

УДК 66.097:547.213

Влияние давления на выход водорода и нановолокнистого углерода в процессе разложения метана на никель-медных катализаторах

¹ Максим Викторович Попов

² Евгений Алексеевич Соловьев

³ Армен Игоревич Арзуманян

⁴ Геннадий Георгиевич Кувшинов

¹ Новосибирский государственный технический университет, Российская Федерация
630092, Новосибирск, проспект К.Маркса, 20

Аспирант

E-mail: popovmaxvik@gmail.com

² Сочинский государственный университет, Российская Федерация
354000, Краснодарский край, г. Сочи, ул. Советская, 26 а

Аспирант

E-mail: arzum_gs@mail.ru

³ Сибирский федеральный университет, Российская Федерация
660041, Красноярск, проспект Свободный, 82

Кандидат технических наук, доцент

E-mail: soloviov@ngs.ru

⁴ Сочинский государственный университет, Российская Федерация
354000, Краснодарский край, г. Сочи, ул. Советская, 26 а

Доктор технических наук, профессор

E-mail: gennady.kuvshinov@gmail.com

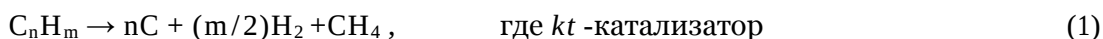
Аннотация. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований процесса получения водорода и нановолокнистого углерода пиролизом метана на биметаллических Ni-Cu катализаторах различного состава в диапазоне температур 600–650°C и диапазоне давлений 1–2.5 атм. Показано, что с увеличением давления в реакторе и содержания меди в катализаторе возрастает время стабильной работы катализатора и интегральный выход водорода и нановолокнистого углерода за период дезактивации катализатора.

Ключевые слова: каталитический пиролиз; повышенное давление; катализаторы; углеродные нановолокна; водород; альтернативная энергетика.

Введение. Водород является перспективным альтернативным энергоносителем, способным заменить традиционные виды топлива. Использование водорода в качестве топлива позволит существенно сократить количество оксидов углерода и других вредных выбросов в атмосферу, которые образуются в продуктах сгорания традиционных моторных топлив. Автономные энергоустановки на базе водородных топливных элементов способны в ближайшем будущем заменить дизельные и бензиновые агрегаты. В России использование автономных энергоустановок особо актуально, так как более 60 % территории страны не имеет централизованного энергоснабжения [1].

Водород, получаемый традиционным промышленным способом - паровой конверсией метана, содержит примеси оксидов углерода, которые отравляют платиновые электрокатализаторы, используемые в топливных элементах. Прецизионная многоступенчатая очистка от оксидов углерода получаемого традиционными методами водорода приводит к многократному удорожанию последнего и делает нерентабельным его применение, особенно в случае небольших автономных энергоустановок, интегрированных с генераторами водородного топлива.

В настоящее время большое внимание уделяется альтернативному способу получения водорода и ценного нановолокнистого углерода (НВУ) разложением газообразных углеводородов (преимущественно метана) с использованием катализаторов, содержащих металлы VIII группы (Fe, Ni, Co, Pd) в диапазоне температур 500-700°C [2-5]:



Из-за термодинамических ограничений процессов разложения углеводородов в продуктах реакции содержится также метан. В данном процессе катализатор дезактивируется и остается в углеродном продукте в качестве примеси. В этой связи важнейшими технологическими характеристиками данного процесса являются удельные выходы нановолокнистого углерода и водорода на единицу массы катализатора за период его дезактивации.

Получаемая метан-водородная газовая смесь может быть использована в качестве более эффективного альтернативного топлива [2]. При необходимости, остатки неразложившегося метана могут быть отделены от водорода, например, под давлением с помощью мембранных сепараторов. Коммерческая эффективность рассматриваемой технологии связана с простотой процесса синтеза водорода и одновременным производством второго ценного продукта – нановолокнистого углерода, обладающего уникальными физико-химическими свойствами [6-8].

Проведение процесса каталитического пиролиза под давлением позволит совместить в едином технологическом процессе реактор каталитического пиролиза и мембранный аппарат для отделения водорода. В этой связи важной для развития технологии задачей является установление закономерностей влияния давления в реакторе на процесс каталитического пиролиза метана и удельный выход водорода.

Из литературы и предварительных экспериментальных исследований известно, что добавление второго металла в катализатор (в частности Cu) позволяет повысить термостабильность Ni-содержащих катализаторов в процессе каталитического пиролиза углеводородов при атмосферном давлении [5, 9, 10]. Данные о влиянии повышенного давления на показатели процесса и характеристики катализатора в литературе отсутствуют.

Экспериментальная часть. Экспериментальные исследования процесса каталитического пиролиза метана проводились при использовании лабораторной проточной каталитической установки, разработанной на кафедре технологических процессов и аппаратов НГТУ. Процесс осуществлялся в проточном кварцевом реакторе с виброожиженным слоем катализатора в режиме, близком к идеальному перемешиванию по газу. Кроме того, применение виброожижения позволяет исключить процесс агломерации и слипания частиц нановолокнистого углеродного материала, образующегося в ходе реакции пиролиза. Конструкция реактора, позволяющего осуществлять процесс каталитического пиролиза газообразных углеводородов под давлением до 8 атм. показана на рисунке 1.

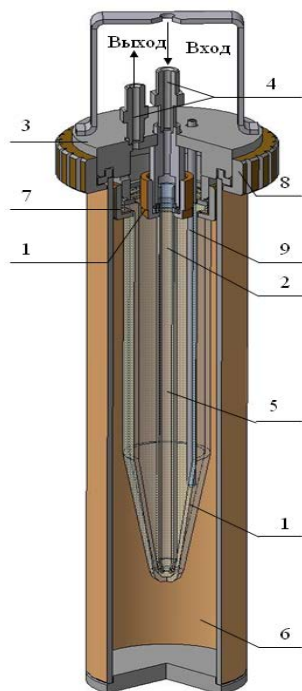


Рис. 1. Конструкция реактора

В процессе работы реактора метан по газопроводу подается во внутреннюю кварцевую колбу 1, проходя по кварцевой трубке ввода газа 2. Газоподводные трубки соединены с головкой реактора 3 через ниппели 4, тем самым обеспечивается герметизация системы. При подаче углеводородного газа в кварцевую колбу 1 происходит его взаимодействие с предварительно загруженным катализатором. В результате реакции происходит разложение углеводородов на водород и нановолокнистый углерод по уравнению 1. Прореагировавший газ удаляется из реактора через газоотводную трубку, соединенную с головкой реактора полуниппелем 4. Давление внутри кварцевой колбы 1 и во внешнем стакане 6 выравнивается по принципу сообщающихся сосудов, что позволяет проводить процесс под давлением без каких-либо повреждений кварцевой колбы. Кварцевая колба 1 и внешний стакан 6 соединены с головкой реактора 3 накидными гайками 7 и 8, соответственно. Температура процесса контролируется термопарой, размещенной в термопарном кармане 9.

Образующийся в результате реакции твердый осадок - нановолокнистый углерод, полностью остается в реакторе. Выгрузка углеродного материала осуществляется при полном охлаждении реактора.

Общий вид установки представлен на рисунке 2.



Рис. 2. Общий вид каталитической установки

В качестве сырья использовался высокочистый метан (99.999 об. %). Удельный расход метана поддерживался постоянным на уровне 100 л/ч·г_{кат.} Масса катализатора в каждом эксперименте составляла 0.015 г. В качестве катализаторов использовались биметаллические Ni-Cu катализаторы с текстурным промотором в виде окиси алюминия (Al₂O₃) и различным соотношением Ni и Cu (вес. %): 82Ni–8Cu и 70Ni–20Cu.

Контроль и регулировка расходов газов осуществлялись с помощью автоматического массового регулятора расхода. Контроль и регулировка температуры печи осуществлялись при помощи измерителя-регулятора «ОВЕН» 2ТРМ1, расположенного на панели корпуса установки.

Давление в реакторе регулировалось обратным регулятором давления и контролировалось датчиком давления. Анализ газообразных продуктов реакции проводился методом газовой хроматографии с применением хипроматографа Хромос ГХ-1000.

Результаты и их обсуждение. Из полученных данных следует, что при увеличении давления в реакторе до 2.5 атм. существенно возрастает время стабильной работы катализатора 82Ni-8Cu при температуре 600°C (рис. 3). Активность катализатора сохраняется на достаточно высоком уровне в течение 40 ч, концентрация водорода в продуктах реакции при этом составляет не менее 24 об. %.

Дальнейшие исследования показали, что при увеличении содержания меди в катализаторе до 20 вес. % время стабильной работы катализатора увеличивается как при

атмосферном давлении, так и при 2.5 атм. (рис. 4). При этом концентрация водорода составляет не менее 30 об. % в течение порядка 40 ч при давлении 2.5 атм.

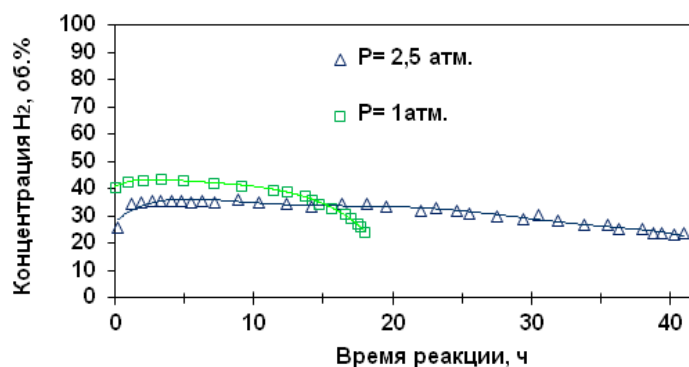


Рис. 3. Изменение концентрации водорода в продуктах пиролиза метана (катализатор 82Ni-8Cu, температура 600°C)

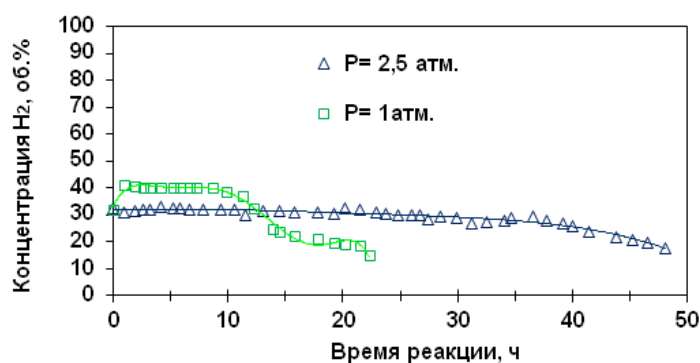


Рис. 4. Изменение концентрации водорода в продуктах пиролиза метана (катализатор 70Ni-20Cu, температура 650°C)

В таблице 1 приведены данные об удельном выходе водорода и углерода за период дезактивации катализатора.

Таблица 1

Катализатор	Давление, атм	Температура, °C	Выход	
			H ₂ , моль/г _{кат}	C, г/г _{кат}
82Ni-8Cu	1	600	32	192
	2,5		61	380
70Ni-20Cu	1	650	40	240
	2,5		66	392

Установлено, что с увеличением давления количество полученного водорода и нановолокнистого углерода на единицу массы катализатора возрастает. В частности, для катализатора 82Ni-8Cu удельный выход возрастает практически в 2 раза и составляет 61 моль/г_{кат} и 380 г/г_{кат}, соответственно. С увеличением температуры до 650°C и давления до

2.5 атм. в случае катализатора 70Ni–20Cu удельные выходы водорода и углерода составили 66 моль/г_{кат} и 392 г/г_{кат}, соответственно.

Закключение. Таким образом, установлено, что увеличение давления в реакторе приводит к увеличению времени жизни катализатора и удельных выходов нановолокнистого углерода и водорода за период дезактивации катализатора. Дополнительное увеличение удельных выходов продуктов реакции при повышенных давлениях достигается за счет увеличения содержания меди до 20 вес. % и температуры до 650°C.

Полученные данные указывают на перспективность разработки технологии получения водорода на основе процесса каталитического пиролиза углеводородов при давлениях выше атмосферного в области температур 600–650°C.

Примечания:

1. Михайлов А., Агафонов А., Сайданов В. Малая энергетика России. Классификация, задачи, применение // Новости электротехники 2005. №5(35).

2. Kuvshinov G.G. Environmentally sound nontraditional processing of hydrocarbon energy carriers to produce and use hydrogen. // Proc. of The Third Int. Conf. on New Energy Systems and Conversions, September, 8-13, 1997, Kazan, Russia

3. Kuvshinov G.G., Parmon V.N., Sadykov V.A., Sobyenin V.A. New catalysts and catalytic processes to produce hydrogen and syngas from natural gas and other light hydrocarbons. // Studies in Surface Science and Catalysis, 1998, Vol. 119. p. 677.

4. Патент РФ 2312059. С1 МПК С01 В 3/26 В01 J 23/755. Способ получения водорода и нановолокнистого углерода / Соловьев Е.А., Кувшинов Д.Г., Ермаков Д.Ю., Кувшинов Г.Г. №2006110780/15; Заявл. 03.04.2006; Опубл. 10. 12.2007, Бюл. №34.

5. Reshetenko T.V, Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition // Applied Catalysis A: General 2003. V. 247. P. 51–63.

6. G.G. Kuvshinov, L.B. Avdeeva, O.V. Goncharova, Yu.I. Mogilnykh Peculiarities of the process of producing the granular carbon materials of fibrous structure by hydrocarbon decomposition in unstatic catalyst bed reactor. // АСHEMA`94. International Meeting on Chemical Engineering and Biotechnology. Reaction Engineering. Membranes, 9.6. 1994.

7. Bannov A.G., Uvarov N.F., Ukhina A.V., Chukanov I.S., Dyukova K.D., Kuvshinov G.G. Structural changes in carbon nanofibers induced by ball milling // Carbon. 2012. Vol. 3. P. 1090–1098.

8. Shinkarev V.V., Glushenkov A.M., Kuvshinov D.G., Kuvshinov G.G. Nanofibrous carbon with herringbone structure as an effective catalyst of the H₂S selective oxidation. // Carbon. 2010. V. 48. P. 2004–2012.

9. Соловьев Е.А., Кувшинов Д.Г., Чуканов И.С., Ермаков Д.Ю., Кувшинов Г.Г. Получение водорода на основе селективного каталитического пиролиза пропана // Химическая технология. 2007. №12. С. 544-555.

10. Соловьев Е.А., Кувшинов Г.Г. Влияние состава катализатора на процесс получения водорода селективным каталитическим пиролизом пропана // Альтернативная энергетика и экология. 2011, №10. с. 127-132.

UDC 66.097:547.213

The Impact of Pressure on the Output of Hydrogen and Nanofibrous Carbon during the Breakdown of Methane with Nickel and Copper Catalysts

¹Maxim V. Popov

²Yevgeny A. Soloviov

³Armen I. Arzumanyan

⁴Gennady G. Kuvshinov

¹Novosibirsk State Technical University, Russian Federation
Novosibirsk, 630092, Karl Marks prospect, 20

Graduate student

E-mail: popovmaxvik@gmail.com

² Sochi State University, Russian Federation

Sochi, 354000, Sovetskaya Street, 26 a

Postgraduate student

E-mail: arzum_gs@mail.ru

³ Siberian Federal University, Russian Federation

660041, Krasnoyarsk, ave. Svobodny, 82

Ph.D., Associate Professor

E-mail: soloviov@ngs.ru

⁴ Sochi State University, Russian Federation

Sochi, 354000, Sovetskaya Street, 26 a

Professor, Doctor of Technical Science

E-mail: gennady.kuvshinov@gmail.com

Abstract. The present article presents the results of experimenting with the process of obtaining hydrogen and nanofibrous carbon through the pyrolysis of methane in bimetallic Ni-Cu catalysts of various compositions within the range of temperatures from 600°C to 650°C and within the range of pressures from 1atm to 2.5atm. This study shows that increasing the pressure in the reactor and increasing the amount of nickel in the catalyst increases the time that the catalyst is stable and increases the integral yield of the hydrogen and the nanofibrous carbon during catalyst deactivation.

Keywords: catalyst pyrolysis; increased pressure; catalysts; nanofibrous carbon; hydrogen; alternative energy sources.