

УДК 66.097+66.092-977

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И УГЛЕРОДА ИЗ МЕТАНА

© 2023 г. П. Б. Курмашов^{1,*}, М. В. Попов^{1,2}, А. Е. Брестер¹, А. В. Ухина³, А. Г. Баннов¹

Поступило 29.09.2022 г.

После доработки 19.10.2022 г.

Принято к публикации 26.10.2022 г.

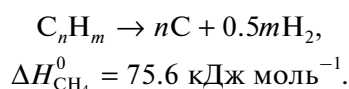
В данной работе представлены исследования параметров синтеза катализаторов методом горения растворов при использовании щавелевой кислоты в качестве восстановителя. Определена активность катализаторов в процессе получения водорода и углеродных нановолокон каталитическим разложением метана. Показана эффективность применения щавелевой кислоты в технологии получения никелевого катализатора 90% Ni/10% Al₂O₃, не требующего предварительного восстановления водородом. На основании регрессионного анализа было установлено, что среди параметров оптимизации катализатора на выходы углерода и водорода наибольшее влияние оказывает температура.

Ключевые слова: разложение метана, водород, углеродные нановолокна, горение раствора, щавелевая кислота

DOI: 10.31857/S2686953522600660, EDN: YRQGXЕ

ВВЕДЕНИЕ

Исследование методики приготовления катализатора методом горения растворов является перспективной областью на пути реализации технологии переработки попутных нефтяных газов в результате протекания каталитической реакции разложения углеводородов [1]:



Процесс разложения углеводородов можно реализовать на катализаторах, синтезированных методами золь-гель [2], соосаждения [3], на массивных металлических сплавах [4, 5] и других. В последнее время альтернативным методом получения катализаторов в реакции разложения метана является метод горения растворов (*solution combustion*) [6, 7].

Достоинствами рассматриваемой технологии приготовления катализатора являются простота, доступность реагентов и оборудования, в сравнении с другими методами синтеза [8, 9]. Переработка углеводородных газов относится к технологии CO_x-free процессов (без выбросов оксидов углерода), продуктами реакции являются водород и углеродный наноматериал в виде твердых гранул [10–12]. Образование гранулированного прочного углеродного наноматериала является следствием использования катализаторов с высоким содержанием активного компонента [6, 13]. Углеродный нановолокнистый материал, произведенный таким способом, может применяться в технологии получения тугоплавких соединений [14, 15], в качестве электродов суперконденсаторов [16], в газовой сенсорике [17, 18], в качестве катализатора селективного окисления сероводорода в серу [19, 20], а также для создания полимер-углеродных композиционных материалов [21, 22].

Рассматриваемая технология реализуется в результате контакта углеводородного газа (например, метан, пропан и т.д.) с активными частицами катализатора, в состав которого входят металлы 4-го периода таблицы Менделеева [23]. Кинетические исследования таких процессов в кипящем слое катализатора проводили в работе [24].

¹Новосибирский государственный технический университет, 630073, Новосибирск, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Москва, Россия

³Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, Россия

*E-mail: kurmaschov@gmail.com

Таблица 1. Параметры синтеза образцов катализатора и выходы продуктов каталитического разложения метана

№ опыта	φ	T , К	V , К мин ⁻¹	τ , мин	t , ч	Y_C , г г _{кат.} ⁻¹	Y_{H_2} , моль г ⁻¹
723–1–0	0.06	723	1	0	20.4	120.9	11.9
623–1–0	0.02	623	1	0	12.9	71.0	7.1
623–1–20	0.06	623	1	20	17.6	101.9	10.2
723–1–20	0.02	723	1	20	16.9	105.1	10.6
723–10–20	0.06	723	10	20	16.4	94.4	9.2
623–10–20 ^a	0.02	623	10	20	15.5	91.4	9.0
623–10–0 ^b	0.06	623	10	0	7.7	35.8	2.7
723–10–0 ^a	0.02	723	10	0	19.7	121.7	12.3

^a Две термообработки исходного состава катализатора в муфельной печи, при аналогичных параметрах. ^b Три термообработки исходного состава катализатора в муфельной печи, при аналогичных параметрах.

В работах [1, 8, 9] рассмотрен современный способ синтеза катализатора, заключающийся в термическом взаимодействии окислителей (солей металлов), с органическими восстановителями (щавелевая кислота, уротропин, глицин и т.д.). Так, в работе [1] изложена технология синтеза высокопроцентного никелевого катализатора в сочетании с уротропином, кроме того, в работе представлена термодинамика синтеза катализатора, а также данные и анализ углеродных наноматериалов, полученных при атмосферном давлении. В работе [7] предложены аналогичные по составу и компоненту (восстановителю) катализаторы, которые были исследованы и проанализированы в проточном реакторе при повышенных давлениях (до 5 атм). В работе [25] описан синтез никелевого катализатора в сочетании с глицином при локальном иницировании реакции горения при помощи раскаленной спирали. При этом структуры катализаторов, полученных в [25] и настоящей работе, похожи.

Наши предварительные исследования показали эффективность применения крахмала и лимонной кислоты в качестве восстановителя (топлива). Так, было установлено, что крахмал обеспечивает наибольшую активность катализатора, в сравнении с лимонной и щавелевой кислотами. В то же время в литературе данные по применению щавелевой кислоты не найдены.

С фундаментальной и прикладной точек зрения важным является установление взаимосвязи между технологическими параметрами синтеза катализатора (коэффициентом избытка топлива, т.е. соотношением окислителя к восстановителю, а также режимом термообработки катализатора), структурой и свойствами образующегося углеродного наноматериала, а также производительность по водороду и углеродному наноматериалу.

Согласно многочисленным данным, природа и коэффициент избытка топлива играют важную роль в процессе формирования не только струк-

туры и размеров частиц, но и каталитической активности катализатора. С прикладной точки зрения, учитывая широкую сферу применения углеродных наноматериалов, важным аспектом является оценка вклада параметров синтеза в формирование физико-химических свойств углеродных наноматериалов.

В данной работе исследованы параметры синтеза катализатора методом горения растворов при использовании щавелевой кислоты в качестве восстановителя. Проведено испытание полученных катализаторов в реакции разложения метана при температуре 823 К и давлении 1 атм. Оптимальные параметры синтеза катализатора определены методом направленного планирования эксперимента.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Высокопроцентные катализаторы 90% Ni/10% Al₂O₃ приготовлены методом горения растворов. Согласно методике, соли металлов Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (ГОСТ 4055-78) и Al(NO₃)₃ · 9H₂O (ГОСТ 3757-75) массой 13.3757 и 2.2075 г соответственно растворяли в 100 мл дистиллированной воды. В качестве восстановителя использовали щавелевую кислоту (C₂H₂O₄), которую в заданном соотношении (коэффициент избытка топлива $0 \leq \varphi \leq 1$, табл. 1) растворяли в приготовленном двухкомпонентном растворе (рис. 1, 1 этап). Полученный трехкомпонентный раствор предшественника катализатора прокаливали по заданной программе в муфельной печи марки SNOL 6.7/1300 (2 этап). Синтезированный в результате прокалики катализатор (3 этап) измельчали до фракции 100–200 мкм, а затем тестировали в вертикальном лабораторном кварцевом проточном реакторе (объемом 250 мл) с неподвижным слоем катализатора. На рис. 1 представлена технологическая схема приготовления катализатора методом горения растворов.

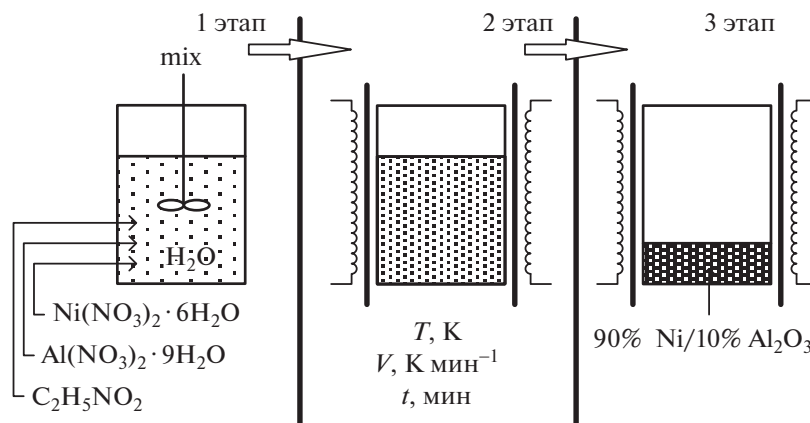


Рис. 1. Схема приготовления катализатора методом горения растворов: 1 этап — растворение исходных компонентов в дистиллированной воде; 2 этап — прокалка трехкомпонентного раствора в муфельной печи; 3 этап — синтезированный образец катализатора.

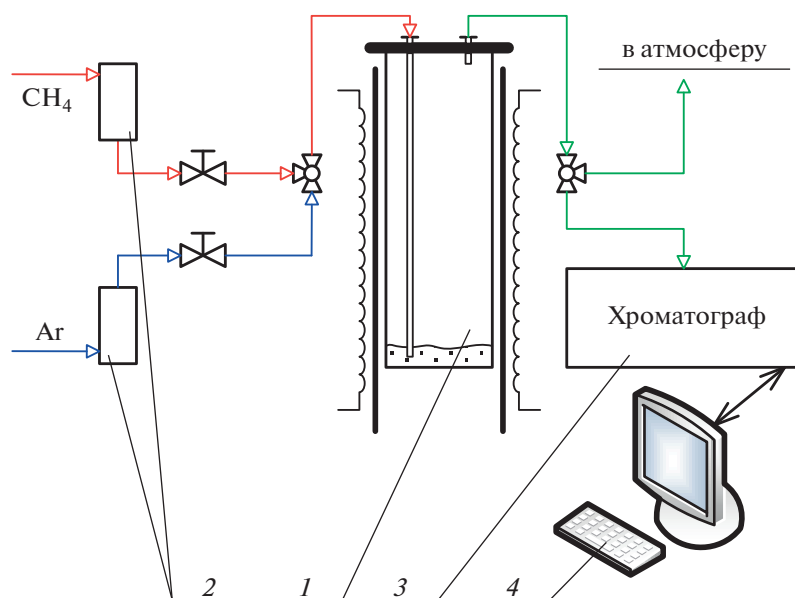


Рис. 2. Принципиальная схема установки для тестирования катализатора: 1 — проточный кварцевый реактор; 2 — автоматический регулятор расхода газа; 3 — газовый хроматограф; 4 — персональный компьютер.

Синтез катализаторов проводился с применением метода направленного планирования эксперимента вида $N = 2^{k-1}$, где N — количество опытов, k — количество факторов (переменных параметров). В качестве варьируемых переменных использовали: $x_1 = \phi$ — коэффициент избытка топлива; $x_2 = T$ — максимальная (конечная) заданная температура муфельной печи, К; $x_3 = V$ — скорость нагрева печи (от комнатной до заданной $x_2 = T$), К мин⁻¹; $x_4 = \tau$ — время изотермической выдержки (при температуре $x_2 = T$), мин. В табл. 1 представлены экспериментальные данные по синтезированным образцам катализатора.

Полученные образцы катализаторов исследованы в каталитическом кварцевом реакторе, принципиальная схема которого представлена на рис. 2.

В проточный кварцевый реактор 1 газ (CH_4 или Ar) подавали из баллонов через редукционный клапан, поток которого поддерживался на заданном уровне посредством автоматического регулятора расхода газа 2. Исследуемый невосстановленный образец катализатора массой 12 мг загружали в реактор. До заданной температуры (823 К) реактор нагревали в инертной среде (Ar); по достижении заданной температуры инертный газ замещали на углеводородный (CH_4). Тестирова-

ние катализатора производили при атмосферном давлении. В процессе каталитической реакции непрерывно контролировали количественный состав метано-водородной смеси посредством забора отходящих газовых продуктов реакции с последующим анализом смеси газовым хроматографом Хромос ГХ-1000 З. Обработку данных проводили при помощи программного обеспечения, установленного на персональном компьютере 4. Удельные выходы углерода и водорода рассчитывали по уравнениям массового баланса и данным хроматографического анализа:

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{c_{\text{H}_2}}{200 - c_{\text{H}_2}} \times 100, \quad Y_{\text{C}} = \frac{m_{\text{C}} - m_{\text{K}}}{m_{\text{K}}},$$

$$Y_{\text{H}} = \frac{G_{\text{CH}_4} \bar{x}_{\text{CH}_4} t}{V \times 100},$$

где x_{CH_4} — конверсия метана, об. %; c_{H_2} — концентрация водорода, об. %; Y_{C} , Y_{H} — удельные выходы

углерода ($\text{г г}_{\text{кат.}}^{-1}$) и водорода ($\text{моль г}_{\text{кат.}}^{-1}$) соответственно; m_{C} — масса углерода, г; m_{K} — масса катализатора, г; $G_{\text{CH}_4} = 100 \text{ л ч}^{-1} \text{ г}_{\text{кат.}}^{-1}$ — удельный расход газа; $\bar{x}_{\text{CH}_4}$ — средняя конверсия метана, об. %; t — время полной дезактивации катализатора, ч; $V = 22.4 \text{ моль л}^{-1}$ — молярный объем газа.

Фазовый состав синтезируемых образцов катализатора и углерода определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.15406 \text{ нм}$). Размер кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера:

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta},$$

где L — размер кристаллитов, Å; $k = 0.9$ — постоянная; λ — длина волны рентгеновского излучения, нм; B — полуширина пика, рад.; θ — дифракционный угол, град.

Аналитические измерения оптимизировали методом, описанным в [26]. Перед съемкой исследуемые порошкообразные образцы наносили на медную сетку диаметром 3 мм. Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Hitachi HT7700. Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Построения полных изотерм адсорбции и десорбции проводили при температуре 77 К и диапазоне относительного давления газа адсорбента (азота) $p/p_0 = 0.005\text{--}0.995$. Удельная поверхность рассчитывалась методом Брунауэра—Эммета—Теллера (БЕТ). Для получения распределения мезопор по размерам использовали метод Барретта—Джойнера—Халленда (БДЖ).

Концентрация водорода c_{H_2} , об. %

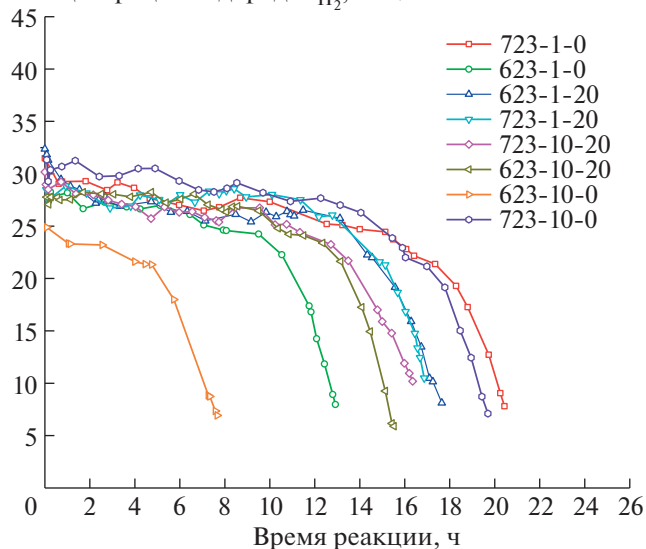
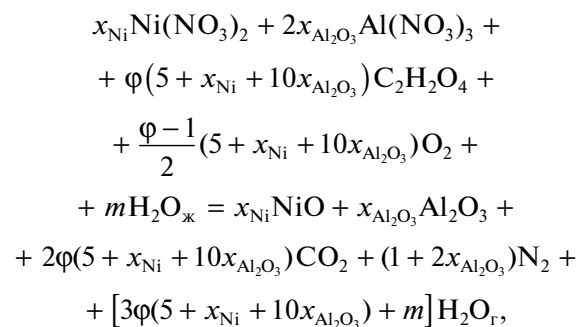


Рис. 3. Зависимость концентрации водорода в процессе каталитической реакции разложения метана при $T_p = 823 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность синтезированных образцов катализатора оценивали на основании математической обработки экспериментальных данных (составления уравнений регрессии), данных по эффективности проведения каталитической реакции (продолжительность каталитической реакции, количество образующегося водорода), фазовому составу образцов (РФА) и данных низкотемпературной адсорбции азота.

Реакцию синтеза катализатора методом горения растворов можно представить в следующем виде:



где x_{Ni} и $x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ — молярные доли Ni и Al_2O_3 соответственно; m — общее количество воды в жидкой фазе на 1 моль нитрата в реакционном растворе до начала реакции; φ — коэффициент избытка восстановителя, который показывает, во сколько раз количество восстановителя ниже ($\varphi < 0$) или выше ($\varphi > 0$) стехиометрического количества, необходимого для полного превращения нитратов в оксидную фазу.

Таблица 2. Текстульные характеристики образцов катализатора и углеродного наноматериала, результаты каталитической реакции и данные рентгенофазового анализа

№ опыта	Катализатор				Выходы продуктов каталитического разложения метана		Углеродный наноматериал			
	РФА	Низкотемпературная адсорбция азота			Y_{H_2} , моль г ⁻¹	Y_C , г г ⁻¹ _{кат.}	РФА	Низкотемпературная адсорбция азота		
	$L_{cp}(NiO)$, нм	$S_{уд}$, м ² г ⁻¹	$V_{общ.}$, см ³ г ⁻¹	$L_{пор}$, нм			$L_{cp}(C)$, нм	$S_{уд}$, м ² г ⁻¹	$V_{общ.}$, см ³ г ⁻¹	$L_{пор}$, нм
723-1-0	38.5	52.6	0.139	10.6	11.9	120.9	25.9	88.6	0.203	9.15
623-1-0	52.8	44.1	0.141	12.8	7.1	71.0	18.9	97.3	0.181	7.44
623-1-20	30.7	59.5	0.269	18.1	10.2	101.9	21.4	100.0	0.172	6.86
723-1-20	49.3	47.7	0.184	15.4	10.6	105.1	14.8	77.7	0.147	7.54
723-10-20	35.3	67.2	0.331	19.7	9.2	94.4	29.1	96.3	0.183	7.59
623-10-20 ^a	39.6	21.8	0.139	25.4	9.0	91.4	29.5	83.4	0.199	9.52
623-10-0 ^b	—	21.3	0.143	26.8	2.7	35.8	23.4	115.9	0.189	6.51
723-10-0 ^a	35.6	47.4	0.239	20.2	12.3	121.7	19.2	82.2	0.197	9.59

^a Две термообработки исходного состава катализатора в муфельной печи, при аналогичных параметрах. ^b Три термообработки исходного состава катализатора в муфельной печи, при аналогичных параметрах.

Математическую обработку результатов экспериментов проводили на основании данных, представленных в табл. 1. Так, регрессионные уравнения зависимости выхода углерода и водорода от параметров синтеза катализатора характеризуют поведение системы, а также определяют основные технологические критерии, которые позволяют повысить активность катализатора в рассматриваемой технологии:

$$Y_C = 92.8 - 4.5x_1 + 17.8x_2 - 7.0x_3 + 5.4x_4,$$
$$Y_H = 9.1 - 0.6x_1 + 1.9x_2 - 0.8x_3 + 0.6x_4.$$

Установлено, что для повышения выходов углерода и водорода надо понизить коэффициент избытка топлива, повысить температуру, понизить скорость нагрева и повысить время выдержки относительно базовых значений (0.04, 673 K, 5.5 K мин⁻¹, 10 мин). Согласно коэффициентам весомости перед величинами x_i , наиболее сильное влияние на выходы продуктов реакции будет оказывать второй фактор x_2 — температура нагрева при синтезе катализатора.

На рис. 3 представлена динамика изменения концентрации водорода. Невосстановленные образцы катализаторов показали свою эффектив-

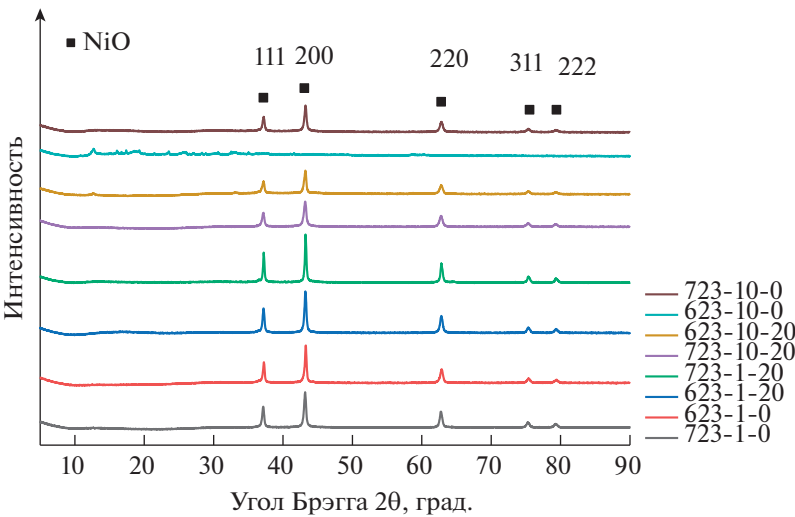


Рис. 4. Дифрактограммы образцов катализатора (CuK α -излучение, 1.54 Å).

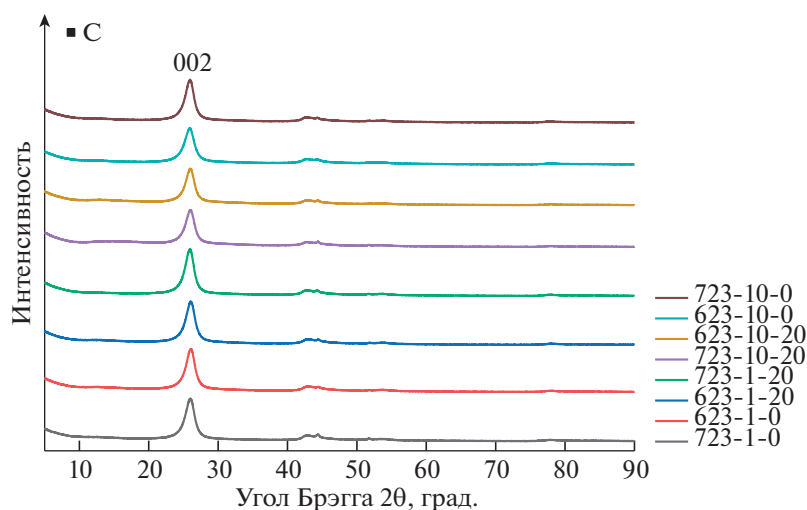


Рис. 5. Дифрактограммы образцов углерода ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $1.54 \text{ \AA}$).

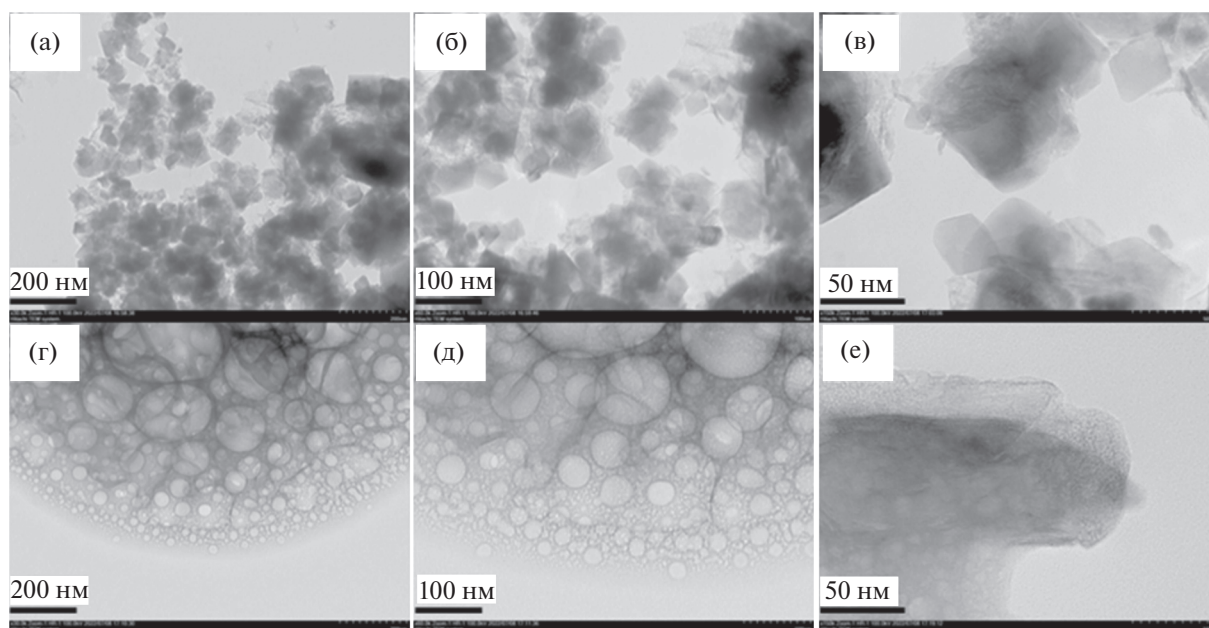


Рис. 6. ПЭМ-снимки синтезированных катализаторов 723–1–0 (а)–(в), 623–10–0 (г)–(е).

ность с точки зрения скорости восстановления, т.е. накопления каталитической активности в начальный момент реакции. Стоит обратить внимание, что для синтеза использовались именно предварительно невосстановленные катализаторы, восстановление наночастиц активных компонентов никелевого катализатора происходило в результате протекания реакции горения раствора. Так, в начальный момент времени в течение 10–15 мин происходит постепенное увеличение активности катализатора в результате его постепенного восстановления водородом, образующимся

в реакции, с достижением максимальной концентрации водорода на уровне 23–34%, в зависимости от катализатора. Далее с течением времени концентрация водорода постепенно снижается до момента насыщения катализатора углеродным наноматериалом, который в свою очередь блокирует активные центры катализатора, вследствие чего в течение 2–3 ч происходит резкое снижение каталитической активности, т.е. наступает дезактивация катализатора.

Регрессионный анализ экспериментальных данных позволил установить область оптималь-

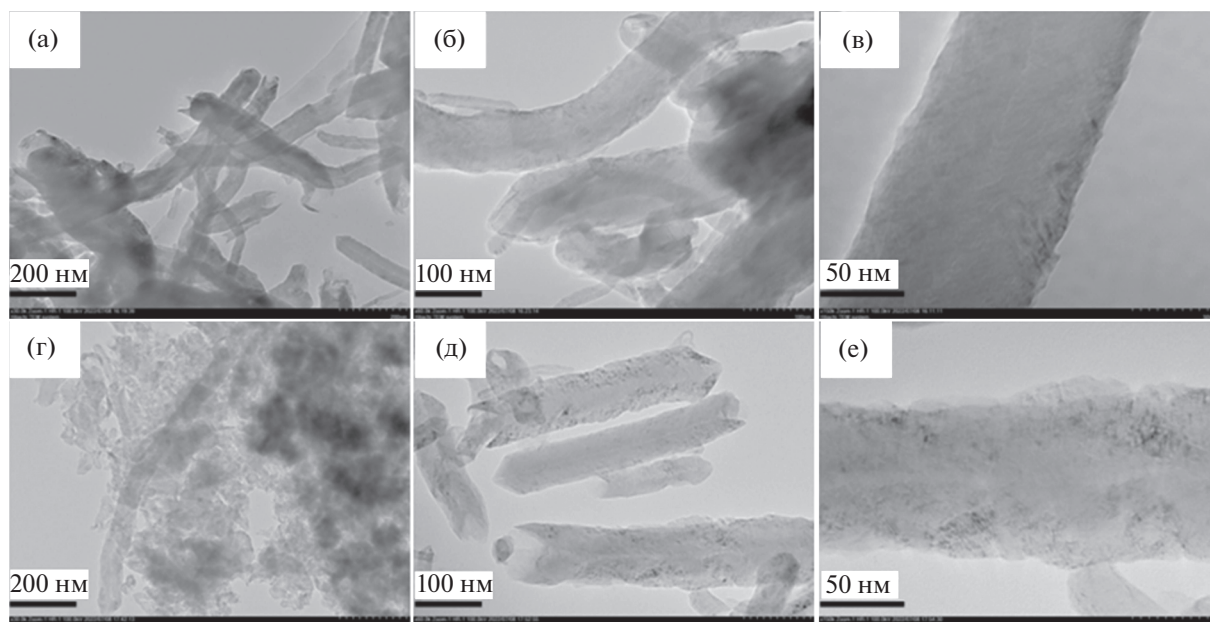


Рис. 7. ПЭМ-снимки углеродных наноматериалов 723–1–0 (а)–(в), 623–10–0 (г)–(е).

ных параметров синтеза катализатора, согласно которым существенный вклад в активность катализатора вносят следующие параметры: максимальная температура прокаливания в муфельной печи, при которой получены образцы 723–1–0 и 723–10–0. При этом наименьшей активностью обладали катализаторы, полученные при минимальной температуре прокаливания, когда скорость нагрева была максимальной: при этих условиях получен образец 623–10–0.

При проведении реакции каталитического разложения метана установлено, что максимальные значения выхода по углероду ($121.7 \text{ г г}_{\text{кат.}}^{-1}$) и водороду (12.3 моль г^{-1}) были достигнуты на катализаторе, термообработку которого в муфельной печи проводили два раза при аналогичных параметрах синтеза, в результате минимального времени пребывания катализатора в муфельной печи. Так, в процессе формирования катализатора концентрированный раствор предшественника катализатора объемом более 100 мл обезживался до концентрированного гелеобразного раствора, из которого далее формировался катализатор в результате протекания реакции горения раствора.

В табл. 2 представлены текстурные характеристики образцов катализатора и углеродного наноматериала и данные рентгенофазового анализа.

Синтезированные образцы катализатора представляют собой пористый продукт, структура которого зависит от количества образующихся газообразных продуктов реакции (CO_2 и H_2O), влияющих на размер частиц катализатора.

Дифрактограммы образцов катализатора представлены на рис. 4, а углерода на рис. 5. Положение и интенсивность дифракционных пиков для невосстановленных катализаторов соответствуют фазе NiO (карточка JCPDS: 00–047–1049), а для углеродного наноматериала – фазе С (карточка JCPDS: 01–075–1621). У образца катализатора 623–10–0 пики основных компонентов обнаружены в небольшом количестве, с преобладанием примесей. Идентифицировать примеси по данным РФА не удалось в силу очень слабых сигналов.

ПЭМ-снимки синтезированных образцов катализатора представлены на рис. 6 и углерода – на рис. 7. Результаты показали, что полученный катализатор преимущественно состоит из никелевых частиц диаметром 20–100 нм, при этом снижение активности катализатора согласно данным, представленным в табл. 2, можно объяснить значительным содержанием органических соединений, которые были обнаружены на образце катализатора 623–10–0. Конечный твердый продукт реакции разложения метана представляет собой углеродные гранулы размером порядка 1–3 мм, состоящие из плотно переплетенных между собой нановолокон диаметром 20–100 нм со структурой “вложенные конусы”. Анализ микрофотографий показал, что присутствие в исходном образце катализатора органических примесей приводит к образованию преимущественно коротких нановолокон, длина которых не превышает 1 мкм. Заметное снижение активности катализатора наблюдали уже после 5 ч работы, а максимальное время работы не превышало 8 ч, что и

объясняет малую длину углеродного нановолокна. При этом удельная площадь поверхности такого углеродного материала была заметно выше ($116 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$), чем у остальных образцов. Дифрактограмма данного катализатора не содержала рефлексов, соответствующих фазе NiO, которые присутствовали на дифрактограммах остальных образцов. При этом удельная площадь поверхности катализатора была наименьшей по сравнению со всеми остальными образцами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе получены и протестированы нанодисперсные катализаторы, приготовленные методом горения растворов с добавлением в качестве восстановителя щавелевой кислоты. Синтез проводили с применением метода планирования экспериментов. Экспериментально произведена оценка активности катализатора в технологии синтеза углеродного наноматериала и водорода. Установлено, что на активность катализатора существенное влияние оказывает коэффициент избытка топлива. Так, катализатор, синтезированный при минимальной скорости нагрева печи и при максимальном коэффициенте избытка восстановителя и температуры нагрева, показал высокие максимальные значения по углероду ($120.9 \text{ г г}_{\text{кат.}}^{-1}$) и водороду (11.9 моль г^{-1}).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках реализации программы развития НГТУ (научный проект № C22-11).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuvshinov D.G., Kurmashov P.B., Bannov A.G., Popov M.V., Kuvshinov G.G. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 31. P. 16271–16286. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.179>
2. Shen Y., Lua A. // *J. Power Sources*. 2015. V. 280. P. 467–475. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.057>
3. Wang H.Y., Lua A.C. // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 262. P. 1077–1089. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.10.063>
4. Kenzhin R.M., Bauman Y.I., Volodin A.M., Mishakov I.V., Vedyagin A.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 427. P. 505–510. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.227>
5. Muto T., Asahara M., Miyasaka T., Asato K., Uehara T., Koshi M. // *Chem. Eng. Sci.* 2023. V. 274. P. 117931. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117931>
6. Kurmashov P.B., Bannov A.G., Popov M.V., Kazakova A.A., Ukhina A.V., Kuvshinov G.G. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. № 11. P. 1874–1881. <https://doi.org/10.1134/S1070427218110198>
7. Kurmashov P.B., Bannov A.G., Popov M.V., Brester A.E., Ukhina A.V., Ishenko A.V., Maksimovskii E.A., Tolstobrova L.I., Chulkov A.O., Kuvshinov G.G. // *Int. J. Energy Res.* 2022. V. 46. № 9. P. 11957–11971. <https://doi.org/10.1002/er.7964>
8. Kingsley J.J., Patil K.C. // *Mater. Lett.* 1988. V. 6. № 11–12. P. 427–432. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(88\)90045-6](https://doi.org/10.1016/0167-577X(88)90045-6)
9. Prakash A.S., Khadar A.M.A., Patil K.C., Hegde M.S. // *J. Mater. Synth. Process.* 2002. V. 10. P. 135–141. <https://doi.org/10.1023/A:1021986613158>
10. Popov M.V., Bannov A.G. // *AIP Conf. Proc.* 2022. V. 2390. № 1. P. 020060. <https://doi.org/10.1063/5.0070001>
11. Ermakova M.A., Ermakov D.Yu., Kuvshinov G.G., Plyasova L.M. // *J. Catal.* 1999. V. 187. № 1. P. 77–84. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2562>
12. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G., Zaikovskii V.I., Avdeeva L.B. // *Carbon*. 1998. V. 36. № 1–2. P. 87–97. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00131-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00131-0)
13. Kuvshinov G.G., Popov M.V., Tonkodubov S.E., Kuvshinov G.G. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. № 11. P. 1777–1785. <https://doi.org/10.1134/S1070427216110070>
14. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Sokolov V.V., Dykova K.D., Shinkarev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Pichugin A.Yu., Solov'ev E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G. // *Nanotechnol. Russia*. 2013. V. 8. № 3–4. P. 3212–3217. <https://doi.org/10.1134/S1995078013020109>
15. Pichugin A.Yu., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Netskina O.V., Bataev I.A. // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 3. P. 3212–3217. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.146>
16. Brester A.E., Golovakhin V.V., Novgorodtseva O.N., Lapekin N.I., Shestakov A.A., Ukhina A.V., Prosanov I.Yu., Maksimovskii E.A., Popov M.V., Bannov A.G. // *Dokl. Chem.* 2021. V. 501. № 2. P. 264–269. <https://doi.org/10.1134/S0012500821120016>
17. Bannov A.G., Prášek J., Jašek O., Shibaev A.A., Zajíčková L. Gas sensing properties of carbon nanomaterials. In: *Proc. of the 2016 39th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*, Pilsen, Czech Republic, 18–22 May 2016. V. 2016. P. 449–451. <https://doi.org/10.1109/ISSE.2016.7563238>
18. Bannov A.G., Popov M.V., Brester A.E., Kurmashov P.B. // *Micromachines*. 2021. V. 12. № 2. P. 186. <https://doi.org/10.3390/mi12020186>
19. Shinkarev V.V., Glushenkov A.M., Kuvshinov G.G., Kuvshinov D.G. // *Appl. Catal., B*. 2009. V. 85. № 3–4. P. 180–191. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.011>

20. *Shinkarev V.V., Glushenkov A.M., Kuvshinov G.G., Kuvshinov D.G.* // *Carbon*. 2010. V. 48. № 7. P. 2004–2012.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.008>
21. *Bannov A.G., Uvarov N.F., Shilovskaya S.M., Kuvshinov G.G.* // *Nanotechnol. Russia*. 2012. V. 7. № 3–4. P. 169–177.
<https://doi.org/10.1134/S1995078012020048>
22. *Dong Y., Ni Q., Li L., Fu Y.* // *Mater. Lett.* 2014. V. 132. P. 206–209.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.084>
23. *Li Y., Li D., Wang G.* // *Catal. Today*. 2011. V. 162. № 1. P. 1–48.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.12.042>
24. *Hadian M., Marvee D.P.F., Buist K.A., Reesink B.H., Bos R., Bavel A.P., Kuipers H.A.M.* // *Chem. Eng. Sci.* 2022. V. 260. № 22. P. 117938.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117938>
25. *Roslyakov S.I., Kovalev D.Yu., Rogachev A.S., Manukyan H., Mukas'yan A.S.* // *Dokl. Phys. Chem.* 2013. V. 449. № 1. P. 48–51.
<https://doi.org/10.1134/S0012501613030068>
26. *Kachala V.V., Khemchyan L.L., Kashin A.S., Orlov N.V., Grachev A.A., Zalesskiy S.S., Ananikov V.P.* // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. № 7. P. 648–685.
<https://doi.org/10.1070/rc2013v082n07abeh004413>

ESTIMATION OF EFFICIENCY OF OXALIC ACID APPLICATION IN SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS OF CATALYST FOR PRODUCTION OF HYDROGEN AND CARBON FROM METHANE

P. B. Kurmashov^{a, #}, M. V. Popov^{a, b}, A. E. Brester^a, A. V. Ukhina^c, and A. G. Bannov^a

^a*Novosibirsk State Technical University, 630073 Novosibirsk, Russian Federation*

^b*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

^c*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: kurmaschov@gmail.com*

In this work, the parameters of catalyst synthesis by solution combustion method using oxalic acid as a reducing agent, were investigated. The catalysts activity in the process of obtaining hydrogen and carbon nanofibers by the catalytic decomposition of methane has been determined. The effectiveness of using this reagent for the preparation of a nickel catalyst (90% Ni/10% Al₂O₃) that does not require preliminary reduction with hydrogen was shown. Based on the regression analysis, it was found that among the catalyst synthesis parameters, the yields of carbon and hydrogen are most strongly influenced by temperature.

Keywords: methane decomposition, hydrogen, carbon nanofibers, solution combustion, oxalic acid