

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОПАНА С ОБРАЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА НА NI – СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Кувшинов Г.Г., Соловьев Е.А. Ермаков Д.Ю.<sup>(1)</sup>, Кувшинов Д.Г.**

Новосибирский государственный технический университет,

пр. К.Маркса, 20, Новосибирск, 630092 Россия

<sup>(1)</sup> Институт катализа им. Г.К.Борескова, пр. Академика М.Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

### Введение

Известен ряд способов производства водорода [1]. Тем не менее, в настоящее время основным является паровая конверсия углеводородов. Главный недостаток данного процесса заключается в производстве побочных продуктов, таких как CO и CO<sub>2</sub>. Если водород используется в топливных элементах, то серьезную проблему представляет очистка водорода от CO, являющегося ядом катализаторов топливных элементов.

Чтобы исключить образование оксида углерода в процессе производства водорода, предложен процесс высокотемпературного (1200-1800 °C) пиролиза углеводородов [2], где показано, что пиролиз является экономически более выгодным, чем паровой реформинг, благодаря тому, что при высоких температурах наряду с водородом возможно получение структурированного углерода, цена которого превышает 4000 долларов США за тонну. Тем не менее, процесс пиролиза имеет ряд существенных недостатков, связанных с наличием высокой температуры (специальные материалы, высокие энергозатраты).

Несколько лет назад предложен процесс получения свободного от CO водорода и ценного нановолокнистого углеродного материала, основанный на каталитическом разложении углеводородов (преимущественно метана) с использованием Ni и Ni-Cu-содержащих (до 90%) катализаторов при температуре 500-600 °C [3-4]. Наиболее активно в настоящее время изучается процесс получения водорода на основе пиролиза метана [5-6].

Как это следует из термодинамики, единственными продуктами разложения углеводородов при относительно низких температурах являются C, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Причем, чем ниже температура, тем ниже концентрация водорода. При этом при 550 °C концентрация водорода оказывается менее 30%. Чтобы получить более высокие концентрации водорода, необходимо разделять метан-водородную смесь или повышать температуру процесса.

Эффективное разделение метана и водорода является проблемой. Осуществление процесса разложения метана при повышенной температуре из-за быстрой дезактивации катализатора также является сложной задачей.

В данной работе показана возможность реализации нового процесса совместного получения водорода и нановолокнистого углеродного материала путем каталитического разложения пропана. При этом реакционная смесь на выходе реактора состоит в основном из водорода и пропана.

### Результаты экспериментов

Эксперименты проводились в виброреакторе идеального перемешивания. Амплитуда вибрации в вертикальном направлении составляла 1 мм, частота вибрации - 10-20 Гц. Во всех экспериментах в качестве исходного газа использовался «чистый» пропан (98.7 об. %) с незначительной примесью C<sub>2</sub> (1.3 об.%).

Нагрев навески катализатора до заданной температуры реакции осуществлялся в среде Ar с последующим резким переключением на C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Это делалось для того, чтобы более точно учитывать время начала реакции разложения.

Применялись высокопроцентные никелевые и медно-никелевые катализаторы.

Анализ концентраций углеводородов на выходе реактора осуществлялся хроматографически с использованием колонки Porapak QS. Измерение концентрации водорода и метана осуществлялось с использованием колонки Erba (цеолит). Расчет концентрации водорода производился исходя из материального баланса.

Расход метана на грамм катализатора варьировался в диапазоне 10-100 л/час, температура – в пределах 400-700 °C.

Термодинамические расчеты показывают, что при достижении равновесия, пропан превращается полностью в углерод, водород и метан.

Исследования показали, что применение соответствующих катализаторов позволяет осуществлять процесс разложения пропана

неравновесно с получением углерода, водорода и незначительного количества метана, как это следует из рис.1. Видно, что выход продуктов существенно изменяется во времени. Сначала, в период наибольшей активности, наблюдается наибольшая конверсия пропана. При этом концентрация метана достигает 20%. Затем, по мере дезактивации катализатора конверсия пропана несколько падает, концентрация метана снижается и стабилизируется на уровне 2-3%, концентрация водорода, хотя и снижается, но остается на достаточно высоком уровне. Очевидно, что, отделяя от реакционной смеси пропан, можно получать метан-водородную смесь с содержанием водорода свыше 95%.

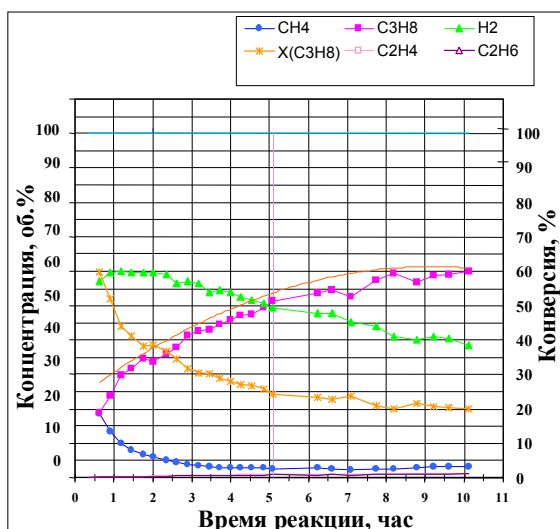


Рис.1. Каталитический пиролиз пропана:  $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , расход– 100 л/(ч\* $\Gamma_{\text{кат}}$ )

Интересно отметить, что в процессе каталитического разложения метана такие концентрации водорода можно получить лишь при температурах свыше 850-900  $^{\circ}\text{C}$ .

Образование метана в рассматриваемых условиях, видимо, связано в основном с некаталитическими реакциями в газовой фазе. Для выявления влияния на исследуемый процесс параллельно протекающих реакций в газовой фазе, была выполнена серия экспериментов без катализатора. Полученные экспериментальные данные, представленные на рис. 2, из которого следует, что при рассматриваемой температуре 600  $^{\circ}\text{C}$  действительно может образовываться метан в количестве около 5 %.

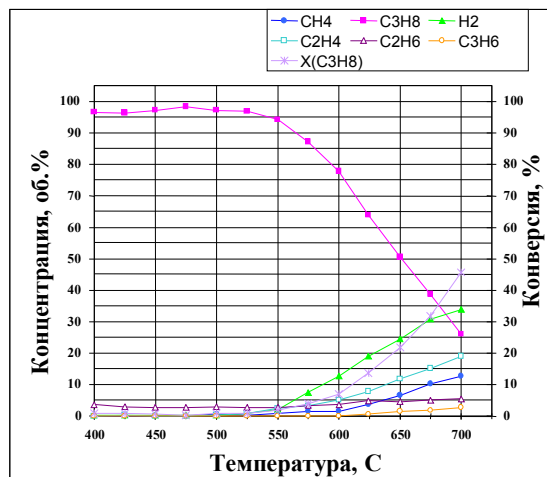


Рис. 2. Некаталитический пиролиз пропана.

## Выводы

Показана возможность получения концентрированного водорода, свободного от оксидов углерода, на основе каталитического пиролиза пропана. Эффективность процесса обусловлена относительной легкостью извлечения пропана из реакционной смеси по сравнению с метаном, например, за счет низкотемпературной конденсации или короткоциклового адсорбции.

## Литература

1. Handbook: Hydrogen (property, producing, storage, transport, utilization). Moscow, Chemistry, 1989 (on russian).
2. Fulcheri L. and Y. Schwob From methane to hydrogen, carbon black and water. Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 20, No. 3 pp. 197-202. 1995.
3. Авдеева Л.Б., Гончарова О.В., Кувшинов Г.Г., Лихолобов В.А., Пармон В.Н. Способ получения водорода и углеродного материала. Патент РФ №2064889 БИ, 22, 1996. (приоритет 11.02.93)
4. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G., Parmon V.N., Zavarukhin S.G. New ecologically sound technology of hydrogen production via low temperature catalytic pyrolysis of natural gas and light hydrocarbons into hydrogen and new carbon material. Proceedings of the 11 th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart (Germany). 1996. p. 2-6.
5. Muradov, N.Z. Energy Fuels 1998, 12, 41-48.
6. T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. Klinghoffer, and D. W. Goodman\* Hydrogen Production via Catalytic Decomposition of Methane. J. Catalysis 199, 9-18 (2001)