



ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ВЫХОД ВОДОРОДА И НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

О.А. Коленчуков¹, В.В. Бухтояров^{1,2}, Т.Н. Коленчукова¹, Р.Б. Сергиенко³, К.А. Башмур^{1*}

¹Институт нефти и газа, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия;

²Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия;

³Gini GmbH, Мюнхен, Германия

Evaluation of the effect of various catalysts on the yield of hydrogen and nanofiber carbon during pyrolysis of hydrocarbon gases

O.A. Kolenchukov¹, V.V. Bukhtoyarov^{1,2}, T.N. Kolenchukova¹, R.B. Sergienko³, K.A. Bashmur^{1*}

¹Institute of Petroleum and Natural Gas Engineering, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia; ²Digital Material Science: New Materials and Technologies, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia; ³Gini GmbH, Munich, Germany

ABSTRACT

This article provides a literary review of pyrolysis catalysts for the production of alternative energy fuel in the form of hydrogen, as well as an equally useful product of nanofiber carbon. A theoretical analysis of the effectiveness of the use of catalysts based on the yield of a useful product was carried out. It was found that the most promising catalysts for industrial use are high-percentage nickel and copper-nickel catalysts. Most effective catalyst in the process of obtaining hydrogen by the method of catalytic decomposition of hydrocarbon gases is the 40Ni/SiO₂ catalyst, the yield of hydrogen when used is 80.7 mol/g_{cat}, and the highest yield of nanofiber carbon 449 g/g_{cat} makes it possible to obtain a bimetallic catalyst (75Ni-15Cu)/Al₂O₃. The methods of preparation of applied catalysts are also considered, the advantages and disadvantages of each are described.

KEYWORDS

Bimetallic Fe-Co catalysts;
Bimetallic Ni-Cu catalysts;
Pyrolysis catalysts;
Conversion of hydrocarbon gases;
Nanofiber carbon;
Nickel catalyst;
Hydrogen production.

© 2022 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Введение

В современном мире, когда вопрос экологически чистого топлива с каждым днем становится все более актуальным, возрастает спрос на альтернативные источники энергии, в частности на водородное топливо. Основным способом получения водорода на протяжении многих лет является конверсия углеводородных газов [1]. Под углеводородными газами подразумевается газовая смесь, состоящая преимущественно из метана, этана, пропана, бутана и пентана.

Процессы пиролиза также вызывают к себе большой интерес ввиду своей экологической значимости [2, 3]. Данный способ высокотемпературного расщепления углеводородов осуществляется без доступа кислорода, что позволяет получить водород и нановолокнистый углерод (НВУ) без образования оксидов углерода [4].

Углерод в виде нановолокон является ценным продуктом благодаря его уникальным физико-химическим свойствам [5]. Так, например, в работах [6, 7] данный материал с разными модификациями его структуры

используется в качестве катализатора селективного окисления сероводорода в элементарную серу. К тому же НВУ может быть использован в таких областях, как энергетика (производство суперконденсаторов), производство материалов (структурное армирование полимеров, производство нанокompозитов), физико-химические процессы (адсорбция) [8, 9].

В большинстве случаев процесс пиролиза газового углеводородного сырья, направленный в первую очередь на получение водорода, является каталитическим процессом. Как показал литературный обзор, в настоящий момент активно ведутся научные и экспериментальные исследования в области разработки наиболее эффективного катализатора для осуществления данного процесса [10].

Выбор катализатора является одним из важнейших параметров процесса каталитического пиролиза. Катализатор должен способствовать эффективности и экономичности процесса пиролиза. Эти факторы зависят от стоимости катализатора, длительности его работы до дезактивации и высокой конверсии исходных углеводородов [11, 12].

В статье представлен аналитический обзор наиболее распространенных металлосодержащих катализаторов

*E-mail: bashmur@bk.ru

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP2022SI100684>

пиролиза углеводородных газов и способов их изготовления с целью определения наиболее эффективных с точки зрения выхода продуктов в виде водорода и НВУ при атмосферном давлении.

Обзор катализаторов

На сегодняшний день существует множество различных катализаторов, которые используются в реакциях конверсии легких углеводородов для получения водорода и нановолокнистого углерода. Как правило, в своем составе они содержат металлы VIII группы, а именно: Fe, Ni, Co, Pd [13].

Как известно, основными требованиями, которые предъявляются к катализаторам, являются: высокая стабильность, низкая способность к коксовости, возможность регенерировать катализатор. Перечисленные свойства зависят как от активного центра катализатора, так и от носителя. В качестве катализаторов чаще используют металлы, оксиды металлов и их соли, цеолиты и керамические материалы. Промышленные катализаторы имеют вид механически прочных частиц разнообразной формы, они могут быть в виде сферы, цилиндров, колец и т.д. В каком виде будет представлен катализатор, его форма и размер, зависит от конкретной технологии процесса и при каких условиях будет осуществляться этот процесс [14].

Первым рассматриваемым катализатором является катализатор 15Fe/SiO₂. Данный катализатор представляет собой железосодержащий монометаллическое соединение, содержащее 15% масс. железа на трудновосстанавливаемом оксиде кремния в качестве носителя. Носитель SiO₂ характеризуется относительной инертностью, что позволяет исключить побочные реакции, которые могут катализироваться на самом носителе. Также, он имеет развитую удельную поверхность, механическую прочность и термическую стабильность [15].

Существуют разные пути приготовления железосодержащих катализаторов – осаждение, пропитка, спекание, плавление. Одним из способов приготовления железосодержащего силикатного катализатора является пропитка. Пропитка представляет собой заполнение пор носителя раствором соединения предшественника каталитически активного элемента с последующим удалением растворителя и сушкой [16]. Приготовление катализатора методом пропитки имеет следующие преимущества: относительная простота, малое количество используемого оборудования, небольшое количество вредных отходов и эффективное использование активного компонента.

Получение железосодержащего силикатного катализатора представлено, например, в работе [17]. Оно включает в себя процесс смешения источников кремния и щелочного металла, кристаллизацию смеси в присутствии органической добавки и источника железа, промывку, сушку и прокалку. Источником кремния и щелочного металла является аэросил и раствор силиката натрия. Гранулированная и просушенная масса обрабатывается раствором соляной кислоты, который содержит сульфат алюминия и сульфат железа (III).

Катализатор 15Fe/SiO₂ способствуют эффективному разложению метана с целью получения водорода и волокнистого углерода. Катализатор отлично выдерживает рабочие температуры от 650 до 800 °С. При его использо-

вании, максимальный выход углерода составляет 45 г/кат, а удельный выход водорода – 7.1 моль/кат [18].

Распространёнными катализаторами пиролиза являются катализаторы на основе кобальта, например, 75Co/Al₂O₃. Кобальт в составе катализатора известен своей активностью, высокой устойчивостью к дезактивации и относительно невысокой стоимостью. Как известно, каталитическая активность зависит от активных центров, поэтому Co необходимо наносить на вещества с высокой площадью поверхности (носители) для увеличения дисперсности активного компонента [19].

В качестве носителя в катализаторе выступает оксид алюминия, он характеризуется высокой термической стабильностью и своей устойчивостью к истиранию. Также он продолжительное время обеспечивает постоянную химическую активность катализатора в силу его способности стабилизировать частицы металлического кобальта, уменьшая образование агрегатов его частиц во время химических реакций [20].

Приготовление катализатора 75Co/Al₂O₃ осуществляется методом пропитки, который включает в себя несколько стадий [21]:

1. подготовка носителя: подразумевает собой дробление, фракционирование, сушку, прокаливание для получения необходимой модификации оксида алюминия;
2. подготовка пропиточной смеси и пропитка ей носителя;
3. термическая обработка образца и последующее восстановление.

Кобальтсодержащий катализатор способен выдерживать температуру свыше 700 °С и позволяет получить максимальный удельный выход водорода – 8.4 моль/кат [22] и НВУ – 60 г/кат [23].

Однако, в кобальтсодержащем катализаторе, связь носителя Al₂O₃ и Co-металла может препятствовать восстановлению оксида кобальта, а также снижать активность катализатора за счет уменьшения активных частиц металла [24, 25]. Для того, чтобы уменьшить эффект связывания активного металла с носителем и дополнительно увеличить дисперсность кобальта используют различные модификаторы. К модифицированным катализаторам можно отнести биметаллические катализаторы, например, (62Fe+8Co)/Al₂O₃.

Установлено, что применение катализатора (62Fe+8Co)/Al₂O₃ приводит к удельному выходу водорода, равному 27.7 моль/кат, а выход НВУ составляет 52.4 г/кат. При этом состав катализатора должен быть следующего вида: 50-65 мас. % Fe, 5-10 мас. % Co и 25-40 мас. % Al₂O₃. Такой состав и высокая эффективность процесса могут быть обусловлены кристаллической структурой частиц металла и формированием оптимального гранулометрического состава [26].

Биметаллический катализатор (62Fe+8Co)/Al₂O₃ показывает наилучшие показатели, если был приготовлен методом соосаждения, описанным в работе [23]. Метод соосаждения подразумевает под собой соосаждение смешиванием компонентов при повышенных температурах, фильтрование с промывкой полученной массы дистиллированной водой, пластификацию и упаривание, формирование в гранулы с последующей сушкой и прокаливанием.

Следующими широко распространёнными катали-

заторами, используемыми в процессе конверсии углеводородных газов с целью получения водорода, является никелевый вид. При использовании таких катализаторов, как $40\text{Ni}/\text{SiO}_2$ и $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ удельный выход водорода составляет 80.7 моль/гкат и 0.3 моль/гкат [27], а выход НВУ составляет 40 г/гкат и 3.8 соответственно [28, 29].

Никелевые катализаторы могут быть приготовлены разными способами: с помощью метода пропитки, соосаждением или золь-гель синтезом.

Метод приготовления золь-гель синтезом представляет собой гидролиз и полимеризацию необходимых соединений в растворе с превращением их в золь, коагуляцию золя в гель и прокаливание полученного геля. Золь – это коллоидный раствор, состоящий из частиц размером порядка нанометров и микрон, несвязанных между собой. Образование геля необходимо для получения пористой структуры и придания материалу определенной механической прочности для проведения дальнейшего формирования. Данный способ приготовления катализаторов имеет большие перспективы в промышленных масштабах ввиду отсутствия необходимости использования большого количества промывочных вод. Метод приготовления золь-гель синтезом подробно описан в работе [30]. Основным преимуществом золь-гель синтеза является наибольшая возможность управления химической реакцией между носителем и активным элементом катализатора [31]. Также метод считается наиболее простым и менее кропотливым.

Для увеличения каталитической активности и времени работы катализатора до его дезактивации в состав материала вводят специальные промоторы. В качестве такого катализатора рассмотрим никелевый катализатор на оксиде алюминия $(75\text{Ni}-15\text{Cu})/\text{Al}_2\text{O}_3$, где промотором является медь. Данный катализатор чаще всего готовится методом пропитки геля псевдобемита, который заключается в добавлении солей никеля и меди к необходимой навеске геля гидроксида алюминия. Затем полученную смесь растирают до однородности и прокаливают при определенной изменяемой температуре от $150\text{ }^\circ\text{C}$ до $750\text{ }^\circ\text{C}$. Метод характеризуется достаточной трудоемкостью и сложностью [30].

Биметаллический катализатор $(75\text{Ni}-15\text{Cu})/\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе разложения углеводородных газов показывает следующие результаты: удельный выход водорода составляет

69,8 моль/гкат, а выход НВУ составляет 449,0 г/гкат [32].

Сравнение эффективности применения катализаторов

Известно, что химическая реакция при конверсии углеводородных газов с помощью катализаторов, в том числе и отложение НВУ, происходит на частицах переходных металлов группы железа Fe, Co, Ni, Pd, Pt, их сплавов и сплавов с другими металлами Cu, Mo, K, W, La, Ce и др. При этом свойства откладывающегося углеродного волокна напрямую зависят от размера активных металлических наночастиц катализатора [33].

Для данного процесса самыми эффективными катализаторами являются нанесенные катализаторы. Они позволяют получить наибольшие удельные выходы водорода и НВУ.

На рисунке 1 представлена диаграмма зависимости удельного выхода водорода от используемого катализатора.

На рисунке 2 представлена диаграмма зависимости удельного выхода НВУ от используемого катализатора.

Из представленных диаграмм (рис. 1 и 2) видно, что самый наименьший выход полезных продуктов, а именно водорода и НВУ, имеет никелевый катализатор на оксиде алюминия.

Низкую эффективность монометаллического катализатора $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе разложения газового углеводородного сырья можно объяснить его быстрой дезактивацией за счет отложения НВУ на активных каталитических центрах [34]. Также это может быть связано с невысоким содержанием активного металла в составе катализатора и использованием в качестве носителя оксида алюминия, который в свою очередь характеризуется слабыми кислотными свойствами и может сам участвовать в химической реакции, приводя к образованию побочных продуктов.

Наибольшей эффективностью получения водорода характеризуется никелевый катализатор $40\text{Ni}/\text{SiO}_2$. Он уже имеет в своем составе больше активного металла и в качестве носителя используется оксид кремния, который по сравнению с оксидом алюминия имеет большую удельную поверхность и характеризуется большей инертностью по отношению к нанесенному на него активному металлу [35].

Самым высоким выходом НВУ обладает биметаллический катализатор $(75\text{Ni}-15\text{Cu})/\text{Al}_2\text{O}_3$. В его состав дополни-



тельно введена медь, которая позволяет обеспечить необходимую дисперсность, предотвратить спекание частиц активного металла, в целом изменить структуру и состав активной поверхности, следовательно, и свойства самого катализатора, которые позволяют увеличить селективность процесса [36].

Выводы

Эффективность процесса пиролиза легких углеводородов с использованием катализаторов для получения водорода и нановолокнистого углерода, зависит от множества факторов. К основным таким факторам относятся как параметры самого процесса разложения углеводородов, такие как температура, давление, состав исходного сырья, так и характеристики катализатора, зависящие от способа его приготовления.

Как показал представленный анализ, рассмотренные катализаторы можно расположить в определенном порядке в зависимости от максимального удельного выхода целевых продуктов. Для процесса разложения углеводородных газов при атмосферном давлении катализаторы располагаются в следующем порядке: $(Ni+Cu) > Ni > (Fe+Co) > Co > Fe$. В частности, наиболее эффективным катализатором в процессе получения водорода позволяет получить катализатор $40Ni/SiO_2$ с выходом равным 80,7 моль/гкат, а наибольший выход нановолокнистого углерода (449 г/гкат) позволяет получить катализатор $(75Ni-15Cu)/Al_2O_3$.

Таким образом, можно сделать вывод, что самыми перспективными катализаторами для промышленного использования являются высокопроцентные никелевые и медно-никелевые катализаторы. Они характеризуются высокой эффективностью выхода полезных продуктов и невысокой стоимостью по сравнению с катализаторами, содержащими благородные металлы. Данные катализаторы могут быть использованы в процессах получения альтернативных и экологически чистых источников энергии из углеводородных газов, что особенно актуально для районов с нефтяными месторождениями, углеводородные отходы которых могут использоваться в качестве сырья для производства водорода и нановолокнистого углерода.

Исследования выполнены по государственному заданию по проекту «Разработка комплекса научно-технических решений в области создания биотоплив и оптимальных биотопливных композиций, обеспечивающих возможность трансформации потребляемых видов энергоносителей в соответствии с тенденциями энергоэффективности, снижения углеродного следа продукции и использования видов топлива альтернативных ископаемому» в научной лаборатории биотопливных композиций Сибирского федерального университета, созданной в рамках деятельности Научно-образовательного центра «Енисейская Сибирь».

Литература

1. Пучков, Л. А., Воробьев, Б. М., Васючков, Ю. Ф. (2006). XXI столетие – век водорода. Сверхчистый водородный углеэнергетический комплекс. *Горный информационно-аналитический бюллетень*, 1, 210-218.
2. Зубаиров, С. Г., Ахметов, А. Ф., Байрамулов, А. С. и др. (2018). Оценка напряженно-деформированных состояний базовой и усовершенствованной конструкций модулей пиролиза нефтесодержащих шламов. *SOCAR Proceedings*, 2, 71-76.
3. Kolenchukov, O. A., Petrovsky, E. A., Bashmur, K. A., et al. (2021). Simulating the hydrocarbon waste pyrolysis in reactors of various designs. *SOCAR Proceedings*, 2, 1-7.
4. Timmerberg, S., Kaltschmitt, M., Finkbeiner, M. (2020). Hydrogen and hydrogen-derived fuels through methane decomposition of natural gas – GHG emissions and costs. *Energy Conversion and Management: X*, 7, 100043.
5. Кожитов, Л. В., Запороцкова, И. В., Козлов В. В. (2009-2010). Перспективные наноматериалы на основе углерода. *Вестник ВолГУ*, 10(4), 63-85.
6. Shinkarev, V. V., Glushenkov, A. M., Kuvshinov, D. G., Kuvshinov, G. G. (2009). New effective catalysts based on mesoporous nanofibrous carbon for selective oxidation of hydrogen sulfide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(3-4), 180-191.
7. Kuvshinov G. G., Shinkarev V. V., Glushenkov A. M., et al. (2006). Catalytic properties of nanofibrous carbon in selective oxidation of hydrogen sulphide. *China Particuology*, 4(2), 70-72.
8. Mohamed, A. (2019). Chapter 8: Synthesis, characterization, and applications carbon nanofibers / in: Carbon-based nanofillers and their rubber nanocomposites: Carbon nano-objects / Yaragalla, S., Mishra, R., Thomas, S., et al. (Eds.). *Amsterdam, The Netherlands: Elsevier*.
9. Yang, Z., Wang, C., Lu, X. (2019). Chapter 3: Nanofibrous materials. / in: Electrospinning: nanofabrication and applications / Ding, B., Wang, X., Yu, J. (Eds.). *Norwich, NY, USA: William Andrew Publishing*.
10. Kolenchukov, O. A., Petrovsky, E. A., Mikhaylov, A. Yu., Bashmur, K. A. (2021). Investigation of nanofiber material production by catalytic pyrolysis. *Materials Science Forum*, 1031, 37-42.
11. Li, Y., Li, D., Wang, G. (2011). Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8-10 base metal catalysts: A review. *Catalysis Today*, 162(1), 1-48.
12. Ashok, J., Naveen Kumar, S., Subrahmanyam, M., Venugopal, A. (2008.) Pure H₂ production by decomposition of methane over Ni supported on hydroxyapatite catalysts. *Catalysis Letters*, 121, 283-290.
13. Solov'ev, E. A., Kuvshinov, D. G., Chukanov, I. S., et al. (2008). Hydrogen production based on the selective catalytic pyrolysis of propane. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 42, 611-621.
14. Байрамов, В. М. (2003). Основы химической кинетики и катализа. *Москва: Академия*.
15. Кутищева, Е. С., Усольцева, И. О., Передерин, Ю. В. (2021). Способы получения высокодисперсного диоксида кремния. *Ползуновский вестник*, 2, 188-193.
16. Чоркендорф, И., Наймантсведрайт, Х. (2010). Современный катализ и химическая кинетика. *Долгострунный: Интеллект*.
17. Knyazeva, E. E., Limova, T. V., Meged, N. F. (1992). Ferrosilicates with the pentasil structure: Synthesis and physicochemical properties. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 28, 84-87.
18. Ermakova, M. A., Ermakov, D. Yu., Chuvlin, A. L., Kuvshinov G. G. (2001). 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. *Journal of Catalysis*, 201(2), 183-197.
19. Pan, Z., Parvari, M., Bukur, D. B. (2014). Fischer-Tropsch synthesis on CO/Al₂O₃ catalyst: effect of pretreatment procedure. *Topics in Catalysis*, 57, 470-478.
20. Rytter, E., Holmen, A. (2016). On the support in cobalt Fischer-Tropsch synthesis –Emphasis on alumina and aluminates. *Catalysis Today*, 275, 11-19.
21. Стайлз, Э. Б. (1991). Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. *Москва: Химия*.
22. Takenaka, S., Ishida, M., Serizawa, M., et al. (2004). Formation of carbon nanofibers and carbon nanotubes through methane decomposition over supported cobalt catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 11464-11472.
23. Avdeeva, L. B., Reshetenko, T. V., Ismagilov, Z. R., Likholobov, V. A. (2002). Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon. *Applied Catalysis A: General*, 228(1-2), 53-63.
24. Rane, S., Borg, O., Yang, J., et al. (2010). Effect of alumina phases on hydrocarbon selectivity in Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 388(1-2), 160-167.
25. Jacobs, G., Das, T. K., Zhang, Y., et al. (2002). Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 223(1-2), 263-281.
26. Reshetenko, T. V., Avdeeva, L. B., Ushakov, V. A., et al. (2004). Co-precipitated iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures: Part II. Evolution of the catalysts in reaction. *Applied Catalysis A: General*, 270(1-2), 87-99.
27. Попов, М. В., Брезгин, П. И., Соловьев, Е. А., Кувшинов, Г. Г. (2013). Производство водорода и нановолокнистого углерода каталитическим пиролизом метана на никельсодержащих катализаторах под давлением. *Альтернативная энергетика и экология*, 3(2), 36-41.
28. Takenaka, S., Kobayashi, S., Ogihara, H., Otsuka, K. (2003). Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber. *Journal of Catalysis*, 217(1), 79-87.

29. Hazra, M., Croiset, E., Hudgins, R. R., et al. (2009). Experimental investigation of the catalytic cracking of methane over a supported Ni catalyst. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 87(1), 99-105.
30. Krivoruchko, O. P. (1998). Scientific bases for preparation of oxide supports and catalysts via sol-gel methods. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 118, 593-600.
31. Shaikhutdinov, Sh. K., Avdeeva, L. B., Goncharova, O. V., et al. (1995). Co-precipitated Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts for methane decomposition and carbon deposition. I. Genesis of calcined and reduced catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 126(1), 125-139.
32. Kuvshinov, D. G., Kurmashov, P. B., Bannov, A. G., et al. (2019). Synthesis of Ni-based catalysts by hexamethylenetetramine-nitrates solution combustion method for co-production of hydrogen and nanofibrous carbon from methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(31), 16271-16286.
33. Nasibulin, A. G., Pikhitsa, P. V., Jiang, H., Kauppinen, E. I. (2005). Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters. *Carbon*, 43(11), 2251-2257.
34. Kuvshinov, G. G., Mogilnykh, Yu. I., Kuvshinov, D. G., et al. (1999). Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon*, 37(8), 1239-1246.
35. Романовский, Б. В. (2014). Основы катализа. Москва: БИНОМ, Лаборатория знаний.
36. Reshetyenko, T. V., Avdeeva, L. B., Ismagilov, Z. R., et al. (2003). Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 247(1), 51-63.

References

1. Puchkov, L. A., Vorob'yev, B. M., Vasyuchkov, Yu. F. (2006). The 21st century is the century of hydrogen. Ultrapure hydrogen coal energy complex. *Mining information and analytical bulletin (scientific and technical journal)*, 1, 210-218.
2. Zubairov, S. G., Akhmetov, A. F., Bayramgulov, A. S., et al. (2018). Evaluation of strain-stress states of initial and improved designs of the modules for oil sludge pyrolysis. *SOCAR Proceedings*, 2, 71-76.
3. Kolenchukov, O. A., Petrovsky, E. A., Bashmur, K. A., et al. (2021). Simulating the hydrocarbon waste pyrolysis in reactors of various designs. *SOCAR Proceedings*, 2, 1-7.
4. Timmerberg, S., Kaltschmitt, M., Finkbeiner, M. (2020). Hydrogen and hydrogen-derived fuels through methane decomposition of natural gas – GHG emissions and costs. *Energy Conversion and Management: X*, 7, 100043.
5. Kozhitov, L. V., Zaporotskova, I. V., Kozlov V. V. (2009-2010). Promising carbon nanomaterials. *Bulletin of VolGU*, 10(4), 63-85.
6. Shinkarev, V. V., Glushenkov, A. M., Kuvshinov, D. G., Kuvshinov, G. G. (2009). New effective catalysts based on mesoporous nanofibrous carbon for selective oxidation of hydrogen sulfide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(3-4), 180-191.
7. Kuvshinov G. G., Shinkarev V. V., Glushenkov A. M., et al. (2006). Catalytic properties of nanofibrous carbon in selective oxidation of hydrogen sulphide. *China Particuology*, 4(2), 70-72.
8. Mohamed, A. (2019). Chapter 8: Synthesis, characterization, and applications carbon nanofibers / in: Carbon-based nanofillers and their rubber nanocomposites: Carbon nano-objects / Yaragalla, S., Mishra, R., Thomas, S., et al. (Eds.). Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
9. Yang, Z., Wang, C., Lu, X. (2019). Chapter 3: Nanofibrous materials. / in: Electrospinning: nanofabrication and applications / Ding, B., Wang, X., Yu, J. (Eds.). Norwich, NY, USA: William Andrew Publishing.
10. Kolenchukov, O. A., Petrovsky, E. A., Mikhaylov, A. Yu., Bashmur, K. A. (2021). Investigation of nanofiber material production by catalytic pyrolysis. *Materials Science Forum*, 1031, 37-42.
11. Li, Y., Li, D., Wang, G. (2011). Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8-10 base metal catalysts: A review. *Catalysis Today*, 162(1), 1-48.
12. Ashok, J., Naveen Kumar, S., Subrahmanyam, M., Venugopal, A. (2008.) Pure H₂ production by decomposition of methane over Ni supported on hydroxyapatite catalysts. *Catalysis Letters*, 121, 283-290.
13. Solov'ev, E. A., Kuvshinov, D. G., Chukanov, I. S., et al. (2008). Hydrogen production based on the selective catalytic pyrolysis of propane. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 42, 611-621.
14. Bayramov, V. M. (2003). Fundamentals of chemical kinetics and catalysis. Moscow: Akademiya.
15. Kutishcheva, Ye. S., Usol'tseva, I. O., Perederin, Yu. V. (2021). Methods for producing highly dispersed silicon dioxide. *Polzunovskiy vestnik*, 2, 188-193.
16. Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J. W. (2010). Concepts of modern catalysis and kinetics. *Dolgoprudny: Intellect*.
17. Knyazeva, E. E., Limova, T. V., Meged, N. F. (1992). Ferrosilicates with the pentasil structure: Synthesis and physicochemical properties. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 28, 84-87.
18. Ermakova, M. A., Ermakov, D. Yu., Chuvlin, A. L., Kuvshinov G. G. (2001). 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. *Journal of Catalysis*, 201(2), 183-197.
19. Pan, Z., Parvari, M., Bukur, D. B. (2014). Fischer-Tropsch synthesis on CO/Al₂O₃ catalyst: effect of pretreatment procedure. *Topics in Catalysis*, 57, 470-478.
20. Rytter, E., Holmen, A. (2016). On the support in cobalt Fischer-Tropsch synthesis –Emphasis on alumina and aluminates. *Catalysis Today*, 275, 11-19.
21. Stiles, A. B. (1991). Catalyst supports and supported catalysts: theoretical and applied concepts. Moscow: Khimiya.

22. Takenaka, S., Ishida, M., Serizawa, M., et al. (2004). Formation of carbon nanofibers and carbon nanotubes through methane decomposition over supported cobalt catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 11464-11472.
23. Avdeeva, L. B., Reshetenko, T. V., Ismagilov, Z. R., Likholobov, V. A. (2002). Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon. *Applied Catalysis A: General*, 228(1-2), 53-63.
24. Rane, S., Borg, O., Yang, J., et al. (2010). Effect of alumina phases on hydrocarbon selectivity in Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 388(1-2), 160-167.
25. Jacobs, G., Das, T. K., Zhang, Y., et al. (2002). Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 223(1-2), 263-281.
26. Reshetenko, T. V., Avdeeva, L. B., Ushakov, V. A., et al. (2004). Co-precipitated iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures: Part II. Evolution of the catalysts in reaction. *Applied Catalysis A: General*, 270(1-2), 87-99.
27. Popov, M. V., Brezgin, P. I., Solov'yev, Ye. A., Kuvshinov, G. G. (2013). Produce hydrogen and carbon nanofibers by catalytic pyrolysis of methane on ni-based catalysts under pressure. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 3(2), 36-41.
28. Takenaka, S., Kobayashi, S., Ogihara, H., Otsuka, K. (2003). Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber. *Journal of Catalysis*, 217(1), 79-87.
29. Hazra, M., Croiset, E., Hudgins, R. R., et al. (2009). Experimental investigation of the catalytic cracking of methane over a supported Ni catalyst. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 87(1), 99-105.
30. Krivoruchko, O. P. (1998). Scientific bases for preparation of oxide supports and catalysts via sol-gel methods. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 118, 593-600.
31. Shaikhutdinov, Sh. K., Avdeeva, L. B., Goncharova, O. V., et al. (1995). Coprecipitated Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts for methane decomposition and carbon deposition. I. Genesis of calcined and reduced catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 126(1), 125-139.
32. Kuvshinov, D. G., Kurmashov, P. B., Bannov, A. G., et al. (2019). Synthesis of Ni-based catalysts by hexamethylenetetramine-nitrates solution combustion method for co-production of hydrogen and nanofibrous carbon from methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(31), 16271-16286.
33. Nasibulin, A. G., Pikhitsa, P. V., Jiang, H., Kauppinen, E. I. (2005). Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters. *Carbon*, 43(11), 2251-2257.
34. Kuvshinov, G. G., Mogilnykh, Yu. I., Kuvshinov, D. G., et al. (1999). Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon*, 37(8), 1239-1246.
35. Romanovskiy, B. V. (2014). Fundamentals of catalysis. Moscow: BINOM, *Laboratoriya Znaniy*.
36. Reshetenko, T. V., Avdeeva, L. B., Ismagilov, Z. R., et al. (2003). Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 247(1), 51-63.

Оценка влияния различных катализаторов на выход водорода и нановолокнистого углерода при пиролизе углеводородных газов

O.A. Kolenchukov¹, V.V. Buxtoyarov^{1,2}, T.N. Kolenchukova¹, R.B. Serqiyenko³, K.A. Bashmur^{1*}

¹Институт нефти и газа, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия;

²Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия; ³Gini GmbH, Мюнхен, Германия

Реферат

В данной статье проводится литературный обзор катализаторов пиролиза для получения альтернативного энергетического топлива в виде водорода, а также не менее полезного продукта – нановолокнистого углерода. Проведен теоретический анализ эффективности применения катализаторов на основе выхода полезного продукта. Выявлено, что самыми многообещающими катализаторами для промышленного использования являются высокопроцентные Ni и Ni-Cu катализаторы. Наиболее эффективным катализатором в процессе получения водорода методом каталитического разложения углеводородных газов, является катализатор 40Ni/SiO₂. Выход водорода при использовании 40Ni/SiO₂ составляет 80.7 моль/гкат. Наибольший выход нановолокнистого углерода (449 г/гкат) позволяет получить биметаллический катализатор (75Ni-15Cu)/Al₂O₃. Также рассмотрены способы приготовления нанесенных катализаторов, описаны преимущества и недостатки каждого.

Ключевые слова: биметаллический Fe-Co катализатор; биметаллический Ni-Cu катализатор, катализаторы пиролиза; конверсия углеводородных газов, нановолокнистый углерод; никелевый катализатор; производство водорода.

Karbohidrogen qazlarının pirolizi zamanı müxtəlif katalizatorların hidrogen və nanolifli karbon çıxışına təsirinin qiymətləndirilməsi

O.A. Kolençukov¹, V.V. Buxtoyarov^{1,2}, T.N. Kolençukova¹, R.B. Serqiyenko³, K.A. Başmur¹

¹Neft və Qaz İnstitutu, Sibir Federal Universiteti, Krasnoyarsk, Rusiya;

²N.E.Bauman adına MDTU-nin «Rəqəmsal materialşünaslıq: yeni materiallar və maddələr» Milli Texnoloji Təşəbbüs Mərkəzi, Moskva, Rusiya; ³Gini GmbH, Münhen, Almaniya

Xülasə

Məqalədə piroliz katalizatorlarının alternativ enerji yanacağıının hidrogen şəklində və həm də faydası heçdə az olmayan məhsulun – nanolifli karbonun alınması üçün ədəbiyyat icmalı keçirilir. Проведен теоретический анализ эффективности применения катализаторов на основе выхода полезного продукта. Müəyyən edilmişdir ki, sənaye istifadəsi üçün ən perspektivli katalizatorlar yüksək faizli Ni və Ni-Cu katalizatorlarıdır. Hidrogenin karbohidrogen qazlarının katalitik parçalanma üsulu ilə alınması prosesində ən effektiv katalizator 40Ni/SiO₂ katalizatorudur. Hidrogenin çıxışı 40Ni/SiO₂ istifadə etdikdə 80.7 mol/gkat təşkil edir. Nanolifli karbonun ən böyük çıxışı (449 g/gkat) bimetallik katalizatoru (75 Ni-15 Cu)/Al₂O₃ əldə etməyə imkan verir. Həmcinin, tətbiq olunan katalizatorların hazırlanması üsulları da nəzərdən keçirilir, hər birinin üstünlükləri və mənfi cəhətləri təsvir olunur.

Açar sözlər: bimetallik Fe-Co katalizatoru; bimetallik Ni-Cu katalizatoru; piroliz katalizatorları; karbohidrogen qazlarının konversiyası; nanolifli karbon; nikel katalizatoru; hidrogen istehsalı.