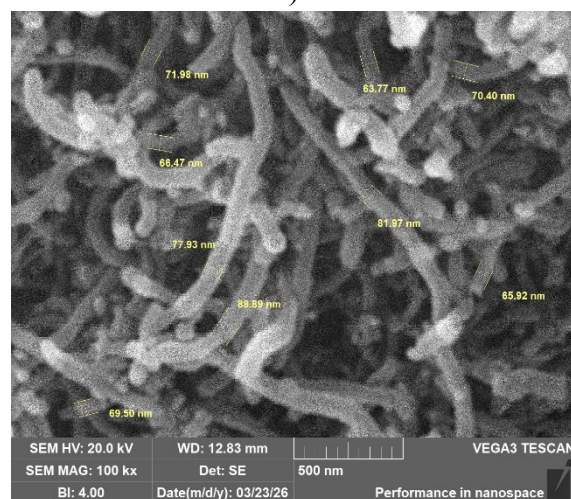
а)



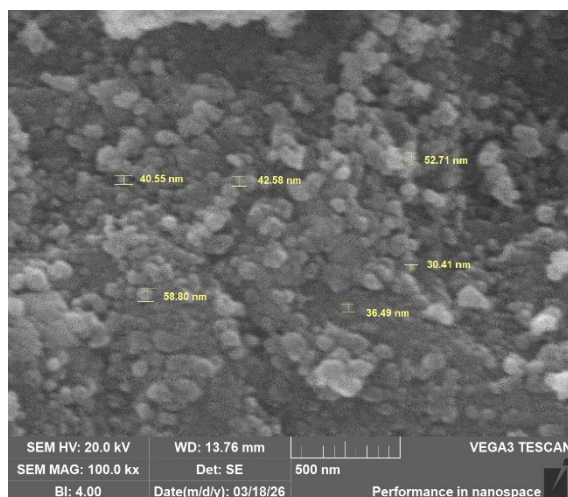
б)



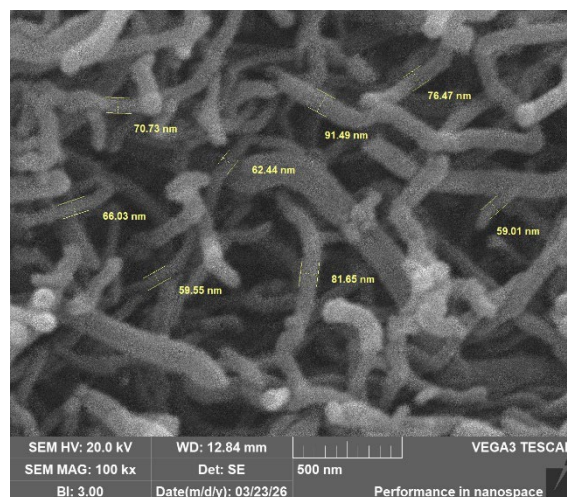
в)



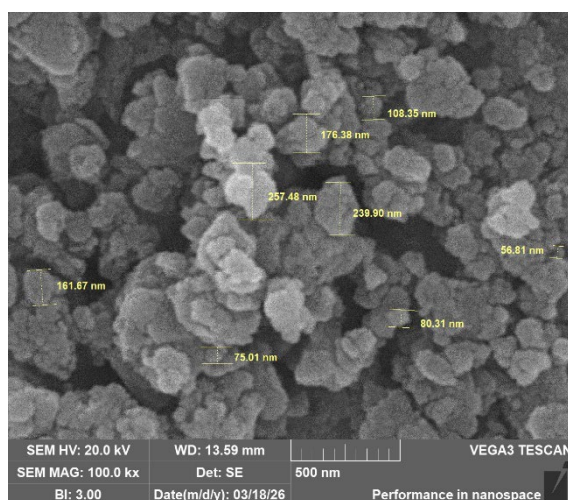
г)



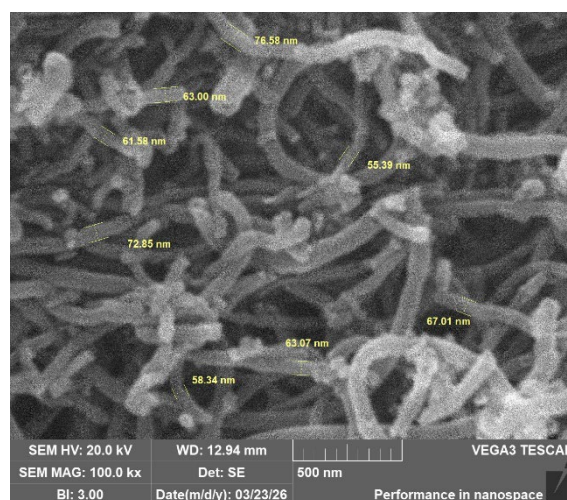
д)



е)



ж)



з)

Рис. 3.3.2. Снимки структуры катализаторов (а, в, д, ж) и полученных на них УП (б, г, е, з): а, б) – $80\text{Ni}/10\text{Cu}/10\text{SiO}_2$; в, г) – $60\text{Ni}/40\text{SiO}_2$; д, е) – $60\text{Ni}/40\text{Al}_2\text{O}_3$; ж, з) – $90\text{Ni}/10\text{Al}_2\text{O}_3$

Структура катализаторов $60\text{Ni}/40\text{SiO}_2$ (рис. 3.3.2 в, г) и $60\text{Ni}/40\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.3.2 д, е) представлена равномерно распределенными округлыми частицами со средними размерами от 36 до 111 нм. Структуры наноструктурного УП этих катализаторов также схожи и характеризуются УНТ с небольшим разбросом по диаметрам и равномерно распределенных в хаотичных направлениях. При этом средний диаметр УНТ составляет 70 нм.

Структура катализатора $90\text{Ni}/10\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.3.2 ж, з) отличается от структуры катализаторов $60\text{Ni}/40\text{SiO}_2$ и $60\text{Ni}/40\text{Al}_2\text{O}_3$ более крупными частицами размерами от 75 до 260 нм. При этом структура наноструктурного УП на этом катализаторе характеризуется наличием большого количества тонких УНТ со средним диаметром 55 – 60 нм.

На структуру и диаметр УНТ влияет не только исходный химический состав катализаторов, но и размер исходных каталитических частиц, на которых происходит их рост.

3.3.3 Рентгеноспектральный анализ наноструктурного углеродного продукта

Проведен рентгеноспектральный микроанализ поверхностного слоя УП, полученных на катализаторах 80Ni/10Cu/10SiO₂, 60Ni/40SiO₂, 60Ni/40Al₂O₃, и 90Ni/10Al₂O₃ (табл. 3.3.2). Согласно полученным данным материал поверхности образцов в основном состоит из углерода (более 85 %). Также в составе наноструктурного УП содержатся примеси, которые представляют из себя компоненты использованных катализаторов, а именно, кислорода (4 – 12 %), никеля (0,51 – 2,21 %), кремния (0 – 1,53 %), алюминия (0 – 1,68 %) и меди (0 – 0,18 %). Стоит отметить увеличенную атомную долю кислорода в составе углеродного продукта катализатора 80Ni/10Cu/10SiO₂, которая составляет 12,75 % и низкое содержание примесей – менее 1 %, что, несомненно, влияет на микроструктуру наноструктурного УП, рассмотренного ранее.

Таблица 3.3.2. Результаты энергодисперсионной спектроскопии УП катализаторов

Образец УП	Атомная доля элементов, %					
	C	O	Ni	Al	Si	Cu
80Ni/10Cu/10SiO ₂	85,94	12,75	0,51	-	0,62	0,18
60Ni/40SiO ₂	88,80	7,46	2,21	-	1,53	-
60Ni/40Al ₂ O ₃	88,78	8,09	1,46	1,68	-	-
90Ni/10Al ₂ O ₃	94,08	4,79	1,07	0,05	-	-

3.3.4 Рентгенофазовый анализ наноструктурного углеродного продукта

Образцы наноструктурного УП катализаторов были проанализированы с помощью рентгенофазового анализа. На рисунке 3.3.3 приведены рентгенограммы для всех четырех полученных наноструктурных УП. Анализ спектров РФА показал наличие выраженных рефлексов на углах $2\Theta = 26,3^\circ$ и $44,1^\circ$ аналогично на всех четырех исследуемых образцах УП, полученных на катализаторах 80Ni/10Cu/10SiO₂, 60Ni/40SiO₂, 60Ni/40Al₂O₃, и 90Ni/10Al₂O₃. Данные рефлексы соответствуют МУНТ и согласуются с карточкой № 96-101-1061 Международного

центра дифракционных данных (ICDD), а также данными работ [225, 226] (рис. 3.3.3). Авторы этих работ отмечают, что из-за внутренней природы МУНТ, основные рефлексы рентгенодифракционной картины МУНТ близки к рефлексам графита, поэтому их называют графитоподобными. Полученные результаты РФА согласуются с приведенными ранее фотографиями микроструктуры полученных наноструктурного УП (рис. 3.3.2 б, г, е, з), которая характеризуется наличием множества УНТ в наноструктурном УП.

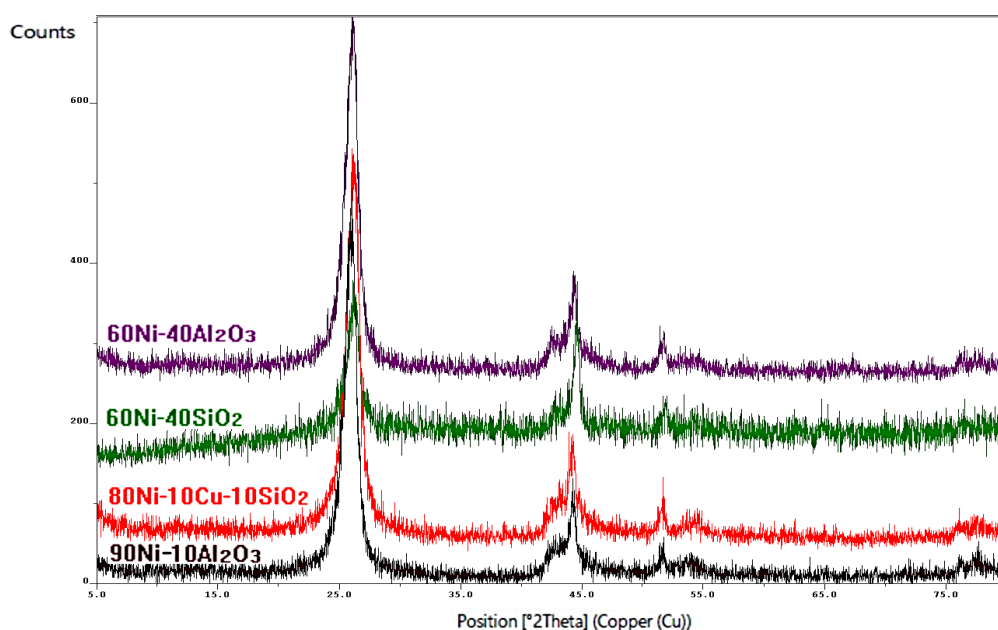


Рисунок 3.3.3. Рентгенограммы УП катализаторов 80Ni/10Cu/10SiO₂, 60Ni/40SiO₂, 60Ni/40Al₂O₃, и 90Ni/10Al₂O₃

3.3.5 Просвечивающая электронная микроскопия наноструктурного углеродного продукта

Выполнена ПЭМ образцов углерода, синтезированных на катализаторах 80Ni/10Cu/10SiO₂, 60Ni/40SiO₂, 60Ni/40Al₂O₃, 90Ni/10Al₂O₃, получены дифракционные картины УНТ и произведен их анализ.

Результаты ПЭМ для УНТ, синтезированных на катализаторе 80Ni/10Cu/10SiO₂, показаны на рис. 3.3.4 а, б. УНТ имеют широкое распределение диаметров, нерегулярные стенки и заметные дефекты; на внешней поверхности присутствуют слои аморфного углерода, что говорит о менее контролируемом осаждении. Это согласуется с дифракционной картиной (рис. 3.3.5 а) с размытыми и менее чёткими

дифракционными кольцами, указывающими на пониженную кристалличность и повышенную разупорядоченность.

На катализаторе $60\text{Ni}/40\text{SiO}_2$ (рис. 3.3.4 в, г) УНТ характеризуются узким диапазоном диаметров $\sim 30 - 38$ нм, хорошо выровненными стенками и существенно меньшим числом дефектов по сравнению с Cu -содержащей системой. Аморфный углерод не обнаружен, что свидетельствует о более высоком графитоподобном качестве. Дифракционная картина (рис. 3.3.5 б) с более резкими и непрерывными кольцами подтверждает повышенную кристалличность и лучшую структурную упорядоченность.

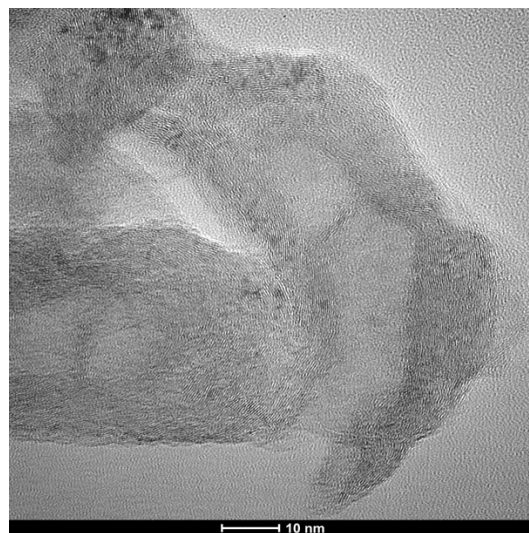
При использовании катализатора $60\text{Ni}/40\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.3.4 д, е) УНТ имеют узкое распределение диаметров $\sim 39 - 50$ нм, хорошие выравнивание стенок и пониженную плотность дефектов; аморфный углерод не наблюдается. Соответствующая дифракционная картина (рис. 3.3.5 в) демонстрирует чёткие и интенсивные дифракционные кольца, что свидетельствует о высокоупорядоченных графитоподобных структурах.

Для катализатора $90\text{Ni}/10\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.3.4 ж, з) УНТ также обладают относительно узким диапазоном диаметров $\sim 38 - 60$ нм, хорошим выравниванием стенок и малым числом дефектов; аморфный углерод отсутствует. Дифракционная картина (рис. 3.3.5 г) с отчётливыми и непрерывными кольцами указывает на хорошую кристалличность и структурную целостность.

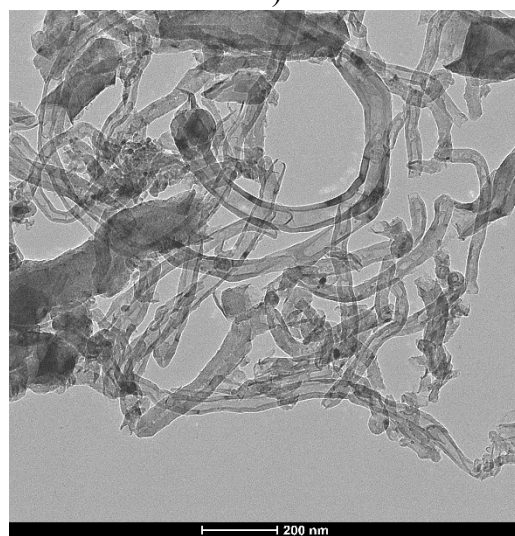
УНТ, синтезированные на Cu содержащем катализаторе (рис. 3.3.4 а, б) имеют более широкий диапазон диаметров, нерегулярные стенки и аморфный углерод на поверхности. УНТ на Ni катализаторах, нанесённых на SiO_2 и Al_2O_3 (рис. 3.3.4 в – з), характеризуются более узким распределением диаметров, лучшим выравниванием стенок и меньшей плотностью дефектов, без наблюдаемого аморфного углерода, что указывает на более высокое графитоподобное качество.



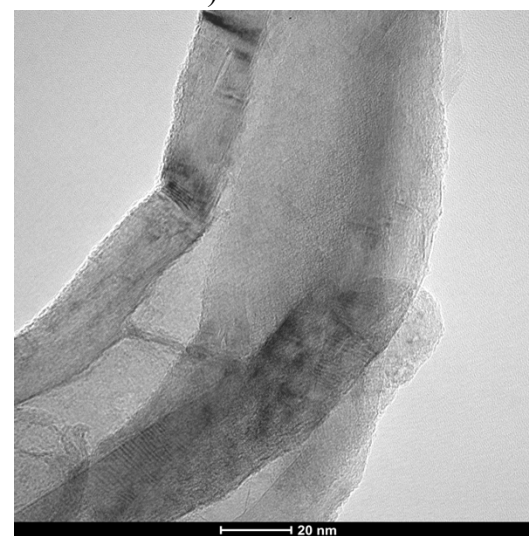
a)



б)



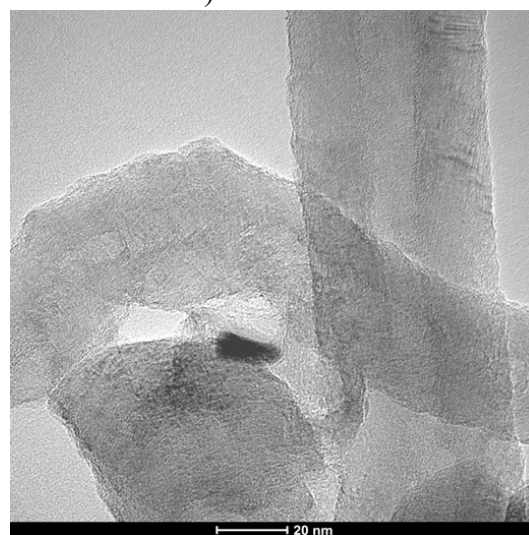
в)



г)



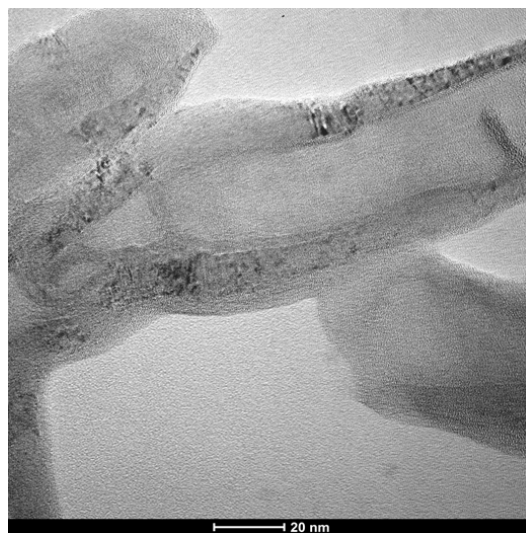
д)



е)

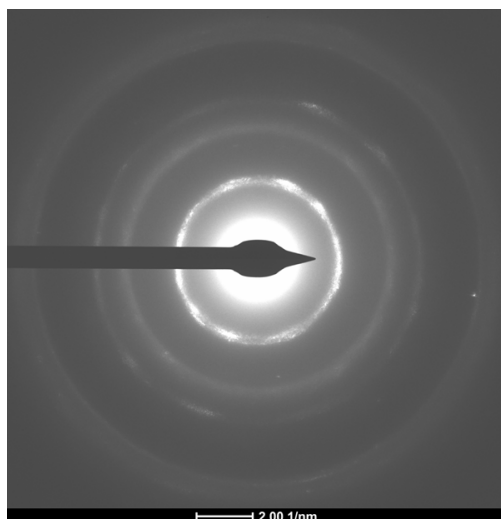


ж)

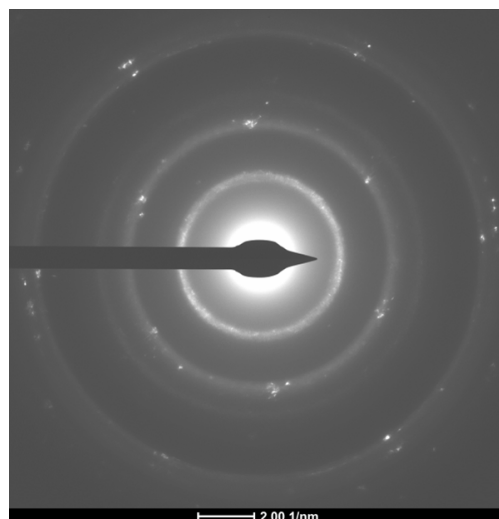


з)

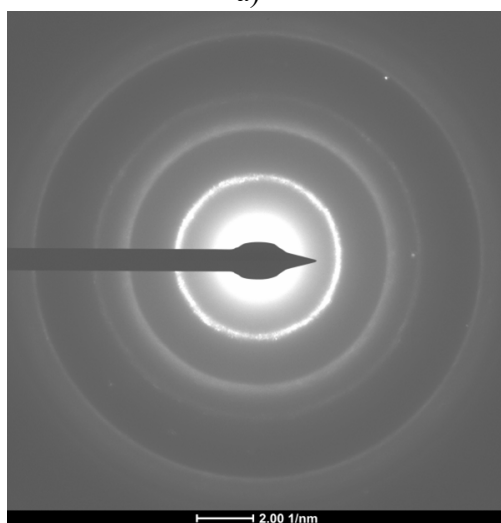
Рисунок 3.3.4. ПЭМ-изображения УНТ, синтезированных на различных катализаторах:
а, б) – $80\text{Ni}/10\text{Cu}/10\text{SiO}_2$; в, г) – $60\text{Ni}/40\text{SiO}_2$; д, е) – $60\text{Ni}/40\text{Al}_2\text{O}_3$;
ж, з) – $90\text{Ni}/10\text{Al}_2\text{O}_3$; б, г, е, з) – изображения при большем увеличении



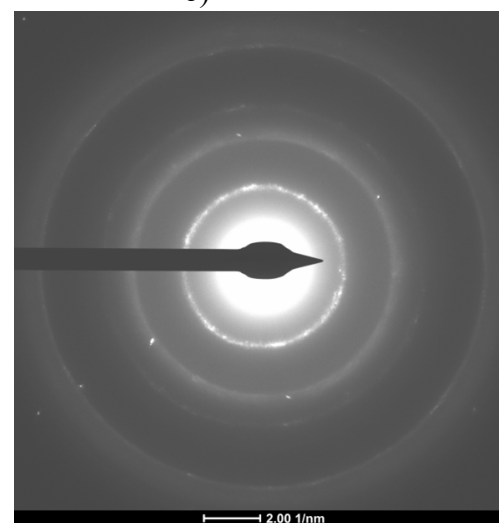
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.3.5. Дифракционные картины УНТ, синтезированных на разных катализаторах:
а) – $80\text{Ni}/10\text{Cu}/10\text{SiO}_2$; б) – $60\text{Ni}/40\text{Al}_2\text{O}_3$; в) – $60\text{Ni}/40\text{SiO}_2$; г) – $90\text{Ni}/10\text{Al}_2\text{O}_3$

Совокупный анализ ПЭМ и дифракционных картин согласуется с данными СЭМ, подтверждая устойчивые тенденции в морфологии и структурном качестве УНТ для разных катализаторов. Незначительные расхождения в измеренных диаметрах УНТ между СЭМ и ПЭМ объясняются пробоподготовкой: при диспергировании материала часть слабо связанного аморфного углерода с внешних стенок УНТ может удаляться, что приводит к несколько меньшим кажущимся диаметрам в ПЭМ.

Выводы по разделам 3.2 и 3.3

Синтезированы катализаторы пиролиза метана на основе Ni, отличающиеся от известных высокой конверсией и длительным временем до дезактивации. Проведены их экспериментальные исследования и выполнено сравнение экспериментальных данных по концентрациям метана, водорода и углерода в продуцируемой из реактора смеси газов с результатами решения предложенной в настоящей работе математической модели процесса термokatалитического разложения метана.

Анализ результатов экспериментальных исследований показал, что для всех четырех разработанных катализаторов количество продуцируемого водорода составляет более 48 % при 750 °С, из них для трех катализаторов выход водорода составил более 30 % при 650 °С и более 10 % при 550 °С. Самые высокие показатели мольной концентрации водорода при 550 °С показал катализатор 60Ni/40SiO₂ – 12,7 %. При 650 и 750 °С наибольшая концентрация водорода была достигнута на катализаторе 80Ni/10Cu/10SiO₂ – 32,8 и 57 % соответственно. Время активной работы катализатора 80Ni/10Cu/10SiO₂ при постоянной температуре 650 °С составило 8 часов, выход водорода в течение этого времени находился в пределах 28 – 32 %. В дальнейшей работе необходимо провести дополнительные исследования по испытанию разработанного катализатора на зауглероживание в течение 20, 50, 100 часов, чтобы сделать заключение о возможности его использования в промышленных масштабах. Требуется также разработать технологию его очистки от углеродных отложений и замены без останова процесса термokatалитического разложения.

Разработана новая нестационарная газодинамическая математическая модель процесса термokatалитического разложения метана, учитывающая закон сохранения массы и уравнение Аррениуса. Модель верифицирована путём идентификации скоростей химических реакций и энергий активации в результате сравнения с экспериментальными данными. Таким образом создана цифровая модель процесса термokatалитического разложения метана, позволяющая выполнять компьютерное моделирование исследуемого процесса с погрешностью менее 10 %, сохраняя ресурс оборудования и сырьё для экспериментов. В дальнейшем в модели также могут быть учтены изменения всех искомых функций по радиальной координате, что позволит теоретически оценить полноту разложения метана в зависимости от диаметра реактора и определить его эффективный диаметр.

Модель, представленная в данной работе, позволяет провести базовый технико-экономический анализ и оптимизировать условия процесса пиролиза метана. Рекомендации для будущих исследований по моделированию процесса пиролиза метана могут быть направлены на создание уравнений, описывающих процесс в двух/трехмерном (многомерном) пространстве, чтобы смоделировать процесс, максимально близкий к реальной системе.

Проведённый анализ морфологии показал, что все исследованные катализаторы представляют собой рыхлые структуры из округлых частиц размером порядка 30 – 257 нм, тогда как наноструктурные УП характеризуются волокнистой структурой, состоящей из МУНТ с диаметрами преимущественно 44 – 100 нм. Катализатор $80\text{Ni}/10\text{Cu}/10\text{SiO}_2$, обеспечивший наибольшую конверсию метана и мольную концентрацию водорода при 650 и 750 °С, содержит более широкий разброс размеров зерен (примерно 54 – 257 нм), что коррелирует с формированием более развитой структуры УНТ с широким распределением диаметров (около 44 – 105 нм) и появлением сдвоенных нанотрубок толщиной свыше 100 нм. Это указывает на ключевую роль согласования морфологии катализатора (размер, распределение и дисперсность частиц Ni – Cu) с температурой процесса для управления одновременно скоростью образования водорода и качеством углеродного продукта.

Рентгеноспектральный микроанализ позволил установить, что углеродные продукты всех катализаторов содержат более 85 % углерода (атом.), при этом для образца, полученного на катализаторе 80Ni/10Cu/10SiO₂, зафиксировано повышенное содержание кислорода (около 12,75 ат. %) и минимальная доля примесей (<1 ат. %), что также отражается на его микроструктуре. Результаты рентгенофазового анализа выявили выраженные рефлексы при $2\theta \approx 26,3^\circ$ и $44,1^\circ$ для всех четырёх углеродных продуктов, что соответствует МУНТ в соответствии с классификацией Международного центра дифракционных данных (ICDD).

ПЭМ-анализ показал, что система с Cu даёт УНТ с более широким распределением диаметров, меньшим выравниванием стенок и наличием аморфного углерода, тогда как безмедные катализаторы обеспечивают более однородные УНТ с лучшим выравниванием и более чистой поверхностью. Это согласуется с результатами дифракционной картины, указывающими на более низкую кристалличность Cu-содержащей системы, и подтверждает, что добавка Cu существенно влияет на структуру углеродного продукта.

В дальнейших исследованиях целесообразно варьировать состав и текстуру Ni/Cu/SiO₂-катализаторов (соотношение Ni/Cu, природу и пористость носителя, размер и распределение частиц активной фазы) для смещения баланса в сторону более высокой активности при сохранении морфологии «идеальных» МУНТ (узкое распределение диаметров, минимальная доля дефектных и сдвоенных трубок). Дополнительная оптимизация режимов процесса (температурные профили, время пребывания газа, скорость подачи метана) совместно с более детальной структурной характеристикой углеродных продуктов (TEM, Raman, XPS) позволит выявить количественные корреляции «структура катализатора – структура УНТ – выход H₂» и тем самым направленно повышать как выход водорода, так и качество синтезируемых углеродных нанотрубок.

4 Разработка газофазных реакторов для получения наноструктурного углеродного продукта и водорода путем пиролиза метана

4.1 Разработка опытно-промышленной установки для непрерывного получения наноматериалов и водорода путем пиролиза метана

При пиролизе углеводородов используются устройства, в которых для нагрева применяются плазменные горелки, расположенные внутри реактора. Однако в связи с образованием отложений на электродах и стенках реактора данный процесс не является непрерывным, так как требуется периодическая очистка реактора. Использование плазмы при крупномасштабном производстве приводит к высокой себестоимости процесса и к низкой его энергоэффективности. К тому же, плазменные процессы подвода теплоты к пиролизному газу реализуются внутри реактора, что приводит к низкому качеству продукта. Все перечисленные недостатки устраняются при подводе тепла к пиролизному газу через стенки ректора.

Задача, решаемая изобретением, состоит в разработке устройства для экологически чистого разложения (пиролиза) метана и других углеродсодержащих газов (этилен, ацетилен, попутные газы и др.), практически без потребления энергии извне (используя для нагрева реактора часть получаемого водорода – расход на собственные нужды) для нагрева реактора пиролиза метана, а также в упрощении конструкции устройства для получения водорода и ее работы.

Технический результат – непрерывное получение водорода, графита, наноуглерода и дистиллированной воды путем пиролиза метана без использования внешних источников электроэнергии, снижение себестоимости и сложности процесса получения водорода и защита окружающей среды от выбросов окислов углерода.

Технический результат изобретения достигается тем, что в установке для получения водорода в реакторе с газовым нагревом, изготовленной из высоколегированной нержавеющей стали, включающей реактор термического разложения метана на газообразный водород и твердый углерод с впускной трубкой для подачи метана и выпускной трубкой для отбора газообразного водорода, расположенный внутри вертикально-цилиндрической газовой печи с наружной теплоизоляцией, в нижней части которой расположены две горелки с

регулируемыми кранами: растопочная горелка и горелка для сжигания части водорода, производимого в реакторе, которая соединена через отводную трубку с выпускной трубкой для отбора газообразного водорода, и компрессор, расположенный на отводной трубке отбора водорода, создающий рабочее давление в установке, особенность заключается в том, что реактор оснащён системой очистки от углеродных отложений внутренней поверхности реактора, включающей стальные стержни с прикрепленными к ним, на некотором расстоянии друг от друга, стальными кольцами, два стальных конуса, присоединённых к стальным стержням в их верхней части, магнит, расположенный между стальными конусами и катушку переменного тока, которая находится снаружи реактора и подключена к блоку электропитания, при этом внутри вертикально-цилиндрической газовой печи размещено несколько реакторов, каждый из которых отделён от топочного пространства газовой печи металлической трубой, также каждый реактор снабжён теплообменниками для глубокого охлаждения уходящих газов и охлаждения верхней и нижней части реактора и ёмкостью для сбора углерода с верхней и нижней задвижкой; длина стальных стержней позволяет системе очистки совершать возвратно-поступательные движения в процессе очистки внутренней поверхности реактора от углеродных отложений.

Устройство для пиролиза углеродсодержащих газов включает реакторы их термического разложения на водород и углерод, вертикально – цилиндрическую газovou печь, внутри которой расположены реакторы, размещённые в металлических трубах с целью защиты от топочного пространства печи. В нижней части газовой печи расположены две горелки – растопочная (работающая на метане) и рабочая, в которой для сжигания используется часть получаемого в процессе пиролиза водорода. Наружная стенка газовой печи защищена тепловой изоляцией. В устройстве пиролиза предусмотрены теплообменники для глубокого охлаждения уходящих газов и для охлаждения верхней и нижней части реакторов. Каждый реактор имеет ёмкость для сбора углерода с верхней и нижней задвижкой и снабжён системой очистки от углеродных отложений без остановки процесса пиролиза. Система очистки включает: стальные конусы, магнит, катушку, стальные стержни, стальные кольца. В каждом реакторе располагается 2 стальных конуса с диаметрами, на 2 см меньшими диаметра

проходного сечения реактора. Конусы находятся в верхней части реакторов и притягиваются силовыми полями к магнитам. Форма конусов выбрана для облегчения скатывания образующегося в процессе пиролиза углерода. Конусы соединены со стержнями, а стержни с кольцами на сварке. Длина стержней меньше длины реактора, как минимум, на 20 см для осуществления свободного перемещения системы очистки. Очистка осуществляется в периодическом режиме 1 раз в час путем включения блока электропитания и возвратно-поступательного перемещения катушки, увлекающей за собой всю систему очистки.

Процесс непрерывной очистки от углеродных отложений состоит в следующем. Катушка переменного тока, подключенная к блоку электропитания, возвратно-поступательно перемещается в вертикальном направлении вдоль внешней поверхности реактора. Вследствие электромагнитного взаимодействия катушки, расположенной снаружи реактора и магнита с конусами (жестко соединенными магнитными силами), расположенными внутри реактора, они перемещаются в том же направлении, что и катушка, увлекая за собой присоединенные к ним стальные стержни со стальными кольцами. Стальные кольца, совершая возвратно-поступательные движения, очищают внутреннюю поверхность корпуса реактора от углеродных отложений, которые поступают в емкость их сбора при открытой верхней задвижке. Затем, закрывая верхнюю задвижку и открывая нижнюю задвижку, происходит удаление углерода из реактора без остановки процесса пиролиза, то есть процесс получения водорода выполняется в непрерывном режиме. Задвижки ёмкостей для сбора углерода открываются и закрываются вручную. Процесс пиролиза при этом не останавливается, так как при закрытой верхней задвижке нижнюю задвижку можно открывать не сообщая внутреннюю часть реактора с атмосферой.

На рис. 4.1 изображено устройство для получения водорода в разрезе (вид спереди), где приняты следующие обозначения: 1 – воздухоподогреватель; 2 – трубка слива конденсата; 3 – теплообменник для охлаждения дымовых газов; 4 – дымовая труба; 5 – трубка отбора водорода; 6 – стальной конус; 7 – магнит; 8 – катушка переменного тока; 9 – газовая печь; 10 – реактор пиролиза метана; 11 – стальная труба; 12 – стальной стержень; 13 – стальное кольцо; 14 – теплообменник для охлаждения

реактора; 15 – трубка подачи метана; 16 – ёмкость для сбора углерода; 17 – нижняя задвижка и 18 – верхняя задвижка; 19 – растопочная горелка, работающая на метане; 20 – трубка подачи воздуха в газовую горелку; 21 – горелка, работающая на водороде; 22 – камера подогрева воздуха.

На рис. 4.2 изображено устройство для получения водорода в разрезе, вид сверху (А-А), где показаны: 9 – газовая печь; 10 – реактор пиролиза метана; 11 – стальная труба; 12 – стальной стержень.

Устройство для получения водорода включает: шесть реакторов пиролиза метана 10, в которых выполняется нагрев метана до температуры 600 – 900 °С (в зависимости от эффективности используемых катализаторов) и его разложение (пиролиз) на водород и углерод; газовую печь 9, предназначенную для нагрева реакторов пиролиза метана 10 посредством факельного сжигания, части полученного в реакторе водорода (расход на собственный нужды); растопочную горелку, работающую на метане 19 и рабочую горелку, работающую на водороде 21; воздухоподогреватель 1 (регенератор), служащий для нагрева воздуха, подаваемого на горение, за счёт теплоты уходящих газов; теплообменник для охлаждения дымовых газов 3 для глубокого охлаждения уходящих газов (до температуры точки росы – температуры конденсации содержащихся в уходящих газах водяных паров) с целью получения чистой, практически дистиллированной воды, (охлаждающим агентом является холодная вода); дымовую трубу 4,

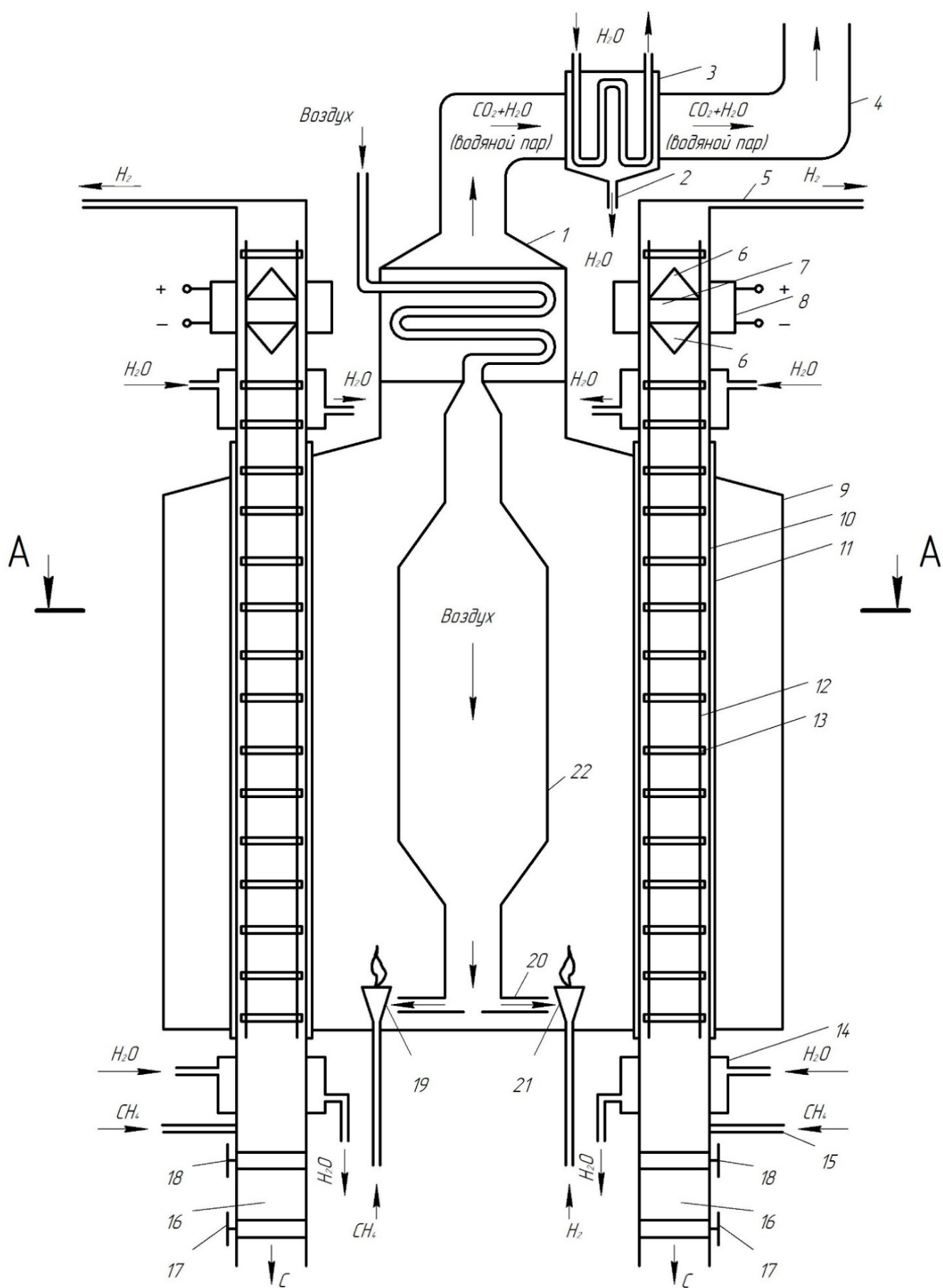


Рис. 4.1. Опытнo-промышленная установка для непрерывного получения наноматериалов и водорода

Сечение А-А

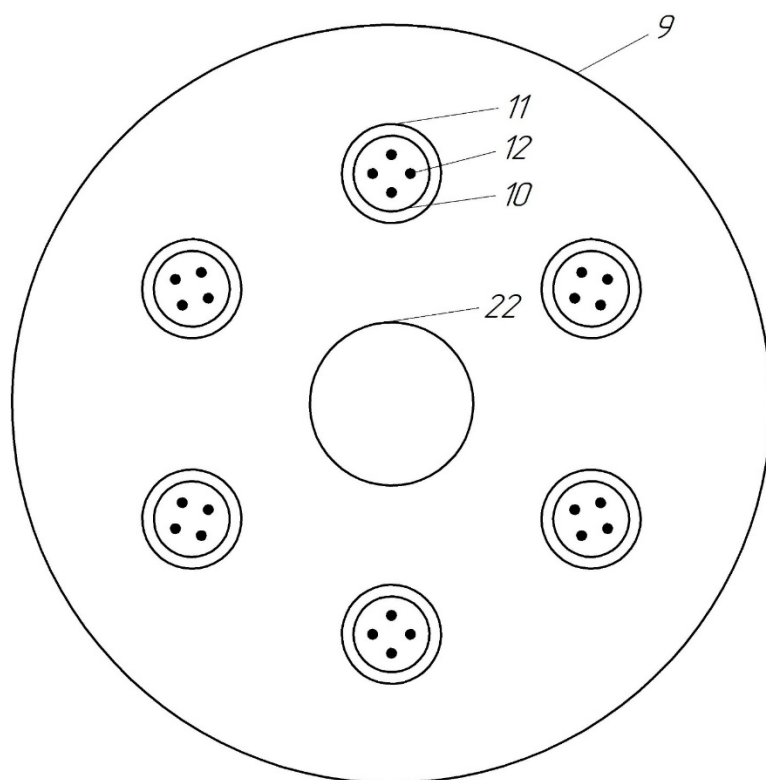


Рис 4.2. Вид сверху опытно-промышленной установки для непрерывного получения наноматериалов и водорода

предназначенную для выброса продуктов горения в окружающую среду; стальные стержни 12, закреплённые в стальных кольцах 13, предназначенные для очистки внутренней поверхности реактора от углеродных отложений без остановки процесса пиролиза; стальной конус 6, магнит 7, и катушка переменного тока 8, предназначенные для периодического перемещения стальных колец 13 и стальных стержней 12 в вертикальном направлении; трубку отбора водорода 5, часть которого через горелку, работающую на водороде 21, подается на горение в газовой печи 9; растопочную горелку, работающую на метане 19, предназначенную для горения в печи, с целью предварительного нагрева метана в реакторах пиролиза метана 10 до температуры пиролиза; трубки подачи метана 15 для подачи метана в реакторы пиролиза метана 10; ёмкости для сбора углерода 16 и удаления углеродных продуктов из реакторов с помощью нижней задвижки 17 и верхней задвижки 18; теплообменники для охлаждения реакторов 14 в их верхней и нижней части, охлаждающим агентом которых является холодная вода; трубка подачи

воздуха, нагретого в воздухоподогревателе 1, к горелкам: растопочной горелке, работающей на метане 19 и рабочей горелке, работающей на водороде 21.

С целью защиты от топочного пространства печи реакторы пиролиза метана 10 размещены в стальных трубах 11 соосно на расстоянии менее 1 см. Стальные конусы 6, изготовленные из магнитной стали, образуют с магнитом 7 единую конструкцию, жестко присоединенную к стальным стержням 12 (например, в количестве 4 шт.). Перемещение этой единой конструкции в вертикальном направлении внутри реактора выполняется с помощью катушки 8, которая свободно перемещается вдоль внешней поверхности реактора. При подаче напряжения на катушку между ней, стальными конусами 6 и магнитом 7 возникают силы электромагнитного взаимодействия, в результате которых при перемещении расположенной снаружи реактора катушки в вертикальном направлении, вместе с ней перемещаются и расположенные внутри реактора конусы 6, магнит 7 и присоединенные к ним стальные стержни 12. К стержням 12 жестко присоединены стальные кольца (например, в количестве 15 шт.), которые при возвратно-поступательном перемещении в вертикальном направлении очищают внутреннюю поверхность трубы реактора пиролиза метана 10 от углеродных отложений, скапливающихся в емкости для сбора углерода 16 при открытой верхней задвижке 18 и закрытой нижней задвижки 17. При удалении углерода из реактора верхняя задвижка 18 закрывается, а нижняя задвижка 17 – открывается. Таким путем осуществляется удаление углерода без нарушения герметичности реактора. Стальная труба 11 находится во внутреннем пространстве печи 9 и служит для защиты трубы реактора пиролиза метана 10 от пламени горелок: растопочной горелки, работающей на метане 19 и рабочей горелки, работающей на водороде 21. Труба реактора пиролиза метана 10 находится внутри стальной трубы 11. Ввиду большого количества стальных колец 13 очищается вся внутренняя поверхность реактора пиролиза метана 10.

Работа устройства пиролиза углеводородных газов. При сжигании водорода в топке газовой печи 9 происходит её нагрев с последующей радиационной передачей теплоты находящимся в реакторах углеводородным газам (реактор

окружен топочным пространством печи). При достижении температуры углеводородов в реакторе $700 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит его пиролиз – превращение в водород и пиролизный графит. Часть получаемого водорода направляется в горелку, работающую на водороде 21 с целью обеспечения рабочей температуры в реакторах пиролиза углеводородов. Преимуществами такого метода получения водорода являются независимость от внешних источников энергии, а также практическое отсутствие вредных выбросов в окружающую среду.

Экспериментальное устройство пиролиза метана с одним реактором и с глубоким охлаждением уходящих газов изготовлено в Самарском государственном техническом университете. Результаты предварительных экспериментальных исследований показывают, что выход на рабочий режим происходит в течение $7 - 10$ мин. При этом в качестве сжигаемого в горелке газа применялась продуцируемая в реакторе метано-водородная смесь в соотношении $50:50$, а в качестве сырьевого газа – метан. В соответствии с расчетными данными для производства 1 м^3 водорода на предлагаемой установке пиролиза углеводородов требуется подвести к углеводородному газу (метану) $1,9\text{ кВт}\cdot\text{ч}$ тепловой энергии. Удельная теплота сгорания 1 м^3 водорода составляет $3,0\text{ кВт}\cdot\text{ч}$. Следовательно, для осуществления процесса пиролиза углеводородов (метана) в стационарном режиме на предлагаемой установке требуется направлять на горелочное устройство 63% продуцируемого водорода. Таким образом, для производства 1 м^3 водорода потребуется $1,59\text{ м}^3$ метана, при этом не будет потребляться энергия извне, и не будут производиться выбросы окислов углерода в атмосферу. При глубоком охлаждении (до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) уходящих газов (водяных паров – при сжигании водорода) получается $0,5$ л чистой дистиллированной воды на 1 м^3 сожженной смеси газов.

Выводы по разделу 4.1

Изобретение обеспечивает эффективное непрерывное получение водорода и структурированного углерода, снижение негативного воздействия на окружающую среду и уменьшение потребления энергии.

В предложенном устройстве получения водорода используется часть водорода, генерируемого в процессе пиролиза, что позволяет производить водород

из углеводородов практически при отсутствии выбросов окислов углерода в атмосферу и без потребления электроэнергии извне.

4.2 Разработка установки получения углеродных наноматериалов и водорода путем термического разложения метана в реакторе с газовым нагревом

Основной интерес в последние годы вызывает преобразование метана в полезные химические продукты (например, водород) без образования оксидов углерода с использованием рентабельных процессов. Водород можно получать на основе различных источников сырья, применяя для этого самые разнообразные технологии. Около 48 % производимого в настоящее время водорода получают риформингом (конверсией) природного газа (метана, попутного нефтяного газа), 30 % – риформингом нефти и жидких нефтепродуктов, 18 % – газификацией угля и 4 % – электролизом воды.

Недостатком традиционных технологий производства водорода из метана и других углеводородов путем частичного окисления паром и/или кислородом является тот факт, что этот процесс осуществляется с получением оксидов углерода и требует отделения газообразного продукта от водородного продукта, что приводит к многостадийности и удорожанию процесса. Экологические проблемы, связанные с интенсивным выбросом CO_2 в результате традиционной конверсии метана, стимулировали поиск эффективных методов низкоуглеродного производства водорода из метана. Поэтому одним из перспективных способов получения водорода является процесс термического (пиролитического) разложения легких углеводородов, преимуществом которого является образование чистого водорода без примесей оксидов углерода и азота, одностадийность процесса и возможность использования образующегося углерода в промышленности. Это позволяет снизить себестоимость процесса. Также снижение себестоимости и сложности производства возможно за счет применения энергоэффективных и простых в аппаратном исполнении систем нагрева.

Для разложения углеводородов используются пиролитические способы, в которых в качестве источников нагрева применяются плазменные горелки,

установленные внутри реактора. Однако на сегодняшний день отсутствует возможность использовать эти способы в непрерывном производстве, в связи с образованием отложений на электродах и стенках реактора. Это приводит к остановке процесса пиролиза и необходимости периодической очистки реактора. Использование высокотемпературной высокопроизводительной системы генерации плазмы в случае крупномасштабного производства приводит к большим расходам электроэнергии и, как следствие, к низкой энергоэффективности. Помимо этого, плазмохимические процессы реализуются с подводом теплоты к пиролизному газу от источников тепла, находящихся внутри реактора. Это приводит к остановкам производства для замены и очистки оборудования от углеродных отложений. Возникновение большого температурного градиента между реакционной камерой и областью, где происходит охлаждение исходного потока сырья приводит к нежелательным условиям процесса и низкому качеству продукта. Все вышеперечисленные недостатки процесса устраняются при подводе тепла к пиролизному газу через стенки реактора.

В данном разделе представлена установка получения водорода путем термического разложения (пиролиза) метана в реакторе с газовым нагревом, состоящая из реактора и газовой печи, отличающаяся тем, что для нагрева находящегося в реакторе метана используется часть получаемого в процессе пиролиза водорода, что позволяет получать водород из метана, практически при отсутствии выбросов окислов углерода в атмосферу (см. рис. 4.2.1) и без потребления электроэнергии извне.

Описание установки пиролиза метана и методики испытаний. Установка пиролиза метана включает: 1 – реактор; 2 – газовая печь; 3 – тепловая изоляция печи; 4 – выхлопные трубы газовой печи; 5 – горелки для сжигания метано – водородной смеси; 6 – краны; 7 – ёмкости метано – водородной смеси; 8 – трубка подачи метана в реактор для его пиролиза; 9 – трубка отбора метано – водородной смеси; 10, 11 – калориферы; 12 – трубка слива дистиллированной воды.

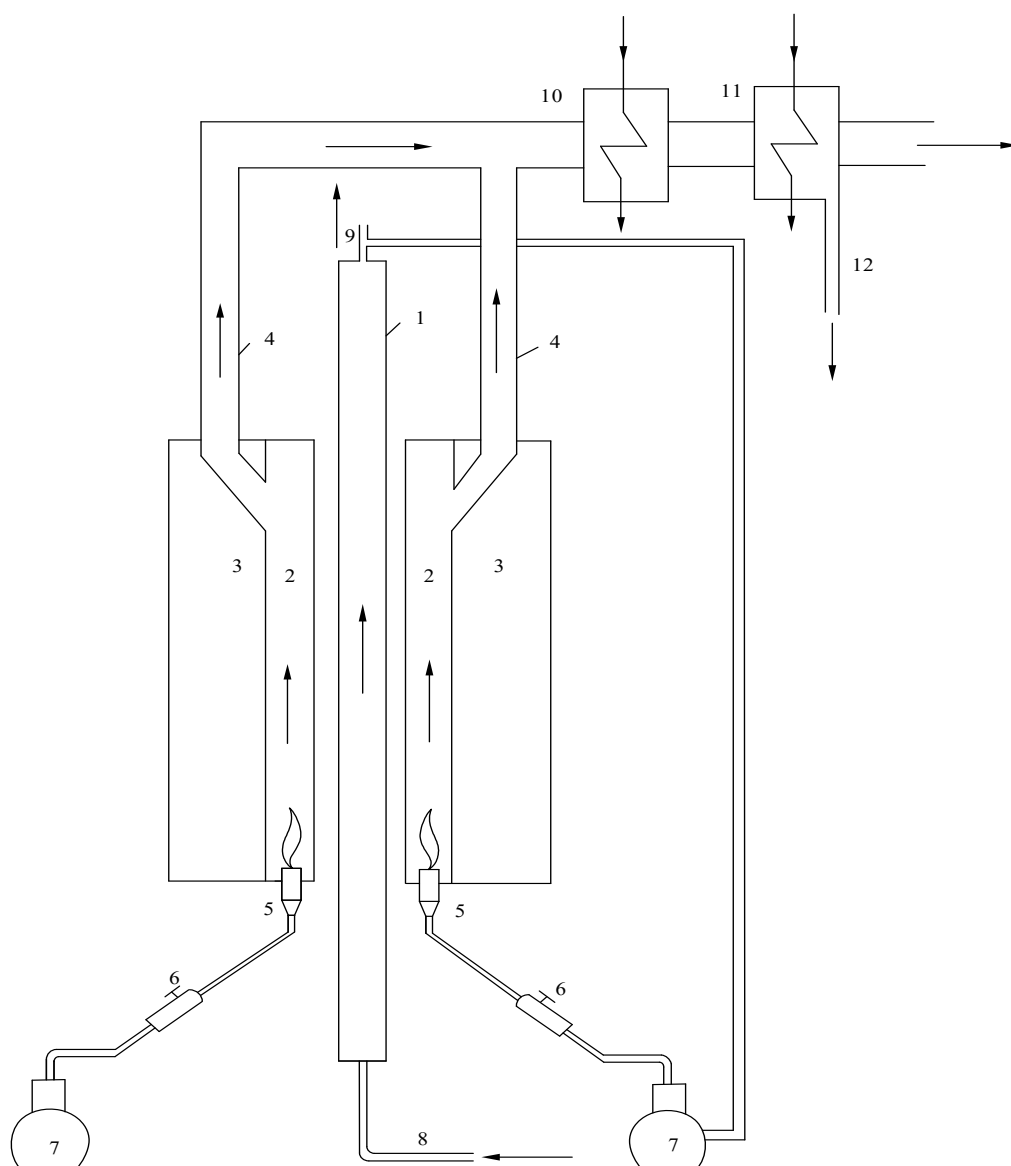


Рис. 4.2.1. Схема установки пиролиза метана

Во избежание аварийно-взрывоопасных ситуаций сначала из системы удаляется кислород путем подачи инертного газа (азота) из баллона в реактор. Количество остаточного кислорода в реакторе определяется отбором пробы на хроматографе. После полного удаления кислорода из системы начинается подача метана в реактор. Анализ состава подаваемого и продуцируемого газов выполняется на хроматографе. Для получения смеси газов в процентном соотношении 60 % водорода и 40 % метана при температуре пиролиза 750 °С можно использовать катализатор никель на кизельгуре [227].

При сжигании водорода в топке газовой печи 2 происходит её нагрев с последующей радиационной передачей теплоты находящемуся в реакторе 1

метану. При достижении температуры метана в реакторе 700 – 900 °С происходит его пиролиз – превращение в водород и углерод (сажу). Часть получаемого водорода направляется для сжигания в горелку 6 с целью обеспечения рабочей температуры в реакторе. Горелка 5 при этом отключается. Преимуществами такого метода получения водорода из метана являются независимость от внешних источников энергии, а также практическое отсутствие вредных выбросов в окружающую среду. Предварительные расчеты показывают, что затраты водорода на поддержание пиролиза метана в зависимости от эффективности тепловой изоляции 3 составят 25 – 30 % от получаемого его количества на выходе из реактора.

Результаты предварительных экспериментальных исследований показывают, что выход на рабочий режим происходит в течении 7 – 10 мин. При этом в качестве сжигаемого в горелке 5 газа применялась метано-водородная смесь. В соответствии с расчетными данными для производства 1 м³ водорода на предлагаемой установке пиролиза метана требуется подвести к метану 1,9 кВт·ч тепловой энергии. В случае использования чистого водорода удельная теплота сгорания 1 м³ водорода составляет 3,0 кВт·ч. Следовательно, для осуществления процесса пиролиза метана в стационарном режиме на предлагаемой установке потребуется направлять на горелочное устройство 63 % продуцируемого водорода. Таким образом, для производства 1 м³ водорода потребуется 1,59 м³ метана, при этом не будет потребляться электроэнергия, и не будут производиться выбросы оксидов углерода в атмосферу.

4.3 Теоретическое исследование тепловых характеристик реактора генерации водорода и углерода из метана

Водород, являющийся ценным химическим сырьём, может быть использован также и как экологически чистое топливо. Для его промышленного получения применяются: электролиз воды; паровая конверсия метана; газификация угля. Однако использование перечисленных методов энергозатратно и приводит к выбросам углекислого газа в атмосферу. К числу менее энергозатратных и более экологичных относится способ получения водорода из метана посредством его

пиролиза. И, в частности, в работе [228] даны результаты теоретических расчетов и экспериментальных исследований пиролиза углеводородного газа в плазмохимическом реакторе с целью получения водорода и пиролизного углерода, содержащего наноуглеродные структуры. Нагрев углеводородного газа выполняется в электродуговом плазменном реакторе до температуры обеспечивающей его разложение на водород и углерод. В работе [229] приводятся расчеты прямого термического разложения метана в барботажной колонне с каталитическим расплавом. Полученные результаты могут быть использованы для выполнения многопараметрической оптимизации с целью подбора расплава (учитывая стоимость и его каталитические свойства), габаритов установки и ее производительности. Нагрев метана до температуры пиролиза осуществляется в установке, использующей в качестве топлива часть метано – водородной смеси, полученной в процессе пиролиза, что позволяет существенно снизить энергетические затраты на получение водорода, а также сократить выбросы углекислого газа в окружающую среду. На установку получен патент на полезную модель № 217185 [230]. В настоящей работе представлена ее модернизированная версия, включающая оборудование для глубокого охлаждения уходящих газов.

4.3.1 Расчет тепловых характеристик установки

При тепловом расчёте реактора и печи при заданных геометрических характеристиках установки, необходимо определить: расход поступающей на горение метано – водородной смеси, обеспечивающей заданную температуру пиролизуемого метана; расход метана, поступающего на пиролиз; общее количество теплоты, получаемой в процессе горения; потери теплоты через тепловую изоляцию и с уходящими газами; количество теплоты, затрачиваемой на пиролиз метана; мощность и коэффициента полезного действия установки [231 – 234].

Для выполнения теплового расчёта использовались следующие исходные данные: $t = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ – температура газа внутри реактора; $\eta_{\text{в}} = 60\%$ – объёмная доля водорода в газовой смеси, выходящей из реактора; $q_{\text{р}} = 74,5\text{ ккал / моль}$ –

количество теплоты, необходимой для осуществления химической реакции
 пиролиза метана; $Q_{CH_4}^p = 8555 \text{ ккал} / \text{м}^3$ – нисшая теплота сгорания метана;
 $Q_{H_2}^p = 2579 \text{ ккал} / \text{м}^3$ – нисшая теплота сгорания водорода;
 $Q_H^p = 0,4Q_{CH_4}^p + 0,6Q_{H_2}^p = 4969 \text{ ккал} / \text{м}^3$ – нисшая теплота сгорания газов (40 %
 метана и 60 % водорода); $\rho_{CH_4} = 0,716 \text{ кг} / \text{м}^3$ – плотность метана;
 $C_p = 0,37 \text{ ккал} / (\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ – теплоемкость метана; $\rho_{H_2} = 0,09 \text{ кг} / \text{м}^3$ – плотность
 водорода; $M = 22,4 \text{ л}$ – объём одного моля газа; $\lambda = 0,03 \text{ ккал} / (\text{м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$ –
 коэффициент теплопроводности тепловой изоляции (кремнезёмная вата);
 $\lambda_{ст} = 40 \text{ ккал} / (\text{м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$ – коэффициент теплопроводности стали; $\delta_{из} = 0,17 \text{ м}$ –
 толщина изоляции; $\delta_{ст} = 0,004 \text{ м}$ – толщина стальных стенок труб реактора и печи;
 $F_{из} = 1,3 \text{ м}^2$ – площадь наружной поверхности тепловой изоляции; $F_{ст} = 0,59 \text{ м}^2$ –
 площадь стен топочной камеры; $V_m = 0,006 \text{ м}^3$ – объём топочной камеры;
 $H_l = 0,58 \text{ м}^2$ – лучевоспринимающая поверхность топочной камеры;
 $t_{cp} = (t + t_b) / 2 = 385 ^\circ\text{C}$ – средняя температура газа в реакторе;
 $S = 3,6V_m / F_{ст} = 0,037 \text{ м}$ – эффективная толщина излучающего слоя;
 $f = 0,0019 \text{ м}^2$ – площадь поперечного сечения реактора;
 $\alpha_1 = 30 \text{ ккал} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$ – коэффициент теплоотдачи на внутренней поверхности
 топки; $\alpha_2 = 10 \text{ ккал} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$ – коэффициент теплоотдачи на внешней
 поверхности тепловой изоляции; $t_g = 20 ^\circ\text{C}$ – температура окружающей среды;
 $t_1 = t = 750 ^\circ\text{C}$ – температура внутренней поверхности металлической стенки топки;
 $D_1 = 57 \text{ мм}$ – внутренний диаметр цилиндрического реактора; $D_2 = 108 \text{ мм}$ –
 внутренний диаметр печи; $D_3 = 159 \text{ мм}$ – внешний диаметр печи; $D_4 = 500 \text{ мм}$ –
 диаметр установки; $L = 700 \text{ мм}$ – длина печи; $P_p = 2 \text{ ати}$ – давление в реакционной
 зоне.

Ключевыми параметрами установки являются температура, давление и
 расход газа внутри реактора, которые контролируются с помощью термопары,

манометра и регулятора расхода. Процентное содержание водорода и метана в метано-водородной смеси, получаемой на выходе из реактора пиролиза метана, определялось посредством хроматографа Кристаллюкс-4000М.

Допущения, принятые в расчетах:

1. Температура внешней поверхности стенки реактора в стационарном режиме работы принята равной температуре внутренней поверхности стенки печи;
2. Теплопроводностью по толщине металлической стенки реактора ($\delta_{\text{ст}} = 0,004 \text{ м}; \lambda_{\text{ст}} = 40 \text{ ккал} / (\text{м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$) пренебрегается;
3. Температура метана в пределах внутреннего диаметра реактора принимается постоянной;
4. Температура по высоте реактора принимается постоянной.

Правомерность первого и третьего допущений подтверждается показаниями термопар; второе допущение также правомерно – перепад температуры по толщине стенки реактора составляет менее 1°C . Четвертое допущение правомерно в случае поддержания постоянной температуры по высоте реактора.

Используя исходные данные, были получены следующие характеристики:

1. Коэффициент теплопередачи через наружную стенку печи и тепловую изоляцию $k = 0,26 \text{ ккал} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$;
2. Удельный тепловой поток через тепловую изоляцию $q_{\text{из}} = k(t_1 - t_{\text{в}}) = 189,8 \text{ ккал} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$;
3. Температура наружной поверхности изоляции $t_{\text{из}} = q_{\text{из}} / \alpha_2 + t_{\text{в}} = 38,98^\circ\text{C}$;
4. Тепловые потери через наружную поверхность изоляции $Q_{\text{из}} = q_{\text{из}} F_{\text{из}} = 246,74 \text{ ккал} / \text{час}$;
5. Доля тепловых потерь в окружающую среду от теплоты затраченного топлива $Q_{\text{из}} / Q_H^p(100) = 4,97\%$;
6. Коэффициент сохранения теплоты $\phi = (100 - q_5) / 100 = 0,96$.

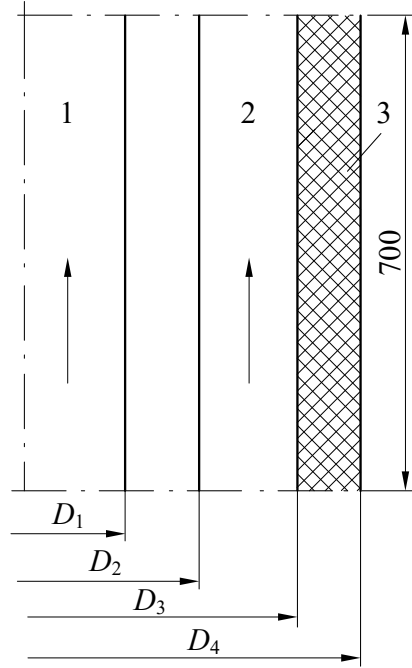


Рис. 4.3.1. Схема к тепловому расчету установки пиролиза метана

Теоретический объем воздуха для полного сгорания смеси находится по формуле

$$V^0 = 0,0476 \left(0,5H_2 + \sum \left(m + \frac{n}{4} \right) C_m H_n \right) = 5,236 \text{ м}^3 / \text{м}^3. \quad (4.1)$$

Теоретические объемы азота (N_2), трехатомных газов (RO_2) и водяных паров (H_2O) находятся по формулам

$$V_{N_2}^0 = 0,079 V^0 = 4,14 \text{ м}^3 / \text{м}^3. \quad (4.2)$$

$$V_{RO_2}^0 = 0,01 \left(\sum m C_m H_n \right) = 0,4 \text{ м}^3 / \text{м}^3. \quad (4.3)$$

$$V_{H_2O}^0 = 0,01 \left(H_2 + \sum \frac{n}{2} C_m H_n \right) = 1,4 \text{ м}^3 / \text{м}^3. \quad (4.4)$$

Энтальпия газов при полном сгорании (коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1$) и соответствующей температуре находится по формуле

$$I_z^0 = V_{RO_2} (c^v)_{CO_2} + V_{N_2}^0 (c^v)_{N_2} + V_{H_2O}^0 (c^v)_{H_2O}, \text{ ккал} / \text{м}^3, \quad (4.5)$$

где $(c^v)_{CO_2}$, $(c^v)_{N_2}$, $(c^v)_{H_2O}$ — энтальпия CO_2 , N_2 , H_2O при соответствующей температуре.

Энтальпия теоретически необходимого воздуха при $\alpha = 1$ и соответствующей температуре будет

$$I_B^0 = V^0 (c^v)_B, \text{ ккал} / \text{м}^3, \quad (4.6)$$

где $(c^v)_B$ — энтальпия воздуха при соответствующей температуре.

При расчёте теплового баланса принимаем $Q_p^p = Q_H^p = 4969 \text{ ккал} / \text{м}^3$. Температуру уходящих газов принимаем $t_{yx} = 1080^\circ\text{C}$ с последующим уточнением. Энтальпия уходящих газов $I_{yx} = 2562 \text{ ккал} / \text{м}^3$. Энтальпия теоретически необходимого количества воздуха при $t_b = 20^\circ\text{C}$ будет $I_b = \alpha I_b^0 = 1,1 \cdot 60 = 66 \text{ ккал} / \text{м}^3$.

Потери теплоты с уходящими газами находятся по формуле

$$q_2 = [(I_{yx} - I_b) / Q_p^p] \cdot 100 = 34,4 \%$$

Суммарные тепловые потери установки будут

$$\Sigma q = q_2 + q_3 + q_5 = 56,1 \%,$$

где $q_3 = 0,5 \%$ – потери теплоты от химического недожога; $q_5 = 5,6 \%$ – потери теплоты в окружающую среду.

Коэффициент полезного действия установки составляет: $\eta = 100 - \Sigma q = 43,9 \%$.

Количество теплоты, затрачиваемой на осуществление химической реакции пиролиза метана, $Q_{\text{пн}} = q_{\text{п}} / M = 74,5 / 0,0224 = 794 \text{ ккал} / \text{м}^3$. Количество теплоты, необходимой для нагрева метана от 20°C до 750°C , $Q_m = C_p(t - t_b) = 270 \text{ ккал} / \text{м}^3$. Количество теплоты, затрачиваемой на нагрев 1 м^3 газа в реакторе пиролиза, $Q_p = (Q_{\text{пн}} + Q_m) / 0,6 = 1773 \text{ ккал} / \text{м}^3$.

Найдем объем воздуха и продуктов сгорания при работе топki без наддува при $\alpha = 1,1$. Объем воздуха $V_b = (\alpha - 1)V^0 = 0,6 \text{ м}^3 / \text{м}^3$. Объем водяных паров $V_{H_2O} = V_{H_2O}^0 + 0,016(\alpha - 1)V^0 = 1,41 \text{ м}^3 / \text{м}^3$. Объем газов: $V_z = V_{RO_2}^0 + V_{N_2}^0 + V_{H_2O}^0 + V_b = 7,2 \text{ м}^3 / \text{м}^3$.

Доли газов находятся по формулам

$$r_{RO_2} = \frac{V_{RO_2}^0}{V_z} = 0,062; \quad r_{H_2O} = \frac{V_{H_2O}^0}{V_z} = 0,218; \quad r_n = r_{RO_2} + r_{H_2O} = 0,278.$$

Суммарное давление трехатомных газов будет $p_n = p \cdot r_n = 0,278 \text{ атм}$.

Коэффициент ослабления лучей трехатомных газов при температуре на выходе из топki $t_{yx} = 1080^\circ\text{C}$ находится по формуле

$$k_z = \frac{0,8 + 1,6 r_{H_2O}}{\sqrt{p_n S}} \left(1 - 0,38 \frac{t_{yx}}{1000} \right) r_n = 5,48.$$

Формулы для определения степени черноты топочной среды a , степени экранирования топки Ψ и эффективной степени черноты факела a_{ϕ} имеют вид:
 $a = 1 - e^{-kpS} = 0,055$; $\Psi = H_{\text{л}} / F_{\text{ст}} = 0,58 / 0,59 = 0,98$; $a_{\phi} = \beta a = 0,058$, $kpS = 0,057$.

Степень черноты топки находится по формуле

$$a_{\text{т}} = \frac{0,82a_{\phi}}{a_{\phi} + (1 - a_{\phi})\Psi\xi} = 0,046,$$

где $\xi = 1$ – коэффициент загрязнения топки.

Теплота, вносимая в топку с воздухом, $Q_{\text{в}} = 66 \text{ ккал} / \text{м}^3$.

Тепловыделение в топке на 1 м^3 топлива

$$Q_{\text{п}} = Q_{\text{в}} + Q_{\text{р}} \frac{100 - q_3}{100} = 5010 \text{ ккал} / \text{м}^3.$$

Теплота от топки к реактору передается конвекцией и излучением. Общее количество полезно используемой теплоты примем равным $Q_{\text{п}} = 5000 \text{ ккал} / \text{час}$.

Для расчета передачи теплоты конвекцией найдем объем $V_{\text{м}}$ и скорость $W_{\text{м}}$ прокачиваемого через реактор метана

$$V_{\text{м}} = \frac{Q_{\text{п}}}{Q_{\text{р}}} = 3,84 \text{ м}^3 / \text{час}; \quad W_{\text{м}} = \frac{V_{\text{м}}(t_{\text{ср}} + 273)}{3600 \cdot f \cdot 273} = 1,35 \text{ м} / \text{с}.$$

Для расчета коэффициента теплоотдачи конвекцией найдем критерии Прандтля и Рейнольдса: $\text{Pr}_{\text{м}} = 0,82$ при $t_{\text{ср}} = 385^\circ\text{C}$; $\text{Pr}_{\text{ст}} = 0,9$ при $t_{\text{ст}} = 750^\circ\text{C}$; $\text{Re} = \frac{W_{\text{м}} D_1}{\nu} = 1086$, где $\nu = 61 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$ – кинематический коэффициент вязкости метана.

Так как $\text{Re} < 2300$ (ламинарный режим течения), то коэффициент теплоотдачи находится по следующему критериальному уравнению

$$Nu = 1,4 \left(Re \frac{d}{L} \right)^{0,4} \cdot Pr_M^{0,33} \left(\frac{Pr_M}{Pr_{CT}} \right)^{0,25} = 7,29.$$

Коэффициент теплоотдачи конвекцией находится по формуле

$$\alpha_k = Nu \lambda_m / D_1 = 10,65 \text{ ккал} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}).$$

Если в качестве основного принять конвективный теплообмен, то формула суммарного теплообмена имеет вид

$$q_0 = (\alpha_k + \alpha_l)(t_{yx} - t_{cp}) = 53700 \text{ ккал} / \text{м}^2,$$

$$\text{где } \alpha_l = \frac{\varepsilon C_0}{10^8} \frac{t_2^4 - t_{cp}^4}{t_2 - t_{cp}} = \varepsilon C_0 \Theta = 66,47 \text{ ккал} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}); \Theta = \frac{1}{10^8} \frac{t_{yx}^4 - t_{cp}^4}{t_{yx} - t_{cp}} = 45,52 ^\circ\text{C};$$

$\varepsilon_m = 0,4$ — степень черноты топки; $\varepsilon_n = 1 / [1/\varepsilon'_p + F_p(1/\varepsilon_2 - 1)/F_2] = 0,744$ — приведенная степень черноты тел; $F_p = \pi D_1 L = 0,125 \text{ м}^2$; $F_2 = \pi D_2 L = 0,238 \text{ м}^2$; $\varepsilon'_p = 0,5(\varepsilon_p + 1) = 0,8$ — эффективная степень черноты оболочки реактора; $\varepsilon_2 = 0,85$.

Общее количество полезно используемой теплоты $Q'_n = q_0 F_p = 4800 \text{ ккал} / \text{час}$.

Различие с предварительно принятой величиной $Q_n = 5000 \text{ ккал} / \text{час}$ составляет 4 %. Считаем, что результат удовлетворительный, дополнительный перерасчет не требуется.

Полный расход топлива

$$B_p = \frac{Q_n \cdot 100}{Q_p \eta} = 3,12 \text{ м}^3 / \text{час}.$$

Теплосодержание газов на выходе из топки

$$J''_m = Q_m - \frac{Q_n}{B_p \phi} = 2688 \text{ ккал} / \text{м}^3.$$

Этому теплосодержанию по $J - \mathcal{G}''$ таблице соответствует $\mathcal{G}'' = 1129 ^\circ\text{C}$.

При $\mathcal{G}''_m = 1129 ^\circ\text{C}$ средняя теплоёмкость продуктов сгорания

$$V \cdot c_{\text{cp}} = \frac{Q_m - J_m''}{t_a - g_m''} = 2,47 \text{ ккал} / (\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}).$$

Температура газов на выходе из топки находится по формуле

$$g_m'' = \frac{t_a + 273}{\left(\frac{1,27 \cdot 10^{-8} \cdot \xi \cdot H_{\text{л}} \cdot a_{\text{т}} \cdot T a^3}{\phi \cdot B_p \cdot V c_{\text{cp}}} \right)^{0,6} + 1} - 273 = 1173 ^\circ\text{C}.$$

Расхождение с ранее принятой $t_2 = 1080 ^\circ\text{C}$ составляет 0,7 %. Расчет окончен.

Через реактор прокачивается $V_m = 3,76 \text{ м}^3 / \text{час}$ метана, поступающего на пиролиз. Полный расход сжигаемого в печи топлива, необходимого для пиролиза будет $B_p = 3,12 \text{ м}^3 / \text{час}$. При этом образуется $V_{H_2} = \eta_v \cdot V_m = 0,6 \cdot 3,76 = 2,26 \text{ м}^3 / \text{час}$ водорода на что затрачивается теплота $Q = B_p Q_p^p = 15503 \text{ ккал} / \text{час}$. Этому количеству теплоты соответствует тепловая мощность установки $N = 18,043 \text{ кВт}$. При этом на производство 1 м^3 водорода расходуется $q = 7,98 \text{ кВт} \cdot \text{час} / \text{м}^3$.

Приведенные расчеты выполнены для одного частного случая, связанного с количеством поступающего на пиролиз метана и количеством сжигаемой в газовой печи метано-водородной смеси. Для любых других вариантов исходных данных (процентное содержание водорода и метана, температура пиролиза и др.) расчет следует повторять.

Выводы по разделу 4.3

Выполнен тепловой расчет установки пиролиза метана, для нагрева которого используется получаемая в процессе пиролиза метано – водородная смесь (40 % метана, 60 % водорода). Показано, что при сжигании $3,12 \text{ м}^3 / \text{час}$ метано – водородной смеси в топке печи на выходе из реактора пиролиза метана получается $2,26 \text{ м}^3 / \text{час}$ водорода при использовании $3,76 \text{ м}^3 / \text{час}$ пиролизуемого метана.

Экономичность предложенного способа получения водорода путем нагрева и пиролиза метана в газовой печи по сравнению, например, с электронагревом

связана с использованием части метано-водородной смеси, получаемой на выходе из реактора, в качестве топлива в газовой печи. Использование части получаемого водорода в данном случае представляет расход на собственные нужды. Его использование позволяет значительно сократить выбросы углекислого газа в окружающую среду, так как при его сгорании получается водяной пар, присутствующий в выхлопных газах печи. Их глубокое охлаждение в калориферах до температуры точки росы водяного пара позволяет получить конденсирующуюся из выхлопных газов дистиллированную воду. Проведенные экспериментальные исследования показали, что на 1 м³ сжигаемой метано-водородной смеси получается около 0,5 л дистиллированной воды. В качестве охлаждающей дымовые газы среды в калориферах используется водопроводная вода, которая после ее нагрева от теплоты уходящих газов может быть использована для обогрева помещений. Таким образом, в данном случае, наряду с экономическими и экологическими преимуществами, можно получить чистую дистиллированную воду, а также осуществлять обогрев помещений, что свидетельствует о возможности максимального использования потенциала сжигаемой в печи метано-водородной смеси.

Заключение

1. Установлено, что оптимальными для получения наноструктурных материалов и водорода являются нанесенные никелевые катализаторы. Они представляют собой двух- или трехкомпонентную систему, включающую активный элемент (Ni), носитель (Al_2O_3 , SiO_2 и др.) и (иногда) промотор (Cu, Fe, Co и др.), добавляемый к основному катализатору. При этом, катализаторы одинакового состава, но приготовленные разными методами, могут проявлять разную каталитическую активность. Это обусловлено тем, что они характеризуются различным размером частиц, фазовым распределением и взаимодействием с материалом подложки.

2. Предложена технология получения наноструктурных никелевых катализаторов пиролиза метана на основе золь-гель метода с использованием псевдобемита в качестве источника оксида алюминия. Изучено влияние температуры кальцинирования материала на физико-химические и каталитические свойства. Установлено, что размер частиц оксида никеля практически не изменяется в ходе термической обработки, то есть размер частиц задаётся в ходе приготовления золь-геля. Предложенная методика приводит к образованию материалов с высоким объёмом пор по сравнению с материалами аналогичного состава. Также особенностью метода является отсутствие кристаллических никель-алюминиевых шпинелей. Повышение температуры прокалики приводит к увеличению объёма пор и степени взаимодействия активной фазы и носителя. Наибольшую каталитическую активность в процессе разложения природного газа проявил образец, полученный при 650°C , характеризующийся наибольшим объёмом пор и дисперсностью активной фазы.

3. Проведённый анализ морфологии показал, что все исследованные катализаторы представляют собой рыхлые структуры из округлых частиц, размером порядка 30 – 257 нм, тогда как УП характеризуются волокнистой структурой, состоящей из УНТ с диаметрами преимущественно 44 – 100 нм. Катализатор $80\text{Ni}/10\text{Cu}/10\text{SiO}_2$, обеспечивший наибольшую конверсию метана и мольную концентрацию водорода при 650 и 750°C , содержит более широкий

разброс размеров зерен (примерно 54 – 257 нм), что коррелирует с формированием более развитой структуры УНТ с широким распределением диаметров (около 44 – 105 нм) и появлением сдвоенных нанотрубок толщиной свыше 100 нм. Это указывает на ключевую роль согласования морфологии катализатора (размер, распределение и дисперсность частиц Ni – Cu) с температурой процесса для управления одновременно скоростью образования водорода и качеством углеродного продукта. ПЭМ-анализ показал, что Ni-катализатор с медным промотором даёт УНТ с более широким распределением диаметров, меньшим выравниванием стенок и наличием аморфного углерода, тогда как безмедные катализаторы обеспечивают более однородные УНТ с лучшим выравниванием и более чистой поверхностью. Это согласуется с результатами дифракционной картины, указывающими на более низкую кристалличность Cu-содержащего катализатора, и подтверждает, что добавка Cu существенно влияет на структуру углеродного продукта.

4. Разработана новая нестационарная математическая модель процесса термokatалитического разложения метана, учитывающая закон сохранения массы и уравнение Аррениуса. Модель верифицирована путём идентификации скоростей химических реакций, энергий активации, факторов столкновения молекул для разработанных в диссертации катализаторов. Таким образом создана цифровая модель процесса термokatалитического разложения метана, позволяющая выполнять компьютерное моделирование исследуемого процесса с погрешностью менее 10 %, сохраняя ресурс оборудования и сырьё для экспериментов. Модель, представленная в данной работе, позволяет провести базовый технико-экономический анализ и оптимизировать условия пиролиза.

5. Предложен способ и конструкция для получения наноструктурного углерода и водорода путем пиролиза метана. Ее ключевым преимуществом является использование метано-водородной смеси в качестве печного топлива, обеспечивающего пиролиз. Для осуществления процесса пиролиза метана в стационарном режиме на предлагаемой установке потребуется направлять на горелочное устройство 63 % продуцируемого водорода. Таким образом, для

производства 1 м³ водорода потребуется 1,59 м³ метана, при этом не будет потребляться электроэнергия, и не будут производиться выбросы оксидов углерода в атмосферу. Разработано электромагнитное устройство для периодического удаления углеродных частиц из реакционной зоны установки пиролиза метана.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2024-0014) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета (создание новых молодёжных лабораторий).

Список литературы

1. Serban, M. Hydrogen production by direct contact pyrolysis of natural gas / M. Serban, M.A. Lewis, C.L. Marshall, R.D. Doctor // *Energy Fuel*. - 2003. - V. 17. - P. 705–713.
2. Pashchenko, D. Hydrogen-rich gas as a fuel for the gas turbines: A pathway to lower CO₂ emission / D. Pashchenko // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2023. - № 173. - P. 1-13.
3. Kudinov, I.V. Methane Pyrolysis in Molten Media for Hydrogen Production: A Review of Current Advances / I.V. Kudinov, Y.V. Velikanova, M.V. Nenashev, T.F. Amirov, A.A. Pimenov // *Petroleum Chemistry*. - 2023. - V. 63. - № 9. - P. 1017–1026.
4. Pleshivtseva, Y. Comprehensive review of low carbon hydrogen projects towards the decarbonization pathway / Y. Pleshivtseva, M. Derevyanov, A. Pimenov, A. Rapoport // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2023. - V. 48. - № 10. - P. 3703–3724.
5. Януш, О.Б. Политические дилеммы водородной энергетики / О.Б. Януш // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. - 2021. - Т. 23. - № 2. - С. 173–180.
6. Аксютин, О. Роль российского природного газа в развитии водородной энергетики / О. Аксютин, А. Ишков, К. Романов, Р. Тетеревлев // *Энергетическая политика*. - 2021. - Т. 157. - № 3. - С. 6–19.
7. Почанин, Ю.С. Водородное топливо. Производство, хранение, использование / Ю.С. Почанин. - 2022. - 290 с.
8. Rostrup-Nielsen, J.R. Catalysis and large-scale conversion of natural gas / J.R. Rostrup-Nielsen // *Catalysis Today*. - 1994. - V. 21. - № 2–3. - P. 257–267.
9. Tarasov, B.P. Hydrogen energetics: Past, present, prospects / B.P. Tarasov, M.V. Lototskii // *Russian Journal of General Chemistry*. - 2007. - V. 77. - P. 660–675.
10. Awadallah, A.E. Catalytic decomposition of natural gas to CO/CO₂-free hydrogen production and carbon nanomaterials using MgO-supported monometallic iron family catalysts / A.E. Awadallah, M.S. Abdel-Mottaleb, A.A. Aboul-Enein, M.M.

Yonis, A.K. Aboul-Gheit // Chemical Engineering Communications. - 2015. - V. 202. - № 2. - P. 163–174.

11. European Commission. A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe / European Commission. - Brussels, 2020. - URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0301> (дата обращения: 12.05.2024).

12. Попов, М.В. Повышение эффективности процесса получения метано-водородной смеси каталитическим разложением легких углеводородов: дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / Попов Максим Викторович. - Новосибирск, 2019. – 148 с.

13. Abanades, A. Experimental analysis of direct thermal methane cracking / A. Abanades, E. Ruiz, E.M. Ferruelo, F. Hernandez, J.M. Martinez, A. Cabanillas, J.M. Martinez-Val, J.A. Rubio, C. Lopez, R. Gavela, G. Barrera, C. Rubbia, D. Salmieri, E. Rodilla, D. Gutierrez // International Journal of Hydrogen Energy. - 2011. - V. 36. - № 20. - P. 12877–12886.

14. Dagle, R.A. An overview of natural gas conversion technologies for co-production of hydrogen and value added solid carbon products / R.A. Dagle, V. Dagle, M.D. Bearden, J.D. Holladay, T.R. Krause, S. Ahmed // Washington, DC: U.S. Department of Energy. - 2017.

15. Leal Perez, B. Methane pyrolysis in a molten gallium bubble column reactor for sustainable hydrogen production: Proof of concept & techno-economic assessment / B. Leal Perez, J.A. Medrano Jiménez, R. Bhardwaj, E. Goetheer, M. van Sint Annaland, F. Gallucci // International Journal of Hydrogen Energy. - 2021. - V. 46. - № 7. - P. 4917–4935.

16. Парфенов, В.Е. Пиролиз метана водородного направления: особенности применения металлических расплавов (обзор) / В.Е. Парфенов, Н.В. Никитченко, А.А. Пименов, А.Е. Кузьмин, М.В. Куликова, О.Б. Чупичев, А.Л. Максимов // Журнал прикладной химии. - 2020. - Т. 93. - № 5. - С. 611–619.

17. Parmon, V.N. New catalysts and catalytic processes to produce hydrogen and syngas from natural gas and other light hydrocarbons / V.N. Parmon, G.G. Kuvshinov, V.A. Sadykov, V.A. Sobyenin // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1998. – V. 19. – P. 677–684.

18. Prabowo, J. Solid carbon co-products from hydrogen production by methane pyrolysis: Current understandings and recent progress / J. Prabowo, L. Lai, B. Chivers, D. Burke, A.H. Dinh, L. Ye, Y. Wang, Y. Wang, Li Wei, Y. Chen // Carbon. - 2024. - V. 216. - P. 1–12.
19. De Jong, K.P. Carbon Nanofibers: Catalytic synthesis and applications / K.P. De Jong, J.W. Geus // Catalysis Reviews – Science and Engineering. - 2000. - V. 42. - № 4. - P. 481–510.
20. Фенелонов, В.Б. Текстура и адсорбционные свойства волокнистого углерода, получаемого разложением углеродсодержащих газов на металлических катализаторах / В.Б. Фенелонов, Л.Б. Авдеева, В.И. Жейвот, Л.Г. Оккель, О.В. Гончарова, Л.Г. Пимнева // Кинетика и катализ. - 1993. - Т. 34. - № 3. - С. 545–549.
21. Гришин, Д.А. Синтез углеродных нанотрубок пиролизом метана : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.07 / Гришин Дмитрий Александрович. - М., 2005.
22. Кожитов, Л.В. Перспективные наноматериалы на основе углерода / Л.В. Кожитов, И.В. Запороцкова, В.В. Козлов // Вестник Волгоградского государственного университета. - 2009–2010. - Т. 10. - № 4. - С. 63–85.
23. Mohamed, A. Synthesis, characterization, and applications carbon nanofibers / A. Mohamed // Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites. Elsevier, 2019. - P. 243–257.
24. Lua, A.C. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni-Cu-Co alloy particles / A.C. Lua, H.Y. Wang // Applied Catalysis B: Environmental. - 2014. - V. 156. - P. 84–93.
25. Arutyunov, V.S. Hydrogen Energy: Significance, Sources, Problems, and Prospects (A Review) / V.S. Arutyunov // Petroleum Chemistry. - 2022. - V. 62. - P. 583–593.
26. Msheik, M. Methane cracking for hydrogen production: a review of catalytic and molten media pyrolysis / M. Msheik, S. Rodat, S. Abanades // Energies. - 2021. - V. 14. - № 11. - P. 1–35.
27. Jiang, C. Methane catalytic pyrolysis by microwave and thermal heating over carbon nanotube-supported catalysts: productivity, kinetics, and energy efficiency / C.

Jiang, I-W. Wang, X. Bai, S. Balyan, B. Robinson, J. Hu, W. Li, A. Deibel, X. Liu, F. Li, L.M. Neal, J. Dou, Y. Jiang, R. Dagle, J.A. Lopez-Ruiz, G. Skoptsov // *Ind. & Engin. Chem. Research.* - 2022. - V. 61. - № 15. P. 5080–5092.

28. Ashik, U.P.M. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane. A review / U.P.M. Ashik, W.M.A.W. Daud, H.F. Abbas // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* - 2015. - V. 44. - P. 221–256.

29. Steinberg, M. Production of hydrogen and methanol from natural gas with reduced CO₂ emission / M. Steinberg // *International Journal of Hydrogen Energy.* - 1998. - V. 23. - № 6. - P. 419–425.

30. Muradov, N. Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction / N. Muradov, F. Smith, A. T-Raissi // *Catalysis Today.* - 2005. - V. 102–103. - P. 225–233.

31. Кудинов, И.В. Моделирование термического разложения метана и образования твердых углеродных частиц / И.В. Кудинов, А.А. Пименов, Г.В. Михеева // *Нефтехимия.* - 2020. - Т. 60. - № 6. - С. 781–785.

32. Schützenberger, P. Sur quelques faits relatifs à l'histoire du carbone / P. Schützenberger, L. Schützenberger // *CR Acad. Sci. Paris.* - 1890. - V. 111. - P. 774–778.

33. Fan, Z. Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review / Z. Fan, W. Weng, J. Zhou, D. Gu, W. Xiao // *Journal of Energy Chemistry.* - 2020. - V. 58. - P. 415–430.

34. Amin, A.M. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production / A.M. Amin, E. Croiset, W. Epling // *International Journal of Hydrogen Energy.* - 2011. - V. 36. - № 4. - P. 2904–2935.

35. Frusteri, F. H₂ production by methane decomposition: catalytic and technological aspects / F. Frusteri, G. Italiano, C. Espro, C. Cannilla, G. Bonura // *International Journal of Hydrogen Energy.* - 2012. - V. 37. - P. 16367–16374.

36. Zardin, L. Hydrogen production by methane decomposition over Co-Al mixed oxides derived from hydrotalcites: effect of the catalyst activation with H₂ or CH₄ / L. Zardin, O.W. Perez-Lopez // *International Journal of Hydrogen Energy.* - 2017. - V. 42. - P. 7895–7907.

37. Sánchez-Bastardo, N. Methane pyrolysis for zero-emission hydrogen production: A potential bridge technology from fossil fuels to a renewable and sustainable hydrogen economy / N. Sánchez-Bastardo, R. Schlögl, H. Ruland // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2021. - V. 60. - № 32. - P. 11855–11881.
38. Zein, S.S.H. Kinetic studies on catalytic decomposition of methane to hydrogen and carbon over Ni/TiO₂ catalyst / S.S.H. Zein, A.R. Mohamed, P.S. Talpa Sai // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2004. - V. 43. - № 16. - P. 4864–4870.
39. Suelves, I. Effects of reaction conditions on hydrogen production and carbon nanofiber properties generated by methane decomposition in a fixed bed reactor using a NiCuAl catalyst / I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios // *Journal of Power Sources*. - 2009. - V. 192. - № 1. - P. 35–42.
40. Saraswat, S.K. Kinetic study and modeling of homogeneous thermocatalytic decomposition of methane over a Ni–Cu–Zn/Al₂O₃ catalyst for the production of hydrogen and bamboo-shaped carbon nanotubes / S.K. Saraswat, B. Sinha, K.K. Pant, R.B. Gupta // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2016. - V. 55. - № 45. - P. 11672–11680.
41. Serrano, D.P. Hydrogen production by methane decomposition: origin of the catalytic activity of carbon materials / D.P. Serrano, J.A. Botas, J.L.G. Fierro, R. Guillo-Lopez, P. Pizarro, G. Gomez // *Fuel*. - 2010. - V. 89. - № 6. - P. 1241–1248.
42. Чесноков, В.В. Технология получения водорода и углеродных нановолокон из природного газа / В.В. Чесноков // *Кинетика и катализ*. - 2022. - Т. 63. - № 1. - С. 77–85.
43. Slater, W.E. The influence of different surfaces on the decomposition of methane / W.E. Slater // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. - 1916. - V. 109. - P. 160–164.
44. Yamaguti, B. The catalysis of nickel on the thermal decomposition of methane / B. Yamaguti // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. - 1927. - V. 2. - P. 289–294.
45. Курмашов, П.Б. Совершенствование процесса синтеза нановолокнистого углерода и водорода на катализаторах, приготовленных

методом синтеза горением раствора / П.Б. Курмашов. - Томск, 2021. - Дис. ... канд. техн. наук.

46. Байрамов, В.М. Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. - М.: Издательский центр «Академия», 2003. - 256 с.

47. Li, Y. Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: A review / Y. Li, D. Li, G. Wang // *Catalysis Today*. - 2011. - V. 162. - № 1. - P. 1–48.

48. Solov'ev, E.A. Hydrogen production based on the selective catalytic pyrolysis of propane / E.A. Solov'ev, D.G. Kuvshinov, I.S. Chukanov, D.Y. Ermakov, G.G. Kuvshinov // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. - 2008. - V. 42. - P. 611–621.

49. Ermakova, M.A. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon. Part I. Nickel catalysts / M.A. Ermakova, D.Y. Ermakov, G.G. Kuvshinov // *Applied Catalysis A: General*. - 2000. - V. 201. - № 1. - P. 61–70.

50. Bayat, N. Methane decomposition over Ni–Fe/Al₂O₃ catalysts for production of CO_x-free hydrogen and carbon nanofiber / N. Bayat, M. Rezaei, F. Meshkani // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2016. - V. 41. - № 3. - P. 1574–1584.

51. Zhou, L. Unsupported Ni–Pt alloy metal catalysts prepared by water-in-oil (W/O) microemulsion method for methane cracking / L. Zhou, J.M. Basset // *Fuel*. - 2016. - V. 181. - P. 805–810.

52. Chen, J. Production of CO_x-free hydrogen and nanocarbon by direct decomposition of undiluted methane on Ni–Cu–alumina– catalysts / J. Chen, Y. Li, Z. Li, X. Zhang // *Applied Catalysis A: General*. - 2004. - V. 269. - № 1–2. - P. 179–186.

53. Bayat, N. CO_x-free hydrogen and carbon nanofibers production by methane decomposition over nickel-alumina catalysts / N. Bayat, M. Rezaei, F. Meshkani // *Korean Journal of Chemical Engineering*. - 2016. - V. 33. - P. 490–499.

54. Bayat, N. Methane dissociation to CO_x-free hydrogen and carbon nanofiber over Ni–Cu/Al₂O₃ catalysts / N. Bayat, M. Rezaei, F. Meshkani // *Fuel*. - 2017. - V. 195. - P. 88–96.

55. Bayat, N. Hydrogen and carbon nanofibers synthesis by methane decomposition over Ni-Pd/Al₂O₃ catalyst / N. Bayat, M. Rezaei, F. Meshkani // International Journal of Hydrogen Energy. - 2016. - V. 41. - № 12. - P. 5494–5503.
56. Dupuis, A.C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes – a review / A.C. Dupuis // Progress in Materials Science. - 2005. - V. 50. - № 8. - P. 929–961.
57. Torres, D. Co-, Cu- and Fe-doped Ni/Al₂O₃ catalysts for the catalytic decomposition of methane into hydrogen and carbon nanofibers / D. Torres, J.L. Pinilla, I. Suelves // Catalysts. - 2018. - V. 8. - № 8. - P. 3–15.
58. Dasireddy, V.D. Activation and decomposition of methane over cobalt-, copper-, and iron-based heterogeneous catalysts for CO_x-free hydrogen and multiwalled carbon nanotube production / V.D. Dasireddy, B. Likoza // Energy Technology. - 2017. - V. 5. - P. 1344–1355.
59. Alves, L. Catalytic methane decomposition to boost the energy transition: scientific and technological advancements / L. Alves, V. Pereira, T. Lagarteira, A. Mendes // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2021. - V. 137. - P. 1–20.
60. Takenaka, S. Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime / S. Takenaka, H. Ogihara, I. Yamanaka, K. Otsuka // Applied Catalysis A: General. - 2001. - V. 217. - № 1–2. - P. 101–110.
61. Takenaka, S. Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber / S. Takenaka, S. Kobayashi, H. Ogihara // Journal of Catalysis. - 2003. - V. 217. - № 1. - P. 79–87.
62. Frusteri, F. CH₄ decomposition on Ni and Co thin layer catalysts to produce H₂ for fuel cell / F. Frusteri, G. Italiano, C. Espro, F. Arena // Catalysis Today. - 2011. - V. 171. - № 1. - P. 60–66.
63. Reshetenko, T.V. Catalytic filamentous carbon: structural and textural properties / T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, Z.R. Ismagilov, V.V. Pushkarev, S.V. Cherepanova, A.L. Chuvilin, V.A. Likholobov // Carbon. - 2004. - V. 42. - № 8. - P. 2501–2507.

64. Chai, S-P. Preparation of carbon nanotubes over cobalt-containing catalysts via catalytic decomposition of methane / S-P. Chai, S.H.S. Zein, A.R. Mohamed // Chemical Physics Letters. - 2006. - V. 426. - № 4–6. - P. 345–350.
65. Avdeeva, L.B. Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon / L.B. Avdeeva, T.V. Reshetenko, Z.R. Ismagilov, V.A. Likholobov // Applied Catalysis A: General. - 2002. - V. 228. - № 1–2. - P. 53–63.
66. Gao, B. Catalytic performance and reproducibility of Ni/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ mesoporous aerogel catalysts for methane decomposition / B. Gao, I-W. Wang, L. Ren, T. Haines, J. Hu // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2018. - V. 58. - № 2. - P. 798–807.
67. Kutteri, D.A. Methane decomposition to tip and base grown carbon nanotubes and CO_x-free H₂ over mono-and bimetallic 3d transition metal catalysts / D.A. Kutteri, I-W. Wang, A. Samanta, L. Li, J. Hu // Catalysis Science & Technology. - 2018. - V. 8. - P. 858–869.
68. Reshetenko, T.V. Carbon capacious Ni–Cu–Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition / T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, Z.R. Ismagilov, A.L. Chuvilin, V.A. Ushakov // Applied Catalysis A: General. - 2003. - V. 247. - № 1. - P. 51–63.
69. Rastegarpanah, A. Mesoporous Ni/ MeO_x (Me= Al, Mg, Ti, and Si): highly efficient catalysts in the decomposition of methane for hydrogen production / A. Rastegarpanah, M. Rezaei, F. Meshkani, K. Zhang, X. Zhao, W. Pei, Y. Liu, J. Deng, H. Arandiyani, H. Dai // Applied Surface Science. - 2019. - V. 478. - P. 581–593.
70. Wang, I-W. Methane pyrolysis for carbon nanotubes and CO_x-Free H₂ over transition-metal catalysts / I-W. Wang, D.A. Kutteri, B.Y. Gao, H.J. Tian, J.L. Hu // Energy & Fuels. - 2019. - V. 33. - № 1. - P. 197–205.
71. Deniz, C. Hydrogen and carbon nanotube production via catalytic decomposition of methane / C. Deniz, N. Karatepe // Carbon Nanotubes, Graphene, and Associated Devices VI. - 2013. - V. 8814. - P. 1–13.
72. Qian, J.X. Methane decomposition to produce CO_x-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review / J.X. Qian, T.W. Chen, L.R. Enakonda, D.B. Liu,

G. Mignani, J.M. Basset, L. Zhou // International Journal of Hydrogen Energy. - 2020. - V. 45. - № 15. - P. 7981–8001.

73. Ashik, U.P.M. A review on methane transformation to hydrogen and nanocarbon: Relevance of catalyst characteristics and experimental parameters on yield / U.P.M. Ashik, W.M.A.W. Daud, J. Hayashi // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2017. - V. 76. - P. 743–767.

74. Wang, J. Preparation of Fe-doped carbon catalyst for methane decomposition to hydrogen / J. Wang, L. Jin, Y. Li, H. Hu // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2017. - V. 56. - № 39. - P. 11021–11027.

75. Effect of Ce and Co addition to Fe/Al₂O₃ for catalytic methane decomposition // Catalysts. - 2016. - V. 6. - № 3. - P. 1-15.

76. Guil-López, R. Comparison of metal and carbon catalysts for hydrogen production by methane decomposition / R. Guil-López, J.A. Botas, J.L.G. Fierro, D.P. Serrano // Applied Catalysis A: General. - 2011. - V. 396. - № 1–2. - P. 40–51.

77. Ibrahim, A.A. Methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production / A.A. Ibrahim, A.H. Fakeeha, A.S. Al-Fatesh, A.E. Abasaeed, W.U. Khan // International Journal of Hydrogen Energy. - 2015. - V. 40. - № 24. - P. 7593–7600.

78. Cunha, A.F. Methane decomposition on Ni–Cu alloyed Raney-type catalysts / A.F. Cunha, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo // International Journal of Hydrogen Energy. - 2009. - V. 34. - № 11. - P. 4763–4772.

79. Mohamed, A.T. Evaluation of highly active and stable SiO₂ supported Fe-based catalysts for the catalytic methane decomposition into CO_x-free hydrogen and CNTs / A.T. Mohamed, S. Ali, A. Kumar, K.C. Mondal, M.H. El-Naas // Catalysis Communications. - 2023. - V. 180. - P. 1–15.

80. Villacampa, J.I. Catalytic decomposition of methane over NiAl₂O₃ coprecipitated catalysts: Reaction and regeneration studies / J.I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, J.A. Montoya, P. Del Angel, A. Monzón // Applied Catalysis A: General. - 2003. - V. 252. - № 2. - P. 363–383.

81. Chen, J.L. Promoting effects of doping ZnO into coprecipitated Ni–Al₂O₃ catalyst on methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers / J.L. Chen, Y.H. Qiao, Y.D. Li // *Applied Catalysis A: General*. - 2008. - V. 337. - № 2. - P. 148–154.
82. Буянов, Р.А. Закоксовывание катализаторов / Р.А. Буянов. - Новосибирск: Наука, 1983. - 208 с.
83. Wang, P. Catalytic methane decomposition to hydrogen and carbon over hydrotalcite-derivative composition-uniform and sintering-resistant Ni-Fe/Al₂O₃ alloy catalysts / P. Wang, H. Zhu, M. Huang, C. Wan, D. Li, L. Jiang // *International Journal of Energy Research*. - 2022. - V. 46. - P. 16810–16822.
84. Zavarukhin, S.G. The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄–H₂ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation / S.G. Zavarukhin, G.G. Kuvshinov // *Applied Catalysis A: General*. - 2004. - V. 272. - № 1–2. - P. 219–227.
85. Zhang, C. Integrating Catalysis of Methane Decomposition and Electrocatalytic Hydrogen Evolution with Ni/CeO₂ for Improved Hydrogen Production Efficiency / C. Zhang, W. Zhang, N.E. Drewett, X. Wang, S.J. Yoo, H. Wang, T. Deng, J.G. Kim, H. Chen, K. Huang, S. Feng, W. Zheng // *ChemSusChem*. - 2019. - V. 12. - № 5. - P. 1000–1010.
86. Rastegarpanah, A. Thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous Ni/xMgO·Al₂O₃ nanocatalysts / A. Rastegarpanah, M. Rezaei, F. Meshkani, H. Dai, H. Arandiyan // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2018. - V. 43. - № 32. - P. 15112–15123.
87. Rastegarpanah, A. CO_x-free hydrogen and carbon nanofibers production by thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous MgO·Al₂O₃ nanopowder-supported nickel catalysts / A. Rastegarpanah, F. Meshkani, M. Rezaei // *Fuel Processing Technology*. - 2017. - V. 167. - P. 250–262.
88. Pudukudy, M. Catalytic decomposition of methane over rare earth metal (Ce and La) oxides supported iron catalysts / M. Pudukudy, Z. Yaakob, Q.M. Jia, M.S. Takriff // *Applied Surface Science*. - 2019. - V. 467–468. - P. 236–248.

89. Al-Fatesh, A.S. Catalytic methane decomposition over ZrO_2 supported iron catalysts: Effect of WO_3 and La_2O_3 addition on catalytic activity and stability / A.S. Al-Fatesh, S.O. Kasim, A.A. Ibrahim, A.S. Al-Awadi, A.E. Abasaheed, A.H. Fakeeha, A.E. Awadallah // *Renewable Energy*. - 2020. - V. 155. - P. 969–978.
90. Calgaro, C.O. Decomposition of methane over $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x=0-2$) coprecipitated catalysts: The role of Co phases in the activity and stability / C.O. Calgaro, O.W. Perez-Lopez // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2017. - V. 42. - № 50. - P. 29756–29772.
91. Al-Fatesh, A-S. Study of Methane Decomposition on Fe/MgO Based Catalyst Modified by Ni, Co and Mn Additives / A-S. Al-Fatesh, S. Barama, A-A. Ibrahim, A. Barama, W.U. Khan, A. Fakeeha // *Chemical Engineering Communications*. - 2017. - V. 204. - № 7. - P. 739–749.
92. Torres, D. Screening of Ni-Cu bimetallic catalysts for hydrogen and carbon nanofilaments production via catalytic decomposition of methane / D. Torres, J.L. Pinilla, I. Suelves // *Applied Catalysis A: General*. - 2018. - V. 559. - P. 10–19.
93. Wang, D. Effect of metal additives on the catalytic performance of Ni/ Al_2O_3 catalyst in thermocatalytic decomposition of methane / D. Wang, J. Zhang, J. Sun, W. Gao, Y. Cui // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2019. - V. 44. - № 14. - P. 7205–7215.
94. Gao, B. Catalytic Methane Decomposition over Bimetallic Transition Metals Supported on Composite Aerogel / B. Gao, I-W. Wang, L. Ren, J. Hu // *Energy & Fuels*. - 2019. - V. 33. - № 9. - P. 9099–9106.
95. Liang, W. NiMgAlMo catalyst derived from a guest-host MoO_4^{2-} - mediated layered double hydroxide: High performance for the methane decomposition reaction / W. Liang, H. Yan, X. Feng, C. Chen, D. Lin, J. Liu, X. Chen, Y. Liu, C. Yang, H. Shan // *Applied Catalysis A: General*. - 2020. - V. 597. - P. 1–14.
96. Zhang, T. Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts / T. Zhang, M.D. Amiridis // *Applied Catalysis A: General*. - 1998. - V. 167. - № 2. - P. 161–172.

97. Aiello, R. Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂: Catalyst deactivation and regeneration / R. Aiello, J.E. Fiscus, H.C. Zur Loye, M.D. Amiridis // *Applied Catalysis A: General*. - 2000. - V. 192. - № 2. - P. 227–234.
98. Koç, R. Partial regeneration of Ni-based catalysts for hydrogen production via methane cracking / R. Koç, E. Alper, E. Croiset, A. Elkamel // *Turkish Journal of Chemistry*. - 2008. - V. 32. - P. 157–168.
99. Saraswat, S.K. Synthesis of hydrogen and carbon nanotubes over copper promoted Ni/SiO₂ catalyst by thermocatalytic decomposition of methane / S.K. Saraswat, K.K. Pant // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. - 2013. - V. 13. - P. 52–59.
100. Rahman, M.S. Catalytic decomposition of methane for hydrogen production / M.S. Rahman, E. Croiset, R.R. Hudgins // *Topics in Catalysis*. - 2006. - V. 37. - № 2. - P. 137–145.
101. Kuvshinov, G.G. Peculiarities of filamentous carbon formation in methane decomposition on Ni-containing catalysts / G.G. Kuvshinov, Y.I. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov, V.I. Zaikovskii, L.B. Avdeeva // *Carbon*. - 1998. - V. 36. - № 1–2. - P. 87–97.
102. Кувшинов, Г.Г. Влияние давления на эффективность никелевых и никель-медных катализаторов в процессе разложения метана / Г.Г. Кувшинов, М.В. Попов, С.Е. Тонкодубов, Д.Г. Кувшинов // *Журнал прикладной химии*. - 2016. - Т. 89. - С. 1407–1416.
103. Wang, H.Y. Methane decomposition using Ni-Cu alloy nanoparticle catalysts and catalyst deactivation studies / H.Y. Wang, A.C. Lua // *Chemical Engineering Journal*. - 2015. - V. 262. - P. 1077–1089.
104. Dunker, A.M. Production of hydrogen by thermal decomposition of methane in a fluidized-bed reactor-Effects of catalyst, temperature, and residence time / A.M. Dunker // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2006. - V. 31. - № 4. - P. 473–484.
105. Jung, J.U. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over carbon catalysts in a fluidized bed / J.U. Jung, W. Nam, K.J. Yoon, G.Y. Han // *Korean Journal of Chemical Engineering*. - 2007. - V. 24. - P. 674–678.

106. Kudinov, I.V. A theoretical and experimental study on hydrodynamics, heat exchange and diffusion during methane pyrolysis in a layer of molten tin / I.V. Kudinov, A.A. Pimenov, Y.A. Kryukov, G.V. Mikheeva // International Journal of Hydrogen Energy. - 2021. - V. 46. - № 17. - P. 10183–10190.
107. Dolgikh, V.D. Experimental research of the process of methane pyrolysis in a layer of liquid tin aiming to get hydrogen / V.D. Dolgikh, A.V. Pashin, G.V. Mikheeva, T.N. Golovanova, I.V. Kudinov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. - 2022. - V. 1070. - P. 1–6.
108. Чудакова, М.В. Получение водорода и углерода разложением метана с использованием плазмы и расплава металлов / М.В. Чудакова, М.В. Попов, И.В. Кудинов // Мир нефтепродуктов. - 2023. - № 6. - С. 25–29.
109. Макарян, И.А. Современные подходы к получению водорода из углеводородного сырья / И.А. Макарян, И.В. Седов, А.В. Никитин, В.С. Арутюнов // Переработка нефти и газа. - 2020. - Т. 1. - № 24. - С. 50–68.
110. Pan, Z. Fischer - Tropsch synthesis on $\text{CO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: effect of pretreatment procedure / Z. Pan, M. Parvari, D.B. Bukur // Topics in Catalysis. - 2014. - V. 57. - P. 470–478.
111. Naresh, G. Nano size H beta zeolite as an effective support for Ni and Ni-Cu for CO_x free hydrogen production by catalytic decomposition of methane / G. Naresh, V.V. Kumar, C. Anjaneyulu, J. Tardio, S.K. Bhargava, J. Patel, A. Venugopal // International Journal of Hydrogen Energy. - 2016. - V. 41. - № 44. - P. 19855–19862.
112. Sánchez-Bastardo, N. Methane Pyrolysis for CO_2 -Free H_2 Production: A Green Process to Overcome Renewable Energies Unsteadiness / N. Sánchez-Bastardo, R. Schlögl, H. Ruland // Chemie Ingenieur Technik. - 2020. - V. 92. - № 10. - P. 1596–1609.
113. Ermakova, M.A. Ni/SiO_2 and Fe/SiO_2 catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition / M.A. Ermakova, D.Y. Ermakov // Catalysis Today. - 2002. - V. 77. - № 3. - P. 225–235.
114. Pudukudy, M. Methane decomposition into CO_x free hydrogen and multiwalled carbon nanotubes over ceria, zirconia and lanthana supported nickel catalysts

prepared via a facile solid state citrate fusion method / M. Pudukudy, Z. Yaakob, M.S. Takriff // *Energy Conversion and Management*. - 2016. - V. 126. - P. 302–315.

115. Srilatha, K. Thermocatalytic decomposition of methane for sustainable hydrogen production using Ni/ZnO and Ni/MgO catalyst / K. Srilatha, D. Bhagawan, S.S. Kumar, V. Himabindu // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. - 2018. - V. 7. - P. 10–19.

116. Awadallah, A.E. Effect of combining Al, Mg, Ce or La oxides to extracted rice husk nanosilica on the catalytic performance of NiO during CO_x-free hydrogen production via methane decomposition / A.E. Awadallah, S.M. Solyman, A.A. Aboul-Enein, H.A. Ahmed, N.A.K. Aboul-Gheit, S.A. Hassan // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2017. - V. 42. - № 15. - P. 9858–9872.

117. Pudukudy, M. Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts supported on sol gel derived SiO₂ microflakes / M. Pudukudy, Z. Yaakob // *Chemical Engineering Journal*. - 2015. - V. 262. - P. 1009–1021.

118. Ashik, U. Stabilization of Ni, Fe, and Co nanoparticles through modified Stober method to obtain excellent catalytic performance: preparation, characterization, and catalytic activity for methane decomposition / U. Ashik, W.W. Daud // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. - 2016. - V. 61. - P. 247–260.

119. Pinilla, J.L. High temperature ironbased catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition / J.L. Pinilla, R. Utrilla, R.K. Karn, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, A.B. García, J.N. Rouzaud // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2011. - V. 36. - № 13. - P. 7832–7843.

120. Zhou, L. Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials / L. Zhou, L.R. Enakonda, M. Harb, Y. Saih, A. Aguilar-Tapia, S. Ould-Chikh, J-L. Hazemann, J. Li, N. Wei, D. Gary, P. DelGallo, J-M. Basset // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2017. - V. 208. - P. 44–59.

121. Zhou, L. Catalytic methane decomposition over FeAl₂O₃ / L. Zhou, L.R. Enakonda, Y. Saih, S. Loptain, D. Gary, P. DelGallo, J-M. Basset // *ChemSusChem*. - 2016. - V. 9. - № 11. - P. 1243–1248.

122. Awadallah, A.E. Hydrogen production via methane decomposition over $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ binary oxides supported Ni catalysts: Effect of Ti content on the catalytic efficiency / A.E. Awadallah, M.S. Mostafa, A.A. Aboul-Enein, S.A. Hanafi // *Fuel*. - 2014. - V. 129. - P. 68–77.
123. Ahmed, W. Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for methane thermo-catalytic decomposition to CO_x free H₂ production / W. Ahmed, A.E. Awadallah, A.A. Aboul-Enein // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2016. - V. 41. - № 41. - P. 18484–18493.
124. García-Sancho, C. Hydrogen production by methane decomposition: A comparative study of supported and bulk exhydrotalcite mixed oxide catalysts with Ni, Mg and Al / C. García-Sancho, R. Guil-López, A. Sebastian-Lopez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2018. - V. 43. - № 20. - P. 9607–9621.
125. Коленчуков, О.А. Оценка влияния различных катализаторов на выход водорода и нановолокнистого углерода при пиролизе углеводородных газов / О.А. Коленчуков, В.В. Бухтояров, Т.Н. Коленчукова, Р.Б. Сергиенко, К.А. Башмур // *SOCAR Proceedings*. - 2022. - V. 1. - P. 21–28.
126. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. - М.: Машиностроение, 2008. - 320 с.
127. Nuernberg, G.B. Preparation and evaluation of Co/Al₂O₃ catalysts in the production of hydrogen from thermo-catalytic decomposition of methane: influence of operating conditions on catalyst performance / G.B. Nuernberg, H.V. Fajardo, D.Z. Mezalira, T.J. Casarin, L.F.D. Probst, N.L.V. Carreno // *Fuel*. - 2008. - V. 87. - № 8–9. - P. 1698–1704.
128. Chesnokov, V.V. Production of hydrogen by methane catalytic decomposition over Ni–Cu–Fe/Al₂O₃ catalyst / V.V. Chesnokov, A.S. Chichkan // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2009. - V. 34. - № 7. - P. 2979–2985.
129. Li, Y. Hydrogen production from methane decomposition over Ni/CeO₂ catalysts / Y. Li, B.C. Zhang, X.L. Tang, Y.D. Xu, W.J. Shen // *Catalysis Communications*. - 2006. - V. 7. - P. 380–386.

130. Fakeeha, A.H. Hydrogen production via catalytic methane decomposition over alumina supported iron catalyst / A.H. Fakeeha, A.A. Ibrahim, W.U. Khan, K. Seshan, R.L. Al-Otaibi, A.S. Al-Fatesh // *Arabian Journal of Chemistry*. - 2018. - V. 11. - № 3. - P. 405–414.
131. Jana, P. Mild temperature hydrogen production by methane decomposition over cobalt catalysts prepared with different precipitating agents / P. Jana, A. Víctor, J.M. Coronado, D.P. Serrano // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2012. - V. 37. - № 8. - P. 7034–7041.
132. Jana, P. Co-production of graphene sheets and hydrogen by decomposition of methane using cobalt based catalysts / P. Jana, A. Víctor, J.M. Coronado, D.P. Serrano // *Energy & Environmental Science*. - 2011. - V. 4. - P. 778–783.
133. Suelves, I. Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane / I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, Y. Echegoyen, J.M. Palacios // *Catalysis Today*. - 2006. - V. 116. - P. 271–280.
134. Saraswat, S.K. Thermocatalytic decomposition of methane - A novel approach to CO_x free hydrogen and carbon nanotubes production over Ni/SiO₂ catalyst / S.K. Saraswat, K. Pant // *Energy*. - 2012. - V. 1. - P. 81–85.
135. Mahmoodzadeh, E. Preparation and improvement of nickel catalyst supported ordered mesoporous spherical silica for thermocatalytic decomposition of methane / E. Mahmoodzadeh, F. Meshkani, M. Rezaei, A. Rastegarpanah // *Journal of the Energy Institute*. - 2020. - V. 93. - № 6. - P. 2488–2496.
136. García-Sancho, C. Optimization of nickel loading of mixed oxide catalyst ex-hydrotalcite for H₂ production by methane decomposition / C. García-Sancho, R. Guille-Lopez, L. Pascual, P. Maireles-Torres, R. Navarro, J. Fierro // *Applied Catalysis A: General*. - 2017. - V. 548. - P. 71–82.
137. Karimi, S. Promotional roles of second metals in catalyzing methane decomposition over the Ni-based catalysts for hydrogen production: A critical review / S. Karimi, F. Bibak, F. Meshkani, A. Rastegarpanah, J. Deng, Y. Liu, H. Dai // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2021. - V. 46. - № 39. - P. 20435–20480.

138. Tang, L. Methane decomposition over ceria modified iron catalysts / L. Tang, D. Yamaguchi, N. Burke, D. Trimm, K. Chiang // *Catalysis Communications*. - 2010. - V. 11. - № 15. - P. 1215–1219.
139. Figueiredo, J.L. Hydrogen production via methane decomposition on Raney-type catalysts / J.L. Figueiredo, J.J.M. Órfão, A.F. Cunha // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2010. - V. 35. - № 18. - P. 9795–9800.
140. Reshetenko, T.V. Coprecipitated iron-containing catalysts ($\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe-Co-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe-Ni-Al}_2\text{O}_3$) for methane decomposition at moderate temperatures: Part II. Evolution of the catalysts in reaction / T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, V.A. Ushakov, E.M. Moroz, A.N. Shmakov, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubey, Y.T. Pavlyukhin, A.L. Chuvilin, Z.R. Ismagilov // *Applied Catalysis A: General*. - 2004. - V. 270. - № 1–2. - P. 87–99.
141. Kuvshinov, D.G. Synthesis of Ni-based catalysts by hexamethylenetetramine-nitrates solution combustion method for co-production of hydrogen and nanofibrous carbon from methane / D.G. Kuvshinov, P.B. Kurmashov, A.G. Bannov, M.V. Popov, G.G. Kuvshinov // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2019. - V. 44. - № 31. - P. 16271–16286.
142. Shen, Y. Synthesis of Ni and Ni–Cu supported on carbon nanotubes for hydrogen and carbon production by catalytic decomposition of methane / Y. Shen, A.C. Lua // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2015. - V. 164. - P. 61–69.
143. Chambers, A. Catalytic Behavior of Graphite Nanofiber Supported Nickel Particles. 1. Comparison with Other Support Media / A. Chambers, T. Nemes, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker // *Journal of Physical Chemistry B*. - 1998. - V. 102. - P. 2251–2258.
144. Rastegarpanah, A. Influence of group VIB metals on activity of the Ni/MgO catalysts for methane decomposition / A. Rastegarpanah, M. Rezaei, F. Meshkani, K. Zhang, X. Zhao, W. Pei, Y. Liu, J. Deng, H. Arandiyan, H. Dai // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2019. - V. 248. - P. 515–525.
145. Zapata, B. Effect of Ca, Ce or K oxide addition on the activity of Ni/SiO₂ catalysts for the methane decomposition reaction / B. Zapata, M.A. Valenzuela, J.

Palacios, E. Torres-Garcia // International Journal of Hydrogen Energy. - 2010. - V. 35. - № 21. - P. 12091–12097.

146. Musamali, R. A novel catalyst system for methane decomposition / R. Musamali, Y.M. Isa // International Journal of Energy Research. - 2018. - V. 42. - № 14. - P. 4372–4382.

147. Izadi, N. Synthesis of carbon nanofibres over nanoporous Ni-MgO catalyst: influence of the bimetallic Ni-(Cu, Co, Mo) MgO catalysts / N. Izadi, A. Rashidi, M. Borghei, R. Karimzadeh, A. Tofigh // Journal of Experimental Nanoscience. - 2012. - V. 7. - № 2. - P. 160–173.

148. Heyi, W. Effects of La_2O_3 , Cu and Fe addition on the catalytic performance of Ni-SiO₂ catalysts for methane decomposition / W. Heyi, W. Wenhua, Y. Yong, P. Shuming // Journal of Plasma and Fusion Research. - 2013. - V. 10. - P. 42–48.

149. Rastegarpanah, A. Thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous nanocrystalline promoted Ni/MgO·Al₂O₃ catalysts / A. Rastegarpanah, F. Meshkani, M. Rezaei // International Journal of Hydrogen Energy. - 2017. - V. 42. - № 26. - P. 16476–16488.

150. Nuernberg, G.D.B. Methane conversion to hydrogen and nanotubes on Pt/Ni catalysts supported over spinel MgAl₂O₄ / G.D.B. Nuernberg, H.V. Fajardo, E.L. Foletto, S.M. Hickel-Probst, N.L. Carreno, L.F. Probst, J. Barrault // Catalysis Today. - 2011. - V. 176. - № 1. - P. 465–469.

151. Gonzalez, O.A. Catalytic decomposition of methane over cerium-doped Ni catalysts / O.A. Gonzalez, M.A. Valenzuela, J.A. Wang // MRS Online Proceedings Library. - 2005. - V. 885. - P. 1–6.

152. Frusteri, F. TEM evidence for factors affecting the genesis of carbon species on bare and K-promoted Ni/MgO catalysts during the dry reforming of methane / F. Frusteri, L. Spadaro, F. Arena, A. Chuvilin // Carbon. - 2002. - V. 40. - № 7. - P. 1063–1070.

153. Italiano, G. Catalytic features of Mg modified Ni/SiO₂/silica cloth systems in the decomposition of methane for making “CO_x-free” H₂ / G. Italiano, C. Espro, F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana // Catalysis Letters. - 2008. - V. 124. - P. 7–12.

154. Punnoose, A. X-ray diffraction and electron magnetic resonance studies of M/Fe/Al₂O₃ (M = Ni, Mo and Pd) catalysts for CH₄ to H₂ conversion / A. Punnoose, N. Shah, G.P. Huffman, M.S. Seehra // Fuel Processing Technology. - 2003. - V. 83. - № 1. - P. 263–273.
155. Al-Fatesh, A.S. Production of hydrogen by catalytic methane decomposition over alumina supported mono-, bi- and tri-metallic catalysts / A.S. Al-Fatesh, A.H. Fakeeha, W.U. Khan, A.A. Ibrahim, S.B. He, K. Seshan // International Journal of Hydrogen Energy. - 2016. - V. 41. - № 48. - P. 22932–22940.
156. Kruissink, E.C. The effect of sodium on the methanation activity of nickel/alumina coprecipitated catalysts / E.C. Kruissink, H.L. Pelt, J.R.H. Ross, L.L. van Reuen // Applied Catalysis. - 1981. - V. 1. - P. 23–29.
157. Berndt, F.M. Catalytic decomposition of methane over Ni/SiO₂: influence of Cu addition / F.M. Berndt, O.W. Perez-Lopez // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. - 2017. - V. 120. - № 1. - P. 181–193.
158. Suelves, I. Carbonaceous materials as catalysts for decomposition of methane / I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner // Chemical Engineering Journal. - 2008. - V. 140. - № 1–3. - P. 432–438.
159. Krzyżyński, S. Activated carbons as catalysts for hydrogen production via methane decomposition / S. Krzyżyński, M. Kozłowski // International Journal of Hydrogen Energy. - 2008. - V. 33. - № 21. - P. 6172–6177.
160. Lázaro, M.J. Study of the deactivation mechanism of carbon blacks used in methane decomposition / M.J. Lázaro, J.L. Pinilla, I. Suelves, R. Moliner // International Journal of Hydrogen Energy. - 2008. - V. 33. - № 15. - P. 4104–4111.
161. Ryu, B.H. Catalytic characteristics of various rubber-reinforcing carbon blacks in decomposition of methane for hydrogen production / B.H. Ryu, S.Y. Lee, D.H. Lee, G.Y. Han, T.J. Lee, J.H. Jun, K.J. Yoon // Catalysis Today. - 2007. - V. 123. - № 1–4. - P. 303–309.
162. Serrano, D.P. H₂ production from methane pyrolysis over commercial carbon catalysts: Kinetic and deactivation study / D.P. Serrano, J.A. Botas, R. Guil-Lopez // International Journal of Hydrogen Energy. - 2009. - V. 34. - № 10. - P. 4488–4494.

163. Pinilla, J.L. Metallic and carbonaceous-based catalysts performance in the solar catalytic decomposition of methane for hydrogen and carbon production / J.L. Pinilla, D. Torres, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, I. Cañadas, J. Rodríguez, A. Vidal, D. Martínez // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2012. - V. 37. - № 12. - P. 9645–9655.
164. Zhang, J. Co-production of hydrogen and fibrous carbons by methane decomposition using K_2CO_3 /carbon hybrid as the catalyst / J. Zhang, M. Qi, G. Zhang, H. Hu, L. Xie, X. Ma // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2017. - V. 42. - № 16. - P. 11047–11052.
165. Zhang, J. Methane decomposition over Ni/carbon catalysts prepared by selective gasification of coal char / J. Zhang, W. Xie, X. Li, Q. Hao, H. Chen, X. Ma // *Energy Conversion and Management*. - 2018. - V. 177. - P. 330–338.
166. Lee, E.K. Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO_2 -free hydrogen production / E.K. Lee, S.Y. Lee, G.Y. Han, B.K. Lee, T.J. Lee, J.H. Jun, K.J. Yoon // *Carbon*. - 2004. - V. 42. - № 12–13. - P. 2641–2648.
167. Wang, H.Y. Hydrogen production by thermocatalytic methane decomposition / H.Y. Wang, A.C. Lua // *Heat Transfer Engineering*. - 2013. - V. 34. - № 11–12. - P. 896–903.
168. Muradov, N. Thermocatalytic CO_2 -free production of hydrogen from hydrocarbon fuels / N. Muradov // *Proceedings of the 2002 Hydrogen Program Review*. - Washington, DC: U.S. Department of Energy, 2002.
169. Suelves, I. Hydrogen production by methane decarbonization: Carbonaceous catalysts / I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.L. Pinilla, H. Cubero // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2007. - V. 32. - № 15. - P. 3320–3326.
170. Moliner, R. Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry / R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lázaro, O. Moreno // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2005. - V. 30. - № 3. - P. 293–300.

171. Wang, J. Effect of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ addition in coal on properties of activated carbon for methane decomposition to hydrogen / J. Wang, L. Jin, Y. Zhou, Y. Li, H. Hu // *Fuel Processing Technology*. - 2018. - V. 176. - P. 85–90.
172. Губанов, М.А. Никельсодержащие катализаторы разложения метана на основе структурированных носителей / М.А. Губанов, М.И. Иванцов, М.В. Куликова, В.А. Крючков, Н.В. Никитченко, М.И. Князева, А.Б. Куликов, А.А. Пименов, А.Л. Максимов // *Нефтехимия*. - 2020. - Т. 60. - № 5. - С. 654–662.
173. Desmukh, M.K.G. Renewable energy in the 21st century: A review / M.K.G. Desmukh, N. Mahajan, S. Singh, I. Sreedhar // *Materials Today: Proceedings*. - 2023. - V. 80. - № 3. - P. 1756.
174. Agrawal, D. Green hydrogen production pathways for sustainable future with net zero emissions / D. Agrawal, N. Mahajan, S.A. Singh, I. Sreedhar // *Fuel*. - 2024. - V. 359. - P. 130131.
175. Vostricov, S.V. Thermodynamics of hydrogen storage: Equilibrium study of the LOHC system indole/octahydroindole / S.V. Vostricov, M.E. Konnova, V.V. Turovtzev, K. Müller, S.P. Verevkin // *Fuel*. - 2023. - V. 334. - № 1. - P. 127025.
176. Hermesmann, M. Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems / M. Hermesmann, T.E. Müller // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2022. - V. 90. - P. 100996.
177. Yan, D. Innovative Electrochemical Strategies for Hydrogen Production: From Electricity Input to Electricity Output / D. Yan, C. Mebrahtu, S. Wang, R. Palkovits // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2022. - V. 135. - № 16.
178. Rafique, M. Hydrogen Production Using TiO_2 -Based Photocatalysts: A Comprehensive Review / M. Rafique, S. Hajra, M. Irshad, M. Usman, M. Imran, M.A. Assiri, W.M. Ashraf // *ACS Omega*. - 2023. - V. 8. - № 29. - P. 25640.
179. Qian, Q. Recent Advancements in Electrochemical Hydrogen Production via Hybrid Water Splitting / Q. Qian, Y. Zhu, N. Ahmad, Y. Feng, H. Zhang, M. Cheng, H. Liu, C. Xiao, G. Zhang, Y. Xie // *Advanced Materials*. - 2024. - V. 36. - № 4. - P. 2306108.
180. Afanasev, P. An overview of hydrogen production methods: Focus on hydrocarbon feedstock / P. Afanasev, A. Askarova, T. Alekhina, E. Popov, S. Markovic,

A. Mukhametdinova, A. Cheremisin, E. Mikhina // International Journal of Hydrogen Energy. - 2024. - V. 78. - P. 805.

181. Onwuemezie, L. Pathways for low carbon hydrogen production from integrated hydrocarbon reforming and water electrolysis for oil and gas exporting countries / L. Onwuemezie, H.G. Darabkhani, M. Montazeri-Gh // Sustainable Energy Technologies and Assessments. - 2024. - V. 61. - P. 103598.

182. Guo, Q. Brief review of hydrocarbon-reforming catalysts map for hydrogen production / Q. Guo, J. Geng, J. Pan, L. Zou, Y. Tian, B. Chi, J. Pu // Energy Reviews. - 2023. - V. 2. - № 3. - P. 100037.

183. Mokheimer, E.M.A. Fuel reforming processes for hydrogen production / E.M.A. Mokheimer, M.R. Shakeel, A. Harale, S. Paglieri, R.B. Mansour // Fuel. - 2024. - V. 359. - P. 130427.

184. Hantoko, D. Carbon-neutral hydrogen production by catalytic methane decomposition: a review / D. Hantoko, W.U. Khan, A.I. Osman, M. Nasr, A.K. Rashwan, Y. Gambo, A.A. Shoaibi, S. Chandrasekar, M. Hossain // Environmental Chemistry Letters. - 2024. - V. 22. - № 4. - P. 1623.

185. Mitoura, J. An Analysis of the Methane Cracking Process for CO₂-Free Hydrogen Production Using Thermodynamic Methodologies / J. Mitoura, D.S. Junior, J.G. Gomes, A.C. Daltro De Freitas, R. Guirardello // Methane. - 2022. - V. 1. - № 4. - P. 243.

186. McConnachie, M. Literature review of the catalytic pyrolysis of methane for hydrogen and carbon production / M. McConnachie, M. Konarova, S. Smart // International Journal of Hydrogen Energy. - 2023. - V. 48. - № 66. - P. 25660.

187. Cepeda, F. Enhancing hydrogen production: Modelling the role of activated carbon catalyst in methane pyrolysis / F. Cepeda, L.D. Liddo, M.J. Thomson // International Journal of Hydrogen Energy. - 2024. - V. 83. - P. 410.

188. Rahimi, N. Solid carbon production and recovery from high temperature methane pyrolysis in bubble columns containing molten metals and molten salts / N. Rahimi, D. Kang, J. Gelinas, A. Menon, M.J. Gordon, H. Metiu, E.W. McFarland // Carbon. - 2019. - V. 151. - P. 181.

189. Plevan, M. Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: Experiments and kinetic analysis / M. Plevan, T. Geißler, A. Abánades, A. Heinzl, K. Mehravaran, R.K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stückrad, A. Weisenburger, H. Wenninger, T. Wetzel // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2015. - V. 40. - № 25. - P. 8020.
190. Munera Parra, A.A. Molten metal capillary reactor for the high-temperature pyrolysis of methane / A.A. Munera Parra, D.W. Agar // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2017. - V. 42. - № 19. - P. 13641–13648.
191. Kudinov, I.V. Hydrogen Production by Thermocatalytic Decomposition of Methane: Modern Achievements (A review) / I.V. Kudinov, E.A. Kosareva, V.D. Dolgikh, N.A. Vinogradov, A.A. Pimenov // *Petroleum Chemistry*. - 2025. - V. 65. - P. 10–34.
192. Goula, M.A. Nickel on alumina catalysts for the production of hydrogen rich mixtures via the biogas dry reforming reaction: Influence of the synthesis method / M.A. Goula, N.D. Charisiou, K.N. Papageridis, A. Delimitis, E. Pachatouridou, E.F. Iliopoulou // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2015. - V. 40. - № 30. - P. 9183–9200.
193. Papageridis, K.N. Comparative study of Ni, Co, Cu supported on γ -alumina catalysts for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction / K.N. Papageridis, G. Siakavelas, N.D. Charisiou, D.G. Avraam, L. Tzounis, K. Kousi, M.A. Goula // *Fuel Processing Technology*. - 2016. - V. 152. - P. 156–175.
194. Kim, J. Glycerol steam reforming on Ru catalysts supported on core-shell metal–ceramic microcomposites developed by a microwave-induced hydrothermal method / J. Kim, J. Kim, D. Lee // *Applied Catalysis A: General*. - 2015. - V. 499. - P. 197–204.
195. Kozlov, S.M. Insights from methane decomposition on nanostructured palladium / S.M. Kozlov, K.M. Neyman // *Journal of Catalysis*. - 2016. - V. 337. - P. 111–121.
196. Nichele, V. Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of Ni supported catalysts / V. Nichele, M. Signoretto, F. Menegazzo, A. Gallo, V. Dal Santo, G. Cruciani, G. Cerrato // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2012. - V. 111–112. - P. 225–232.

197. Li, J. Methane decomposition over high-loaded Ni-Cu-SiO₂ catalysts / J. Li, L. Zhao, J. He, L. Dong, L. Xiong, Y. Du, Y. Yang, H. Wang, S. Peng // *Fusion Engineering and Design*. - 2016. - V. 113. - P. 279–287.
198. López, E. Multiwalled carbon nanotubes-supported Nickel catalysts for the steam reforming of propane / E. López, J. Kim, A.M. Shanmugharaj, S.H. Ryu // *Journal of Materials Science*. - 2012. - V. 47. - P. 2985–2994.
199. Abbas, H.F. Hydrogen production by methane decomposition: A review / H.F. Abbas, W.M.A.W. Daud // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2010. - V. 35. - № 3. - P. 1160–1190.
200. Takenaka, S. Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime / S. Takenaka, H. Ogihara, I. Yamanaka, K. Otsuka // *Applied Catalysis A: General*. - 2001. - V. 217. - № 1–2. - P. 101–110.
201. Sinkler, W. 3D-TEM Study of Gamma Alumina Catalyst Supports / W. Sinkler, S.A. Bradley, U. Ziese, K.P. de Jong // *Microscopy and Microanalysis*. - 2006. - V. 12. - № S02. - P. 52–53.
202. Salam, M.A. Catalysis mechanism of Pd-promoted γ -alumina in the thermal decomposition of methane to hydrogen: A density functional theory study / M.A. Salam, B. Abdullah // *Materials Chemistry and Physics*. - 2017. - V. 188. - P. 18–23.
203. Morales-Anzures, F. Synthetic gas production by dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts: High H₂/CO ratio / F. Morales-Anzures, P. Salinas-Hernández, G. Mondragon-Galicia, A.G. Gutiérrez-Martínez, F.J. Tzompantzi-Morales, M.A. Romero, R. Perez-Hernández // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2021. - V. 46. - № 51. - P. 26224–26233.
204. Chiarello, G.L. Flame-spray pyrolysis preparation of perovskites for methane catalytic combustion / G.L. Chiarello, I. Rossetti, L. Forni // *Journal of Catalysis*. - 2005. - V. 236. - № 2. - P. 251–261.
205. Echegoyen, Y. Thermo catalytic decomposition of methane over Ni-Mg and Ni-Cu-Mg catalysts: Effect of catalyst preparation method / Y. Echegoyen, I. Suelves, M.J. Lázaro, M. Sanjuán, R. Moliner // *Applied Catalysis A: General*. - 2007. - V. 333. - № 2. - P. 229–237.

206. Wang, Z. Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol-gel methods / Z. Wang, Q. Liu, J. Yu, T. Wu, G. Wang // *Applied Catalysis A: General*. - 2003. - V. 239. - № 1–2. - P. 87–94.
207. Cauqui, M.A. Application of the sol-gel methods to catalyst preparation / M.A. Cauqui, J.M. Rodríguez-Izquierdo // *Journal of Non-Crystalline Solids*. - 1992. - V. 147–148. - P. 724–738.
208. Thommes, M. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing // *Pure and Applied Chemistry*. - 2015. - V. 87. - № 9–10. - P. 1051–1069.
209. Sohlberg, K. Interactions of Hydrogen with CeO₂ / K. Sohlberg, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook // *Journal of the American Chemical Society*. - 2001. - V. 123. - № 27. - P. 6609–6611.
210. Tsybulya, S.V. Nanocrystalline transition aluminas: Nanostructure and features of x-ray powder diffraction patterns of low-temperature Al₂O₃ polymorphs / S.V. Tsybulya, G.N. Kryukova // *Physical Review B*. - 2008. - V. 77. - P. 024112.
211. Kirumakki, S.R. Hydrogenation of Naphthalene over NiO/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: Structure-activity correlation / S.R. Kirumakki, B.G. Shpeizer, G.V. Sagar, K.V.R. Chary, A. Clearfield // *Journal of Catalysis*. - 2006. - V. 242. - № 2. - P. 319–331.
212. Xu, Y. A comparison of Al₂O₃ and SiO₂ supported Ni-based catalysts in their performance for the dry reforming of methane / Y. Xu, X.H. Du, J. Li, P. Wang, J. Zhu, F.J. Ge, J. Zhou, M. Song, W.Y. Zhu // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. - 2019. - V. 47. - № 2. - P. 199–208.
213. Hasnan, N.S.N. Recent developments in methane decomposition over heterogeneous catalysts: an overview / N.S.N. Hasnan, S.N. Timmiati, K.L. Lim, Z. Yaakob, N.H.N. Kamaruddin, L.P. Teh // *Materials for Renewable and Sustainable Energy*. - 2020. - V. 9. - № 8. - P. 1–18.
214. Park, S. Numerical modeling of methane pyrolysis in a bubble column of molten catalysts for clean hydrogen production / S. Park et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2023. - V. 48. - № 20. - P. 7385–7399.

215. Slovetiskii, D.I. Mathematical Modeling of the Plasma-Chemical Pyrolysis of Methane / D.I. Slovetiskii, Y.A. Mankelevich, S.D. Slovetiskii, T.V. Rakhimova // High Energy Chemistry. - 2002. - V. 36. - № 1. - P. 44–52.
216. Dahl, J. Intrinsic kinetics for rapid decomposition of methane in an aerosol flow reactor / J. Dahl, V. Barocas, D. Clough, A. Weimer // International Journal of Hydrogen Energy. - 2002. - V. 27. - № 4. - P. 377–386.
217. Sinaki, M. Development of a reaction mechanism for predicting hydrogen production from homogeneous decomposition of methane / M. Sinaki, E. Matida, F. Hamdullahpur // International Journal of Hydrogen Energy. - 2011. - V. 36. - № 4. - P. 2936–2944.
218. Appel, J. Kinetic modelling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons / J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach // Combustion and Flame. - 2000. - V. 121. - № 1–2. - P. 122–136.
219. Калиткин, Н.Н. Численные методы: в 2 кн. Кн.2. Методы математической физики / Н.Н. Калиткин, П.В. Корякин. - М.: Издательский центр «Академия», 2013. - 304 с.
220. Palmer, H.B. The activation energy for the pyrolysis of methane / H.B. Palmer, T.J. Hirt // Journal of Physical Chemistry. - 1963. - V. 67. - P. 709–711.
221. Gilliland, E.R. Reactivity of deposited carbon / E.R. Gilliland, P. Harriott // Industrial & Engineering Chemistry. - 1954. - V. 46. - P. 2195–2202.
222. Gonzalez-Aguilar, J. Comparison of simple particle-radiation coupling models applied on a plasma black process / J. Gonzalez-Aguilar, I. D Eme, L. Fulcheri, G. Flamant, T.M. Gruenberger, B. Ravary // Plasma Chemistry and Plasma Processing. - 2004. - V. 24. - P. 603–623.
223. Abanades, S. Experimental study and modeling of a high-temperature solar chemical reactor for hydrogen production from methane cracking / S. Abanades, G. Flamant // International Journal of Hydrogen Energy. - 2007. - V. 32. - P. 1508–1515.
224. Upham, D.C. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon / D.C. Upham, V. Agarwal, A. Khechfe, Z.R. Snodgrass, M.J. Gordon, H. Metiu et al. // Science. - 2017. - V. 358. - P. 917–921.

225. Ahmed, S.H. Decolorization of Cationic Dye from Aqueous Solution by Multiwalled Carbon Nanotubes / S.H. Ahmed, E.A. Rasheed, L.A. Rasheed, F.R. Abdulrahim // Journal of Ecological Engineering. - 2024. - V. 25. - № 2. - P. 72–84.
226. Soleimani, H. Synthesis of Carbon Nanotubes for Oil-water Interfacial Tension / H. Soleimani, N. Yahya, M.K. Baig, L. Khodapanah, M. Sabet et al. // Oil and Gas Research. - 2015. - V. 1. - P. 104.
227. Желнов, Ю.В. Получение водорода термokatалитическим разложением метана с использованием катализатора «никель на кизельгуре» / Ю.В. Желнов, В.Д. Долгих, С.А. Иванов, М.Р. Виноградова, Н.В. Мелешко, И.В. Кудинов // Сибирский физический журнал. - 2023. - Т. 18. - № 3. - С. 95–103.
228. Лежнин, С.И. Некоторые аналитические решения задачи прямого пиролиза метана при производстве водорода / С.И. Лежнин // Теплофизика и аэромеханика. - 2022. - Т. 29. - № 3. - С. 481–485.
229. Мессерле, В.Е. Плазменная технология получения водорода и технического углерода из углеводородных газов / В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко // Теплофизика и аэромеханика. - 2024. - Т. 31. - № 3. - С. 587–597.
230. Кудинов, И.В. Устройство для получения водорода путем термического разложения углеводородов в реакторе с газовым нагревом / И.В. Кудинов, В.А. Кудинов, Ю.В. Великанова, А.В. Пашин, Т.Ф. Амиров, В.Д. Долгих, А.А. Пименов. - Пат. на полезную модель 217185 РФ. - 2023.
231. Михеев, М.А. Основы теплопередачи / М.А. Михеев, И.М. Михеева. - М.: Энергия, 1977. - 343 с.
232. Михеев, М.А. Краткий курс теплопередачи / М.А. Михеев, И.М. Михеева. - М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961. - 208 с.
233. Кузнецов, Н.В. Тепловой расчет котельных агрегатов. Нормативный метод / Н.В. Кузнецов, И.Е. Митор, В.В. Дубовский. - М.: Эколит, 2020. - 296 с.
234. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. - Л.: Химия, 1976. - 576 с.

Список опубликованных научных трудов по диссертации

Публикации в рецензируемых научных журналах:

[1] Долгих, В.Д. Исследование тепловых характеристик пиролизического реактора генерации водорода из метана / В.Д. Долгих, В.А. Кудинов, Н.Р. Беляков // Известия вузов. Физика. - 2023. - Т. 66. - № 11.

[2] Желнов, Ю.В. Получение водорода термokatалитическим разложением метана с использованием катализатора «никель на кизельгуре» / Ю.В. Желнов, В.Д. Долгих, С.А. Иванов, М.Р. Виноградова, Н.В. Мелешко, И.В. Кудинов // Сибирский физический журнал. - 2023. - Т. 18. - № 3. - С. 95–103.

[3] Кудинов, В.А. Расчет тепловых характеристик пиролизической установки производства водорода из метана / В.А. Кудинов, С.В. Зайцев, Е.В. Керосиров, В.Д. Долгих // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. - 2026. - № 1(55). - С. 27–36.

[4] Kudinov, I.V. Hydrogen Production by Thermocatalytic Decomposition of Methane: Modern Achievements (A Review) / I.V. Kudinov, E.A. Kosareva, V.D. Dolgikh, N.A. Vinogradov, A.A. Pimenov // Petroleum Chemistry. - 2025. - Vol. 65. - P. 10–34.

Патенты, свидетельства:

[5] Кудинов, И.В. Моделирование изменения концентрации метана в процессе его термического разложения / И.В. Кудинов, А.А. Пименов, П.В. Снытников, Д.И. Потемкин, А.В. Пашин, В.Д. Долгих, Г.В. Михеева. - Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022666088. - 2022.

[6] Кудинов, И.В. Способ получения водорода из углеводородного газа и реактор для его осуществления / И.В. Кудинов, В.Г. Певгов, Ю.В. Великанова, А.В. Пашин, В.Д. Долгих, Т.Ф. Амиров, М.В. Попов, А.А. Пименов. - Пат. на изобретение № 2800344. - 2023.

[7] Кудинов, И.В. Устройство для получения водорода путем термического разложения углеводородов в реакторе с газовым нагревом / И.В. Кудинов, В.А. Кудинов, Ю.В. Великанова, А.В. Пашин, Т.Ф. Амиров, В.Д. Долгих, А.А. Пименов. - Пат. на полезную модель № 217185. - 2023.

[8] Кудинов, И.В. Установка для получения водорода путем термического разложения метана в реакторе с газовым нагревом / И.В. Кудинов, В.А. Кудинов, Ю.В. Великанова, А.В. Пашин, Т.Ф. Амиров, В.Д. Долгих, А.А. Пименов. - Пат. на изобретение № 2800547. - 2023.

[9] Кудинов, И.В. Способ получения водорода из углеводородного сырья и реактор для его осуществления / И.В. Кудинов, В.А. Кудинов, Е.А. Косарева, В.Д. Долгих, Т.Ф. Амиров, М.В. Попов, А.А. Пименов. - Пат. на изобретение № 2799191. - 2023.

[10] Крюков, Ю.А. Программа для расчёта многостадийного процесса дегидрирования метана / Ю.А. Крюков, И.В. Кудинов, В.Д. Долгих, Е.В. Керосиров, С.В. Зайцев, Г.В. Михеева. - Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024663097. - 2024.

[11] Крюков, Ю.А. Расчет многостадийного процесса пиролиза метана по схеме Бэка / Ю.А. Крюков, И.В. Кудинов, Е.В. Керосиров, В.Д. Долгих, Т.Ф. Амиров, С.В. Зайцев, Д.А. Васин, И.А. Кутузов. - Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025668407. - 2025.

[12] Кудинов, И.В. Опытнo-промышленная установка для непрерывного получения водорода и графита путем пиролиза метана / И.В. Кудинов, С.В. Зайцев, К.В. Колотилкина, В.А. Кудинов, Т.Ф. Амиров, В.Д. Долгих, Е.В. Керосиров, А.А. Пименов. - Пат. на изобретение № 2835314. - 2025.

[13] Кудинов, И.В. Способ непрерывного получения водорода и графита путем пиролиза метана / И.В. Кудинов, С.В. Зайцев, К.В. Колотилкина, В.А. Кудинов, Т.Ф. Амиров, В.Д. Долгих, Е.В. Керосиров, А.А. Пименов. - Пат. на изобретение № 2840120. - 2025.

[14] Кудинов, И.В. Устройство получения водорода в реакторах пиролиза углеводородных газов с регенерацией теплоты / И.В. Кудинов, А.В. Еремин, С.В. Зайцев, В.Д. Долгих, И.А. Жук, В.А. Кудинов, А.А. Пименов. - Пат. на полезную модель № 240256. - 2025.

[15] Кудинов, И.В. Способ получения водорода из углеводородных газов с подачей катализатора в кипящем слое и периодическим удалением углеродных

продуктов / И.В. Кудинов, А.В. Еремин, В.Д. Долгих, С.В. Зайцев, Д.А. Васин, И.А. Кутузов, И.А. Жук, В.А. Кудинов, А.А. Пименов. - Пат. на изобретение № 2856612. - 2026.

Другие публикации:

[16] Долгих, В.Д. Получение водорода и углеродных нанотрубок термokatалитическим разложением метана в газовой среде / В.Д. Долгих // XIV Международная научная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах». - 2024.

[17] Долгих, В.Д. Расчет тепловых характеристик установки пиролиза метана / В.Д. Долгих // XLI Сибирский теплофизический семинар. - 2025. - С. 36.

[18] Кудинов, И.В. Математическое моделирование колебаний газа в реакторе пиролиза метана / И.В. Кудинов, К.В. Трубицын, А.В. Еремин, В.Д. Долгих // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия «Физико-математические науки». - 2024. - Т. 28. - № 4. - С. 773–789.

[19] Виноградов, Н.А. Ni-Al₂O₃-катализаторы пиролиза природного газа: зависимость свойств и активности от температуры прокалики / Н.А. Виноградов, Ю.Е. Галеева, В.И. Елизарова, В.Д. Долгих, И.В. Кудинов // Нефтехимия. - 2025. - Т. 65. - № 5. - С. 391–399.

[20] Чудакова, М.В. Получение водорода термическим разложением метана в различных жидкометаллических средах / М.В. Чудакова, П.А. Коровченко, М.В. Попов, М.В. Никулин, И.В. Кудинов, В.Д. Долгих, Е.О. Пенцак, А.Г. Баннов, Ю.В. Федоров, А.А. Пименов, А.В. Клейменов, О.С. Ведерников // Мир нефтепродуктов. - 2023. - № 6. - С. 60–66.

[21] Dolgikh, V.D. Experimental research of the process of methane pyrolysis in a layer of liquid tin aiming to get hydrogen / V.D. Dolgikh, A.V. Pashin, G.V. Mikheeva, T.N. Golovanova, I.V. Kudinov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. - 2022. - Vol. 1070. - P. 012017.

[22] Amirov, T.F. Selection of a Relevant Dispersant for Use in the Process of Pyrolysis of Methane in Condensed Media / T.F. Amirov, V.D. Dolgikh, I.A. Zhuk, A.S. Novikov // AIP Conference Proceedings. - 2023. - Vol. 2999. - P. 020010.

[23] Kerosirov, E. Experimental study of the process of hydrogen production by methane pyrolysis in a molten tin layer / E. Kerosirov, A. Grishin, A. Pashin, M. Popov, M. Chudakova, T. Ilukhina, T. Amirov, V. Dolgikh, I. Kudinov // E3S Web of Conferences. - 2023. - Vol. 411. - P. 01009.

[24] Долгих, В.Д. Разработка и экспериментальное исследование Ni-катализаторов процесса пиролиза метана для получения водорода / В.Д. Долгих, Н.А. Виноградов // Нефть и газ – 2024: 78-я Международная молодежная научная конференция. - 2024.

[25] Керосиров, Е.В. Производство водорода и графита из природного газа посредством его пиролиза / Е.В. Керосиров, В.Д. Долгих, С.В. Зайцев // Нефть и газ – 2024: 78-я Международная молодежная научная конференция. - 2024.

[26] Кудинов, И.В. Математическая модель пиролитического процесса генерации водорода природного газа / И.В. Кудинов, Ю.А. Крюков, В.Д. Долгих, М.В. Попов, Т.Ф. Амиров, А.А. Пименов // Сборник тезисов конференции Центра компетенций НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики». - 2022. - С. 19–20.

[27] Керосиров, Е.В. Низкоуглеродная технология получения водорода / Е.В. Керосиров, А.В. Гришин, В.Д. Долгих, И.В. Кудинов // XLVIII Самарская областная студенческая конференция: тезисы докладов. - Самара, 2022. - Т. 1.

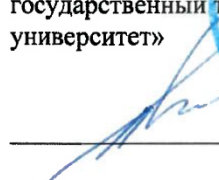
[28] Долгих, В.Д. Исследование и сравнение термokatалитических методов разложения метана / В.Д. Долгих, И.В. Кудинов, А.А. Пименов // Водород как основа низкоуглеродной экономики: сб. тезисов. - Новосибирск: ИК СО РАН, 2023. - С. 48–49.

[29] Желнов, Ю.В. Получение водорода термokatалитическим разложением метана с использованием катализатора «никель на кизельгуре» / Ю.В. Желнов, В.Д. Долгих, С.А. Иванов, М.Р. Виноградова, Н.В. Мелешко, И.В. Кудинов // XXXIX Сибирский теплофизический семинар. - Новосибирск, 2023.

[30] Долгих, В.Д. Исследование тепловых характеристик пиролитического реактора генерации водорода из метана / В.Д. Долгих, В.А. Кудинов, Н.Р. Беляков // XXXIX Сибирский теплофизический семинар. - Новосибирск, 2023.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.
Акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы в ООО
«Газпромнефть – Промышленные инновации»

«СОГЛАСОВАНО»
Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Самарский
государственный технический
университет»


А.В. Еремин



«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ООО «Газпромнефть –
Промышленные инновации»




М.В. Никулин

АКТ

о внедрении результатов научно – исследовательской работы

Результаты научно – исследовательской работы (НИР) ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»: никель - содержащий катализатор для процесса каталитического пиролиза метана; составы расплавов металла для наиболее благоприятных условий проведения процесса термического пиролиза; катализаторы для плазмохимического пиролиза метана для условий низкотемпературной активации (нагрева) плазмой с прямой инъекцией катализатора в зону реакции и промежуточным носителем энергии внедрены и используются на базе ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации».

Работа выполнялась по договору между ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации» на тему «Разработка базовых решений по технологиям производства «бирюзового» водорода из природного газа» (№ ГПИ-22/08000/00209/Р от 07.11.2022 г.).

Назначение внедренной продукции

- получение водорода и структурированных углеродных наноматериалов в процессе каталитического пиролиза метана в газовой фазе;
- увеличение активности состава расплава металлов для получения высокого выхода водорода и решение проблемы зауглероживания катализатора;
- увеличение выхода водорода и структурированности углеродного продукта в процессе плазмохимического пиролиза метана на плазме барьерного разряда;
- математическое моделирование тепловых процессов и энергетической эффективности реакторов производства водорода и углерода.

Эффективность внедрения

1. Организационно – технические преимущества:

– полученные результаты могут быть использованы как при проведении экспериментальных работ по генерации водорода из метана, так и в ходе конструкторских работ по разработке новых экспериментальных и пилотных реакторов;

– возможно внедрение результатов НИР при масштабировании технологических решений в области пиролиза метана в жидкометаллических и газовых средах, а также в плазмохимических реакторах;

– выполненная работа позволит проводить исследования процессов пиролиза, опираясь на полученные в НИР теоретические и экспериментальные результаты, что позволит сохранить материальные и временные ресурсы при проведении дальнейших экспериментальных и опытно-промышленных работ, а также при масштабировании указанных технологий пиролиза метана.

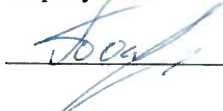
2. Социальный эффект – развитие науки и научных исследований.

От ООО «Газпромнефть –
Промышленные инновации»

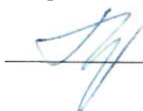
Заместитель генерального директора
по НИОКР

 К.А. Овчинников

Руководитель направления по развитию
проектов по новым материалам
и продуктам

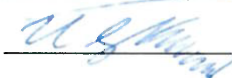
 М.В. Попов

Старший научный сотрудник

 М.В. Чудакова

От Самарского государственного
технического университета:

Доктор техн. наук, профессор

 И.В. Кудинов

Кандидат техн. наук, доцент

 Е.В. Котова

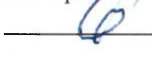
Аспирант

 Т.Ф. Амиров

Аспирант

 В.Д. Долгих

Аспирант

 А.В. Пашин

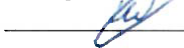
Аспирант

 С.В. Зайцев

Аспирант

 Е.В. Керосиров

Аспирант

 И.А. Жук

Аспирант

 К.В. Колотилкина

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

Акт о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс
кафедры «Физика» ФГБОУ ВО «СамГТУ»

УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор-
проректор по учебной работе
ФГБОУ ВО СамГТУ
Д.Е. Овчинников
20 мая 2026 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Долгих В.Д. на тему
«Исследование физической природы и свойств Ni-катализаторов пиролиза
метана для получения углеродных наноматериалов и водорода»
в учебном процессе кафедры «Физика»

Мы, нижеподписавшиеся, начальник учебного управления, к.э.н. Алонцева Елена Анатольевна; И.О. директора ИНГТ, к.т.н. Губанов Сергей Игоревич, заведующий кафедрой «Физика» д.т.н. Кудинов Игорь Васильевич, настоящим актом подтверждаем, что следующие результаты диссертационной работы Долгих Виктора Дмитриевича:

1) математическая постановка, аналитическое и численное решение задачи термokatалитического разложения метана;

2) решение обратных задач математической физики для определения феноменологических коэффициентов;

3) программа для ЭВМ «Программа для расчёта многостадийного процесса дегидрирования метана» используются в учебных курсах «Компьютерное моделирование физических процессов и систем» и «Теория моделирования физических процессов» в рамках магистерских программ направления подготовки 44.04.04 «Теория, методика и инновационные технологии преподавания физики».

Использование указанных материалов диссертационной работы позволяет:

- ознакомить студентов с различными аналитическими и численными методами решения уравнений в частных производных для задач пиролиза метана;

- привлечь обучающихся к научной работе в области математического моделирования пиролиза метана;

- овладеть методом конечных разностей для решения нестационарных задач.

Начальник учебного управления

Е.А. Алонцева

И.О. директора ИНГТ

С.И. Губанов

Заведующий кафедрой «Физика»

И.В. Кудинов

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.
Результаты интеллектуальной деятельности

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022666088

Моделирование изменения концентрации метана в процессе его термического разложения

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук» (RU)*

Авторы: *Кудинов Игорь Васильевич (RU), Пименов Андрей
Александрович (RU), Снытников Павел Валерьевич (RU),
Потемкин Дмитрий Игоревич (RU), Пашин Алексей
Владимирович (RU), Долгих Виктор Дмитриевич (RU), Михеева
Галина Вениаминовна (RU)*

Заявка № 2022665467

Дата поступления 22 августа 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 25 августа 2022 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Документ подписан электронной подписью
Сертификат: 6Bb80077c14e1010294edbd24145d5c7
Владимир Зубов Юрий Сергеевич
Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2025

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2800344

Способ получения водорода из углеводородного газа и реактор для его осуществления

Патентообладатель: *Публичное акционерное общество "Газпром нефть" (ПАО "Газпром нефть") (RU)*

Авторы: *Кудинов Игорь Васильевич (RU), Певгов Вячеслав Геннадьевич (RU), Великанова Юлия Владимировна (RU), Пашин Алексей Владимирович (RU), Долгих Виктор Дмитриевич (RU), Амиров Тимур Фархадович (RU), Попов Максим Викторович (RU), Пименов Андрей Александрович (RU)*

Заявка № 2023102092

Приоритет изобретения 31 января 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 20 июля 2023 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 31 января 2043 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат 425b6a0fe38c3164ba96f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 2014-2023 по 02-08-2024

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 217185

Устройство для получения водорода путем термического разложения углеводородов в реакторе с газовым нагревом

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Самарский государственный технический университет" (RU)*

Авторы: *Кудинов Игорь Васильевич (RU), Кудинов Василий Александрович (RU), Великанова Юлия Владимировна (RU), Пашин Алексей Владимирович (RU), Амиров Тимур Фархадович (RU), Долгих Виктор Дмитриевич (RU), Пименов Андрей Александрович (RU)*

Заявка № 2022135076

Приоритет полезной модели 29 декабря 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре полезных

моделей Российской Федерации 22 марта 2023 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 29 декабря 2032 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Документ подписан электронной подписью
Сертификат: 6Bb8B0077614e4010294e0bd24145d5c7
Владелец: *Зубов Юрий Сергеевич*
Действителен с 26.03.2022 по 26.03.2025

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2800547

Установка для получения водорода путем термического разложения метана в реакторе с газовым нагревом

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Самарский государственный технический университет" (RU)*

Авторы: *Кудинов Игорь Васильевич (RU), Кудинов Василий Александрович (RU), Великанова Юлия Владимировна (RU), Пашин Алексей Владимирович (RU), Амиров Тимур Фархадович (RU), Долгих Виктор Дмитриевич (RU), Пименов Андрей Александрович (RU)*

Заявка № 2022134722

Приоритет изобретения 28 декабря 2022 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 24 июля 2023 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 28 декабря 2042 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 4296507fe1361164baf96f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 18.07.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2799191

Способ получения водорода из углеводородного сырья и реактор для его осуществления

Патентообладатель: *Публичное акционерное общество
"Газпром нефть" (ПАО "Газпром нефть") (RU)*

Авторы: *Кудинов Игорь Васильевич (RU), Кудинов Василий
Александрович (RU), Косарева Евгения Александровна
(RU), Долгих Виктор Дмитриевич (RU), Амиров Тимур
Фархадович (RU), Попов Максим Викторович (RU),
Пименов Андрей Александрович (RU)*

Заявка № 2023101993

Приоритет изобретения 30 января 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 04 июля 2023 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 30 января 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат: 429b6a01e13c1164ba96a683b73b4aa7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 11.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2024663097

**Программа для расчёта многостадийного процесса
дегидрирования метана**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
“Самарский государственный технический университет”
(RU)*

Авторы: *Крюков Юрий Александрович (RU), Кудинов Игорь
Васильевич (RU), Долгих Виктор Дмитриевич (RU),
Керосиров Евгений Валерьевич (RU), Зайцев Сергей
Владимирович (RU), Михеева Галина Вениаминовна (RU)*

Заявка № 2024661825

Дата поступления 24 мая 2024 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 04 июня 2024 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат: 429b6a0fe18c1164b0f9083b73b4aa7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 18.01.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

№ 2840120

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Самарский государственный технический университет" (RU)*

Авторы: Кудинов Игорь Васильевич (RU), Зайцев Сергей Владимирович (RU), Колотилкина Ксения Владимировна (RU), Кудинов Василий Александрович (RU), Амиров Тимур Фархадович (RU), Долгих Виктор Дмитриевич (RU), Керосиров Евгений Валерьевич (RU), Пименов Андрей Александрович (RU)

на изобретение истекает 25 октября 2044 г.

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат Сert\ZheleznayaDoroga\0610ca12025
Владимир Зубов Юрий Сергеевич
Действителен с 10.07.2025 по 11.12.2025

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 240256

Устройство получения водорода в реакторах пиролиза углеводородных газов с регенерацией теплоты

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Самарский государственный технический университет" (RU)*

Авторы: *Кудинов Игорь Васильевич (RU), Еремин Антон Владимирович (RU), Зайцев Сергей Владимирович (RU), Долгих Виктор Дмитриевич (RU), Жук Илья Александрович (RU), Кудинов Василий Александрович (RU), Пименов Андрей Александрович (RU)*

Заявка № 2025128230

Приоритет полезной модели 15 октября 2025 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре полезных

моделей Российской Федерации 29 декабря 2025 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 15 октября 2035 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

документ подписан электронной подписью
Сертификат 00a570e47...80531b4b8818e75f29505
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 04.05.2025 по 28.11.2026

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2856612

Способ получения водорода из углеводородных газов с подачей катализатора в кипящем слое и периодическим удалением углеродных продуктов

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Самарский государственный технический университет" (RU)*

Авторы: *Кудинов Игорь Васильевич (RU), Еремин Антон Владимирович (RU), Долгих Виктор Дмитриевич (RU), Зайцев Сергей Владимирович (RU), Васин Денис Александрович (RU), Кутузов Иван Алексеевич (RU), Жук Илья Александрович (RU), Кудинов Василий Александрович (RU), Пименов Андрей Александрович (RU)*

Заявка № 2025128260

Приоритет изобретения 15 октября 2025 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 24 февраля 2026 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 15 октября 2045 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ

Сертификат 00a570e4f7ad18d531b4b8818e75f29506

Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**

Действителен с 04.07.2025 по 28.11.2026

Ю.С. Зубов