= КАТАЛИЗ =

УДК 66.097, 544.47

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА КОНВЕРСИЮ И ВРЕМЯ ЖИЗНИ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА

© М. В. Попов^{1,2,3}, А. Г. Баннов², А. Е. Брестер², П. Б. Курмашов²

 ¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 47
² Новосибирский государственный технический университет, 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, д. 20
³ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9 E-mail: popovmaxvik@gmail.com

> Поступила в Редакцию 13 ноября 2019 г. После доработки 6 февраля 2020 г. Принята к публикации 22 февраля 2020 г.

Представлены результаты исследования влияния температуры и давления на конверсию метана и время жизни катализатора в процессе каталитического разложения метана с образованием водорода и нановолокнистого углерода на Ni–Cu-катализаторе. Давление изменялось в интервале 1–10 атм при температурах 600 и 675°C. Установлено, что с увеличением давления возрастает суммарный выход водорода за период от начала работы до дезактивации катализатора. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем выше температура процесса. Показано, что повышение давления позволяет расширить температурный диапазон процесса без снижения суммарного выхода полезных продуктов.

Ключевые слова: водородная энергетика; нановолокнистый углерод; метано-водородная смесь; влияние давления; конверсия; выход водорода; разложение метана DOI: 10.31857/S0044461820070026

Замена традиционных видов топлива на альтернативные водородсодержащие топливные смеси позволяет повысить КПД и снизить количество выбросов газопоршневых тепловых электрических станций, автономных энергоустановок, автомобильного и других видов транспорта [1, 2]. Одним из перспективных способов получения чистого водорода и водородсодержащих смесей является каталитическое разложение легких углеводородов [3, 4]. Этот процесс описывается уравнением реакции

$$CH_4 \rightarrow C_{(TB)} + 2H_2, \Delta H^\circ = 75.6 \ \kappa \ Дж \cdot моль^{-1},$$

которая протекает на катализаторе при температурах от 500 до 800°С.

Помимо водорода в ходе реакции образуется ценный продукт — нановолокнистый углерод, который может быть использован, например, в качестве наполнителя в композиционных материалах [5, 6], как реагент для синтеза тугоплавких материалов (карбид бора, хрома, циркония, ванадия, титана) [7, 8].

Несмотря на значительное число работ, посвященных процессу каталитического разложения метана, отсутствует единое мнение исследователей об условиях процесса, таких как состав катализатора, температура, давление, позволяющих получать максимальные выходы продуктов реакции. Анализ опубликованных данных показывает, что для исследуемого процесса в основном используют никельсодержащие катализаторы различного соотношения Ni:Ме:носитель, где Ме — промотирующая добавка, как правило позволяющая увеличить время жизни никелевого катализатора [9], оптимальный интервал температур процесса, установленный исследователями, составляет 550-700°С [10-13]. Однако отсутствуют комплексные исследования влияния давления на процесс каталитического разложения метана.

Цель данной работы — расширение представлений о процессе каталитического разложения метана на водород и нановолокнистый углерод, проводимого под давлением от 1 до 10 атм при температурах 600 и 675°С на Ni–Cu-катализаторе.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили с использованием проточной каталитической установки Autoclave Engineers BTRS-Jn. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

В качестве исходного углеводородного газа использовали чистый метан 99.99 об%. Газы подавали в реактор из баллонов через редуктор, расход исходного газа, подаваемого в реактор, контролировался автоматическим многоканальным регулятором расхода (АРГ). Реактор размещался в трубчатой электропечи. Температура поддерживалась с точностью 1°С. Катализатор засыпался на подложку внутри реактора. Нагрев системы с катализатором до заданной температуры реакции осуществлялся в среде аргона



Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки. *1* — слой катализатора, *2* — кварцевая подложка.

с последующим переключением на метан. Давление в системе регулировалось и контролировалось с точностью до 0.14 атм регулятором обратного давления с манометром.

Подложка представляла собой трубку из кварцевого стекла длиной 210 мм и внешним диаметром 10 мм. В трубке имелась специальная перегородка, куда помещался катализатор, также в ней были сделаны отверстия, через которые газ проникал на подложку и взаимодействовал с катализатором.

Основные параметры, характеризующие процесс термокаталитического разложения метана: величина конверсии метана X_{CH_4} , время жизни катализатора t и удельный выход водорода y_{H_2} . На основании уравнений материального баланса и данных хроматографического анализа были рассчитаны конверсия метана и удельный выход водорода:

$$X_{\rm CH_4} = \frac{c_{\rm CH_4}^0 - c_{\rm CH_4}^i}{c_{\rm CH_4}^0 (1 + c_{\rm CH_4}^i)} \cdot 100\%,$$
$$y_{\rm CH_4} = \frac{M_{\rm H_2}}{M_{\rm kat}},$$

где $c_{CH_4}^0$ — начальная концентрация метана; $c_{CH_4}^i$ — текущая концентрация метана; M_{kat} — масса катализатора; M_{H_2} — количество водорода, полученного в результате реакции.

Измерения концентраций продуктов реакции в отходящих газах осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографе ХРОМОС ГХ-1000.

Полученный катализатор исследовали с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота на приборе Quantachrome NOVA 1000е. Перед исследованием текстурных характеристик образцы подвергали дегазации в вакууме при 300°С в течение 6 ч для удаления физически адсорбированных газов и воды.

Анализ текстурных свойств проводили при температуре 77 К и относительных давлениях *p*/*p*₀ газа адсорбтива (азота) в интервале 0.005–0.995 с получением полных изотерм адсорбции и десорбции. Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Для получения распределения мезопор по размерам использовался метод Баррета–Джойнера–Халенды.

Микрофотографии образцов были получены на растровом электронном микроскопе Hitachi-3400N при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 10 мм. Для регистрации изображений использовали детектор вторичных электронов и детектор обратно-рассеяных электронов (режим сотро).

Элементный анализ образцов выполнен с помощью приставки энергодисперсионного спектрометра для растрового электронного микроскопа Oxford Instruments. Обработка спектров ЭДС производилась программой INCA Energy. Образцы наносили на проводящий углеродный скотч, а для проведения элементного анализа набивали в сеточку.

Катализатор, приготовленный методом сплавления солей металлов, содержал 82 мас% Ni, 8 мас% Cu, 10 мас% SiO₂.

Исходные компоненты для приготовления катализатора, такие как Ni(NO₃)₂·6H₂O (ч.д.а.) по ГОСТ 4055–78, Cu(NO₃)₂·3H₂O (ч.д.а.) по ТУ 2622-003-62931140–2015, этилсиликат-40 (высший сорт) по ТУ 2435-427-05763441–2004, были приобретены у ОАО «Реактив» (г. Новосибирск).

Необходимые навески кристаллогидратов солей меди и никеля рассчитывали в пересчете на чистый никель. Соли смешивали в керамической чашке и медленно нагревали. С увеличением температуры соли начинали плавиться в собственной кристаллизационной воде до образования гомогенной смеси. При дальнейшем нагревании этой смеси до температуры 150°С наблюдалось образование твердого раствора безводных нитратов и их частичное разложение. Затем при повышении температуры до 400°С (скорость нагрева 15 град мин⁻¹) производилось окончательное удаление оксидов азота по реакциям

$$2Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2CuO + 4NO_2 + O_2,$$

$$2Ni(NO_3)_2 \rightarrow 2NiO + 4NO_2 + O_2$$

с образованием пористой, легко измельчаемой структуры. Полученную массу охлаждали до комнатной температуры со скоростью остывания печи и измельчали в порошок.

На следующей стадии осуществляли пропитку полученного порошка раствором тетраэтоксисилана (этилсиликат-40) в органическом растворителе и тщательное перемешивание полученной массы. Затем эта массу сушили при 100°С в течение 2 ч и прокаливали 2 ч при 400°С, скорость нагрева составляла 10 град·мин⁻¹. Затем порошок восстанавливался в потоке водорода с расходом 50 мл·мин⁻¹ при температуре 600°С в течение 4 ч, после чего водород был заменен на аргон (расход 20 мл·мин⁻¹), и полученный катализатор охлаждали до комнатной температуры.

Обсуждение результатов

По мере уменьшения диаметра пор катализатора возрастает скорость процесса до вступления в силу диффузионного торможения, при этом падение степени использования площади поверхности зерна



Рис. 2. Изотермы адсорбции и десорбции образца катализатора 82Ni-8Cu/SiO₂ (мас%).



50 мкм

Рис. 3. Микроснимок катализатора 82Ni-8Cu/SiO₂ (мас%), полученный методом растровой электронной микроскопии, и его элементный состав.

катализатора несколько компенсирует эффект увеличения ее при уменьшении диаметра пор [14]. Таким образом, активность катализатора напрямую зависит от площади поверхности и объема пор. Это можно объяснить тем, что активность катализатора увеличивается за счет большого количества пор и свободного доступа контактируемого газа к активным центрам на внутренней поверхности пор во всем объеме катализатора.

Синтезированный катализатор обладает высокой удельной площадью поверхности $132 \text{ м}^{2} \cdot \Gamma^{-1}$ при объеме пор 0.13 см³ · Γ^{-1} , а средний диаметр пор катализатора близок к диапазону микропор и составляет 3.9 нм.

По изотерме адсорбции и типу гистерезиса можно определить тип и форму пор [15, 16]. Петля гистерезиса (рис. 2) изотерм адсорбции и десорбции свидетельствует о наличии мезопор, при этом образец имеет большое количество глухих бутылкообразных пор с очень большими радиусами широких частей и узкими горлами. Основную часть катализатора (рис. 3) составляет никель с небольшим количеством меди, что подтверждает ожидаемый состав образцов, соотношение никеля и меди ~10:1.

Начальная конверсия метана составила 37% (рис. 4) при температуре 600°С и атмосферном давлении, при этом время жизни катализатора — 17 ч. С увеличением давления до 10 атм начальная конверсия метана упала до 20%, а время жизни катализатора составило более 40 ч. С увеличением температуры до 675°С и давления до 10 атм время жизни катализатора изменилось незначительно и составило ~40 ч (рис. 4). При температуре 675°С конверсия метана в



Рис. 4. Зависимость конверсии метана от времени реакции при различных давлениях и температуре 600 (*a*), 675°С (*б*).



Рис. 5. Зависимость удельного выхода водорода от давления при температурах 600 и 675°С.

среднем на 10% выше, чем при температуре 600°С, а суммарный максимальный выход водорода составил 54 моль $\cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ (рис. 5). Таким образом, достигаемый при давлении 10 атм выход водорода за период дезактивации катализатора при 675°С больше, чем при 600°С.





5 мкм

Рис. 6. Микроснимок дезактивированного катализатора, полученный методом растровой электронной микроскопии.

Необходимо отметить, что влияние давления на суммарный выход водорода проявляется более существенно при повышенных температурах, когда скорость дезактивации катализатора при атмосферном давлении резко возрастает. Действительно, при 600°С суммарный удельный выход водорода с увеличением давления в области выше 3 атм изменяется незначительно, в то время как при 675°С удельный выход водорода возрастает с увеличением давления от атмосферного до 10 атм более чем в 10 раз.

Рост суммарного выхода водорода можно объяснить тем, что при повышении давления явление дезактивации катализатора компенсируется увеличением времени жизни катализатора. Последнее обусловлено повышением парциального давления водорода в результате роста общего давления, несмотря на то что этот процесс сопровождается смещением равновесия реакции влево — в сторону относительного снижения концентрации водорода в реакторе.

Можно ожидать, что дальнейшее увеличение давления позволит достаточно эффективно проводить процесс при еще более высоких температурах, что может оказаться полезным с точки зрения управления свойствами получаемого нановолокнистого углерода. Действительно, температура является одним из главных параметров, влияющих на структуру и морфологию нановолокнистого углерода, получаемого на основе каталитического разложения углеводородов [17]. Однако при атмосферном давлении диапазон варьирования температуры ограничен областью интенсивной дезактивации катализатора. Очевидно, что переход к более высоким давлениям расширяет температурный диапазон эффективного ведения процесса.

В процессе каталитического разложения метана происходит дезактивация катализатора по причине инкапсуляции катализатора образующимся на его поверхности нановолокнистым углеродом [18]. В ходе работы были получены электронные микрофотографии отработанного катализатора (рис. 6). В режиме детекции обратно-рассеянных электронов удалось увидеть частицы металлического катализатора в массиве образовавшегося углерода. Было показано, что отношение образовавшегося нановолокнистого углерода к количеству задействованного катализатора достаточно велико.

Выводы

С увеличением давления возрастает суммарный выход водорода за период дезактивации катализато-

ра в процессе каталитического разложения метана. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем выше температура процесса. Используемый метод приготовления катализатора — сплавление солей металлов никеля и меди — технологически достаточно прост и может быть реализован как в лабораторных, так и в промышленных масштабах. Показано, что повышение давления позволяет расширить температурный диапазон процесса без снижения суммарного выхода полезных продуктов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

- Попов Максим Викторович, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0648-4160 Баннов Александр Георгиевич, к.т.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5868-9013
- Брестер Андрей Евгеньевич,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5286-1804 Курмашов Павел Борисович,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6263-3634

Список литературы

- [1] Певнев Н. Г., Понамарчук В. В. Влияние водородсодержащей добавки к основному моторному топливу на экологические показатели автомобильного двигателя // Вестн. Сиб. гос. автомобильно-дорожного ун-та. 2017. № 3 (55). С. 99–105.
- [2] Karim G. A., Wierzba I., Al-Alousi Y. Methan-hydrogen mixtures as fuels // Int. J. Hydrogen Energy. 1996.
 V. 21. N 7. P. 625–621.

https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00134-4

- [3] Kuvshinov G. G., Mogilnykh Yu. I., Kuvshinov D. G., Yermakov D. Y., Yermakova M. A., Salanov A. N., Rudina N. A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition // Carbon. 1999. V. 37. N 8. P. 1239– 1246. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0
- [4] Ashik U. P. M., Wan Daud W. M. A., Abbas H. F. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane — A review // Renew Sust. Energ. Rev. 2015. V. 44. P. 221–256. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.025
- [5] Баннов А. Г., Уваров Н. Ф., Шиловская С. М., Кувшинов Г. Г. Влияние методов приготовления композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна на их электрофизические свойства // Рос. нанотех-

нологии. 2012. Т. 7. № 3–4. С. 91–96 [Bannov A. G., Uvarov N. F., Shilovskaya S. M., Kuvshinov G. G. Effect of the preparation methods on electrical properties of epoxy resin/carbon nanofiber composites // Nanotechnologies in Russia. 2012. V. 7. N 3–4. P. 169–177.

https://doi.org/10.1134/S1995078012020048].

[6] Bannov A. G., Uvarov N. F., Kuvshinov G. G. Alternating current/direct current electrical properties of carbon nanofiber/epoxy resin composites // The 8 Int. forum on strategic technologies. IFOST 2013. V. 1. P. 194–199.

https://doi.org/10.13140/2.1.1986.0481

- [7] Крутский Ю. Л., Тюрин А. Г., Попов М. В., Максимовский Е. А., Нецкина О. В. Синтез высокодисперсного карбида ванадия (VC0.88) с использованием нановолокнистого углерода // Изв. вузов. Черн. металлургия. 2018. Т. 61. № 4. С. 260–267. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-4-260-267 [Krutskii Y. L., Tyurin A. G., Popov M. V., Maksimovskii E. A., Netskina O. V. Synthesis of fine vanadium-carbide (VC0.88) powder using carbon nanofiber // Steel in Translation. 2018. V. 48. N 4. P. 207– 213. https://doi.org/10.3103/S096709121804006X].
- [8] Крутский Ю. Л., Попов М. В., Черкасова Н. Ю., Квашина Т. С., Чушенков В. И., Смирнов А. И., Фелофьянова А. В., Апарнев А. И., Максимовский Е. А., Нецкина О. В. Синтез высокодисперсного карбида циркония // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 3. С. 389–396 [Krutskii Y. L., Popov M. V., Cherkasova N. Y., Kvashina T. S., Chushenkov V. I., Smirnov A. I., Felof'yanova A. V., Aparnev A. I., Maksimovskii E. A., Netskina O. V. Synthesis of highly dispersed zirconium carbide // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 3. P. 428–435. https://doi.org/10.1134/S107042721803014X].

[9] Qian J. X., Chen T. W., Enakonda L. R., Liu D. B., Mignani G., Basset J.-M., Zhou L. Methane decomposition to produce COx-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review // Int. J. Hydrogen Energ. 2020. V. 45. N 15. N 18. P. 7981– 8001. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.052

- [10] García-Sancho C., Guil-López R., Pascual L., Maireles-Torres P., Navarro R. M., Fierro J. L. G. Optimization of nickel loading of mixed oxide catalyst ex-hydrotalcite for H₂ production by methane decomposition // Appl. Catal. A: General. 2017. V. 548. P. 71–82. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.038
- [11] Li J., Gong Y, Chen C., Hou J., Yue L., Fu X., Zhao L., Chen H., Wang H., Peng S. Evolution of the Ni-Cu-SiO₂ catalyst for methane decomposition to prepare hydrogen // Fusion Eng. Des. 2017. V. 125. P. 593– 602. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.05.040
- [12] *Shen Y., Lua A.* Synthesis of Ni and Ni–Cu supported on carbon nanotubes for hydrogen and carbon production by catalytic decomposition of methane //

Appl. Catal. B: Environmental. 2015. V. 164. P. 61–69. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.038

- [13] Li J., Xiao C., Xiong L., Chen X., Zhao L., Dong L., Du Y., Yang Y., Wang H., Peng S. Hydrogen production by methane decomposition over Ni–Cu–SiO₂ catalysts: Effect of temperature on catalyst deactivation // RSC Adv. 2016. V. 6. N 57. P. 52154–52163. https://dx.doi.org/10.1039/c6ra05782a
- [14] Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Сороко В. Е. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1979. С. 68–69.
- [15] Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M. Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density. Netherlands: Springer, 2006. V. 16. P. 12–14. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3
- [16] *Карнаухов А. П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. С. 276–280.

- [17] Ermakova M. A., Ermakov D. Yu., Chuvilin A. L., Kuvshinov G. G. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: The influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments // J. Catal. 2001, V. 201. N 2. P. 183–197. https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3243
- [18] Чесноков В. В., Буянов Р. А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 7. С. 675–692 [Chesnokov V. V., Buyanov R. A. The formation of carbon filaments upon decomposition of hydrocarbons catalysed by iron subgroup metals and their alloys // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. N 7. P. 623–638. https:// doi.org/10.1070/RC2000v069n07ABEH000540].