Научная статья

УДК 662.767 DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-3-95-103

Получение водорода термокаталическим разложением метана с использованием катализатора «никель на кизельгуре»

Юрий Валериевич Желнов¹, Виктор Дмитриевич Долгих², Сергей Анатольевич Иванов³, Маргарита Рудольфовна Виноградова⁴, Наталья Витальевна Мелешко⁵, Игорь Васильевич Кудинов⁶

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

¹deorg@mail.ru, https://orcid.org/0009-0001-6075-7465 ²torressva12@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-1505-3810 ³ivsa73@mail.ru ⁴fizikasgtu@yandex.ru ⁵meleshko1958@gmail.com ⁶igor-kudinov@bk.ru, https://orcid.org/0000-0002-9422-0367

Аннотация

В работе исследован процесс получения водорода вследствие термокаталитического разложения метана с применением катализатора «никель на кизельгуре» на подложке из кварцевого песка толщиной 1 см вида «песок – катализатор – песок». В результате эксперимента получена зависимость процентного выхода водорода от температуры. Диапазон исследуемых температур от 530 до 770 °C. В итоге удалось получить 68 % содержания водорода в газовой смеси на выходе из реактора при температуре 770 °C и расходе метана 2 л/ч.

Ключевые слова

производство водорода, производство углерода, пиролиз метана

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

Для цитирования

Желнов Ю. В., Долгих В. Д., Иванов С. А., Виноградова М. Р., Мелешко Н. В., Кудинов И. В. Получение водорода термокаталическим разложением метана с использованием катализатора «никель на кизельгуре» // Сибирский физический журнал. 2023. Т. 18, № 3. С. 95–103. DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-3-95-103

© Желнов Ю. В., Долгих В. Д., Иванов С. А., Виноградова М. Р., Мелешко Н. В., Кудинов И. В., 2023

Obtaining Hydrogen by Thermocatalytic Decomposition of Methane Using a Catalyst 'Nickel on Kieselgur'

Yuri V. Zhelnov, Viktor D. Dolgikh, Sergey A. Ivanov, Margarita R. Vinogradova, Natalya V. Meleshko, Igor V. Kudinov

> Samara State Technical University, Samara, Russian Federation

¹deorg@mail.ru, https://orcid.org/0009-0001-6075-7465 ²torressva12@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-1505-3810 ³ivsa73@mail.ru ⁴fizikasgtu@yandex.ru ⁵meleshko1958@gmail.com ⁶igor-kudinov@bk.ru, https://orcid.org/0000-0002-9422-0367

Annotation

The process of hydrogen production through thermocatalytic decomposition of methane using a "nickel on kieselgur" catalyst on a quartz sand substrate with a thickness of 1 cm in the "sand-catalyst-sand" configuration was investigated in this work. The experimental results revealed a dependence of the percentage yield of hydrogen on temperature within the temperature range of 530°C to 770°C. As a result, a hydrogen content of 68% in the gas mixture was achieved at the reactor outlet under the conditions of 770°C temperature and a methane flow rate of 2 l/h.

Keywords

hydrogen production, carbon production, methane pyrolysis

Funding

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FSSE-2023-0003) as part of the state task of the Samara State Technical University.

For citation

Zhelnov Y. V., Dolgikh V. D., Ivanov S. A., Vinogradova M. R., Meleshko N. V., Kudinov I. V. Obtaining hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane using a catalyst 'nickel on kieselgur'. *Siberian Journal of Physics*, 2023, vol. 18, no. 3, pp. 95–103 (in Russ.). DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-3-95-103

Введение

В мире все больше набирает популярность тренд на декарбонизацию экономики. А все возрастающая потребность в дополнительной энергии заставляет разрабатывать механизмы перехода от ископаемого топлива к экологически более безопасным энергоносителям, например, водороду. Поэтому 8 июля 2020 года Европейская комиссия опубликовала Стратегию в области водорода [1]. Производство водорода осуществляется несколькими путями, включая паровой риформинг метана, частичное окисление углеводородов, крекинг метана, газификацию угля и электролиз воды. Однако в большинстве этих процессов происходит выброс СО/СО₂, что усиливает парниковый эффект [2; 3].

Хотя паровой риформинг метана (1) производит больше водорода на моль метана, чем другие реакции (2), (3), выбросы CO_2 по-прежнему являются основным недостатком. Один килограмм водорода, получаемого с помощью парового риформинга природного газа, со-провождается образованием порядка 9 кг CO_2 [1]. CO_2 должен улавливаться и удерживаться под землей в хранилищах на отдаленных ненаселенных территориях, что влечет дополнительные капитальные и эксплуатационные затраты. Более того, современные методы секвестрации CO_2 недостаточно эффективны для длительного и безопасного хранения.

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2, \Delta H = 252,75 \ \kappa ДЖ \ на 1 \ моль CH_4,$$
 (1)

где ΔH – изменение энтальпии реакции.

В долгосрочной перспективе все производство водорода может происходить за счет расщепления воды путем электролиза, фотоэлектролиза или термолиза через многоступенчатые циклы (2), поскольку это процесс с нулевым выбросом CO/CO₂, если он основан на использовании возобновляемых ресурсов (например, ветер, солнце и т. д.) [4]. Однако в настоящее время электролиз воды все еще достаточно неэкономичен, чтобы вытеснить другие способы производства H₂. Он составляет всего 4 % от общего мирового производства водорода из-за высокой стоимости. Требуется от 48 до 78 кВт·ч дорогой возобновляемой электрической энергии на 1 кг полученного водорода [3].

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2, \Delta H = 285,8$$
кДЖ на 1 моль CH4, (2)

где ΔH – изменение энтальпии реакции.

Существенным преимуществом пиролиза метана является меньший удельный расход электроэнергии (оценивается менее 20 кВт·ч на килограмм водорода) в сравнении, например, с электролизом воды (от 48 до 78 кВт·ч) [5]. Пиролиз метана имеет преимущества с экономической точки зрения. При оценочных затратах на производство 1 кг водорода 1.36–1.79 \$ (в зависимости от типа процесса) с учетом коммерческой реализации углерода пиролиз метана конкурирует с электролизом (4.61–14.87 \$ / кг H₂) и паровым риформингом (1.03–2.16 \$ / кг H₂) [6]. Водород, производимый пиролизом метана, отличается наименьшей стоимостью среди низкоуглеродного и возобновляемого водорода.

Хотя в настоящее время большая часть водорода производится с помощью технологий, выделяющих CO/CO_2 (48 % с помощью парового риформинга метана, 30 % за счет частичного окисления углеводородов, 18 % из газификации угля) [7], пиролиз метана в последнее время привлек особое внимание, потому что это процесс с нулевым выбросом CO/CO_2 (3). Следовательно, пиролиз метана устраняет необходимость улавливания и связывания оксидов углерода. Единственным побочным продуктом, получаемым в данном случае, является твердый углерод, который является ценным сырьем и может быть коммерциализирован. Его можно использовать во многих областях, таких как двухслойные конденсаторы, полимеры (например, резиновая арматура для шинной промышленности), композиты на основе углеродных нановолокон, предшественники графитовых материалов, которые будут использоваться в качестве анодов в литий-ионных батареях, и др. Однако текущий рынок углерода все еще сильно ограничен, и большая часть побочных углеродных продуктов должна храниться до тех пор, пока не будут найдены новые области применения [8].

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2, \Delta H = 74,85$$
кДЖ на 1 моль $CH_4,$ (3)

где ΔH – изменение энтальпии реакции.

Пиролиз метана – это эндотермическая реакция, протекающая при высоких температурах. Согласно теоретическим оценкам, при температурах свыше 300 °С метан начинает разлагаться на твердые углеродные частицы и газообразный H_2 без какого-либо катализатора. Однако при таких низких температурах конверсия будет незначительной. Достаточно высокая конверсия при некаталитическом крекинге метана может быть достигнута при температурах свыше 1200 °С из-за кинетических ограничений и высокой энергии активации, необходимой для разрыва стабильных связей С – Н в молекулах метана. Эта энергия активации варьируется в литературе от 356 до 452 кДж/моль [9–11]. Таким образом, добавление катализатора может значительно снизить энергию активации до диапазона 205–236 кДж/моль для углеродсодержащих катализаторов и даже ниже для твердых переходных металлов, таких как никель без подложки (96,1 кДж/моль). Следовательно, каталитическое разложение метана происходит при температуре в диапазоне 600–900 °С, что аналогично паровому риформингу метана [12].

За последние десятилетия было проведено множество экспериментальных исследований с использованием металлов (Ni, Fe, Co, Cu и др.) [13–16] и углеродистых катализаторов [17] для снижения энергии активации реакции. Хотя некоторые из этих катализаторов обладают хорошей каталитической активностью, они часто дезактивируются при коксовании. Некоторые

металлы, такие как Ni, дороги, и поскольку регенерация не идеальна, практически невозможно восстановить первоначальную активность катализатора из-за деформации поверхностей и пор и следов углеродных примесей, которые остаются внутри [18]. Хотя углеродсодержащие катализаторы теоретически не требуют регенерации, их каталитическая активность также уменьшается через несколько часов работы [12]. Кроме того, независимо от того, катализируется ли пиролиз метана или нет, часто встречающейся проблемой является накопление отложений углерода на горячих стенках реактора, которые могут полностью засорить его через несколько часов работы. Эта проблема препятствует непрерывности и масштабируемости процесса.

В данной работе используется промышленный катализатор «никель ни 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 °C в присутствии водорода. В настоящей работе проведено экспериментальное исследование каталитической активности никеля на кизельгуре в процессе термического разложения метана.

Экспериментальные исследования

Описание лабораторной установки

Принципиальная технологическая схема лабораторной установки, на которой проводились опыты, представлена на рис. 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.

Принцип работы

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



Puc. 1. Технологическая схема лабораторной установки *Fig. 1.* Technological diagram of the laboratory installation

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. 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 1

Основные параметры эксперимента

Table 1

| 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 | | |

Main parameters of the experiment

Результаты и обсуждение

По данным, приведенным в табл. 2 и на рис. 2, видно, что с ростом температуры существенно увеличивается процентный выход водорода. Наилучший результат был получен при температуре 770 °C. При этой температуре в выходящей смеси содержалось 68 % водорода. При этом следует отметить, что при увеличении температуры от 530 до 710 °C 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 2

Результаты эксперимента

Table 2

| Номер опыта | Температура в реакторе, °С | H ₂ , % | CH ₄ , % | N ₂ , % | $\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ |
|----------------|-------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--|
| 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 |

Experimental results



Рис. 2. Объемная концентрация продуктов реакции в зависимости от температуры Fig. 2. Volume concentration of reaction products depending on temperature

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. Некоторые методы удаления твердого углерода из реактора описаны в работе [19]. 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.

Заключение

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.

Список литературы / References

- 1. European Commission. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European economic and social committee and the committee of the regions. A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe. Brussels, 2020.
- 2. Pleshivtseva Y., Derevyanov M., Pimenov A., Rapoport A. Comprehensive review of low carbon hydrogen projects towards the decarbonization pathway // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. Vol. 48, iss. 10. P. 3703-3724.
- Pleshivtseva Y., Derevyanov M., Pimenov A., Rapoport A. Comparative analysis of global trends in low carbon hydrogen production towards the decarbonization pathway // International Journal of Hydrogen Energy, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.264
- 4. Louis Nazir H., Jose C., Prakash S., Muthuswamy J., Buan N., Flox M. E. M., Chavan C., Shi S., Kauranen X., et al. Is the H2 economy realizable in the foreseeable future? Part I: H₂ production methods // Int. J. Hydrog. Energy. 2020. Vol. 45. P. 13777–13788.
- Timmerberg S., Kaltschmitt M., Finkbeiner M. Hydrogen and hydrogen-derived fuels through methane decomposition of natural gas – GHG emissions and costs // Energy Conversion and Management: X. 2020. Vol. 7. P. 100043.
- Parkinson B., Balcombe P., Speirs J. F., Hawkes A. D., Hellgardt K. Levelized cost of CO₂ mitigation from hydrogen production routes // Energy & Environmental Science. 2019. Vol. 12, № 1. P. 19–40.
- Abánades Weger L., Butler A. T. Methane cracking as a bridge technology to the hydrogen economy // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. Vol. 42. P. 720–731.

- Dagle R. A., Dagle V., Bearden M. D., Holladay J. D., Krause T. R., Ahmed S. An Overview of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and Value-Added Solid Carbon Products. Pacific Northwest National Lab: Richland, WA, USA, 2017.
- Keipi T., Tolvanen K. E. S., Tolvanen H., Konttinen J. Thermo-catalytic decomposition of methane: The effect of reaction parameters on process design and the utilization possibilities of the produced carbon // Energy Convers. Manag. 2016. Vol. 126. P. 923–934.
- Sajid M.U., Bicer Y. Thermodynamic assessment of chemical looping combustion and solar thermal methane cracking-based integrated system for green ammonia production // Therm. Sci. Eng. Prog. 2020. Vol. 19. P. 100588.
- 11. Msheik M., Rodat S., Abanades S. Methane Cracking for Hydrogen Production // A Review of Catalytic and Molten Media Pyrolysis Energies. 2021. Vol. 14, №. 11. P. 3107.
- Abánades A., Rubbia C., Salmieri D. Technological challenges for industrial development of hydrogen production based on methane cracking // Energy. 2012. Vol. 46. P. 359–363.
- 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. Sustain // Energy Rev. 2015. Vol. 44. P. 221–256.
- Pudukudy M., Yaakob Z., Jia Q., Sobri Takriff M. Catalytic decomposition of undiluted methane into hydrogen and carbon nanotubes over Pt promoted Ni/CeO2 catalysts // New J. Chem. 2018. Vol. 42. P. 14843–14856.
- Kopp M., Coleman D., Stiller C., Scheffer K., Aichinger J., Scheppat B. Energiepark Mainz: Technical and economic analysis of the worldwide largest Power-to-Gas plant with PEM electrolysis // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. Vol. 42. P. 13311–13320.
- Ayillath Kutteri D., Wang I.W., Samanta A., Li L., Hu J. Methane decomposition to tip and base grown carbon nanotubes and COx-free H₂ over mono- and bimetallic 3d transition metal catalysts // Catal. Sci. Technol. 2018. Vol. 8. P. 858–869.
- Patel S., Kundu S., Halder P., Marzbali M.H., Chiang K., Surapaneni A., Shah K. Production of hydrogen by catalytic methane decomposition using biochar and activated char produced from biosolids pyrolysis // Int. J. Hydrog. Energy. 2020. Vol. 45. P. 29978–29992.
- 18. Abánades A., Rubbia C., Salmieri D. Thermal cracking of methane into Hydrogen for a CO₂ -free utilization of natural gas // Int. J. Hydrog. Energy. 2013. Vol. 38. P. 8491–8496.
- Kudinov I. V., Pimenov A. A., Kryukov Y. A., Mikheeva G. V. A theoretical and experimental study on hydrodynamics, heat exchange and diffusion during methane pyrolysis in a layer of molten tin // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46. P. 10183–10190.

Информация об авторах

Юрий Валериевич Желнов, кандидат физико-математических наук

Виктор Дмитриевич Долгих, аспирант

Сергей Анатольевич Иванов, кандидат педагогических наук

Маргарита Рудольфовна Виноградова, кандидат физико-математических наук

Наталья Витальевна Мелешко, старший преподаватель

Игорь Васильевич Кудинов, доктор технических наук

Information about the Authors

Yuri V. Zhelnov, Candidate of Physical and Mathematical Sciences

Viktor D. Dolgikh, Postgraduate

Sergey A. Ivanov, Candidate of Pedagogic Sciences
Margarita R. Vinogradova, Candidate of Physical and Mathematical Sciences
Natalya V. Meleshko, Senior Lector
Igor V. Kudinov, Doctor of Engineering Science

Статья поступила в редакцию 28.09.2023; одобрена после рецензирования 10.11.2023; принята к публикации 16.11.2023

The article was submitted 28.09.2023; approved after reviewing 10.11.2023; accepted for publication on 16.11.2023