

Курмашов П.Б., Попов М.В., Баннов А.Г.

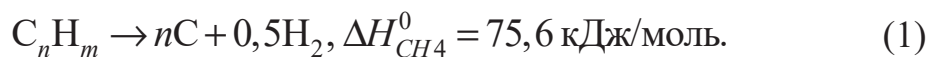
(Новосибирский государственный технический университет)

Вишневский К.В.

(Белорусский государственный технологический университет)

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
ВОССТАНОВИТЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРА
ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

В настоящее время альтернативной технологией получения водорода и наноструктурированного углерода является реакция каталитического разложения углеводородных газов ряда C₁-C₄. Рассматриваемый процесс рационально использовать для переработки попутного нефтяного газа (ПНГ), например, по следующей реакции [1].



Достоинством рассматриваемого процесса является ее простота, экологичность, отсутствие выбросов углерода в продуктах реакции оксидов углерода (CO_x-free процесс). Процесс реализуется в присутствии высокопроцентных металлических катализаторов, в состав которых входят металлы подгруппы железа.

Реакция разложения углеводородных газов осуществляется в широком диапазоне температур (T_p=773-1273 К) и давлений (P_p=1-10 атм), при этом температура и давление процесса в первую очередь зависят от химического состава катализатора (активного компонента).

Образуемые углеродные наноматериалы (нановолокна и нанотрубки) проявляют различные физические, химические и каталитические свойства, зависящие от технологии их получения, а также от свойств катализатора и состава реакционной газовой смеси.

Углеродные наноматериалы имеют широкую сферу применения, например, суперконденсаторы, полимерные композиции, газовые сенсоры и т.д.

Недостатком рассматриваемой технологии является дезактивация катализатора, связанная с блокированием («зауглероживанием») активных центров катализатора образующимися продуктами реакции (углеродным наноматериалом).

Таким образом экономический эффект реакции будет определяться дешевизной углеводородного газа и технологией синтеза катализатора.

Согласно многочисленным литературным данным, технология синтеза катализатора методом горения раствора (solution combustion_

является эффективной с точки зрения трудоемкости и экономичности [2,3].

Метод реализуется в результате взаимодействия окислителя, в качестве которых используют кристаллогидраты активных металлов, а также органического восстановителя (например, уротропин, глицин, мочевины, крахмал, лимонная и щавелевая кислоты). Синтез реализуется в одну стадию, путем растворения исходных компонентов в дистиллированной воде, с последующей термической обработкой в муфельной печи, с постепенным упариванием свободных молекул воды до образования концентрированной гелеобразной пасты, в объеме которой инициируется высокотемпературный фронт волны горения раствора.

Схематично процесс синтеза катализатора представлен на рисунке 1.

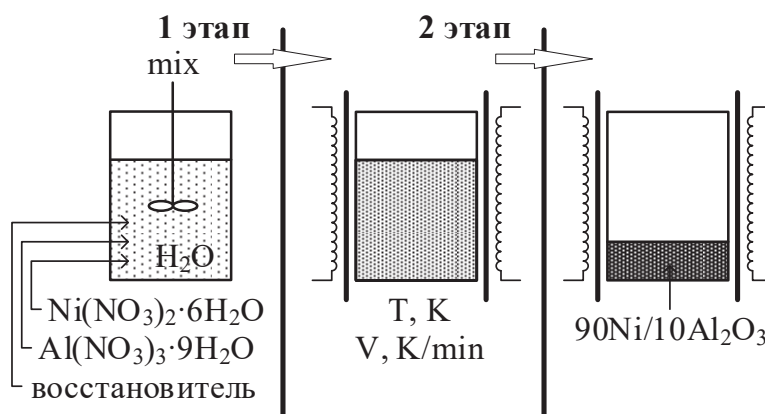


Рисунок 1 – Схематическое изображение процесса синтеза катализатора методом горения раствора

В работе представлена оценка эффективности применения восстановителя в технологии синтеза катализатора для разложения метана при фиксированных параметрах синтеза катализатора.

Высокопроцентные катализаторы 90 масс.% и 10 масс.% Al_2O_3 были синтезированы при следующих фиксированных параметрах: максимальная температура муфельной печи 723К, при скорости роста температуры муфельной печи 1 К/мин. Синтезированный после прокалики катализатор, измельчался до фракции 100-200 мкм, а затем тестировался в лабораторном кварцевом реакторе.

В таблице 1 представлены сводные данные по полученным результатам.

Невосстановленный образец катализатора массой 12 мг загружался в проточный кварцевый реактор. Каталитическая реакция проводилась при атмосферном давлении и температуре 823 К. Источником углеводорода являлся метан, с расходом 100 л/(ч·гкат.). В процессе каталитической

реакции непрерывно производился контроль количественного состава метано-водородной смеси посредством забора отходящих газовых продуктов реакции, с последующим анализом смеси газовым хроматографом Хромос ГХ-1000.

Таблица 1 – Сводные данные по катализаторам

№	Восстановитель	Время реакции (t_p), ч	Удельный выход углерода (Y_C), Г/Г _{кат.}	Удельный выход углерода (Y_H), МОЛЬ/Г _{кат.}
1	Уротропин (У)	12,7	69,1	9,5
2	Глицин (Г)	23,5	154,7	15,4
3	Мочевина (М)	31,7	100,9	11,3
4	Крахмал (К)	31,7	95,7	12,8
5	Лимонная кислота (Л)	26,2	171,3	17,1
6	Щавелевая кислота (Щ)	20,4	120,9	11,9

По уравнению массового баланса и данных хроматографического анализа, осуществлялся расчет удельного выхода углерода и водорода.

На рисунке 2 представлена динамика изменения концентрации водорода за период дезактивации синтезированных катализаторов.

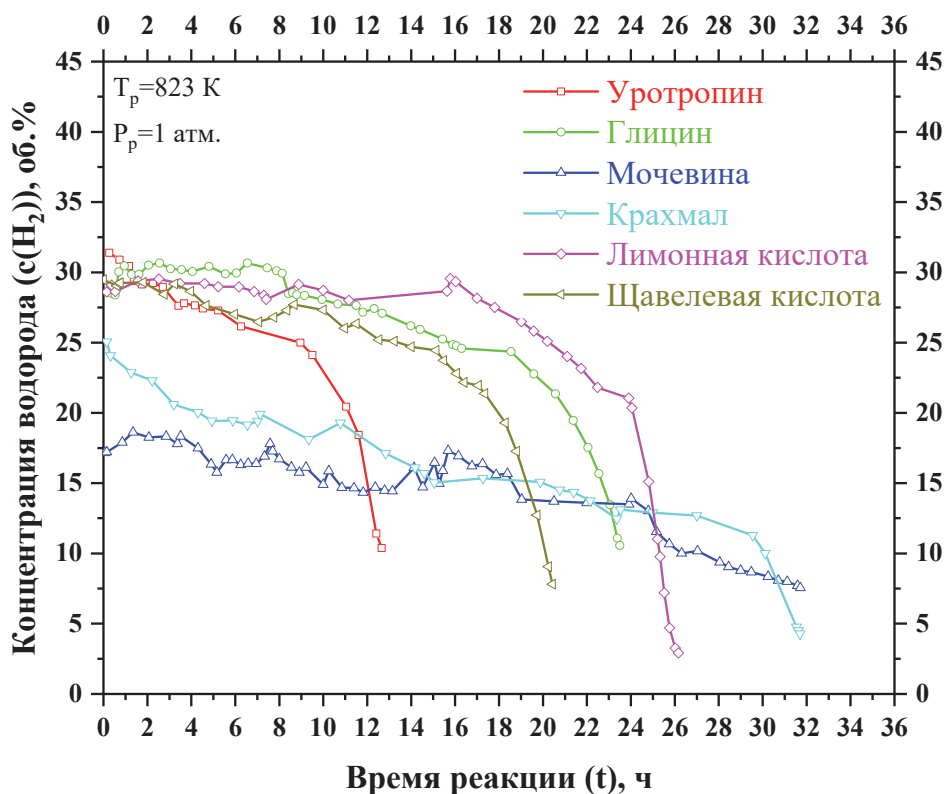


Рисунок 2 – Графическое отображение концентрации водорода с течением времени при $T_p=823 \text{ K}$ и $P_p=1 \text{ атм.}$

Невосстановленные образцы катализаторов показали свою эффективность с точки зрения быстроты восстановления, т.е. накопления каталитической активности в начальный момент реакции, в течение 10–15 мин. Далее активность катализатора стабилизируется и поддерживается на уровне 17–33%, что определяется каталитической активностью катализатора. Дезактивация катализатора наступает в результате насыщения активных центров катализатора продуктами реакции.

В результате проведения каталитических реакций было установлено, что максимальные значения выхода по углероду 171,3 г/г_{кат.} и водороду 17,1 моль/г_{кат.} были достигнуты на катализаторе, в котором в качестве органического восстановителя была использована лимонная кислота. Мочевина и крахмал проявляют одинаковую каталитическую стабильность на протяжении всего эксперимента, но при этом характеризуются низкой активностью по углероду и водороду.

В данной работе были получены и протестированы нанодисперсные катализаторы, приготовленные на различных восстановителях по методу горения раствора. Экспериментально произведена оценка каталитической активности катализаторов в технологии синтеза углеродного наноматериала и водорода. Было установлено, что на активность катализатора существенное влияние природа органического восстановителя. Так катализатор, синтезированный на лимонной кислоте, показал высокие максимальные значения по углероду 171,3 г/г_{кат.} и водороду 17,1 моль/г_{кат.}.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. – Vol. 44, iIss. 31. – P. 16271-16286. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.179.

2. Annigere P, Khadar A, Patil K, Hegde M. Hexamethylenetetramine: A New Fuel for Solution Combustion Synthesis of Complex Metal Oxides. J Mater Synth Process. 2002;10:135-141. doi:10.1023/A:1021986613158.

3. Dinka P, Mukasyan AS. In Situ Preparation of Oxide-Based Supported Catalysts by Solution Combustion Synthesis. J Phys Chem B. 2005;109(46):21627-21633. doi:10.1021/jp054486n.