Казахский национальный университет имени Аль-Фараби

УДК 547.211:66

На правах рукописи

МАҚАЕВА НҰРСАЯ МЕЙРАМҚЫЗЫ

Неорганические композиционные материалы для получения водорода и наноуглерода из метана

8D07104- Химическая технология неорганических веществ

Диссертация на соискание доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
Кандидат химических наук,
профессор
Ергазиева Гаухар Ергазиевна

Доктор химических наук,
профессор, академик НАНУ
Украина, Киев
Соловьев Сергей Александрович

Республика Казахстан
Алматы, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ…….	4
	ОПРЕДЕЛЕНИЯ……..	5
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ……..	6
	ВВЕДЕНИЕ……...	**7**
1	**ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**……...	13
1.1	Водород как топливо будущего.....	13
1.2	Применение и традиционные методы получения водорода……..	16
1.2.1	Электролиз воды…….	19
1.2.2	Газификация угля……...	20
1.2.3	Паровая конверсия метана…….	21
1.3	Каталитическое разложение метана…….	22
1.4	Неорганические композиционные материалы на основе оксидов переходных и благородных металлов……...	24
1.5	Биметаллические композиты для разложения метана……	28
2	**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**	34
2.1	Реактивы и материалы……	34
2.1.1	Методы приготовления неорганических композиционных материалов……..	35
2.2	Метод исследования процесса разложения метана…….	36
2.2.1	Проточно-каталитическая установка и анализ продуктов реакции……	36
2.2.2	Расчётные формулы для хроматографического анализа и основных характеристик процесса каталитического разложения метана…….	38
2.2.3	Статистический анализ	38
2.3	Физико-химические методы исследования неорганических композитных материалов.....	40
2.3.1	Рентгенофазовый анализ……	40
2.3.2	Сканирующая электронная микроскопия……	40
2.3.3	Термогравиметрический и дифференциальный тепловой анализ.	40
2.3.4	Температурно-программированное восстановление композита водородом ……...	40
2.3.5	Рамановская спектроскопия……..	41
2.3.6	Просвечивающая электронная микроскопия……...	41
2.3.7	Определение удельной поверхности методом Брунауэра, Эммета и Тейлора…….	41
3	**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**…….	43
3.1	Влияние природы носителя на конверсию метана……...	43
3.2	Изучение конверсии метана в присутствии оксида железа…….	44
3.2.1	Влияние природы носителя на активность оксида железа……..	44
3.2.2	Варьирование содержание оксида железа на носителе и влияние его на активность композита в каталитической конверсии метана	45

3.2.3	Изучение влияния модифицирующих добавок на активность композита на основе железа в каталитическом разложении метана……..	46
3.3	Исследование каталитического разложения метана в присутствии никельсодержего композита ……...	48
3.3.1	Исследование влияния методов синтеза (капиллярная пропитка и solution combustion) на активность железо-никельсодержащего композита в каталитическом разложении метана……	48
3.3.2	Исследование железо-никельсодержащего неорганического композиционного материала, полученного электрохимическим методом в каталитическом разложении метана……...	50
3.3.3	Исследование влияние оксида церия на активность в каталитическом разложении метана оксидного Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 композита, полученного методом капиллярной пропитки…….....	53
3.4	Исследование физико-химических свойств железо-никельсодержащего композита, полученного электрохимическим методом…….	55
3.5	Исследование физико-химических свойств оксидных композитов……..	63
3.6	Исследование физико-химических свойств Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 и Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 композитов……...	68
3.7	Взаимосвязь каталитической активности композитов от их физико-химических характеристик……..	75
3.8	Технология приготовления композиционного неорганического материала для получения водорода и наноуглерода из метана…..	77
3.8.1	Описание технологии процесса……..…….	77
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	83
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	85

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80). Технические характеристики, предъявляемые к лабораторной стеклянной посуде для измерения объемов (цилиндры, мензурки, колбы, пробирки), установлены в соответствующем стандарте.

ГОСТ 7.12-93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 7.9-95 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация. Общие требования.

ГОСТ 7.32-2001 Межгосударственный Стандарт. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет по научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 31371.5-2008 Межгосударственный Стандарт. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов.

ГОСТ 5542-87 Межгосударственный Стандарт. Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения.

ГОСТ 8136-85 Оксид алюминия активный.

ГОСТ 23401-90 Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная

ГОСТ 26703-93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяются следующие термины с соответствующими определениями.

Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остаются неизменными.

Неорганические композиционные материалы – синтезированные соединения (вещества), которые являются катализаторами химических процессов.

Катализаторы – вещества, которые активируют реакцию, ускоряя ее ход за счет взаимодействия с реагентами, и остаются неизменными по химическому составу после завершения каждого цикла взаимодействий.

Активность – характеристика катализатора, выражающая его свойства ускорять химическую реакцию.

Носитель – прочный материал с пористой структурой, который обладает высокой термостойкостью и используется для закрепления частиц активной каталитической фазы на своей поверхности.

Модифицирование – процесс добавления небольших количеств веществ в состав контактной массы с целью улучшения свойств катализаторов.

Природные цеолиты – группа минералов, состоящих из алюмосиликатов различных щелочных и щелочноземельных металлов.

Природный газ – смесь газов, образующихся в земной коре в результате анаэробного разложения органических веществ, которая относится к категории газов, содержащихся в осадочных горных породах. Природный газ является видом полезного ископаемого.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

КРМ	каталитическое разложение метана
ПРМ	паровой риформинг метана
РШ	рисовая шелуха
ПГ	парниковые газы
УНТ	углеродные нанотрубки
ПКУ	проточная каталитическая установка
ГХ	газовая хроматография
CI	капиллярная пропитка
SC	solution combustion
ТПВ	термопрограммированное восстановление
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
БЭТ	метод Брунауэра, Эммета и Тейлора
РФА	рентгенофазовый анализ
ТГА	термогравиметрический анализ
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
ДТА/ТГА	термогравиметрический и дифференциальный тепловой анализ
ГЦК	гранецентрированная кубическая
об. %	объемный процент
мас. %	массовый процент
X	конверсия
$T_р$	температура реакции
$\tau_к$	время контакта
$W_{об.}$	объемная скорость
$ч^{-1}$	час

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы.

В данной диссертационной работе было исследовано создание новых неорганических композиционных материалов с низким содержанием оксидов металлов (Fe, Ni, Ce), предназначенных для каталитического разложения метана в водород и наноуглерод. Также проведено сравнительное изучение монометаллических и биметаллических композитов на основе железа в процессе каталитического разложения метана. В ходе исследования также было установлено взаимосвязь между характеристиками неорганических композиционных материалов и их способностью к активному участию в изучаемом процессе.

Актуальность темы исследования.

Спрос на водород постоянно растет благодаря его использованию в химической обработке, электронике, пищевой промышленности, производстве металлов и топливных элементов. Производство водорода, из разделения воды с использованием солнечного света или других возобновляемых источников энергии не является конкурентоспособным с экономической точки зрения. По этой причине в скором времени производство водорода будет всё ещё связано с использованием ископаемых видов топлива, в основном с использованием природного газа.

Каталитическое разложение метана (КРМ) может быть использовано для получения водорода без CO_x и в последнее время стало актуальной темой исследований. Он производит чистый водород и углерод, и нет необходимости в отделении водорода от других газов, таких как CO_x, в традиционных процессах.

Казахстан обладает большими запасами природного газа – метана, но в основном он используется в качестве топлива. В связи с этим превращение метана в ценные товарные продукты иммеет большое экономичексое и экологичексое значение для нашей страны.

Водород полученный в ходе реакции разложения метана может быть применен в качестве восстановителя в металлургических процессах, а также как исходное сырье для получения различных химических соединений (метанол, диметиловый эфир и др.); водород является самым энергоемким и экологически чистым энергоносителем. Полученный наноуглерод применяется в производственных технологиях, медицине, биотехнологии и в качестве инструментальных материалах. Кроме того, КРМ является многообещающей альтернативой существующим методам получения водорода без углекислого газа.

Исследования каталитического разложения метана с применением неорганических композитных материалов привлекают мировое внимание ученых. Материалы, состоящие из благородных металлов (Pt, Ru, Rh и других), проявляют высокую эффективность и стойкость к формированию углеродных отложений в процессе реакции. Однако их использование на промышленном уровне ограничено из-за дороговизны и ограниченности ресурсов.

Эффективность неорганических композитных материалов в каталитическом разложении метана зависит от различных факторов, таких как свойства активной фазы и поддерживающего материала, методы синтеза материалов, условия предварительной обработки и т.д. Усилия исследователей сфокусированы на разработке активных, стойких и доступных неорганических композитов на основе переходных металлов. Оксиды переходных металлов, такие как Ni, Co, Fe, часто выступают в качестве активных компонентов. Изучение способности катализаторов с содержанием никеля и железа реагировать в процессе разложения метана проводится как на катализаторах, содержащих только железо, так и на системах с одновременным присутствием железа и других металлов [1, 2]. Существующая литература подчеркивает необходимость дальнейших системных и более подробных исследований по реакции каталитического разложения метана.

Цель работы:

Целью работы является разработка научно-обоснованных активных неорганических композиционных материалов с заданными каталитическими свойствами направленного действия для разложения метана в водород и наноуглерод.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- синтез новых композитов с низким содержанием оксида железа для получения H_2 разложением метана. Тестирование активности синтезированных композитов в разложении метана;
- определение влияния природы носителей (Al_2O_3, SiO_2 и др) и модифицирующих добавок (Cu, Ni и др.) на активность железного композита в получении водорода;
- исследование влияние различных методов синтеза модифицированного железного композита на его активность в разложении метана;
- установление взаимосвязи между физико-химическими характеристиками и активностью композита в реакции разложения.
- разработка технологического регламента на получение 1 тонны оптимального неорганического композиционного материала, который используется для каталитического разложения метана в наноуглерод и водород.

Объекты исследования: парниковый газ-метан, неорганические композиционные материалы на основе оксидов металлов переменной валентности.

Предмет исследования: процесс разложения метана до водорода и наноуглерода. Установление влияния химического состава неорганических композитных материалов на их структуру и каталитическую активность в процессе разложения метана; определение факторов, оказывающих влияние на активность и стабильность разработанных неорганических композитных материалов.

Методы исследования

Для изучения эффективности разработанных неорганических композиционных материалов использовалась специализированная

каталитическая установка, где проводилось тестирование при изменении температур в динамическом режиме. Анализ состава исходных материалов и газовых продуктов реакции осуществлялся с использованием метода газовой хроматографии на калиброванном хроматографе ГХ Хромос-1000. Физико-химические характеристики композиционных материалов исследовались комплексом современных методов, таких как СЭМ, РФА, ПЭМ, ДТА/ТГА, ТПВ, БЭТ и Раман спектроскопия.

Теоретическая и практическая значимость исследования.

В теоретическом плане была установлена взаимосвязи между активностью синтезированных неорганических композиционных материалов с их текстурой и морфологией в процессе каталитического разложения метана. Практическая значимость заключается в том, что в качестве сырья для получения ценных продуктов, таких как водород и наноуглерод, используется дешёвое, отечественное сырье природный газ – метан. В результате выполнения исследований разработаны новые термически устойчивые высокоэффективные неорганические композиционные материалы нового поколения для получения водорода и наноуглерода из CH_4.

Создание новых научно обоснованных нанофазных неорганических композитов, а также определение оптимальных условий получения водорода и наноуглерода при каталитическом разложении метана представляют собой значимый вклад как в фундаментальный, так и прикладной катализ.

Научная новизна.

Новизна работы заключается в разработке низкопроцентных неорганических композиционных материалов для создания безотходной одностадийной каталитической переработки парникового газа - метана в ценные продукты – водород и наноуглерод. Предложены новый состав и специальный способ приготовления катализаторов, который позволяет контролировать их физико-химические и каталитические свойства.

– Разработаны новые композиты на основе оксида железа, синтезированные методами капиллярной пропитки и электрохимическим осаждением.

– Показано, что на активность низкопроцентных Fe-Ni содержащих композитов влияет метод их синтеза. Катализатор Fe-Ni приготовленный электрохимическим способом более активен при высоких температурах реакции (800-850 ^{o}C).

– Согласно результатам БЭТ, H_2-ТПВ и РФА увеличение активности Ni-Fe композитов в разложении метана по сравнению с Ni-пеной связано с увеличением текстурных характеристик композитов, а также с образованием сплава Ni-Fe. Образование сплава Ni–Fe способствует снижению температуры восстановления композита. Рамановские исследования отработанных в КРМ композитов показали, что на Ni-Fe 150 циклов, проявившем наиболее

повышенную активность и стабильность в реакции разложения метана, образуется графит с более высокой дефектностью, что способствует прохождению разложения метана на участках Ni-Fe 150 циклов, не покрытых углерод.

– Композиты Fe-Ni приготовленные методом капиллярной пропитки по влагоемкости носителя (γ-Al_2O_3), более активны при относительно низких температурах (650-750 ^oC) процесса КРМ, по сравнению с композитами приготовленными электрохимическим способом.

– Установлено, что по сравнению с биметаллическими Fe-Ni/γ-Al_2O_3 композитами полиоксидный железо-никель-цериевые композит проявляет более высокую активность в реакции каталитического разложения метана.

– Согласно данным РФА, СЭМ и Раман при разложении метана на композите 15%Fe - 5%Ni/γ-Al_2O_3 образуется 1-2 слойный графен, центром роста которого могут являться агрегированные частицы оксидов Fe или Ni. На Fe-Ni-Ce/γ-Al_2O_3 композите образуются однослойные нанотрубки. Введение оксида церия в состав 15%Fe – 5%Ni/γ-Al_2O_3 способствует диспергированию активных фаз, тем самым создавая условия зарождения и роста свободного углерода в виде нанотрубок, что положительно влияет на активность и стабильность 15%Fe - 5%Ni- 2%Ce/γ-Al_2O_3 композита в разложении метана.

– Высокий уровень научного исследования подтверждается публикациями как в отечественных, так и в зарубежных журналах, а также представлением результатов на международных конференциях.

Личный вклад автора

Автором проведен обзор и анализ литературы по исследуемой теме, изучены методики приготовления композиционных материалов для использования реакции КРМ, а также характеризация выделенных продуктов реакции. Кроме того, вкладом докторанта является обработка и интерпретация полученных результатов, а также апробация на конференциях и оформление в виде научных статей.

1.Catalytic Decomposition of Methane over Al_2O_3 Supported Mono- and Bimetallic Catalysts // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis (анализ литературных данных, получение экспериментальных данных и обработка результатов); 2. Effect of preparation method on the activity of Fe_2O_3-NiO/ γ-Al_2O_3 catalyst in decomposition of methane // Eurasian Chemico-Technological Journal (анализ литературных данных, сбор эмпирических данных и анализ полученных результатов); 3. Electrochemical synthesis of Fe-containing composite for methane decomposition into hydrogen and nano-carbon \\ Chemical Papers (анализ литературных данных, сбор данных в ходе экспериментов и анализ полученных результатов); 4. Effects of cerium oxide on the activity of Fe-Ni/Al_2O_3 catalyst in the decomposition of methane // Inorganic Chemistry Communications (анализ литературных данных, сбор эмпирических данных и анализ полученных результатов); 5. Влияние взаимодействия компонентов в никель-кобальтовых катализаторах на их активность в разложении метана // Горение и плазмохимия (анализ литературных данных, сбор эмпирических данных и анализ полученных

результатов). 6. Effect of the interaction of components in a nickel molybdenum catalyst on its activity in decomposition of methane to hydrogen // Chemical Bulletin of Kazakh National University (анализ литературных данных, сбор эмпирических данных и анализ полученных результатов); 7.Патент на полезную модель №6952. «Катализатор для получения водорода из метана» (анализ литературных данных, сравнение полученных данных с литературными данными). 8.Материалы докладов научных конференций и симпозиумов (получения и описание экспериментальных данных, обсуждение и получение результатов анализов, подготовка материалов).

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами. Исследования выполнялись в соответствии с планом научно-исследовательских работ по проекту AP08855564 «Получение водорода и наноуглерода из природного газа - метана», выполняемый в рамках бюджетной программы 217 «Развитие науки», подпрограммы 102 «Грантовое финансирование научных исследований на 2020-2022 гг.», № гос.регистрации: 0120РК00398.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Промотирование 20%Fe/γ-Al_2O_3 композита оксидом никеля приводит к увеличению активности образца в разложении метана до водорода и наноуглерода (конверсия метана 92%, производительность по водороду 2,1 ммоль/$г^{-1}$) при температурах (650-750 ^oC) за счет образования легковосстанавливаемой фазы $NiFe_2O_4$.
2. При разложении метана на композите Fe-Ni/γ-Al_2O_3 образуется одна-двух слойный графен и центром его роста которого является агрегированные частицы оксидов Fe или Ni. Введение оксида церия в состав Fe-Ni/γ-Al_2O_3 способствует диспергированию активных фаз, тем самым создавая условия зарождения и роста свободного углерода в виде нанотрубок, что положительно влияет на активность и стабильность Fe-Ni-Ce/γ-Al_2O_3 катализатора в разложении метана.
3. Осаждение железа на пористой никелевой пене электрохимическим методом позволяет получить образец, который является активным при высоких температурах реакции (800-850 ^oC) разложения метана (конверсия метана 91%, производительность по водороду 2,1 ммоль/$г^{-1}$), за счет образования Ni-Fe сплава. Количество слоев образовавшегося на композите графена зависит от увеличения цикла осаждения железа на композите.

Достоверность полученных результатов подтверждаются данными, которые можно воспроизвести с малыми ошибками не более чем в пределах ±5% с доверительным уровнем 95%. Эти данные также подтверждаются взаимным дополнением информации, полученной с помощью различных физико-химических методов, таких как СЭМ, ТПВ, БЭТ и другие. Обсуждение и анализ экспериментального материала проводились с использованием современных представлений в области катализа и материаловедения.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных симпозиумах и научно – практических

конференциях: International Congress of Chemicaland Process Engineering, Chisa Virtually "Catalytic decomposition of methane on iron composites " (2021, онлайн); 8th edition of Global Conference on Catalysis. Chemical Engineering & Technology "Study of the possibility of using catalysts based on iron-ore concentrate in the decomposition of methane" (2021, Париж, онлайн); 11th International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress & Exhibition "Influence of the nature of carriers on the activity of the iron catalyst in the decomposition of methane"(2021 Турция); Combustion and Plasmochemistry. Physics and Chemistry of Carbon and Nano Energy Materials "Influence of cerium oxide on catalytic properties of $FeNi/Al_2O_3$ in methane decomposition" (2021, Алматы); Al-Farabi Kazakh National University. XI International Birimzhanov Congress, organized by the Faculty of Chemistry and Chemical Technologies (2021, Алматы).

Публикации. Результаты выполненных работ отражены в 12 научных работах, в том числе:

- в 2 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерстве образования и науки Республики Казахстан;
- в 5 тезисах докладов на международных и республиканских конференциях и симпозиумах;
- в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, входящих в базу Scopus;
- в 1 патенте на полезную модель Республики Казахстан.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из 3 разделов, заключения, списка использованных источников из 182 наименований. Работа изложена на 97 страницах, содержит 30 рисунок и 11 таблиц.

Автор выражает благодарность научным консультантам к.х.н., профессору Ергазиевой Г.Е. и д.х.н, профессору Соловьеву С. А. за высококвалифицированные направления в выполнении диссертации, за помощь и поддержку в ходе работы по написанию статьи, сотрудникам Республиканского центра структурных исследовании (г. Тбилиси, Грузия), за организацию и поддержку в проведении физико-химических исследовании диссертационной работы, в частности, Кутелия Элгуджа, Цурцумия Ольге, Надария Лили.

Благодарю ведущую организацию – Казахский национальный университет им. Аль-Фараби за оказанную помощь в моей научной работе.

Выражаю благодарность коллективу лаборатории каталитических процессов Института проблем горения за поддержку и оказанную помощь при выполнении лабораторных исследований.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Водород как топливо будущего

Мировой глобальный энергетический рынок составляет около 1,5 трлн долларов и в основном зависит от ископаемого топлива. Однако ископаемое топливо как невозобновляемый природный ресурс вызывает серьёзные проблемы [3]. Кроме того, высокий уровень использования и потребления ископаемого топлива в энергетическом и транспортном секторе увеличивает выбросы загрязняющих веществ, вызывая серьезные негативные внешние эффекты и ухудшение состояния окружающей среды [4]. Существует проблема приобретения новых, экологически чистых, устойчивых источников энергии, с другой стороны, необходима непрерывная добыча и сжигание ископаемого топлива для удовлетворения растущих потребностей в энергии, но с серьезными экологическими последствиями [5]. Выбросы имеют прямую связь с количеством используемого топлива в энергетике и на транспорте, и важно отметить, что эти загрязняющие вещества наносят серьезный ущерб окружающей среде и условиям жизни [6]. На самом деле такое загрязнение не только вредно для окружающей среды, но и может представлять опасность для здоровья и благополучия человека [7]. Таким образом, в последние годы экономия на ископаемом топливе и его повышенное потребление в качестве источника энергии вызывает беспокойство из-за увеличения выбросов углерода, что влияет на изменение климата. Учитывая множество сложных вопросов, связанных с выбросами из-за зависимости от ископаемого топлива, недавние научные исследования указывают на необходимость устойчивых вариантов альтернативной энергетики [8].

Непрерывные исследования будущих альтернативных источников энергии для замены ископаемых видов топлива привели к появлению множества вариантов, таких как биодизель, метанол, этанол, бутанол, диметиловый эфир, диэтиловый эфир, биоэтанол, синтетический природный газ (СПГ) и водород [9]. Однако ископаемое топливо остается основным источником энергии, удовлетворяющим текущие потребности мира в энергии; это в то же время быстро истощающийся ресурс. Поэтому поиск альтернативных источников энергии был направлен на эффективное решение проблем энергетической безопасности и климата. Так же нужно учесть тот факт, что социально-экономическое развитие страны во многом зависит от транспортной системы. Однако транспортный сектор не только потребляет основную долю ископаемого топлива [10], рост потребления в этом секторе ответственен за эскалацию глобального ущерба климату [11]. Выбросы парниковых газов (ПГ) в транспортном секторе считаются серьезными, а дорожные транспортные средства являются крупнейшим источником основных загрязнителей атмосферы [12]. Также вызывает беспокойство тот факт, что автомобили, работающие на углеродном топливе, несут ответственность за выбросы оксидов азота (NO_x), летучих органических соединений (ЛОС), моноксида углерода (CO) и диоксида углерода (CO_2) [10]. Установлено, что 13,5% глобального потепления вызвано

прямыми выбросами от транспортного сектора [13]. Ряд экологических и медицинских проблем также связан, в частности, с выбросами транспортного сектора, подкислением, образованием озона и загрязнением воздуха [14].

Нынешний уровень выбросов углерода на 32% больше, чем сто лет назад, о чем свидетельствует накопление ПГ. Согласно последним исследованиям, темпы роста бытовых, коммерческих и промышленных выбросов углерода составляют 1,4%, 1,6% и 0,9% в год соответственно. Однако самый высокий темп роста выбросов приходится на транспортный сектор на уровне 1,8% в год, что является тревожной тенденцией во всем мире, по данным Министерства энергетики [15]. Глобальная статистика конечного потребления энергии показывает, что оно выросло с 4676 миллионов тонн нефтяного эквивалента (мтнэ) до 8429 мтнэ с 1973 по 2008 год; если в 1973 г. транспортный сектор занимал 1081 мтнэ (23,1%), то в 2008 г. он резко вырос до 2300 мтнэ, способствующие повышенному потреблению энергии [16]. Что касается выбросов углерода, то на транспортный сектор приходится 6,6 млрд тонн (22,5%) общего количества CO_2 выбросы в 2008 г., как показано в таблице 1. Таким образом, транспортный сектор является вторым по величине сектором выбросов за этот период. Согласно глобальным оценкам перспективы развития мировой энергетики, спрос на транспорт, вероятно, увеличится и, как ожидается, вырастет до 45% к 2030 году [17,18]. Количество выбрасываемого CO_2 в зависимости от пройденного расстояния прямо пропорционально экономии топлива, и каждый литр сожженного бензина выделяет около 2,4 кг CO_2 [19]. На этом фоне важно поощрять меры, способствующие повышению эффективности транспортных средств с точки зрения потребления энергии и сокращения выбросов. Зеленая экономика и экологическая система могут быть достигнуты путем сосредоточения внимания на устойчивых альтернативных источниках энергии, таких как солнечная энергия и водород.

Таблица 1 - Глобальные выбросы CO_2 по различным секторам [20]

Страны	Электро-энергетика	Промышленность	Транспорт	Прочие	Жилые помещения	Всего CO_2
Китай	3136,9	2174,5	456,9	496,2	285,9	6550,4
США	2403,4	633,1	1691,6	535,1	332,7	5595,9
Латинская Америка	215,9	279,6	361,8	147,9	63,0	1068,2
Европа	1063,9	514,3	850,5	391,4	402,8	3222,9
ОЭСР	4992,0	1819,1	3386,5	1447,7	984,4	12629,7

Всего	11987,9	5943,6	6604,7	2940,2	1905,1	29381,5

Множество исследований рассмотрели различные источники энергии и экономические модели, направленные на экологическую устойчивость, такие как солнечная энергия и водородная энергия [11]. Существует растущая тревога относительно перспектив и возможностей этих источников энергии. Хотя концепция "зеленой" экономики не нова, развитие "зеленых" и "умных" транспортных систем на водородном топливе является относительно новым явлением, требующим дальнейшего изучения. Возможно, это станет критически важным направлением, особенно в развивающихся странах. Более того, для развития новой транспортной инфраструктуры и структуры требуется определенная технологическая перестановка. Есть несколько факторов которые связаны с вопросами принятия на дорожной карте водородной энергетики, и необходимо решить фундаментальные проблемы. При размышлении о национальной экономике, которая объединена с внутренними макроэкономическими изменениями и развитием, политики в основном обеспокоены выбором между водородным топливом и традиционной экономикой на ископаемом топливе. Чтобы устойчиво производить и коммерциализировать водородное топливо, очевидно, что необходимо преодолеть значительные преграды. Разработка этой технологии требует также развернутой инфраструктуры [21]. Во всем мире углеводороды используются для производства 95% водорода, а 4% производится электролизом воды. Точно так же он также производится различными отраслями в качестве побочного продукта [21]. Водород может быть получен напрямую и косвенно одновременно. В последнее время различные методы производства водорода находятся на разных стадиях исследований и демонстраций. Однако с точки зрения экологической устойчивости биологические процессы производства водорода считаются сравнительно более безопасными для окружающей среды и менее энергоемкими, поскольку большую часть времени процесс контролируют фотосинтетические или ферментативные организмы [22]. Аналогичным образом, водород высокой чистоты может быть получен электролизом воды с использованием электричества и возобновляемых источников энергии, таких как солнечная, ветровая, волновая и другие источники энергии. Однако проблема с этой процедурой заключается в скорости и энергоемкости, которые в настоящее время не являются жизнеспособными вариантами [23].

Водород является энергоносителем как для хранения, так и для доставки доступной энергии. Низшая теплотворная способность, образующаяся при сгорании водорода (33,33 кВтч·кг$^{-1}$), выше, чем у любого другого топлива в пересчете на массу, например, метана (13,9 кВт·ч·кг$^{-1}$), бензина (12,4 кВт·ч·кг$^{-1}$) и угля. (8,33 кВт·ч·кг$^{-1}$) [13,14]. Водород является важным промышленным газом и сырьем с широким применением, таким как производство аммиака, производство метанола, нефтяная промышленность, топливные элементы и др. [5,13]. Водород можно напрямую преобразовать в электричество с помощью

топливных элементов, которые можно подавать непосредственно в автомобили. Планируется, что применение водорода в автомобилях с топливными элементами может сократить зависимость от нефти. Для этого сокращения использования нефти к 2040 году потребуется производить около 150 миллионов тонн водорода ежегодно [15].

Водород не является первичным источником энергии, который производится из своего соединения. Природный газ (метан как основной компонент) остается основным ингредиентом для производства водорода в ближайшем будущем [16]. Сегодня более 90% всего мирового производства водорода получают из метана [17]. Паровой риформинг метана (ПРМ) является наиболее распространенным промышленным процессом, и примерно 50% мирового спроса на водород обеспечивается этим процессом [18]. Однако, учитывая огромное количество выбросов CO_2 в результате ПРМ, каталитическое разложение метана (КРМ), которое производит водород без CO_x, привлекает все больше внимания ученых.

1.2 Применение водорода и традиционные методы его получения

Спрос на водород растет, учитывая его потенциал для ускорения перехода к более устойчивым формам энергии, при этом поддерживая существующие энергетические модели со всеми их региональными вариациями. Водород можно использовать в качестве исходного газа для таких отраслей как химическая, нефтеперерабатывающая и сталелитейная промышленности. В химической индустрии водород выступает в качестве основного элемента для создания аммиака, метанола, синтетического топлива, а также используется в процессе глубокой переработки нефти и для производства топлива с высоким октановым числом. Водород также применяется в высокотехнологичных отраслях, таких как электроника, фармацевтика, пищевая промышленность, металлургия, синтез высокоактивных химических веществ и других областях (рис.1). Кроме того, он является источником тепла и электроэнергии для зданий и может буферизовать энергию, вырабатываемую из возобновляемых источников [19].

По данным Международного энергетического агентства, мировая потребность в водороде в 2018 году оценивалась примерно в 73,9 млн т водорода/год, в основном для нефтеперерабатывающей промышленности (38,2 млн т H_2/год) и аммиачной промышленности (31,5 млн т H_2/год) [20]. Страны с самым высоким спросом на водород включают Китай, США, Европейский союз, Индию, Японию и Южную Корею. Эти страны внедрили водородные стратегии и вложили средства в разработку и внедрение технологий топливных элементов. Другие страны, такие как Чили, Марокко и Намибия, становятся экспортерами низкоуглеродного водорода. С другой стороны, такие страны, как Австралия, Оман, Саудовская Аравия и Объединенные Арабские Эмираты, которые традиционно являются экспортерами ископаемого топлива, изучают возможности использования чистого водорода для диверсификации своей экономики [21].

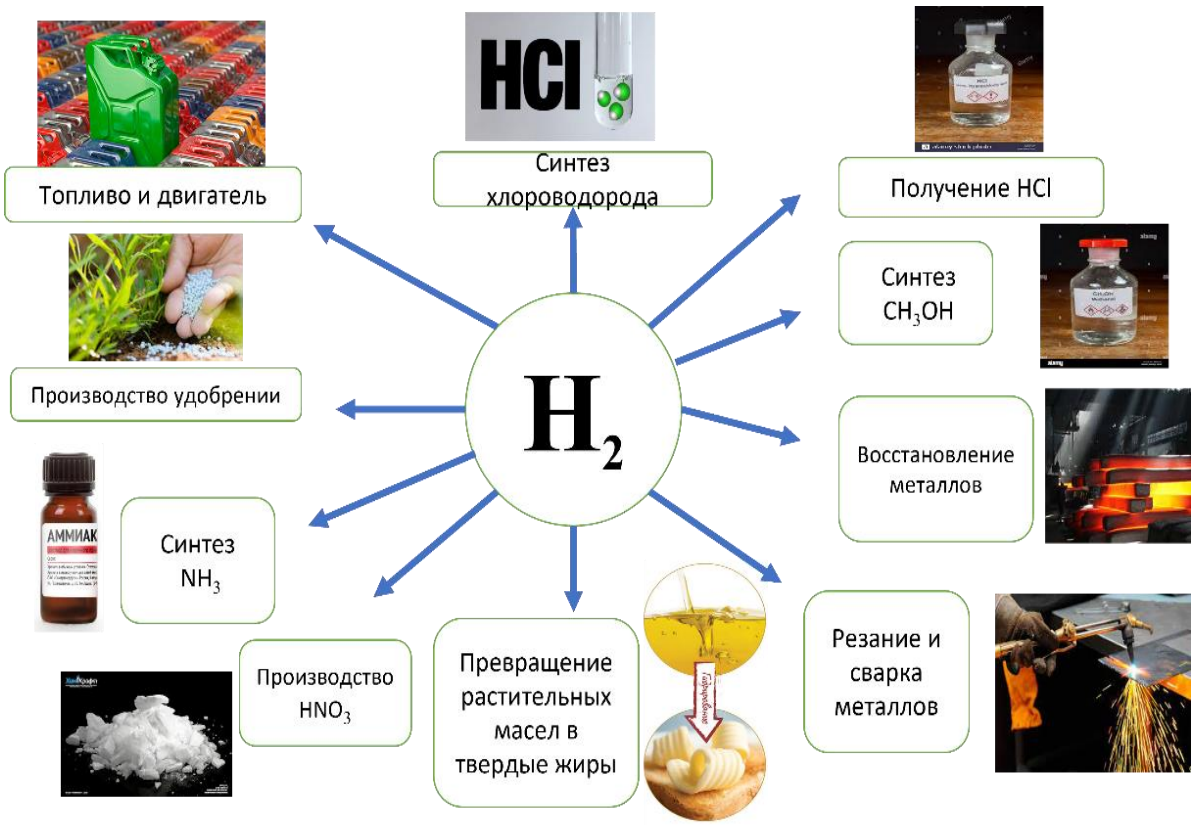


Рисунок 1 – Применение водорода

Авторы [22] сообщают, что в 2050 году водород может быть использован как топливо более 400 миллионами легковых автомобилей, 15–20 миллионами грузовых автомобилей и около 5 миллионами автобусов, что составляет около 20–25% транспорта. Ожидается, что наряду с существенными экономическими и экологическими преимуществами водородные энергетические системы будут работать с более высокой эффективностью в будущем [23, 24]. Водород имеет еще одно преимущество, которое заключается в возможности его использования на существующей газовой инфраструктуре в зданиях [25]. В работе [26] говорится, что к 2050 году водород может удовлетворить около 10% мирового спроса на отопление зданий. Еще одним преимуществом водорода является эффективное использование средне- и высокотемпературных тепловых процессов в промышленности [27]. В этих процессах электричество не очень эффективное решение, поэтому водород может быть идеальным решением [28]. Водород также может обеспечивать отопление, охлаждение и электроснабжение зданий, используя существующую инфраструктуру природного газа. По оценкам литературы в ближайшем будущем могут появиться целые города, которые перейдут на отопление и охлаждение исключительно на основе водорода [29]. И последнее, но не менее важное, водород также может стать важнейшим средством хранения возобновляемой энергии и при необходимости может использоваться для производства чистой электроэнергии. С водородом можно эффективно хранить и транспортировать возобновляемую энергию на большие расстояния и в разные периоды времени [30]. По этой причине водород является

фундаментальным компонентом при переходе на 100% системы возобновляемой энергии для устранения глобального потепления парниковыми газами.

Кроме того, методы производства водорода становятся все более эффективными, доступными, экологически чистыми и менее зависимыми от ископаемого топлива, поскольку разрабатываются инновационные пути и системы производства водорода [31]. Помимо того, что он является устойчивым средством хранения энергии и источником нагрева/охлаждения, водород является ценным промышленным химическим сырьем, используемым в основном в процессах производства метанола, аммиака и стали [32].

Водород можно получить с помощью различных производственных методов и технологий (рис.2). Все методы требуют запасов сырья и энергии, включая невозобновляемое ископаемое топливо и возобновляемую биомассу, энергию ветра и солнца и т. д. Методы производства водорода осуществляется при помощи различных методов, таких как процессы паровой конверсии метана и природного газа, газификация угля, электролиз воды, парциальное окисление метана, автотермическая конверсия метана, углекислотная конверсия метана, и прочие. Примерами традиционных методов являются электролиз воды, газификация угля, и паровая конверсия метана.

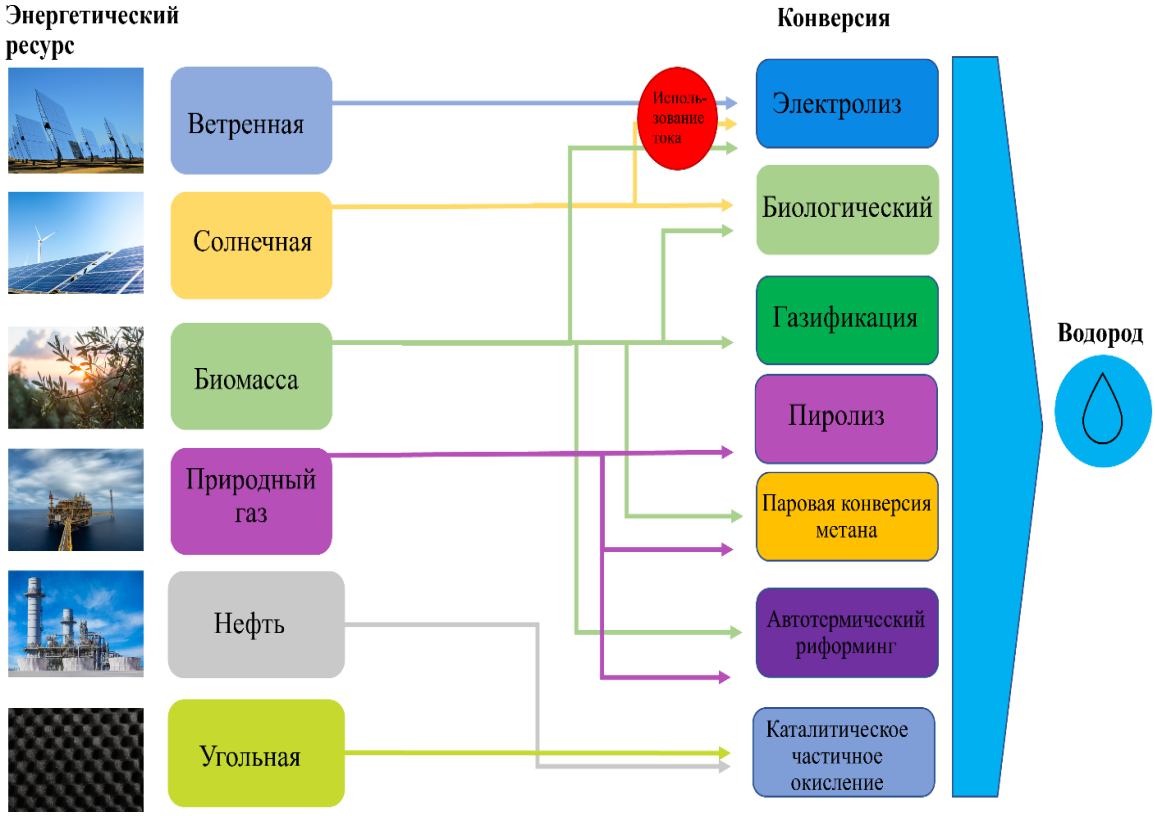


Рисунок 2 – Методы производства водорода

1.2.1 Электролиз воды

Электролиз воды считается традиционным методом получения водорода. При электролизе вода расщепляется на водород и кислород, когда электрический

ток проходит через электролизер. Ячейка обычно состоит из электролита, анода и катода.

Анод: $H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-$ (1)

Катод: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (2)

В целом: $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2 \quad \Delta H^\circ = +285$кДж/моль (3)

Различные электролитные системы, разработанные для электролиза воды, включают электролиз щелочной воды, протонообменную мембрану, щелочную анионообменную мембрану и электролиз воды с твердым оксидом. В этих системах используются разные материалы и условия эксплуатации, тем не менее принцип работы тот же.

Процесс электролиза воды для получения кислорода и водорода был начат в 1800 году и получил промышленное развитие в 1888 году с изобретением генератора постоянного тока. Электролиз воды — наиболее многообещающая технология производства водорода в будущем, но его высокая стоимость означает, что на его долю приходится менее 5% мирового производства. Наиболее значительными преимуществами технологии электролиза являются ее экологичность, особенно когда первичный источник энергии не загрязнен, а также ее способность создавать здания с различными уровнями производительности от тысяч до миллионов литров и более. Высокая чистота производимого водорода, простота эксплуатации и использования, а также наличие ценного побочного газообразного кислорода делают его невероятно эффективным. Этот подход обычно используется в странах со значительными запасами доступной гидроэлектроэнергии. Электрохимические комплексы значительных размеров встречаются в Канаде, Индии, Норвегии и Египте.

Щелочные электролизеры для использования воды используют энергию в диапазоне 0,2-0,3 А/см^2, при этом затраты энергии, необходимые для производства водорода, достигают 4,1-5,8 кВт·ч/нм^3, а удельный расход энергии будет увеличиваться по мере увеличения их производительности. Экранирование поверхности электрода и образование пузырьков газа в ответ на выброс электролизера связаны с более высоким потреблением энергии [33].

Электрокатализаторы на основе металлов платиновой группы применяются в водном электролите при электролизе твердых полимеров. К сожалению, Ru, наиболее активное каталитическое соединение, становится нестабильным в кислых условиях во время анодной поляризации, что делает Ir предпочтительным выбором для анаболических катализаторов. Например, использован Pt или Pd на углеродный носитель на катоде [34]. Так же Pt может действовать как анодный электрокатализатор. В электролизерах в качестве пористого металла используется титан (с пористостью около 30%) с толщиной 600-1000мкм. Следует отметить, что для защиты токосъемников от окисления

используются металлы платиновой группы, например, пленка Pt, наносимая с расходом до 1 мг/см^2.

Таким образом, метод получения водорода электролизом воды позволяет сделать вывод о том, что существенными препятствиями широкого применения этого метода являются, высокое энергопотребление [35] и применение драгоценных металлов в качестве электрокатализаторов.

1.2.2 Газификация угля

Газификация угля представляет собой термохимический процесс, при котором уголь расщепляется под действием тепла и давления на его основные химические составляющие (уравнение 2). Полученный синтез-газ состоит в основном из монооксида углерода и водорода, а иногда и из других газообразных соединений. Синтез-газ можно использовать для производства электроэнергии, в технологии энергоэффективных топливных элементов или в качестве химических «строительных блоков» в промышленных целях. Водород также можно извлекать для использования в качестве топлива, в водородной экономике.

$$C+H_2O=CO+H_2 \qquad \Delta H^\circ = +132 \text{ кДж/моль} \qquad (4)$$

Уголь имеет сложный и переменчивый химический состав, что позволяет превращать его в различные продукты. Одним из методов этого является газификация угля, которая используется для производства электроэнергии, жидкого топлива, химикатов и водорода. В результате газификации угля образуется синтез-газ, включающий в себя диоксид серы и аммиак. После удаления примесей, монооксид углерода реагирует с паром, образуя дополнительное количество водорода и диоксида углерода. Водород затем извлекается с помощью системы разделения, а высококонцентрированный поток углекислого газа может быть уловлен и сохранен.

Существует множество методов газификации угля, наиболее известными из которых являются процессы Пурги и Копперс-Тотцек, поскольку они используются уже долгое время. Отличают их друг от друга термодинамические параметры, размеры и принцип подачи угля в газогенератор [36].

С экономической точки зрения производство водорода из угля отличается от других видов ископаемого топлива: удельные затраты на сырье ниже, а удельные капитальные затраты выше для установок газификации угля [37].

Запасов угля во всем мире много, но для производства водорода из этого сырья потребуются новые технологии. Газификация угля является одной из устоявшихся технологий для этой цели, но она неэффективна и приводит к высоким выбросам CO_2. Так же продукты могут включать CO, H_2, CH_4, золы, смолы, H_2S, NH_3, HCl и HCN. Продуктовый газ затем необходимо очистить от загрязняющих примесей, частиц и некоторых других веществ, применяя различные процессы очистки газа, а также полезные газы, такие как CO, H_2 и CH_4 соответственно разделяется.

1.2.3 Паровая конверсия метана

Одним из важной химической реакции для получения водорода в промышленности, является паровая конверсия метана в синтез-газ $CO+H_2$. В ПРМ газ метан подвергается каталитической реакции в присутствии пара. Благодаря присутствию кислорода в реактивах, в качестве побочных продуктов образуются монооксид углерода (CO) и CO_2. В настоящее время ПРМ является коммерчески используемым методом производства водорода. Никельсодержащий катализатор на основе керамического оксида, стабилизированный гидравлическим цементом, являются наиболее широко используемыми катализаторами в ПРМ [38]. Хотя этот процесс имеет хорошую экономическую эффективность и широко используется, большое количество выбросов парниковых газов, связанных с его производством, делает его менее благоприятным вариантом с точки зрения устойчивости. В присутствии катализатора реакция протекает при температуре от 700 до 800˚C и давления до 3,5 МПа. Уравнение (5) показывает общую реакцию для ПРМ.

$$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n + m/2)\ H_2, \qquad \Delta H^\circ = 226\text{кДж/моль} \qquad (5)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad (6)$$

Используя паровую конверсию, можно получить соотношение H_2/CO, равное 3, что выше необходимого для производства метанола или синтеза углеводородов согласно методу Фишера-Тропша [39-41].

При распространенном использовании паровой конверсии метана в промышленности возникают определенные проблемы, такие как увеличение экономических затрат при применении конверсии водяного газа для регулирования соотношения H_2/CO [42,43].

Также следует отметить, что для достижения высокой эффективности процесса требуется значительное количество энергии. Для обеспечения необходимого количества тепла используется энергия, получаемая при сжигании части исходного природного газа (до 25%) или отработанных газов [44, 45]. Это приводит к большим выбросам углекислого газа (от 0,35 до 0,42 кубических метра) на каждый произведенный кубический метр водорода [46]. Необходимо иметь избыток водяного пара в размере от трех до четырех раз для уменьшения образования кокса и увеличения длительности работы катализаторов, что приводит к увеличению операционных расходов и энергопотребления [47, 48]. Серосодержащие соединения (H_2S и COS) являются ядом для катализаторов в процессе паровой конверсии метана, поэтому необходима предварительная очистка от серы, чтобы предотвратить дезактивацию катализаторов [49-51].

1.3 Каталитическое разложение метана

Каталитическое разложение метана представляет собой интересную технологию получения чистого производства водорода без выбросов CO_2 [51]. Метан представляет собой стабильную молекулу, для разложения которой (уравнение 7) без катализаторов требуются чрезвычайно высокие температуры из-за его высоко симметричной тетраэдрической структуры и сигма-связи.

Между тем в присутствии катализаторов реакция может протекать при температурах до 500–750°C [52-61].

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2, \quad \Delta H^{\circ} = 74.8 \text{кДж/моль} \qquad (7)$$

КРМ является одной из ключевых областей исследований, поскольку оно расщепляет природный газ непосредственно на водород и твердый углерод [62]. Этот способ производства водорода привлекателен из-за того, что метан, получаемый из природного газа, является ископаемым топливом с широкой и хорошо развитой инфраструктурой добычи, хранения и распределения [38]. Более того, если в качестве сырья используется био- или синтетический метан, разложение метана может быть использованодля активного удаления CO_2 из атмосферы [37], так как эти потенциальные сырьевые потоки происходят непосредственно (синтетический) [38] или косвенно (био) [39] из CO_2.

В результате процесса образуется только твердый углерод, что отличает его от процессов риформинга, где вторичными продуктами являются газообразные и ядовитые вещества, которые способствуют парниковому эффекту. Так как разложение метана является эндотермическим процессом, его энергетические потребности могут быть интегрированы с выделением тепла, что повышает общую энергетическую эффективность этих процессов через использование тепла, выделяемого топливными элементами или реакцией "Сабатье" [45-48].

С увеличением температуры увеличивается равновесная конверсия разложения метана из-за его эндотермической природы [49,50]. Но скорость некатализируемой реакции разумна только при температурах выше 1300 °C [35], что превышает экономическую эффективность [51]. Использование композиционных материалов в химических процессах позволяет снизить температуру реакции до умеренного диапазона (450-650 °C) [52]. Однако широкое промышленное применение таких композиционных материалов ограничивает применение из за низкой стабильностью, поскольку они склонны к дезактивации углеродом [53]. Со временем на поверхности катализатора образуются углеродные отложения, которые блокируют активные участки, тем самым снижая его эффективность [54]. Механизм роста углеродных частиц напрямую влияет на стабильность катализатора и зависит от нескольких факторов, включая свойства катализатора, температуру реакции, парциальное давление газа и конструкцию реактора.

Первые работы по каталитическому разложению метана (КРМ) были опубликованы в начале 20-го века [55,56]. Слейтер [55] сообщил, что железо и древесный уголь являются лучшими катализаторами среди испытанных материалов (кремнезем, глинозем, магнезия, известь, оксид бария, древесный уголь, графит, карбид кремния, железо и медь). В последующие годы основное внимание было уделено пониманию механизма реакции [57]. Большинство авторов предложили сложные механизмы, основанные на образовании метильных радикалов [58] и более крупных углеводородов [59]. С той же целью в течение 60-х и последующих годов плазма и электрические разряды также

были использованы для оценки механизма реакции, и были получены аналогичные выводы [60,61]. Плазменные реакторы также использовались для получения углеродных материалов [62] и синтетического алмаза [63]. В 70-е годы прошлого века было получено сообщение об образовании вискероподобных углеродных наноматериалов в реакции КРМ с никелевым катализатором [64].

В 90-х годах прошлого века наблюдался экспоненциальный рост числа публикаций о КРМ, в которых основное внимание уделялось механизму реакции. Некоторые исследователи до сих пор утверждают о том, что реакция начинается с метильного радикала, который инициирует цепные реакции [63], приводящие к образованию и потреблению углеводородов C_2-C_6 [64,65]; в то время как другие утверждают, что реакция начинается с адсорбции метана на поверхности катализатора, за которым следуют поэтапное дегидрирование и десорбция водорода [66], последованные диффузией и осаждением углерода [67,68]. Хотя точный механизм этого процесса до конца не изучен, наиболее распространенный текущий механизм реакции заключается в том [69], что элементарный углерод проходит через металлический катализатор и откладывается на его открытой поверхности [70], образуя сложные углеродные структуры [71], такие как нановолокна [72] и нанотрубки [73]. Этот механизм объясняет скорость роста, морфологию и различные типы углеродных структур, наблюдаемых в процессе каталитического разложения метана [74, 75].

К концу 20-го века были проведены обширные исследования по разработке процессов получения водорода требуемой чистоты и количества для создания водородной экономики. В 2001 году Мурадов [76] в своем фундаментальном докладе предложил использовать реакцию разложения метана для декарбонизации энергетического сектора. КРМ демонстрирует очень высокую селективность, а газовый поток продукта содержит только водород и непрореагировавший метан, что соответствует стандарту ISO 14687, который требует концентрации CO ниже 0,2 ppm. Однако к тому времени процессы КРМ демонстрировали очень низкую стабильность и умеренную каталитическую активность.Стремясь производить достаточное количество чистого водорода для питания водородной экономики, стабильность катализаторов для КРМ стала основной темой исследований.

Катализаторы играют важную роль в процессе каталитического разложения метана (КРМ). Были проведены обширные исследования КРМ с применением различных типов катализаторов, включая переходные металлы (Fe, Ni, Cu и Co), благородные металлы (Pd, Au, Pt и Ir), оксиды металлов, а также углеродные материалы (графен и углеродные нанотрубки) и их композиты [71-81]. В общем, форма, состав, размер и особенности поверхности катализаторов являются основными факторами, определяющими каталитическую активность в процессе КРМ, что привлекло значительное внимание в последние несколько лет [82-84]. Согласно литературным данным, основное внимание уделялось катализаторам на основе металлов (например, Ni, Fe, благородных металлов) с особым

вниманием к типу реакторов, используемых для производства водорода без CO_x [85].

1.4 Неорганические композиционные материалы на основе оксидов переходных и благородных металлов

Металлы, задействованные в процессе каталитического разложения метана, в основном относятся к переходным металлам, поэтому особое внимание уделяется до подробного изучения следующих наиболее часто упоминаемых переходных металлов: кобальт (Co), железо (Fe), никель (Ni) и медь (Cu).

Исследование, проведенное Чай и др. [86], выявило, что характеристики кобальтовых катализаторов зависят от типа носителя. Они нанесли кобальтовый катализатор на различные материалы, такие как оксид алюминия (Al_2O_3), диоксид кремния (SiO_2), цеолит (H-ZSM-5), оксид церия (CeO_2), оксид титана (TiO_2), оксид кальция (CaO) и оксид магния (MgO) и провели реакции при двух температурах - 550 °C и 700 °C. Катализаторы на основе кобальта, нанесенные на оксид алюминия, проявили наибольшую активность по сравнению с другими катализаторами при обеих температурах. Использование носителя Al_2O_3 привело к формированию более мелких графитовых углеродных нанотрубок на катализаторе CoO/Al_2O_3 при 700 °C по сравнению с катализаторами, способствующими образованию карбоновых нанотрубок большего размера. Кроме того, было исследовано воздействие добавок, таких как оксид никеля (NiO), оксид меди (CuO), оксид железа (FeO) и оксид молибдена (MoO), на кобальтовые катализаторы. Среди примесей FeO и MoO способствовали образованию высококачественных тонкостенных углеродных нанотрубок на катализаторе CoO/Al_2O_3, в то время как ни одно из добавок не повысило каталитическую эффективность.

Авдеева и др. [87] сообщили об исследовании катализаторов на основе кобальта и никеля, нанесенных на оксид алюминия. Катализаторы готовили методом соосаждения, реакции проводили в проточном вибрационном реакторе при температуре 475–600 °C и давлении 1 бар. Оба катализатора показали почти одинаковую каталитическую активность. Однако, что касается типа образовавшегося углерода, они сообщили об образовании углеродных нитей только из катализаторов на основе кобальта и оксида алюминия после 50-минутных реакций при 500 °C с морфологией полого ядра, который доказывается изображением ПЭМ. Также изучалось влияние количества носителя и металлической загрузки на каталитическую эффективность.

Чжоу и др. [88] провели исследование, в котором оценили влияние содержания железа при приготовлении катализаторов путем изменения количества Fe от 0 мас.% (только оксид алюминия в качестве носителя) до 100 мас.%Fe (без носителя). Катализаторы были приготовлены методом плавления и испытаны в реакторе с неподвижным слоем при температуре 750 °C и атмосферном давлении для разложения метана. Катализатор 41 мас.% $Fe\text{-}Al_2O_3$ показал самую высокую конверсию метана 80% при 750°C в течение 10 часов.

Используя методы как РФА и ТПВ-H_2, авторы обнаружили, что содержание железа в 41 мас.% приводит к наибольшему количеству фазы $FeAl_2O_4$.

В работе [89], сообщили о серии железных катализаторов, нанесенных на оксид церия с различным содержанием железа (от 20 до 100 мас.%Fe), синтезированных с использованием метода соосаждения и испытанных в обычном кварцевом реакторе с неподвижным слоем. Ни один из катализаторов не выдержал длительного времени и сильно дезактивировался. Образцы 100%Fe, 100%Ce и 80%Fe/CeO_2 были худшими катализаторами, дезактивировавшийся в течение первого часа, тогда как 20%Fe/CeO_2 дезактивировался в течение 250 мин. С другой стороны, 40% Fe демонстрировал лучшую активность и стабильность, так как первоначальная конверсия метана составляла около 75% в течение первых 75 минут, а затем снижалась примерно до 20% с немного лучшей стабильностью через 120 минут, но с небольшой степенью дезактивации. Образец 60% Fe/CeO_2 показал самую высокую каталитическую эффективность, так как катализатор показал самую высокую дисперсию железа и площадь поверхности. При 750°C начальная конверсия метана составляла около 85%, затем снижение до 25% в течение первых 120 мин и оставалась стабильной до 250 мин без дезактивации.

Авторы [90] провели изучение железных катализаторов с различным содержанием Fe в диапазоне от 15 мас.% до 100 мас.% Fe, которые были нанесены на оксид алюминия (Al_2O_3) и изготовлены методом соосаждения. Использование композиционных материалов с определенным содержанием железа (Fe) привело к изменению производства водорода. Наиболее эффективным оказался катализатор с 60% Fe, который обеспечил выход водорода 77,2% при температуре 700 °C в течение 4 часов. Катализаторы с более низким или более высоким содержанием Fe (15%, 25% и 100%) показали низкую активность и не смогли достичь выхода водорода даже в 20%. Ученые считают, что оптимальное взаимодействие между металлом и носителем в катализаторе с 60% Fe привело к высокой каталитической активности и снижению образования углерода. Анализ отработанного катализатора с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выявил наличие нитевидных углеродных нанотрубок различного диаметра на композите 40% Fe/Al_2O_3.

В исследовании [91] были описаны три монометаллических катализатора, изготовленных методом влажной пропитки: никелевый (Ni), кобальтовый (Co) и железный (Fe) на основе кремнезема (SiO_2), полученного методом золь-гель. При температуре 800°C никелевый катализатор показал выход водорода в 74%, что заметно превышает выходы кобальтового и железного катализаторов, которые составили 43% и 46% соответственно после 5-часовой выдержки. Сканирующие электронные микроскопы показали наличие высокодисперсных наноструктур оксидов металлов на поверхности кремнезема, которые проявили переплетенные однородные многослойные углеродные нанотрубки и многослойные листы графена на поверхности катализаторов Ni, Co и Fe соответственно. Повышенная степень графитизации, изученная с помощью рамановского анализа, была ответственна за высокие каталитические свойства катализаторов.

Ван и др. подготовили катализаторы Fe, нанесенные на различные носители, включая Al_2O_3, SiO_2 и H-ZSM-5, сообщая, что эти катализаторы способствовали образованию углеродных нанотрубок «базового роста», а не традиционному «росту кончика», который улучшал регенерируемость катализатора [92]. Кроме того, взаимодействие между Fe и подложкой играло важную роль в механизме роста основания. Катализатор Fe/Al_2O_3 имел более высокую активность КРМ, чем 60 мас.%Fe/SiO_2 и 60 мас.%Fe/ZSM-5, из-за более сильного взаимодействия между Fe и Al_2O_3, чем другие носители. Качество производимых УНТ из 60 мас.%Fe/Al_2O_3катализатора было около 96%.

Цянь и др. авторы использовали 40 мас.%Fe на Al_2O_3 в качестве эффективного катализатора КРМ в реакторе с псевдоожиженным слоем для исследования влияния условий реакции [93]. Факторами, контролирующими каталитическую активность катализаторов, были объемная плотность катализатора, размер частиц, минимальная скорость псевдоожижения и объём катализатора. Использование 20% разбавления сырья H_2 -CH_4 было лучшим условием для КРМ с конверсией метана (70%) и быстрым временем активации (5 мин). После пятикратной регенерации катализатора Fe/Al_2O_3 с использованием диоксида углерода его каталитическая активность повысилась по сравнению со свежеприготовленным катализатором. Регенерированный композиционные материалы продемонстрировали конверсию метана 75%, в то время как свежеприготовленный катализатор показал конверсию только 70%. Это может быть связано с формированием каталитических углеродных нанотрубок в форме бамбука, которые могут повысить каталитическую эффективность.

В работе [94], сообщили о влиянии носителей на типы никелевых катализаторов, образующихся на никелевом катализаторе в реакции КРМ. В качестве носителей авторы использовали цеолит и кремнезем. Они сообщили, что катализаторы 4 мас.%Ni/ZSM-5 с носителем ZSM-5 с высоким содержанием кремнезема обеспечивают многостенные углеродные нанотрубки, особенно в низкотемпературных реакциях (400–550 °C) с диаметром от 8 до 63 нм и длиной от 60 до 413 нм. Рост УНТ увеличивался с повышением рабочих температур.

Авторы [95], получили никель, нанесенный на оксид кремния (n-Ni/SiO_2), используя соосаждение и модифицированный метод Штёбера для КРМ на экспериментальной установке. Среди других условий реакции, таких как температура, масса катализатора была наиболее важным фактором, влияющим на процесс, в то время как температура была расценена как следующий наиболее значимый фактор, контролирующий ход реакции. Производительность катализаторов зависела от количества образовавшегося углерода, который группировался в структуру углеродных нанотрубок, аналогичных рыбьим костям.

Авторы работ [96] сообщили, что добавление меди в состав катализатора на основе никеля в определенных количествах повышает активность и стабильность катализатора. Были получены катализаторы Ni и Cu на носителе Al_2O_3, которые были приготовлены методом соосаждения и испытаны в реакторе

с неподвижным слоем при 740 °C. Катализатор 2 ат.%Ni -1 ат.%Cu -1 ат.%Al_2O_3 оставался активным около 17 ч при исходной конверсии метана около 55%. Катализатор 15 ат.%Ni-3 ат.%Cu-2 ат.%Al_2O_3 достиг 70% исходной конверсии метана, но дезактивирована через 4,5 часа. Авторы объясняют это тем, что на механизм роста углерода влияет температура реакции.

В работе [97] исследовали активность Pt и Pd на носителе активированного угля (АУ) для производства водорода и наноуглерода. Наилучшая каталитическая активность достигается 20 мас.%Pd/АУ, который показывает более высокую конверсию и стабильность во время реакции, чем Pt/АУ. Наличие осажденных углеродистых частиц в виде углеродных чешуек является решающим фактором, который вносит вклад в высокую активность катализатора, поскольку блокировка активных участков не происходит. Наибольшая активность, достигнутая катализатором 20 мас.%Pd/АС в предыдущем исследовании с 50% конверсии метана в течение 4 ч при температуре реакции 850 °C, объясняется эффективно распределенными металлическими частицами Pd на носителе АУ [97].

Авторы работ [98], изучили использование нитрида кремния (Si_3N_4) для носителей платиновых и палладиевых катализаторов. На поверхность катализатора наносили Si_3N_4 в различных концентрациях: 0,1%, 0,5% и 0,8% по массе. Изменения характеристик поверхности образцов до и после каталитического процесса анализировали с использованием таких методов, как просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Результаты показали, что свежеприготовленные катализаторы, содержащие частицы платины, имеют средний размер в диапазоне от 1,7 до 5,3 нм. Однако после каталитической реакции наблюдалось образование более крупных кристаллитов платины размером 30-70 нм. Это открытие предполагает возникновение явления кристаллизации с участием металлических частиц во время реакции. Авторы утверждают, что дезактивация платиновых катализаторов связана с переносом кристаллитов вместе с побочными продуктами реакции. Кроме того, исследование показало, что образец, содержащий 0,5% Pd/Si_3N_4, показал самый высокий уровень активности и стабильности среди всех исследованных катализаторов, составляя конверсию метана 80%, при 400 °C. Это означает, что частицы палладия, нанесенные на нитрид кремния, проявляют высокую эффективность в каталитических процессах.

Таким образом, в процессе каталитического разложения метана исследованы различные катализаторы на основе оксидов переходных и оксидов благородных металлов элементов. Однако, из-за высокой стоимости, использование оксидов благородных металлов ограничено.

1.5 Биметаллические композиты для разложения метана

На сегодняшний день разработано множество биметаллических катализаторов с целью улучшение каталитических характеристик для реакции КРМ [99].

Авторы исследования [100] описали результаты, полученные при использовании биметаллических железо-кобальтовых катализаторов, которые были осаждены на оксид алюминия и имели различное соотношение Fe к Co. Эти катализаторы были протестированы в вибрационном проточном кварцевом реакторе. Сравнение их с монометаллическими железными катализаторами показало, что биметаллические железо-кобальтовые катализаторы обеспечивали более высокую конверсию метана и стабильность при 625 °C. Катализаторы, приготовленные методом соосаждения, обладали более высокой каталитической активностью по сравнению с катализаторами, полученными методом пропитки или осаждения. Особенно высокую каталитическую конверсию метана демонстрировал катализатор, приготовленный путем соосаждения водного раствора солей с добавлением NH4OH в качестве осадителя, после обжига при 450 °C в течение трех часов и последующего восстановления при 580 °C в течение пяти часов.

В работе [101] предоставлены результаты по сравнительному исследованию каталитической активности и стабильности монометаллических и биметаллических железных катализаторов (Fe, Ni и Co), приготовленных методом сухой пропитки и нанесенных на оксид кремния (SiO_2). В исследовании [102] обнаружено, что катализаторы, содержащие биметаллические, обладают более высокой активностью и стабильностью, чем катализаторы, содержащие монометаллические. Они связали повышенную каталитическую активность с меньшим размером кристаллитов в биметаллических катализаторах, что приводит к увеличению числа активных центров и, как результат, повышению каталитической активности. Улучшение стабильности катализаторов объясняется образованием сплава в биметаллических катализаторах, который предотвращает агломерацию и сохраняет стабильность катализатора. Аналогичный вывод был сделан авторами работы [103], которые использовали Fe, Ni и Co на мезопористой кремнеземной основе и связали высокую активность и стабильность с образованием сплавов. Оказалось, что частицы сплава Co-Fe более активно участвуют в реакции, чем сплавы на основе никеля. Относительно образования углерода на биметаллических катализаторах, исследователи проанализировали его с использованием СЭМ с различным увеличением на примере Ni-Co/SBA-15 и Ni-Fe/SBA-15. Они обнаружили, что поверхность катализатора полностью покрыта червеобразными углеродными нанотрубками, которые являлись толстыми и имели игольчатые кончики.

Исследование [104] изучило катализаторы, содержащие биметаллические композиты (Fe и Pd, Mo или Ni) нанесенные на оксид алюминия (Al_2O_3) для реакции каталитического разложения метана (КРМ). Они обнаружили, что эти биметаллические катализаторы были более активными, чем катализатор, содержащий только железо (Fe), при температурах от 400 до 500 °C. Кроме того, катализаторы были протестированы при температуре выше 900 °C. В этих условиях образовавшийся углерод образовал графитовые пленки, которые отложились по всему реактору. Все экспериментальные данные указывают на то, что взаимодействие одного или двух металлов с железом приводит к увеличению

активности катализаторов и улучшению качества образовавшегося углерода благодаря синергетическому влиянию биметаллического эффекта наряду с особенным электронным взаимодействием и высокой стабильностью против действия отравляющих веществ или промежуточных продуктов. Точно так же, использование нескольких металлических носителей с железом может заметно улучшить катализаторы, формирующиеся при взаимодействии железа с носителями, которые способствуют активации метана и предотвращают процесс окисления, а также уменьшают адсорбцию промежуточных продуктов или продуктов реакции.

В работе [105] сообщилось о сравнительных данных по исследованию каталитических характеристик Ni-монокатализаторов и Ni-биметаллических катализаторов, синтезированных с использованием метода влажной пропитки и нанесенных на кремнезем. Как отмечается, дополнение никеля и меди сыграло значительную роль в общей активности в сравнении с монометаллическими никелевыми катализаторами. Более высокое содержание меди (10%) приводило к большей активности по сравнению с 5% содержанием меди или отсутствием меди. Добавление меди к никелю способствует повышению конверсии метана и выхода водорода. Согласно авторам, медь обладает высоким взаимодействием с углеродным материалом, что замедляет скорость образования углерода на никелевом катализаторе и предотвращает инкапсуляцию частиц катализатора углеродными слоями.

В работе [106] было исследованы биметаллические катализаторы Ni-Cu/Al_2O_3 с различным соотношением Cu/Ni, которые были приготовлены методом влажной пропитки для КРМ. H_2-ТПВ показал, что добавление 15 мас.%Cu к 50 мас.% Ni/Al_2O_3 вызывал сдвиг восстановления в сторону более низких температур, и рентгенограмма показала перекрывающиеся пики NiO и CuO, указывающие на образование смешанных оксидов $Ni_xCu_{(1-x)}O$. Каталитическая активность и стабильность 15 мас.%Cu – 50 мас.%Ni/Al_2O_3 были выше, чем у монометаллического Ni катализатора.

Решетенко и др. [107] сообщили о различных катализаторах Ni-Cu с использованием меди в качестве промотора в катализаторе с различными количествами загрузки (8%, 15%, 25, 35% и 45%). Авторы сравнили результаты с никелевыми катализаторами в присутствии и в отсутствие меди с использованием реактора с псевдоожиженным слоем катализатора, чтобы установить влияние меди в качестве промотора в КРМ. Добавление меди приводит к увеличению выхода каталитического волокнистого углерода, что помогает контролировать как микроструктурные, так и текстурные свойства, что приводит к увеличению каталитических характеристик. В работе показано, добавление 8% меди к никелевому катализатору увеличило конверсию метана с 7% до 35% с увеличением срока службы катализатора с 5 до 9 часов. Было обнаружено, что 15 мас.% Cu является идеальной загрузкой для получения самой высокой конверсии метана и стабильности катализатора.

Чен и др. [108, 109] сообщили, что добавление меди в катализаторы на основе никеля в определенных количествах повышает активность и стабильность

катализатора. Ni и Cu на Al_2O_3 различного состава были получены методом соосаждения и испытаны в реакторе с неподвижным слоем при 740 °C. Катализатор 2 ат.%Ni-1 ат.%Cu-1 ат.%Al_2O_3 оставался активным около 17 ч при исходной конверсии метана около 55%. Катализатор, состоящий из 15 ат.%Ni-3 ат.%Cu-2 ат.%Al_2O_3, достиг примерно 70% исходной конверсии метана, но был дезактивирован примерно через 4,5 часа. Более того, авторы предположили, что на механизм роста углерода влияет температура реакции.

Авторы [110], исследовали ряд биметаллических катализаторов Fe_xM_y (M=Mo, Cu, W), которые были приготовлены методом сплавления с использованием железа, молибдена, меди и нитрата вольфрама в качестве сырья. Биметаллические катализаторы $Fe_{15}M_1$ (M=Mo, Cu, W) были синтезированы для исследования их активности в отношении каталитического разложения метана (КРМ). Результаты показали, что каталитическая активность $Fe_{15}Mo_1$ была намного выше, чем у $Fe_{15}Cu_1$ и $Fe_{15}W_1$. Физические характеристики, структурный состав, восстановительные характеристики и графитизация побочных углеродных наноматериалов (УНМ) были охарактеризованы методами БЭТ, РФА, H_2-ТПВ и спектроскопии комбинационного рассеяния соответственно. Дополнительно, исследовано влияние легирования Mo и температуры прокаливания на конверсию метана и выход углерода на катализаторах Fe_xMo_y для КРМ. Было обнаружено, что катализатор Fe_1Mo_1 обладает наилучшей каталитической активностью и стабильностью, а его выход углерода (6 г) выше, чем у чистого Fe (4,35 г). Результаты рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали, что в Fe_1Mo_1 образовалась фаза $Fe_2(MoO_4)_3$, что повысило каталитическую активность и стабильность. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что образовавшийся углерод на отработанном катализаторе Fe_1Mo_1, представлял собой бамбукоподобные углеродные нанотрубки.

Абдулрахман и др. [111], исследовали катализатор никель-феррит Ni-Fe (молярное соотношение 1:2), который был синтезирован и прокален при различных температурах. Каталитические характеристики Ni-Fe для разложения метана, производства водорода и углеродных наноструктур оценивались при различных температурах прокаливания (350-800 °C) и реакции (700-800 °C). Свежие и отработанные катализаторы были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), площади поверхности по БЭТ, рентгеновской дифракции, ТГА и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Результаты рентгенографии показали образование высококристаллического $NiFe_2O_4$ в прокаленных образцах, в то время как в отработанных катализаторах наблюдались сплавы Ni-Fe. Катализатор $NiFe_2O_4$ имеет мезопористую структуру с мономодальным распределением пор. При увеличении температуры прокаливания с 350 до 800 °C, площадь поверхности уменьшилась со 107,0 до 3,8 $м^2$/г. Конверсия метана 48,50%, и скорость образования водорода, были получены при температуре реакции 800°C. Активность катализатора немного улучшалась при увеличении температуры

прокаливания. СЭМ-изображения отработанных катализаторов показали образование нитевидного углерода на всех отработанных катализаторах, за исключением катализатора, работавшего при температуре реакции 700°C. ТГА-исследования показали, что количество осажденного углерода увеличивается с повышением температуры реакции и прокаливания и достигает 42,50 и 59,32 масс. %, соответственно. Кристаллизация образовавшегося углерода немного уменьшается при увеличении температуры прокаливания.

Авторы работ [112], исследовали разработку каталитических систем на катализаторах $NiO/FeAl_2O_4$, промотированных различными оксидами металлов (CuO, Cr_2O_3, Co_3O_4, ZnO и MnO_2), в термокаталитическом разложении CH_4. Катализаторы были синтезированы на основе метода влажной пропитки, номинальное содержание NiO было зафиксировано на уровне 50% по массе, а каждого переходного металла – по 10% по массе. Благодаря контролируемому методу подготовки образец, легированный MnO_2, показал наибольшую удельную поверхность (46,8 $м^2/г$) и самый низкий размер частиц (10,6 нм) среди промотированных образцов. Испытание на активность показало, что катализатор $10\%MnO_2$-$50\%NiO/FeAl_2O_4$ является наиболее активным и стабильным катализатором в реакции разложения CH_4. При 700 °C конверсия CH_4 и выход H_2 на этом катализаторе составляли 62,3 и 66%. Кроме того, снижение его начальной активности составило всего 3% в течение 300-минутного времени реакции при 575 °C. Кроме того, результаты показали, что каталитическая эффективность и скорость образования углерода увеличились при увеличении содержания MnO_2 с 5 до 10 мас.%. Однако большое количество осажденного углерода и снижение дисперсности металла привели к каталитическая активность снижается при увеличении содержания MnO_2 с 10 до 15 мас.%. Также было исследовано влияние температуры прокаливания (600,700 и 800 °C) на характеристики и скорость превращения выбранного катализатора. Результаты исследования показали, что катализатор, прокаленный при 600 °C, продемонстрировал наибольшую эффективность в исследуемых условиях. Кроме того, результаты показали, что каталитическая активность и стабильность снижались при увеличении значения скорости реакции с 40 000 до 60 000 $мл \cdot ч^{-1}$ и молярного соотношения CH_4:N_2 с 10:90 до 30:70. Кроме того, конверсия CH_4 снизилась с 47 до 28 % при повышении температуры восстановления с 700 до 800 °C, соответственно.

Таким образом, в приведенном обзоре литературы были рассмотрены различные композиты на основе оксидов переходных металлов для процесса КРМ. Каталитическое разложение метана является экономичным и безопасным методом получения водорода и наноуглерода. В литературе описаны давольно большое количество композитов, которые снижают рабочую температуру реакции от 1200 ^{0}C до 650-800 ^{0}C. Разложение метана до целевого продукта зависит как от состава композитов, так и от технологических режимов процесса. Наиболее активными являются композиты на основе оксидов железа и никеля. Нанесенные на носители SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, ZnO железные композиты более экологичнее и дешевле, чем каталитические системы на основе Co, Mo, Pd, Au и

др. драгоценных металлов. Содержание оксида железа на носителе варьируется от 0,5-90 мас.%. Предполагается, что композиты с содержанием оксида железа в интервале 5-15 мас.% менее подвержены к зауглероживанию. Модифицирование железного композита повышает каталитическую активность. Из литературы следует, что исследования должны быть направлены на разработку низкопроцентных композитов на оксиде железа для разложения метана с целью получения промышленно важных продуктов, таких как водород и наноуглерод. Дальнейшее исследования должны быть направлены на поиск модифицирующих добавок и способа приготовления, позволяющие повысить активность и стабильность композита в получении водорода и наноуглерода для каталитического разложения метана.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реактивы и материалы

Для приготовления неорганических композиционных материалов и проведения экспериментов использовались следующие химические реактивы и газы, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Используемые реактивы и их характеристики

Реактивы	Формула	Компания	Степень Чистоты
Никель (II) азотнокислый 6-водный (ч)	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich, США	97,0%
Кобальт (II) азотнокислый 6-водный (ч)	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich, США	99,0 %
Церий азотнокислый (III) 6-водный (хч)	$Ce\ (NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich, США	99,0 %
Медь (II) азотнокислая 3-водная (ч)	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	ТОО «Лабхимпром»	98,0 %
Аммоний молибденовокислый 4-водный	$(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4H_2O$	Sigma-Aldrich, США	99,0 %
Железо (III) азотнокислое 9 – водное (ч)	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Sigma-Aldrich, США	98,0 %
Метан	CH_4	ТОО «ИхсанТехноГаз» Казахстан	99,99%
Водород	H_2	ТОО «ИхсанТехноГаз» Казахстан	99,99%
Аргон	Ar	ТОО «ИхсанТехноГаз» Казахстан	99,992%
Азот	N_2	ТОО «ИхсанТехноГаз» Казахстан	99,9%
Дистиллированная вода	H_2O		100%

2.1.1 Методы приготовления неорганических композиционных материалов

Неорганические композиционные материалы были синтезированы с помощью различных методов: методом капиллярной пропитки носителя, методом “solution combustion” и методом электрохимического осаждения.

Метод капиллярной пропитки по влагоемкости носителя. Композиты готовили, пропитывая по влагоемкости носителей (Al_2O_3, SiO_2-РШ, 3А, SiO_2, HZSM, HY) водным раствором азотнокислых солей металлов (Fe, Ni, Mo, Co, Cu, Ce), затем сушили при 300 °С в течение двух часов и прокалывали при 500 °С в течение трех часов [113]. Прокаливание при производстве композитов проводят для разложения нитратов металлов с получением их оксидов, являющихся активными центрами композита. Нитрат железа (3,7875г) и нитрат никеля (0,9738г) растворен в 3,2 мл дистиллированной воде и был пропитан на носители. Оксидные катализаторы Fe_2O_3/γ-Al_2O_3 были приготовлены методом капиллярной пропитки (КП) на носителе (γ-Al_2O_3) водным раствором $Fe(NO_3)_2$ - $6H_2O$ с содержанием оксида железа 3, 5, 10, 15, 20, 25 и 30 мас. %. Наибольшая активность среди исследованных катализаторов была отмечена для состава 15 масс. % Fe_2O_3/γ-Al_2O_3.

Метод “solution combustion”. Катализаторы были приготовлены методом solution combustion. Solution combustion - один из одним из способов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В тигле растворяли определённое количество нитратов металлов, минимальном количестве дистиллированной воды, добавляя восстанавливающие и диспергирующие агенты в раствор [114]. Затем пропитывали носители данным раствором и оставили на 12 часов при комнатной температуре. Далее композит сушился при 300 °С в течение двух часов и с последующим прокалывали при 500 °С в течение трех часов.

Метод электрохимического осаждения. Тонкие пленки железа были выращены электрохимическим способом путем циклирования потенциала на поверхности пена-никеля (Ni пена) [115]. На трехэлектродной электрохимической ячейке, где в качестве рабочего электрода пористая пена-никеля, в качестве противоэлектрода фольга из Pt и электрод Ag/AgCl с насыщенным KCl в качестве электрода сравнения. Электролит был приготовлен на основе воды с мольным соотношением $FeCl_3$:KF:KCl:H_2O_2=5:5:0,1:1. Для снятия окисного слоя в рабочем электроде было предварительно обработка в ультразвуковой ванне ацетоном и дистиллированной водой по 2 минуты. Далее был протравлен в смеси кислот (уксусная кислота 50%, азотная кислота 30%, серная кислота 10%, фосфорная кислота 10%) при 80 ^oC не более 5 секунд. Затем тщательно промывают в дистиллированной воде и сушат естественным образом или в сушильной камере при 60 ^oC. Далее электроосаждение проводилось в режиме циклической вольтамперометрии со скоростью сканирования 0.05 В/сек, потенциальным окном от -1 В до 0 В. Для исследования влияния количества циклов циклической вольтамперометрии на производительность образцов были выращены при 75, 150 и 250 циклов, композиты соответственно обозначены Ni-

Fe 75 циклов, Ni-Fe 150 циклов и Ni-Fe 250 циклов. Электроосаждение проводили при комнатной температуре электролита. Непосредственно после осаждения образец промывают дистиллированной водой, чтобы убрать остатки электролита с последующим прокаливанием в среде аргона (ОСЧ 99.999%, поток: 285 $см^3$/мин) при температуре 370 °С (от комнатной температуры до 370 °С доходит за 1ч) на 2 часа.

2.2 Метод исследования процесса разложения метана

2.2.1 Проточно-каталитическая установка и анализ продуктов реакции

Тестирование активности синтезированных композитов проводились на проточной каталитической установке (рисунок 4). Установка состоит из следующих основных частей: кварцевого трубчатого реактора, блока регулятора расхода газов. Реактор изготовлен из кварца с внутренним диаметром 1,7 см и длиной 36 см (рисунок 5). Композиты взвешивали (2 мл) и помещали в реактор. Сначала в реакторе перед композитом загружали кварц, затем добавляли композит.

Каталитическое тестирование образцов проводили при температуре 550-850°С, при атмосферном давлении, с объемной скоростью подачи смеси метан/азот (160 мл/мин) $W_{об}$ = 4980 $ч^{-1}$. Перед каждым опытом композит восстанавливали при 750 °С в потоке водород/азот в течение часа. Температуру реакции повышали ступенчато (с шагом 50 °С) с 550 до 850 °С и поддерживали на каждой ступени в течение 15 минут. В конце каждого эксперимента газообразные продукты реакции анализировались с помощью газового хроматографа (ГХ Хромос-1000) (рисунок 3).

Содержание газообразных продуктов реакции конверсии метана определяли в двух колонках через насадочную колонку, заполненную цеолитом CaA, который определяет компоненты смеси H_2, O_2, N_2. Колонка HP-PLOT Q разделяет CH_4, CO_2 и CO. Анализ газообразных продуктов проводили каждые 15 минут при температуре 550–850 °С. Количество образовавшегося углерода определяли путем взвешивания образца до и после опыта.



Рисунок 3 – Газовый хроматограф (Хромос ГХ-1000)

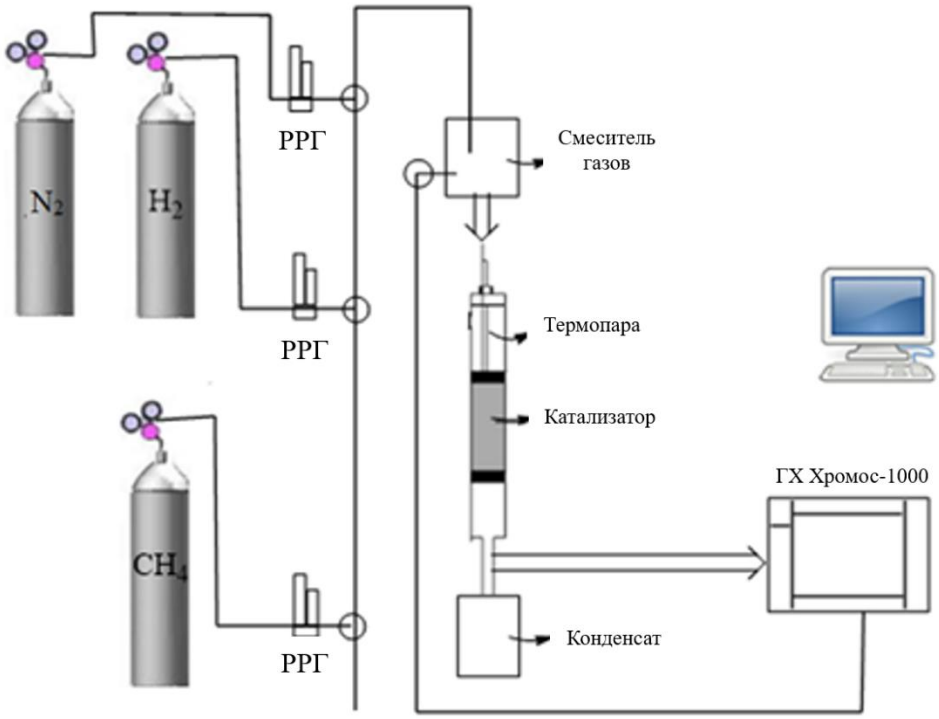


Рисунок 4–Проточная каталитическая установка

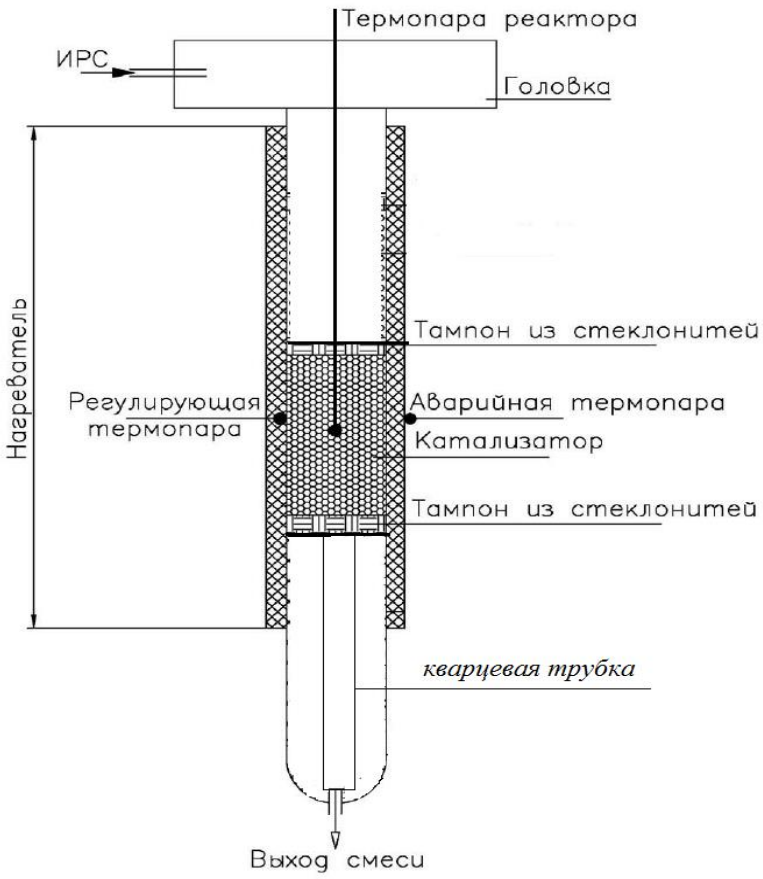


Рисунок 5 – Схема блока реактора

2.2.2 Расчётные формулы для хроматографического анализа и основных характеристик процесса каталитического разложения метана

Было отобрано несколько смесей в рабочем диапазоне концентраций для построения калибровочной кривой. Отмеренные количества чистых компонентов или смесей веществ в определенных концентрациях вводили в хроматограф с помощью микрошприца. Калибровочные коэффициенты рассчитывали методом наименьших квадратов по следующим формулам:

$$Q_i = F_i(S_i) \tag{8}$$

$$C_i^{\text{гр}} = F_i(S_i)\frac{\text{Разведение}}{\text{Объём}} \tag{9}$$

где $C_i^{\text{гр}}$ – искомая концентрация компонента;

$F_i(S_i)$ – градуировочная функция;

S_i – площадь (или высота хроматографического пика) компонента;

Q_i – Объем, разведение – поля из паспорта хроматограммы

Методом наименьших квадратов выбираются такие параметры функции, чтобы расчетные концентрации были максимально приближены к значениям при калибровке.

$$\bar{C}_i^{\text{гр}} = \text{F}_\text{i}(S_i^{\text{гр}}) \cdot \frac{\text{Разведение}}{\text{Объём}} \quad (10)$$

$$R = \sum(\bar{C}_i^{\text{гр}} - C_i^{\text{гр}})^2 ; R \to min \quad (11)$$

где $C_i^{\text{гр}}$ – рассчитанная концентрация на основе отклика;

$\bar{C}_i^{\text{гр}}$ – известная концентрация в градуированной смеси;

$S_i^{\text{гр}}$ – рассчитанная площадь (или высота хроматографического пика) компонента;

R – суммарное квадратичное отклонение.

Основные показатели процесса определялись по формулам:
Конверсия (X_{CH4}) метана

$$\text{X}_{CH4} = \frac{[CH_4]\text{исх.} - [\text{CH}_4]\text{прореаг.}}{[\text{CH}_4]\text{исх.}} \cdot 100\% \quad (12)$$

Производительность по водороду X_{H2}

$$X_{H2} = \frac{[CH_4]\text{исх.} \cdot W\text{об.}}{22{,}4 \cdot ([CH_4]\text{прореаг.} - [H_2]\text{выход.})} \quad (13)$$

2.2.3 Статистический анализ

Во время работы реакционного теста, результаты регистрировались 3 раз для каждой температуры. Статистический анализ включал в себя среднее значение, интервал ошибок и стандартное отклонение. Результаты обрабатывали по формуле:

$$\bar{\text{x}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \quad (14)$$

Где $\bar{\text{x}}$ - среднее значение, n - общее количество значений x

$$\text{S} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{\text{x}})^2}{n-1}} \quad (15)$$

Где S - стандартное отклонение, $\bar{\text{x}}$ - среднее значение, n - общее количество значений x

Статистически обработанные данные совпадают с повторностями, и в результаты включаются только абсолютные значения [116, 117]. Если повторности не совпадают, то процент ошибки очень велик и тест считается недействительным. В связи с этим, данные каталитических исследований представлены абсолютными значениями без дополнительного графического представления стандартных отклонений.

2.3 Физико-химические методы исследования неорганичексих композитных материалов

В исследовании физико-химических свойств композитов были использованы следующие методы: рентгенофазовый анализ, температурно-программированное восстановление водорода, сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрический и дифференциальный тепловой анализ, рамановская спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия.

2.3.1 Рентгенофазовый анализ

Исследование фазового состава композитов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматизированном рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE A25) с излучением с CuK_{α}-излучением и графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Для получения репрезентативных рентгеновских изображений проводят со значительным временем накопления (2 с) и шага сканирования 0,02 °.

Для выполнения рентгеноструктурного анализа методом порошковой рентгеновской дифракции образец помещался в рентгеновскую кювету и уплотнялся предметным стеклом. Далее кювету с образцом помещали на столик и закрепляли в держателе дифрактометра для совмещения поверхности образца с плоскостью фокусировки рентгеновской трубки. Затем прописывали дифракционные рентгенограммы по точкам для образца. Используя порошковые базы данных ICDD и PDF2, проводились индицирование всех дифракционных пиков, присутствующих в рентгенограммах.

2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия

Для исследования морфологии композита был использован сканирующий электронный микроскоп на модели JEOL JSM-6390 LA с энергодисперсионным детектором рентгеновского излучения JED 2300. Композиты снимались на углеродную ленту, где микрофотографии снимались при ускоряющем напряжении 30 кВ. Распределение элементов на поверхности композитов выполнялось с помощью программы Analysis Station версии 3.62.07 (JEOL Engineering) с использованием бесстандартного метода ZAF.

2.3.3 Термогравиметрический и дифференциальный тепловой анализ

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ композитов проводился с использованием прибора STA 449 Jupiter (NETZSCH), работающего со скорость потока газа 40 мл/мин от атмосферной температуры 25 °C до 900 °C в атмосфере аргона со скоростью нагрева 5 К/мин. Масс-спектры регистрировались на приставке QMS 403C Aëolos.

2.3.4 Температурно-программированное восстановление композита водородом

Для оценки реакционной способности образцов был применён метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ-H_2) на хемосорбционном анализаторе УСГА-101 (Россия), включающем систему подготовки газов, проточный реактор с внутренним диаметром 4 мм с трубчатой печью и детектор по теплопроводности (см. рисунок 6). Образец массой 100 мг с фракцией 0,30-0,50 мм обрабатывался аргоном при 480 °C в течение 40 минут,

после чего охлаждался до 50 °С. Затем образец прогревали в диапазоне температур от 50 до 950 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин в потоке смеси, содержащей 10 об.% водорода в аргоне при скорости подачи 30 мл/мин. После этого образцы охлаждали до 100 °С температуры со скоростью 15 °С/мин. Анализ газовой смеси осуществляли с помощью детектора по теплопроводности.

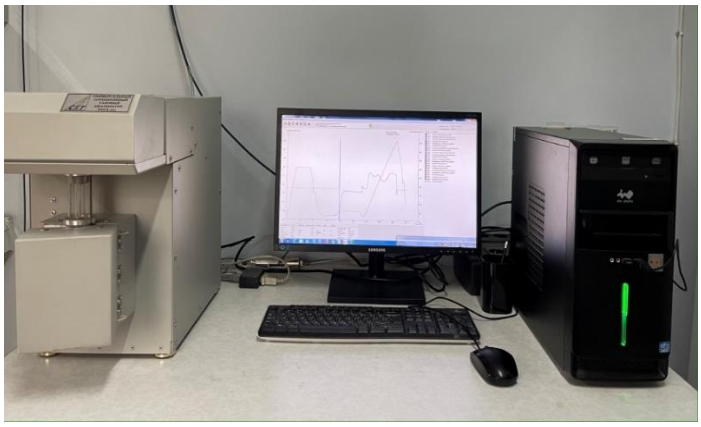


Рисунок 6 – Анализатор хемосорбции УСГА -101

2.3.5 Рамановская спектроскопия

Для определения структуры образовавшегося углерода на композитах после реакции КРМ измерения проводились на Рамановском спектрометре Solver Spectrum (компании NT-MDT) с возбуждающим лазерным излучением 473 нм. Лазер фокусировался на образце с помощью объектива 100х в пятно с диаметром 2 микрометра. При регистрации сигнала использовалась дифракционная решетка 600/600 со спектральным разрешением 4 $см^{-1}$. Время накопления сигнала составляло 60 секунд.

2.3.6 Просвечивающая электронная микроскопия

Структурные особенности образцов анализировались с помощью просвечивающего электронного микроскопа на приборе TEM, JEM-2100, Jeol, Япония. Принцип работы просвечивающего электронного микроскопа аналогичен оптическому микроскопу. Основное отличие состоит в том, что оптические микроскопы используют световые лучи для фокусировки и создания изображения, в то время как ПЭМ использует пучок электронов для фокусировки на образце и создания изображения. Электроны имеют более короткую длину волны по сравнению со светом, который имеет большую длину волны. Механизм оптического микроскопа заключается в том, что увеличение разрешающей способности уменьшает длину волны света, в то время в ПЭМ, когда электрон освещает образец, разрешающая способность увеличивается, увеличивая длину волны пропускания электрона.

2.3.7 Определение удельной поверхности методом Брунауэра, Эммета и Тейлора

Текстурные характеристики созданных композитов и опор (включая удельную площадь поверхности и объем пор) были определены с использованием методов низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на

автоматической установке BEL Japan Inc. и термической десорбции аргона на приборе BELSORP-mini II. Образец перед проведением испытания дегазировался путем нагрева в стационарном потоке газа до заданной температуры для удаления газов и паров с поверхности изучаемого материала. Масса композита составило 2,92 г, датчик давления - 0,666 Па/мин, давление насыщенного пара 102,19 кПа. V_m= 30,563 см^3 (STP) г$^{-1}$. По уравнению БЭТ была рассчитана площадь поверхности исследуемого образца.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данном разделе представлены результаты экспериментов, проведенных по исследованию процесса каталитического разложения метана (КРМ) с образованием водорода и наноуглерода. Эксперименты проводились на различных носителях, включая монометаллические и биметаллические неорганические композиционные материалы на основе переходных элементов. При этом варьировались температурные условия в широком диапазоне (550-850 ^{o}C) и соотношение исходных реагентов (CH_4:N_2=1:15). Изучена взаимосвязь между физико-химическими характеристиками и активностью неорганических композитов (Ni пена, Ni-Fe 75 циклов, Ni-Fe 150 циклов, Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (КП), Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (SC), Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3) в реакции разложения метана.

3.1 Влияние природы носителя на конверсию метана

Носители, используемые для приготовления композитов, обладают рядом свойств, необходимых для эффективной конверсии метана. Носители имеют механическую прочность для обеспечения структурной целостности, низкую теплоемкость для сокращения времени предварительного нагрева, высокую площадь поверхности, простоту обработки для придания сложной формы и долговременную устойчивость к дезактивации [118].

Оксиды металлов, осажденные на поверхность носителя, часто используются в качестве композитов в различных промышленных процессах, из-за относительной простоты приготовления и экономии дорогостоящих каталитических компонентов.

Индустриальные композиты обычно используют синтетические материалы в качестве носителей, т.к. они имеют несколько преимуществ по сравнению с естественными глинами. Эти преимущества включают стабильный химический состав и возможность контролировать пористую структуру, что позволяет создавать высокоактивные композиты с определенной формой. В рамках наших исследований в качестве носителей для нанесения активной фазы композита при каталитическом разложении метана (КРМ) мы выбрали следующие синтетические материалы: γ-оксид алюминия (γ-Al_2O_3), синтетический оксид кремния (SiO_2), оксид кремния, полученный из рисовой шелухи (SiO_2-РШ) и цеолиты (HZSM-5, 3А).

На первом этапе реакции КРМ были исследованы отдельно каждый из носителей (γ-Al2O3, SiO2, SiO2-РШ, HZSM-5, 3А).

Тестирование активности носителей проводили при объемной скорости реакции $W_{об.}$= 4980 $ч^{-1}$, при атмосферном давлении, температура проведения реакции T=550–850 ^{o}C, соотношение исходных реагентов CH_4:N_2=1:15 (таблица 3).

Таблица 3 – Тестирование активности носителей в реакции конверсии метана, при 850 ^{o}C

Образцы	**Конверсия метана, %**	**Концентрация H_2, об. %**
Холостой опыт	3	1,4

3A	4,0	0,4
HZSM-5	4	1,5
ɣ-Al_2O_3	8	4,8
SiO_2 (син)	1	0,9
SiO_2 (РШ)	1,8	0,5

На начальном этапе исследовании, был проведен холостой опыт, т.е. в пустой кварцевый реактор без носителя подавался метан при определенных температурах. Результаты показали, что без носителя (γ-Al_2O_3, SiO_2, SiO_2-РШ, HZSM-5 или 3A) метан начинает разлагаться только при 800 ºС.

Носители γ-Al_2O_3, SiO_2, SiO_2-РШ, HZSM-5 или 3A были протестированы в интервале температур 550-850 ºС. Из таблицы 3 можно увидеть, что наибольшая степень превращения метана и максимальное образование водорода наблюдаются при использовании носителя γ - Al_2O_3. Наименьшая степень превращения метана и выход водорода наблюдаются при использовании носителей SiO_2 и SiO_2-РШ: при температуре 850 °С степень превращения метана составляла 1 и 1,8% соответственно. Газовыми продуктами реакции являются водород и непрореагировавший метан. Поскольку предполагается, что разложение метана является определяющей стадией в реакции КРМ, то конверсию метана можно приравнять к каталитической активности.

По степени активности в конверсии метана при температуре 850ºС исследованные носители располагаются в следующей последовательности: γ-Al_2O_3 (8,0%) > HZSM-5(4,0%) = 3A(4,0%) >SiO_2-РШ (1,8%) > SiO_2 (1,0%).

По выходу водорода наблюдается следующий порядок носителей: γ-Al_2O_3 (4,8%) > HZSM-5 (1,5%) > SiO_2 (0,9%) > SiO_2-РШ (0,5%) > 3A (0,4%).

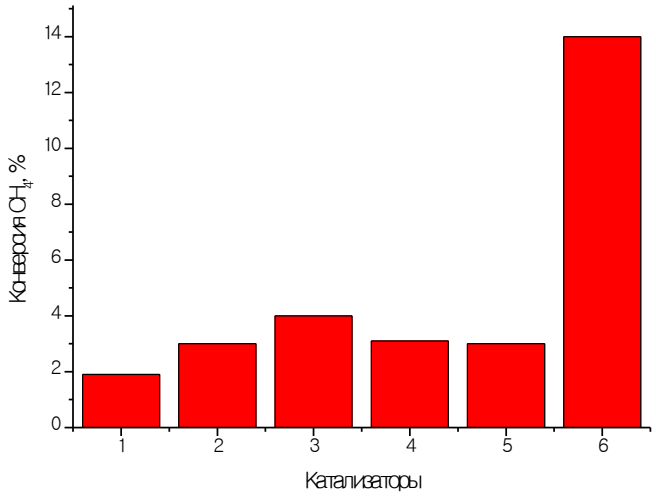
Полученные результаты указывают на различную активность оксидных и цеолитных носителей в реакции каталитического разложения метана (КРМ), даже при одинаковых технологических условиях процесса. Вероятно, активность носителей в процессе КРМ зависит от их текстурных, морфологических и других важных физико-химических характеристик.

Таким образом, определено влияние природы носителей (цеолитные - 3A, HZSM-5, оксидные- ɣ-Al_2O_3, SiO_2, SiO_2-РШ) на разложение метана в интервале температур от 550 до 850 ºС. Показано, что основным продуктом в газовой фазе является водород, наибольшое количество которого наблюдается при температуре реакции 850 ºС в присутсвии γ-Al_2O_3.

3.2 Изучение конверсии метана в присутствии оксида железа

3.2.1 Влияние природы носителя на активность оксида железа

Для сравнения активности оксида железа, нанесенного в количестве 5мас.% на оксидные и цеолитные носители (цеолитные - 3A, HZSM-5, HY, оксидные- ɣ-Al_2O_3, SiO_2, SiO_2-РШ), полученные композиты протестированы в реакции КРМ в интервале температур от 550 до 850 ºС. На рисунке 7 представлены результаты, полученные при изучении влияния природы носителя на активность оксида железа в конверсии метана.



1 – 5%Fe_2O_3/3А, 2 – 5% Fe_2O_3/SiO_2, 3-5%Fe_2O_3/SiO_2-РШ, 4-5%Fe_2O_3/HY, 5-5%Fe_2O_3/HZSM-5, 6-5%Fe_2O_3/γAl_2O_3

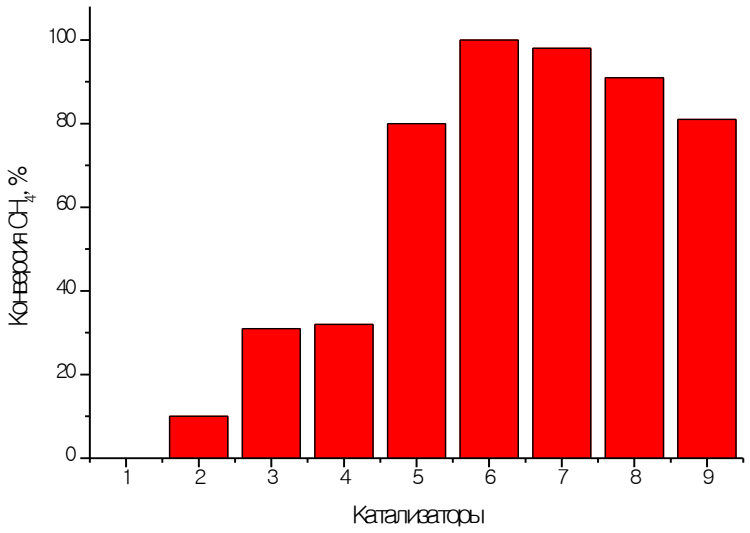
Рисунок 7 – Влияние природы носителей на активность оксида железа в конверсии метана (850 ºС)

Как видно из рисунка 7, среди изученных композитов наиболее высокую активность показал 5мас.%Fe_2O_3/γ-Al_2O_3, где конверсия метана составила 14%. На остальных железосодержащих носителях конверсия метана повышалась от 1,8 до 4% и снижалась в следующей последовательности: 5%Fe_2O_3/3А > 5%Fe_2O_3/SiO_2 > 5%Fe_2O_3/HY > 5%Fe_2O_3/HZSM-5 > 5%Fe_2O_3/SiO_2-РШ.

Таким образом установлено, что наиболее эффективным носителем для оксида железа является γ-Al_2O_3 в конверсии метана. Дальнейшие исследования были проведены с использованием γ-Al_2O_3 в качестве носителя для железосодержащего композита.

3.2.2 Варьирование содержание оксида железа на носителе и влияние его на активность композита в каталитической конверсии метана

Далее в ряде экспериментов было изучено влияние содержания оксида железа, нанесенного на эффективный носитель γ-Al_2O_3. Доля оксида железа на носителе изменялась от 0,5 до 30% масс. Активность полученных композитов в процессе каталитического разложения метана (КРМ) исследовалась в пределах температур от 550 до 850 °С. Результаты исследования при температуре 850 °С, объемной скорости реакции 4980 $ч^{-1}$ и соотношении CH_4:N_2 = 1:15 представлены на рисунке 8.



Обозначения: 1-0,5масс.% Fe_2O_3/γ-Al_2O_3; 2- 1 масс.% Fe_2O_3/γ-Al_2O_3; 3- 3 масс.% Fe_2O_3/γ-Al_2O_3; 4- 7 масс.% Fe_2O_3/γ-Al_2O_3; 5 -10 масс.% Fe_2O_3/γ-Al_2O_3; 6-15 масс.% Fe_2O_3/γ-Al_2O_3; 7-20 масс.% Fe_2O_3/γ-Al_2O_3; 8-25 масс.% Fe_2O_3/γ-Al_2O_3; 9-30 масс.% Fe_2O_3/γ-Al_2O_3

Рисунок 8 – Влияние содержания оксида железа на носителе γ-Al_2O_3, на конверсию метана, при температуре реакции 850 ^oC

Из рисунка 8 видно, что при повышении содержания оксида железа на носителе γ-Al_2O_3 от 0,5 до 20 масс. % идет повышение конверсии метана от 0 до 100%. Дальнейшее увеличение концентрации оксида железа на оксиде алюминия приводит к снижению конверсии метана до 95,4 и 85%, на 25 масс.% Fe_2O_3/γ-Al_2O_3 и 30 масс.% Fe_2O_3/γ-Al_2O_3, соответственно.

Таким образом, результаты варьирования содержания оксида железа на эффективном носителе γ-Al_2O_3 показали, что наиболее активным является композит с содержанием 15 и 20 масс.% оксида железа, где конверсия метана составила 100% и 98% соответственно.

3.2.3 Изучение влияния модифицирующих добавок на активность композита на основе железа в каталитическом разложении метана

Влияние модифицирующих добавок на активность 20 масс.%Fe_2O_3/γ-Al_2O_3 композита было изучено в реакции КРМ. В качестве модификаторов были выбраны оксиды меди, кобальта, молибдена и никеля с содержанием 5масс.%. Исследование активности синтезированных композитов проводилось в диапазоне температур от 500 до 850^{o}C при обьемной скорости реакции - 4980 $ч^{-1}$ и соотношение компонентов смеси CH_4:N_2=1:15. Композиты восстановливали в течении часа водородом в смеси H_2:N_2= 1:15. Полученные результаты представлены на рисунке 9 а и б.

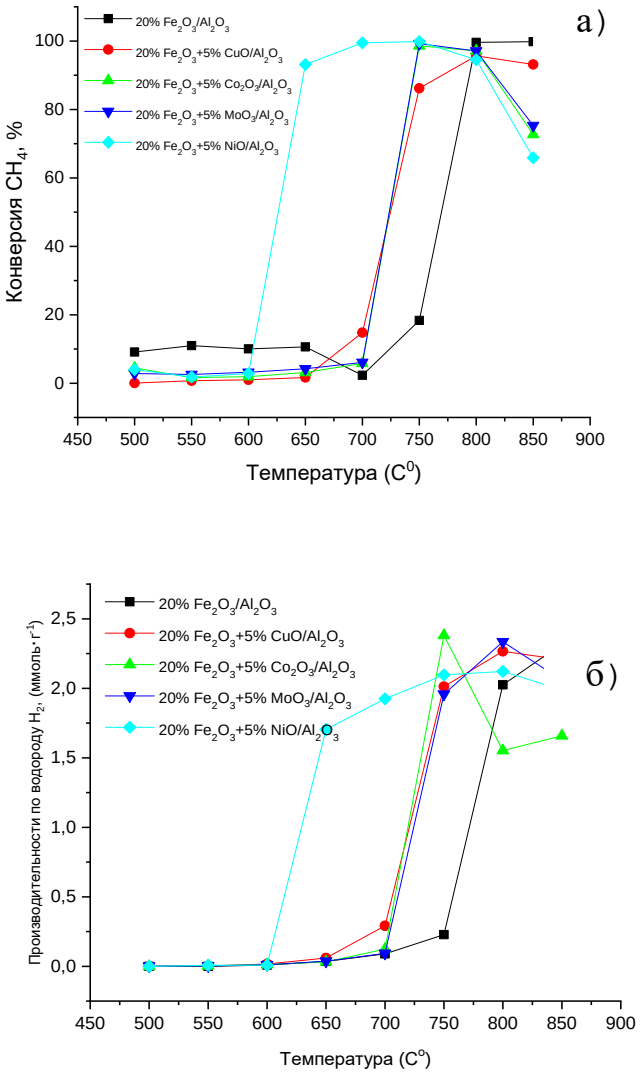


Рисунок 9 – Влияние природы модифицирующих добавок на конверсию метана (а) и на производительность водорода (б)

По рисунку 9 видно, что при добавлении модифицирующих добавок происходит увеличение активности композитов при более низких температурах (650, 750 °С), по сравнению с композитом 20 масс.%Fe_2O_3/Al_2O_3 (800, 850 °С).

Среди модифицирующих добавок наиболее активным является оксид никеля, в составе 20 масс.%Fe_2O_3+5 масс.%NiO/γ-Al_2O_3, в присутствии которого конверсия метана достигает 99,5%, а производительность по водороду 2,5 ммоль/г$^{-1}$, тогда как на композите 20 масс.%Fe_2O_3/Al_2O_3 конверсия метана составила 15%, а производительность по водороду 1,3 ммоль/г$^{-1}$, при температуре 750 °С.

Далее было изучено исследовано влияние содержания оксида никеля в составе 15 масс.%Fe_2O_3/γ-Al_2O_3 на его активность в КРМ (рис.10).

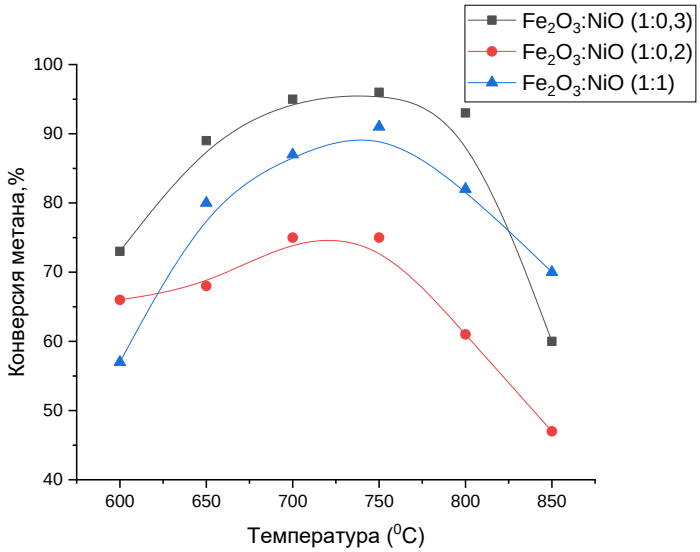


Рисунок 10 – Влияние содержания оксида никеля в составе Fe_2O_3:NiO/Al_2O_3 на его активность в конверсии метана

Из рисунка 10 видно, что повышение содержания оксида никеля в составе 15масс.%Fe_2O_3/Al_2O_3 приводит к повышению его эффективности. Конверсия метана при соотношении Fe_2O_3:NiO(1:0,3) происходит при более низких температурах (600 ºС), $X_{сн4}$=73%. При дальнейшем повышении температуры происходит повышение конверсии метана, при температуре 750 ºС конверсия достигает 96%. Повышение активности железного композита при добавлении в состав никеля объясняется легко восстанавливаемой фазой между железом и никелем. Образование новой фазы и повышение ее восстанавливаемости подтверждено результатами РФА и ТПВ-H_2 (рис. 23,24 стр. 64-65).

По конверсии метана при температуре 750 ºС композиты можно расположить в следующей последовательности: Fe_2O_3:NiO(1:0,3)/Al_2O_3 ($X_{сн4}$=96%) > Fe_2O_3:NiO(1:1)/Al_2O_3 ($X_{сн4}$=89%) > Fe_2O_3:NiO (1:0,2)/Al_2O_3 ($X_{сн4}$=73%).

Таким образом, был изучен эффективность биметаллических композитов, полученных путем синтеза методом капиллярной пропитки, на основе оксидов железа и никеля. Было определено оптимальное соотношение оксидов железа и никеля в составе композита. На примере композита Fe-Ni(1:0,3)/γ-Al_2O_3 при условиях реакции каталитического разложения метана (КРМ) - температура = 500-850 °С, скорость реакции = 4980 $ч^{-1}$ и соотношение CH_4:N_2= 1:15, мы наблюдали максимальную степень превращения метана, достигающую 96% при 750 °С.

3.3 Исследование каталитического разложения метана в присутствии никельсодержего композита

3.3.1 Исследование влияния методов синтеза (капиллярная пропитка и solution combustion) на активность железо-никельсодержащего композита в каталитическом разложении метана

Композит Fe_2O_3:NiO(1:0,3)/γ-Al_2O_3, который проявил каталитическую активность в реакции каталитического разложения метана (КРМ), был приготовлен двумя различными методами: методом капиллярной пропитки по влагоемкости носителя и методом solution combustion. Синтезированные композиты были тестированы в реакции КРМ в пределах температур от 650 до 850°C. На рисунке 11 представлены результаты, полученные при условиях реакции с объемной скоростью 4980 $ч^{-1}$ и соотношении компонентов смеси CH_4:N_2 = 1:15.

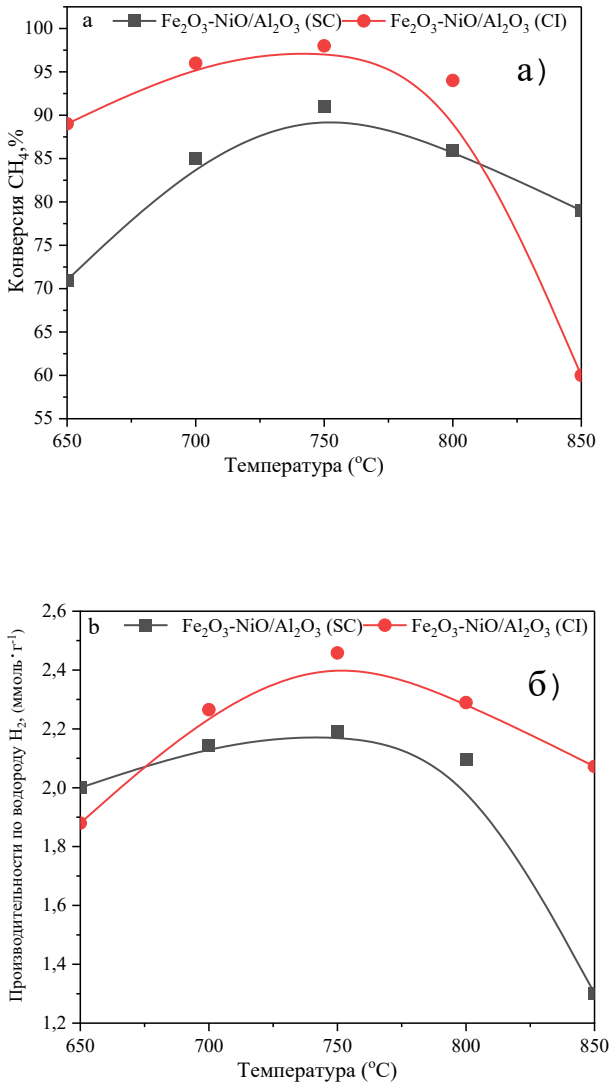


Рисунок 11 – Влияние температуры реакции на активность композитов Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (КП) и Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (SC) в разложении метана: конверсия метана (а), производительность по водороду(б).

Как видно из рисунка 11, что увеличение температуры реакции на композите Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (КП) приводит к повышению конверсия метана и производительности по водороду до 96% и 2,5 ммоль/$г^{-1}$, при 750 °C. Так же и на

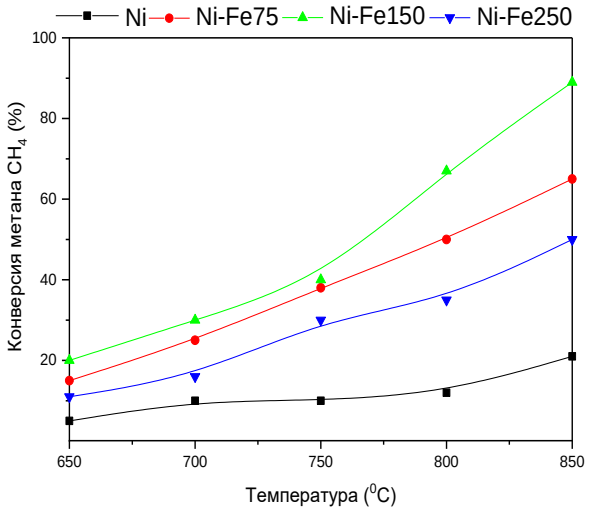
композите Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (SC) при температуре 750 ºС достигает максимума, где конверсия метана 90%, производительность по водороду 2,0 ммоль/г$^{-1}$. При дальнейшем увеличении температуры реакции на обоих композитах идет резкое снижение значения конверсии метана и производительности по водороду.

Таким образом, исследование показало, что на активность и стабильность композита влияет метод приготовления композитов. В присутствии композита Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (КП) конверсия метана достигает 96%, а производительность по водороду 2,5 ммоль/г$^{-1}$, при температуре 750 °С, тогда как на композите Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (SC) при 750 °С конверсия метана составила 90%, производительность по водороду 2,0 ммоль/г$^{-1}$.

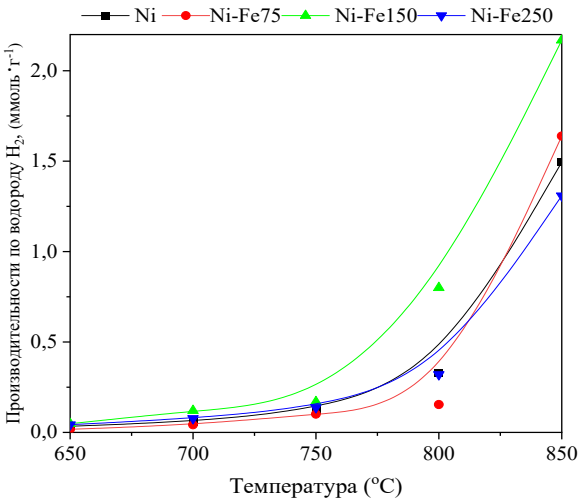
3.3.2 Исследование железо-никельсодержащего неорганического композиционного материала, полученного электрохимическим методом в каталитическом разложении метана

В следующих сериях эксперимента железо-никельсодержащий композит был получен электрохимическим методом путем циклирования потенциала на поверхности пена-никеля (Ni пена) [120,121]. Для исследования влияния количество циклов железа на подложку пена-никель, железа был нанесен в количестве 75, 150 и 250 циклов и соответственно обозначены Ni-Fe 75 циклов, Ni-Fe 150 циклов и Ni-Fe 250 циклов. Полученные композиты были протестированы при атмосферном давлении, объёмной скорости реакции $W_{об.}$ = 4980 ч$^{-1}$, подачи смеси CH_4/N_2(1:15), в реакции разложения метана в интервале температур 650-850 ºС (рис.12).

Известно [125], что центром активации метана является металлический никель, поэтому оксидные никелевые композиты перед началом реакции были восстановлены в потоке H_2/N_2(1:15), при температуре 700 ºС в течение часа.



а)

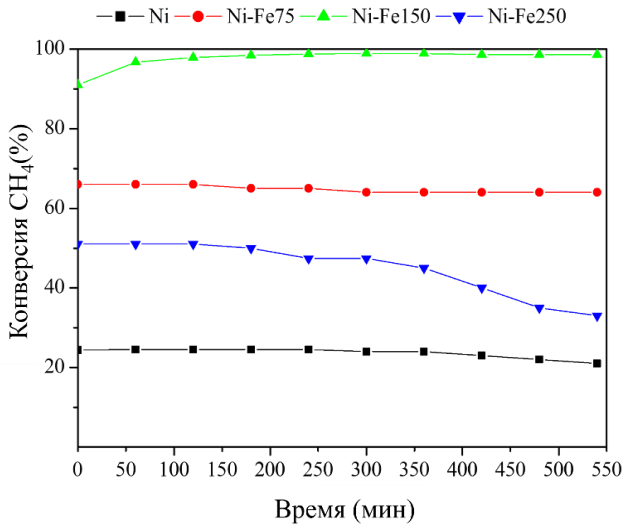


б)

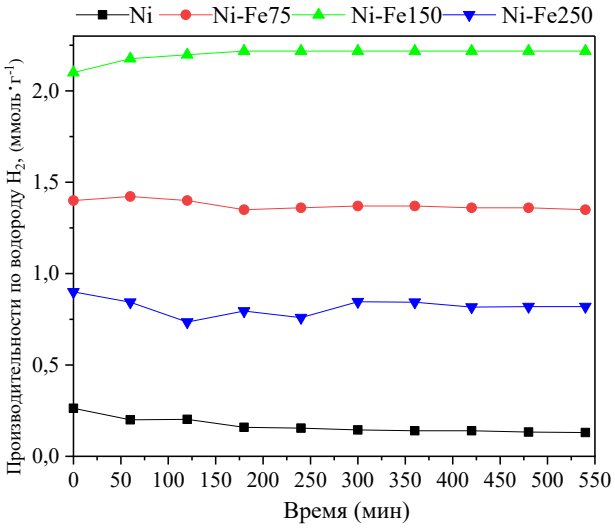
Рисунок 12 –Влияние температуры реакции на конверсию метана (а) и производительность по водороду (б)

Анализ полученных результатов показывает, что увеличение температуры реакции от 650 до 850 °С приводит к повышению конверсии метана на всех композитах. Как видно из рисунка 13, при 850 °С на подложке пена никель самая низкая производительность по водороду и конверсии метана, 1,5 ммоль/г$^{-1}$ и 20%, соответственно. Осаждение железа путем циклирования на никелевую подложку, значительно увеличивает выход продуктов реакции. Среди изученных композитов наиболее высокую активность показал Fe-Ni 150 циклов, при температуре 850 °С производительность по водороду достигает 2,3 ммоль/г$^{-1}$, а конверсия метана 91%. Увеличение цикла осаждения железа до 250 циклов приводит к снижению активности композита в процессе КРМ.

Далее проводили испытания на длительность работы композитов в реакции КРМ при условиях процесса: Тр-850 °С, $W_{об.}$ = 4980 ч$^{-1}$, CH_4:N_2 =1:15. Полученные результаты приведены на рисунке 13.



а)



б)

Рисунок 13 – Показатели стабильности работы композитов по конверсии CH_4 (а) и производительности по выходу H_2 (б) в зависимости от времени при 850 ºС

Из рисунка 13 видно, что Ni-Fe композиты показывают более активную работу в разложении метана по сравнению с чистой никелевой подложкой. Композит Ni-Fe75 имел начальную конверсию по метану 66%, которая снизилась до 64% начиная с 300 минуты и была стабильна до 540 минут. Увеличение цикла осаждения железа до 150 привело, к увеличению активности композита в конверсии метана. Композит Ni-Fe 150 циклов показал начальную конверсию по метану 91 %, которая увеличилась с 60 минуты до 96 % и с 180 минуты до 98 %, и была стабильна в течении 540 минут. С повышением конверсии метана увеличивается производительность по водороду в продуктах реакции, начальная производительность водорода составила 2,1 ммоль·г$^{-1}$, которая увеличилась до 2,5 ммоль·г$^{-1}$. Дальнейшее увеличение цикла осаждения железа до 250, снизило

активность работы композита в разложении метана. Композит Ni-Fe 250 циклов имел начальную конверсию метана 51%, которая снизилась до 33 % после 480 минут работы.

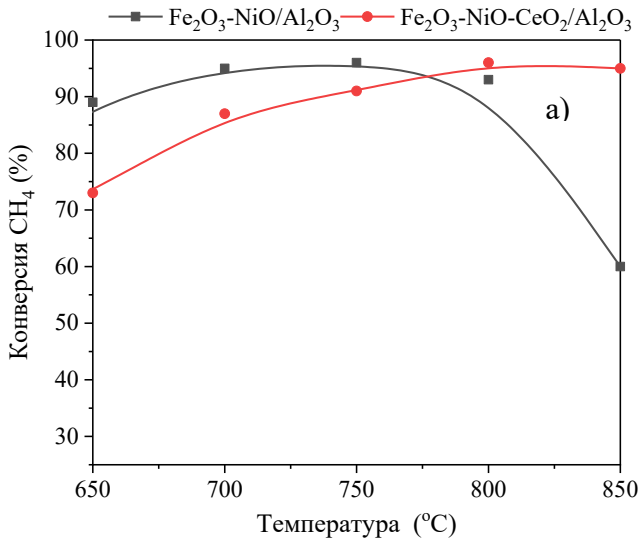
Таким образом, установлено что композиты, полученные электрохимическим способом, являются активными при высоких температурах процесса КРМ. При условиях реакции CH_4:N_2 = 1:15, T = 850 ºC, $W_{об.}$=4980 $ч^{-1}$ конверсия метана, снижается в следующем ряду: Fe-Ni 150 циклов (X_{CH4}=91%) > Fe-Ni 75 циклов (X_{CH4}=66%) > Fe-Ni 250 циклов (X_{CH4}=51%) > Ni пена (X_{CH4}=24%).

Определено, что наибольшая каталитическая активность наблюдается для композита, где цикл осаждения железа на пена-никеле составляет 150 циклов. При 850 ºC композит Ni-Fe150 циклов показал начальную конверсию по метану 91 %, которая увеличилась с 60 минуты до 96,7 % и с 180 минуты до 98,6 %, и была стабильна в течении 540 минут, производительность по водороду составил 2,5 ммоль·$г^{-1}$.

3.3.3 Исследование влияния оксида церия на активность в разложении метана оксидного Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 композита, полученного методом капиллярной пропитки

Для увеличения стабильности Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 в реакции КРМ, композит был модифицирован оксидом церия. Чтобы избежать полного окисления метана и осаждения углерода на носителе, железные композиты смешивали с оксидом церия, для повышения устойчивости к спеканию при высоких температурах.

Композит Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 был модифицирован 2 мас.% оксидом церия. Он был восстановлен в смеси H_2:N_2 (1:15) в течении часа. Синтезированный композит был исследован в реакции КРМ в интервале температур 650-850 ºC. На рисунке 14 приведены результаты, полученные при условиях реакции $W_{об.}$= 4980 $ч^{-1}$, CH_4:N_2=1:15.



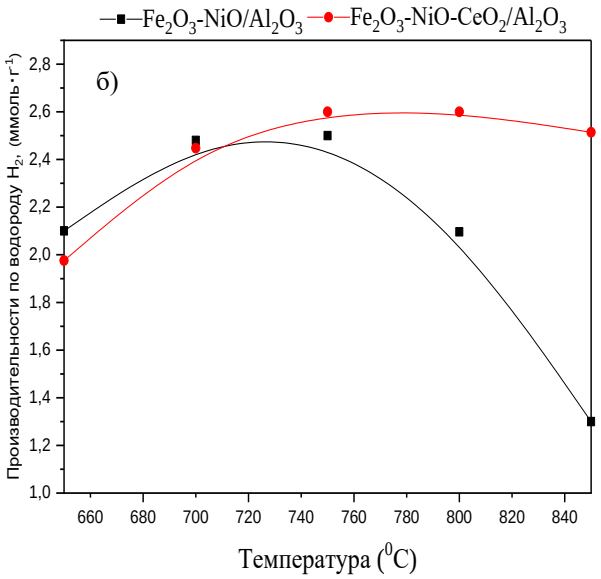
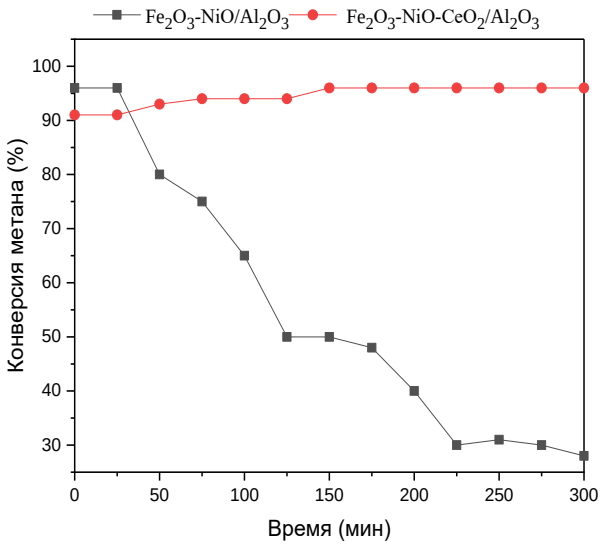


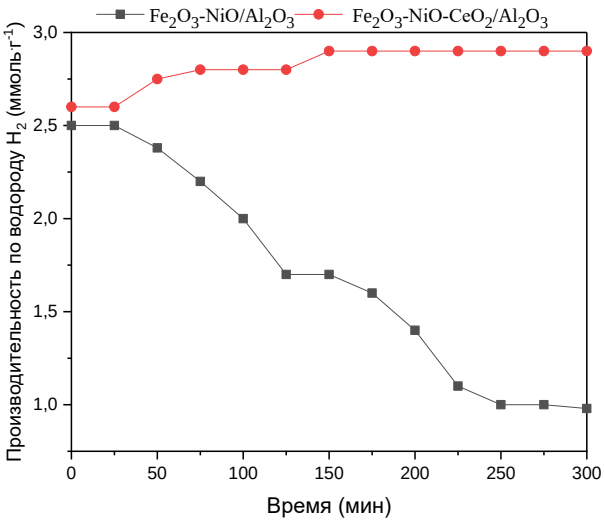
Рисунок 14 –Влияние температуры реакции на конверсию метана (а) и производительности по водороду (б)

Введение оксида церия в состав Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 увеличивает стабильность работы композита при высоких температурах. С повышением температуры реакции до 750 ºС увеличивается конверсия метана увеличивалась до 91%, а производительность по водороду 2,6 ммоль/г$^{-1}$.

Композиты были исследованы в разложении метана при 750 ºС в течении 300 минут (рис.15). Профили конверсии показали, что Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 имел начальную конверсию 96 % и при 300 минуте достиг 28 %.



а)



б)

Рисунок 15 – Показатели стабильности композитов в конверсии CH_4 (а) и производительности по водороду H_2 (б) в зависимости от времени при 750 °С

Композит Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 показал начальную конверсию по метану 91%, которая увеличивалась с 150 минуты и начиная с 175 до 300 минут уже не менялась (96%). Следует отметить, что при разложении метана в интервале температур 650-850 °С в газовой фазе присутствует только водород, образования побочных продуктов, таких как оксиды углерода, этилена и этана, не наблюдалось, что является преимуществом использования метана в качестве сырья для производства водорода по сравнению с этаном, пропаном и т. д. [122].

Таким образом, было изучено влияние оксида церия на активность и долговечность работы композита Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 в процессе каталитического разложения метана (КРМ). Было установлено, что добавление оксида церия в Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 приводит к повышению устойчивости и активности катализатора при высоких температурах. При 750 °С в течение 300 минут композит Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 остается стабильным, степень превращения метана составляет 96%, а производительность по водороду – 2,8 ммоль/$г^{-1}$.

3.4 Исследование физико-химических свойств железо-никельсодержащего композита, полученного электрохимическим методом

Исследование текстурных характеристик композитов

Исследованы текстурные характеристики (удельная площадь поверхности и пористость) разработанных композитов методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. В таблице 4 приведены текстурные характеристики свежеприготовленных композитов.

Таблица 4 – Удельная площадь поверхности и объём пор в композитах определённых методом Брунауэра-Эммета-Теллера

Образец, содержание оксидов на носителе, мас.%	Удельная поверхность, м ^{2}/г	Удельный объем пор, см^3/ г
Ni пена	4.4	0,021
Ni-Fe 75 циклов	10.6	0,005
Ni-Fe 150 циклов	18.6	0.008
Ni-Fe 250 циклов	31.3	0.014

Как видно из таблицы 4, удельная площадь поверхности образцов по методу БЭТ увеличивается, с увеличением осаждения железа на подложке от 4,4 до 31,3 м^2/г, что связано с ростом содержания железа в составе композита.

Исследование образцов сканирующей электронной микроскопией

Подложка железного композита пена-никель был изучен методом СЭМ до испытания в реакции КРМ. Микрофотографии образца, представлены в разных масштабах на рисунках 16.

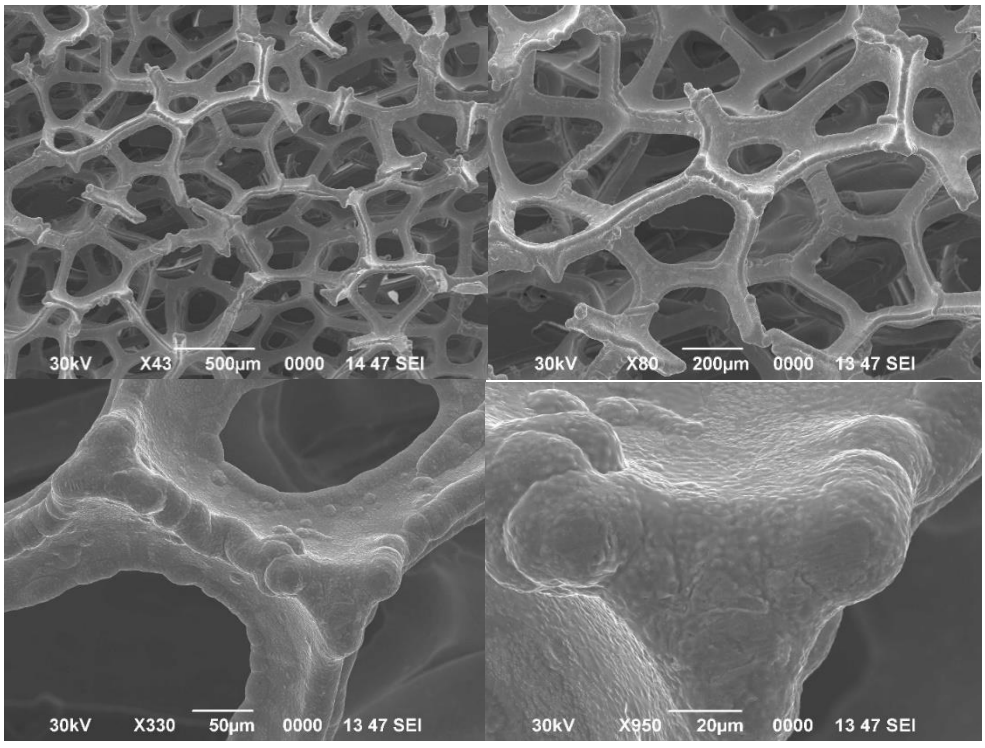


Рисунок 16 – СЭМ микрофотографии поверхности исходного пена-никеля при разном масштабе (20µm, 50µm, 200µm, 500µm)

Исследование исходного пена-никеля методом сканирующей электронной микроскопии показало, что образец имеют пористую структуру.

Исследование композитов РФА

Для получения дополнительной информации о состоянии фазового состава на поверхности композитов проводили исследование методом рентгенофазового анализа (РФА).

Фазовые составы композитов Ni пена, Ni-Fe 75 циклов, Ni-Fe 150 циклов и Ni-Fe 250 циклов до реакции в процессе КРМ, исследованы и проанализированы методом РФА (рисунок 17). Результаты РФА показывают, что в составе разработанных композитов, находится три дифракционных пика.

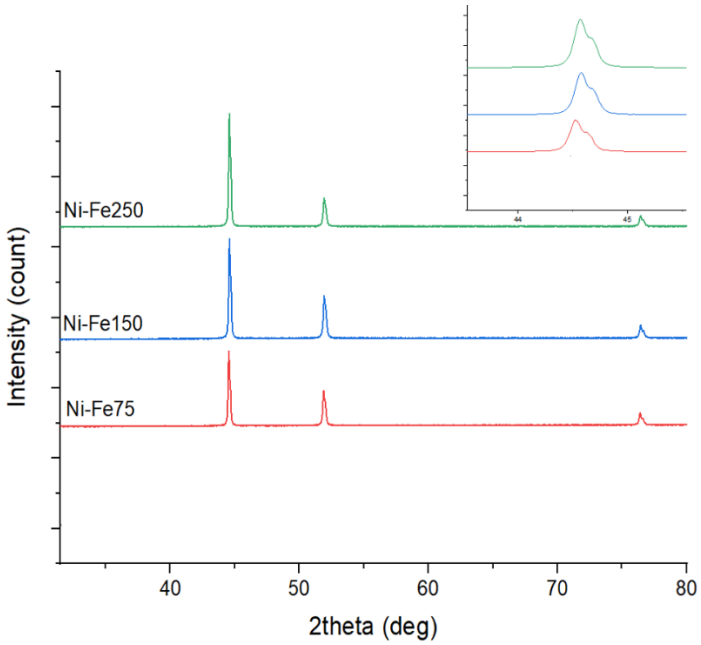


Рисунок 17 – Рентгенограмма свежеприготовленных композитов

Для композитов Ni-Fe 75 циклов, Ni-Fe 150 циклов и Ni-Fe 250 циклов, данные рентгенографии указывают на присутствие трех интенсивных пика гранецентрированного кубического (ГЦК) никеля. На рентгенограмме образцов Ni-Fe 75 циклов, Ni-Fe 150 циклов и Ni-Fe 250 циклов наблюдается смещение рефлексов в сторону рефлексов железа, параметр которых 44.57 Å, 51.91 Å, 76.4Å. Таким образом, можно предположить, что формируется сплав Fe-Ni с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой [123].

По результатам РФА на композитах Ni-Fe 75 циклов, Ni-Fe150 циклов и Ni-Fe 250 циклов наблюдаются три интенсивных пика, которые относятся к ГЦК никелю, так же осаждение железа на пена-никелевую подложку, приводит к сдвигу в сторону фаз железо, что говорит о возможном образовании сплава Fe-Ni.

Термопрограммированное восстановление композитов водородом

Термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ-H_2) является ценным методом исследования для изучения восстановительных свойств гетерогенных композитов [124]. Этот метод позволяет более детально исследовать реакции восстановления активных компонентов композита. На рисунке 18 и в таблице 5 представлены профили и данные ТПВ-H_2 композитов (Ni пена, Ni-Fe 75 циклов, Ni-Fe 150 циклов и Ni-Fe 250 циклов).

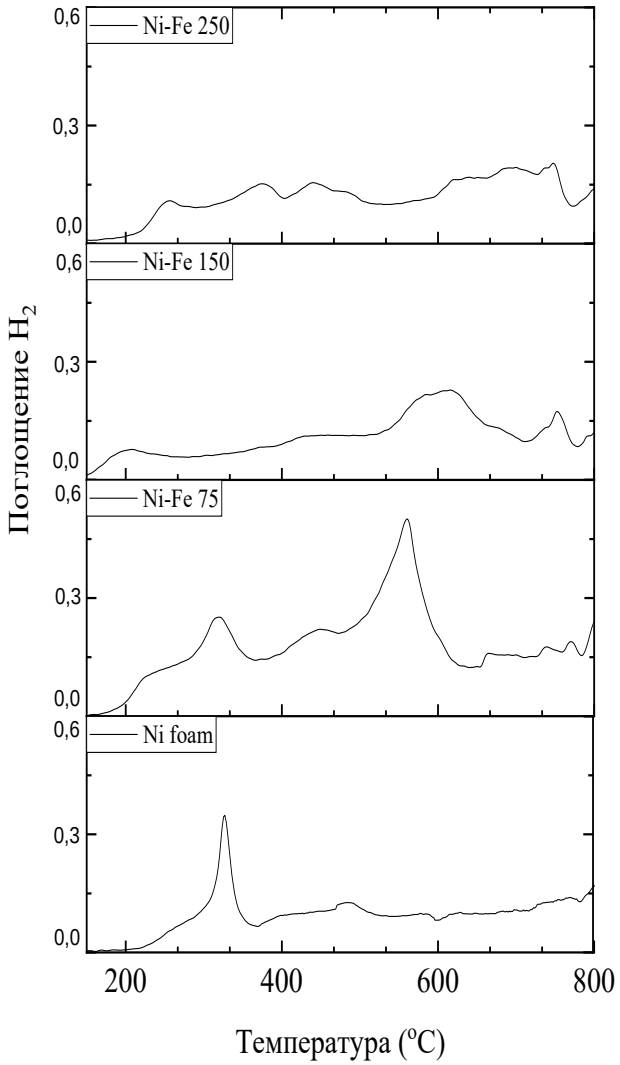


Рисунок 18 – ТПВ профили свежих композитов

Таблица 5 – Данные ТПВ-H_2 свежих образцов

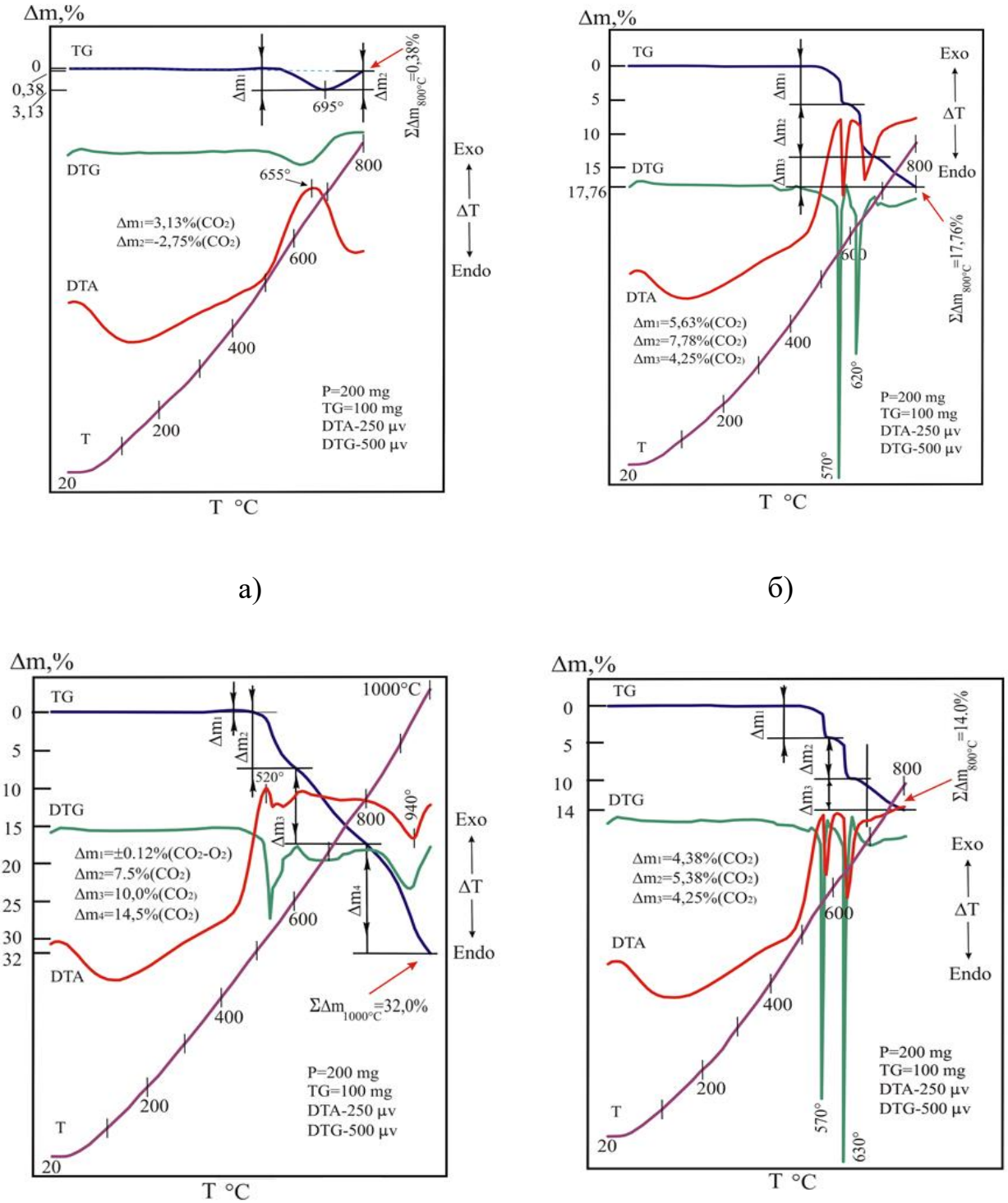
Образцы	Температурный максимум, ^{0}C	Количество поглощенного водорода (А), мкмоль/г
Ni пена	T^1_{max}=327	A^1=57
Ni-Fe 75 циклов	T^1_{max}=226	A^1=38
	T^2_{max}=320	A^2=53
	T^3_{max}=449	A^3=803
	T^4_{max}=560	A^4=1021
Ni-Fe 150 циклов	T^1_{max}=208	A^1=18
Ni-Fe 250 циклов	T^1_{max}=257	A^1=23

На рисунке 18 представлены кривые ТПВ-H_2 для композитов: Ni пена, Ni-Fe 75 циклов, Ni-Fe 150 циклов и Ni-Fe 250 циклов. На кривых ТПВ-H_2 для Ni-пена подложки наблюдается пик с максимум температуры поглощения водорода $T^1_{мах}$=327 °С. Пик при $T^1_{мах}$ относится к процессу восстановления катионов никеля в составе частиц NiO, которые не связанных с носителем. В этом случае количество адсорбированного водорода составляет А=57 мкмоль/г [125]. На кривых ТПВ-H_2 для композита Ni-Fe 75 циклов наблюдаются четыре пика с максимумами при T^1_{max}, T^2_{max}, T^3_{max} и T^4_{max}. Пики при T^2_{max} и T^3_{max}, равных 320 и 449 °С, соответствуют процессу восстановления оксида железа до Fe^0 ($Fe_2O_3 \rightarrow FeO \rightarrow Fe^0$). Также в образце присутствуют пик, связанный с катионами железа в составе сплава никель-железо (T^1_{max}= 226 °С) [126]. Исследование [127] указывает на то, что образование сплава железо-никель может снизить температуру восстановления. Для композита Ni-Fe 150 циклов на кривых ТПВ-H_2 так же наблюдаются четыре пика с T^1_{max}, T^2_{max}, T^3_{max} и T^4_{max}, равными 354, 468, 665 и 807 °С, соответственно. Композит Ni-Fe 250 циклов также проявляет четыре пика на кривых ТПВ-H_2 при T^1_{max}, T^2_{max}, T^3_{max} и T^4_{max}, равными 354, 468, 665 и 807 °С, соответственно.

Согласно результатам ТПВ-H_2 осаждение железа в состав никелевой подложки композита приводит к повышению восстанавливаемости композитов по сравнению с никель-пена подложки. Исследование ТПВ-H_2 композитов с различным содержанием железа показал, что увеличение числа циклов осаждения железа на подложку пена-никель (75, 150, 250 циклов), приводит к повышению температурных пиков восстановления оксида железа. Осаждение железа на подложку пена-никель образует в составе композита фазы, возможно относящийся к сплаву Ni-Fe, что увеличивает восстанавливаемость катионов железа в составе Ni-Fe сплава, на каталитически активном композите Ni-Fe 150 циклов, по сравнению с Ni-Fe 75 циклов и Ni-Fe 250 циклов.

Термогравиметрический и дифференциальный тепловой анализ (ТГА).

По методу термогравиметрического анализа определяется изменение массы образца в зависимости от температуры. Результаты потери массы отработанных композитов в зависимости от температуры показаны на рисунке 19.



а) б)

с) д)

Рисунок 19 –Дериватограмма образцов: а) Ni-пена; б) Ni-Fe 75 циклов; с) Ni-Fe 150 циклов; д) Ni-Fe 250 циклов

Из рисунков видно, что потеря веса наблюдается на всех образцах в диапазоне температур 500-800 °C. На образце никель-пена термическое

превращение происходит двум фазами (сгорание углерода и окисление металлического никеля). Процесс сгорание углерода происходит в интервале температур 490-700 °C, оставляя экзотермический эффект, составил потерю веса 3,13% (рис.19a). Окисление металлического никеля происходит в температурах 700-800 °C, где потеря массы достигла 2,75%. Наложение циклов железо не изменяют приделы температур сгорания углерода, наблюдается четкое разделение этапов сгорания. Сравнение потери масса показывает, что с повышением циклов осаждения железа, постепенно увеличивается количество углерода на композите, который достигает максимума на композите Ni-Fe 150 циклов, составляя 32% (рис. 19c).

Рамановская спектроскопия

Для определения структуры образовавшего углерода все отработанные композиты были охарактеризованы методом Раман (рис. 20).

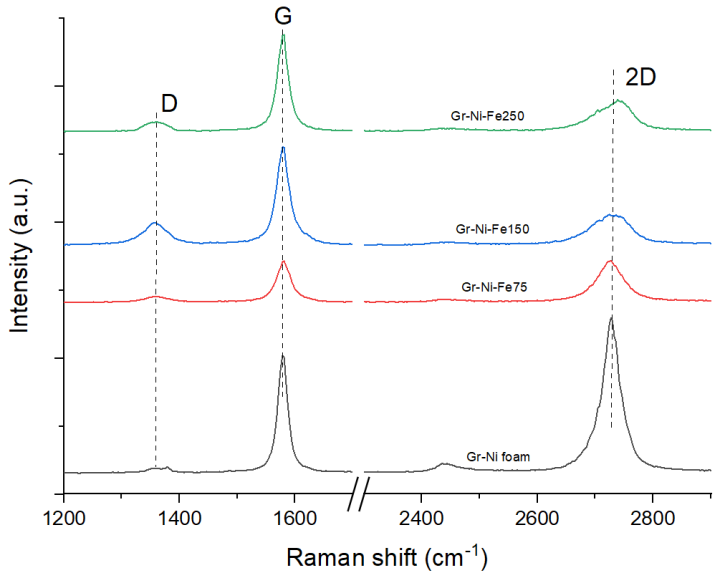


Рисунок 20 – Рамановские спектры Ni пена подложки и Ni-xFe (где x=75, 150, 250 циклов) после разложения метана

На рисунке 20 представлены спектры Раман для отработанных композитов (Ni пена, Ni-Fe 75 циклов, Ni-Fe 150 циклов, Ni-Fe 250 циклов). Из рисунка можно наблюдать три пика: D-полоса, появляющаяся при 1360 $см^{-1}$, представляет поликристаллическую и несовершенную структуру [126-128]; G-полоса при 1580 $см^{-1}$, отнесена к графитоподобному углероду [129]; Полоса-2D появляющаяся при 2710 $см^{-1}$.

Отношение интенсивностей $I_G/I_{2D}<1$, что указывает на то, что на композитах образуются графитовые листы [130] . Отношения интенсивностей *из* спектров комбинационного рассеяния для композитов, показали, что для Ni пене образовались 1-2 слоя графена (I_G/I_{2D} = 1,3), на Ni-Fe 75 циклов двухслойный (I_G/I_{2D} = 1), на Ni-Fe 150 циклов (I_G/I_{2D} = 0,44) и на Ni-Fe 250 циклов больше пяти слоев (I_G/I_{2D} = 0,45). *Значение полосы D прямо пропорционально к уровню дефектов на отработанных композитах. Интенсивность полосы D на образце*

Ni-Fe 150 циклов больше, чем у остальных композитов, что говорит о непокрытых активных участках на образце, где происходит разложение метана.

Результаты исследований ПЭМ отработанного композита Ni-Fe 150 циклов

Отработанный композит (Ni-Fe 150 циклов) в течение 540 минут в процессе разложении метана дополнительно был изучен методом ПЭМ (рис.21).

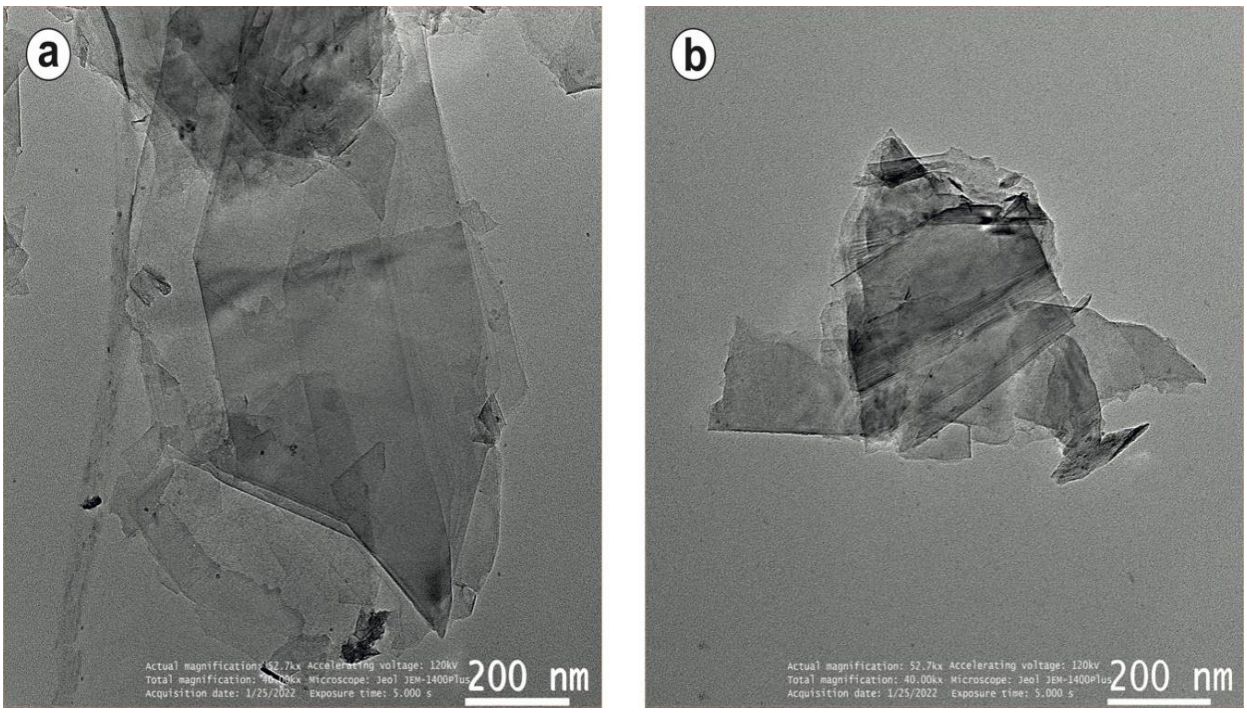


Рисунок 21 – ПЭМ-изображения, образовавшейся на поверхности композита графеновой структуры Ni-Fe 150 циклов в процессе термического разложения метана

По результатам ПЭМ-изображения отработанного композита Ni-Fe 150 циклов, показывает образование гафитопободного углерода. Кроме того, можно наблюдать темные участки, что говорит об образовании мнослойной структуры графеновых пластин. В работах [131, 132] также сообщалось, что гладкая поверхность графитовой структуры, образованная частицами неправильной формы углерода, состоит из углеродных чешуек.

Таким образом, по результатам БЭТ, H_2-ТПВ и РФА увеличение активности композитов Ni-Fe при разложении метана по сравнению с Ni-пеной связано с увеличением текстурных характеристик композита, а также с образованием сплава Ni-Fe. Увеличение активности Ni-Fe 150 циклов по сравнению с Ni-Fe 75 циклов и Ni-Fe 250 циклов объясняется с увеличением восстанавливаемости катионов железа в составе никель-железного сплава, что обеспечивает увеличение концентрации металлических частиц (активные центры).

По результатам ТГА/ДТА и рамановской спектроскопии установлено, что графитоподобный углерод образуется на всех образцах композитов, наибольшее количество (32%) образуется на Ni-Fe 150 циклов. Установлена связь между

количеством слоев графена, образующихся при разложении метана, и увеличением цикла осаждения железа на композит. На пенопласте Ni формировалось 1-2 слоя графена (I_G/I_{2D} = 1,3), на Ni-Fe 75 циклов двухслойный графен (I_G/I_{2D} = 1), на Ni-Fe 150 циклов (I_G/I_{2D} = 0,44) и на Ni – Fe 250 циклов более пяти слоев (I_G/I_{2D} = 0,45). На композите Ni-Fe 150 циклов, проявившем наиболее повышенную каталитическую активность и стабильность в реакции разложения метана, образуется графит с более высокой дефектностью, что способствует прохождению разложения метана на участках Ni-Fe 150 циклов, не покрытых углеродом.

3.5 Исследование физико-химических свойств оксидных композитов

В настоящем разделе приведены экспериментальные данные по исследованию текстурных, морфологических, структурных характеристик неорганических композиционных материалов на основе оксидов никеля и железо.

Исследования проводились при помощи комплекса физико-химических методов, включая определение удельной поверхности методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), рентгенофазового анализа (РФА), термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ-H_2), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), термогравиметрического и дифференциального теплового анализа (ТГА).

Исследование текстурных характеристик носителей

Текстурные характеристики композитов играют важную роль в определении каталитической активности синтезированных материалов [133]. С использованием метода БЭТ для низкотемпературной адсорбции азота была определена удельная поверхность образцов носителей. Текстурные характеристики носителей приведены в таблице 6.

Таблица 6 -Текстурные характеристики носителей до опыта

Носители	Удельная поверхность, $м^2/г$
3А	425.6
HZSM-5	338.3
ɣ-Al_2O_3	196.1
SiO_2(Син.)	260,0
SiO_2 (РШ)	980.0
HY	591.385

На таблице 6 представлены удельные поверхности носителей, где наиболее высокую удельную поверхность имеет носитель SiO_2 (РШ) 980.0$м^2/г$.
Однако, несмотря на экспериментальные данные, значения удельной поверхности, полученные методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) для

носителей и композитов, оказывают незначительное влияние на процесс каталитической конверсии метана.

Исследование композитов РФА

Композит 15 масс.% Fe - 5 масс.% Ni/γ-Al_2O_3 который был приготовлен методом капиллярной пропитки и solution combustion исследован методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы свежих катализаторов приведены на рисунке 22.

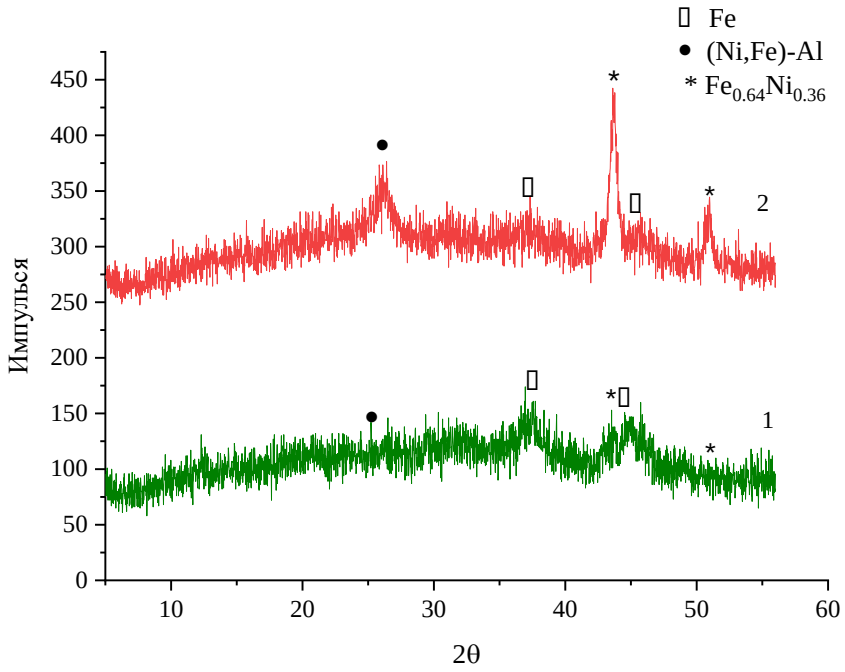


Рисунок 22– Рентгенограммы свежих композитов:
1- Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (КП), 2- Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (SC)

На рентгенограммах исходных композитов присутствуют рефлексы оксида железа (Fe_3O_4), фаза оксида никеля не было зафиксирована (NiO), так как наблюдаются наложения рефлексов оксида железа. Важно отметить, что результаты рентгенофазового анализа показывают наличие фазы смешанного оксида железа и никеля в составе исходных композитов, полученных методом совместного нанесения солей никеля и железа, в виде (Fe,Ni)Al.

В результате влияния метода приготовления фазовый состав композитов не изменяется. На рентгенограммах композитов Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (КП) и Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (SC) наблюдаются пики 2θ = 30,4, 37,4, 45,3°, которые относятся к оксидам железа (Fe_2O_3). Дифракционная картина рентгеновского образца композита SC показывает отражения, соответствующие металлической фазе с кубической гексагональной решеткой, обладающей параметрами 44,2 и 51,5 Å. Это позволяет предположить, что в процессе образования образца происходит формирование сплава Fe-Ni с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой.

Согласно результатам РФА железо в составе композитов находится в виде фазы Fe_3O_4. На композите Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (SC), наблюдается пики сплава $FeNi_3$ с небольшой интенсивностью. На композитах из-за смешения рефлексов оксида железа не наблюдаются пики фазы оксида никеля.

Исследование окислительно-восстановительных характеристик композитов методом ТПВ – H_2

Методом ТПВ-H_2 исследованы восстановительные характеристики Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (КП), Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 (SC), и монометаллических Fe_2O_3/Al_2O_3 (КП), NiO/Al_2O_3 (КП) композитов. Полученные результаты представлены на рисунке 23.

На ТПВ профиле Ni/γ-Al_2O_3 (КП) наблюдаются четыре пика с температурными максимумами: $T^1_{мах}$=487 ºС, (количество водорода А=13 мкмоль/гКт), $T^2_{мах}$=652 ºС, (А=369 мкмоль/гКт), $T^3_{мах}$=740 ºС, (А=44 мкмоль/гКт) и $T^4_{мах}$=780 ºС, (А=135 мкмоль/гКт). Пик при температуре $T^1_{мах}$=487 ºС связан с восстановлением ионов никеля в частицах NiO, которые не связаны с подложкой [134]. Пики $T^2_{мах}$=652 ºС, (А=369 мкмоль/гКт), $T^3_{мах}$=740 ºС, (А=44 мкмоль/гКт) связаны с восстановлением оксидных частиц никеля и характеризуются "слабым" и "сильным" взаимодействием с подложкой [135]. Пик с максимальным значением при T^4_{max} = 780 °С связан с наличием в образце дисперсных шпинель-подобных форм $NiAl_2O_4$ [136].

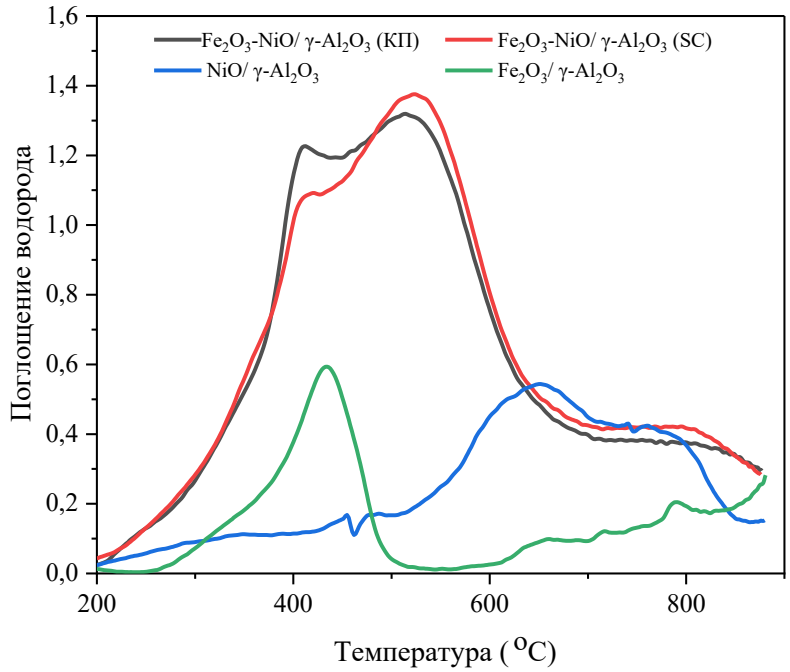


Рисунок 23 –ТПВ-профили композитов

На ТПВ профиле Fe/Al_2O_3 (КП) наблюдается интенсивный пик с температурным максимумом при $T^1_{мах}$=434 ºС, (А=342 мкмоль/гКт). Кроме того, имеются малоинтенсивные пики при $T^2_{мах}$=660 ºС, (А=10 мкмоль/гКт), $T^3_{мах}$=717

ºС, (А=2 мкмоль/гКт) и $T^4_{мах}$=790 ºС, (А=9 мкмоль/гКт). Пик при $T^1_{мах}$=434 ºС связан с восстановлением Fe_2O_3 до Fe_3O_4 [137-139]. Пики в области 650-720 ºС могут быть отнесены к восстановлению оксида Fe_3O_4 до FeO. Наличие нескольких пиков может свидетельствовать о взаимодействии металл-носитель характеризующихся разной силой. Пик при $T^4_{мах}$=790 ºС может быть связан с наличием трудновосстанавливаемой фазы $FeAl_2O_4$.

ТПВ профили биметаллических композитов отличаются от профилей монометаллических. Профили Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (КП) и Fe_2O_3-NiO/ γ-Al_2O_3 (SC) композитов имеют одинаковый характер, наблюдается три пика с разной интенсивностью. На ТПВ-профиле Fe_2O_3-NiO/ γ-Al_2O_3 (КП) имеются пики с максимумами $T^1_{мах}$=413 ºС (А =668 мкмоль/г), $T^2_{мах}$=514 ºС (А=1162 мкмоль/г) и $T^3_{мах}$=710 ºС (А=127 мкмоль/г). На ТПВ-профиле Fe_2O_3-NiO/ γ-Al_2O_3 (SC) имеются также три пика с максимумами $T^1_{мах}$=415 ºС (А =504 мкмоль/г), $T^2_{мах}$=526 ºС (А=1326 мкмоль/г) и $T^3_{мах}$=795 ºС (А=164 мкмоль/г).

Первый пик можно отнести к восстановлению Fe_2O_3 несвязанного с носителем. По сравнению с монометаллическим композитом, на биметаллических композитах температурный максимум относящийся к восстановлению Fe_2O_3 смещается в низкотемпературную область от 434 до 413-415 ºС. По сравнению с Fe_2O_3-NiO/ γ-Al_2O_3 (SC) на ТПВ профиле Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (КП) композита интенсивность пика относящегося к восстановлению Fe_2O_3 выше, что свидетельсвует о большом содержании Fe_2O_3, несвязанного с носителем. На ТПВ профиле биметаллических композитов появляется новый пик с максимумами 514 и 526 ºС, которые не наблюдаются на ТПВ профиле монометаллических композитов. Наличие данного пика может свидетельствовать об образовании сплава FeNi, эти данные подтверждаются результатами РФА (рис.2). Интенсивность данного пика на компоозите Fe_2O_3-NiO/ γ-Al_2O_3 (SC) выше по сравнению с Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (КП), что может свидетельсвовать о большем количестве данной фазы на Fe_2O_3-NiO/ γ-Al_2O_3 (SC) по сравнению с Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (КП).

Пик с максимальным значением при температуре $T^3_{мах}$=795ºС (А=164 мкмоль/г) можно связать с процессом восстановления алюминатов, возможно, $FeAl_2O_4$, поскольку восстановление $NiAl_2O_4$ происходит при более низкой температуре (T^4_{max} = 780 °С).

По сравнению с Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (КП) на композите Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (SC) интенсивность пика относящегося к восстановлению алюминатов выше, что свидетельствует о большем содержании алюминатов. Наиболее стабильная активность в разложении метана композита Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (SC) в сравнении с Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (КП) возможно связано с большим содержанием твердых растворов $NiAl_2O_4$ или $FeAl_2O_4$. Известно [140-142], что твердые растворы $NiAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$, образованные сильным взаимодействием между компонентами композита, помогает включить активные металлы в носители или промоторы, что приводит к высокой дисперсии и небольшому размеру активных металлов. Следовательно, это свойство обеспечивает хорошую каталитическую активность при высоких температурах, а также устойчивость к спеканию.

Исследование методом Раман

Структуру углерода анализировали с помощью рамановской спектроскопии. На рисунке 24 представлены спектры отработанных композитов после разложения метана при 750 ºС в течении 300 минут.

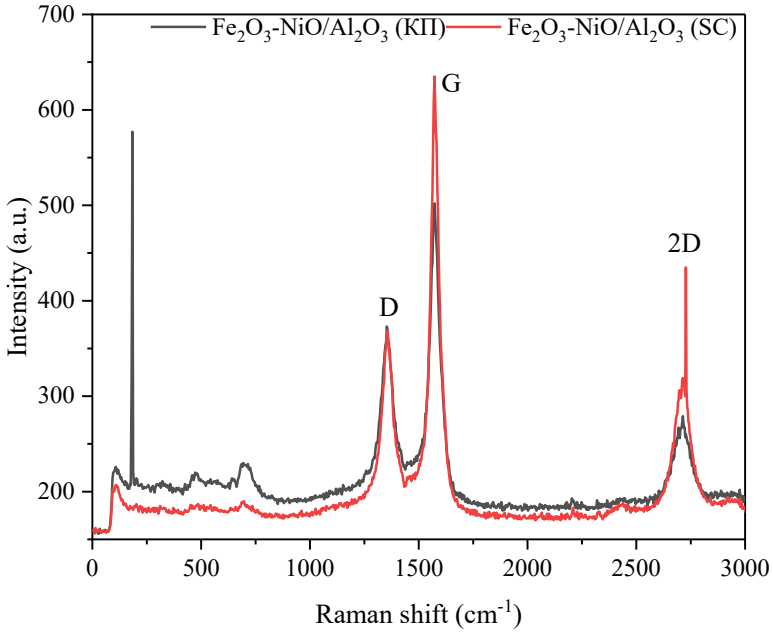


Рисунок 24 – Спектры Раман Fe_2O_3-NiO/ γ-Al_2O_3 (SC) и Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (КП) после разложения метана

Из рисунка 24 полоса G, расположенная на частоте 1572 см^1, относится к колебанию графита в плоскости C-C. Пик при 1357 см^1 называется полосой D, полученной от аморфного углерода или несовершенного графита. Отношение относительной интенсивности в виде I_D/I_G используется для количественной оценки степени графитизации отложившегося углерода [143]. А именно, когда степень графитизации увеличивается, отношение I_D/I_G уменьшается. Интенсивности I_D, I_G, I_{2D} и рассчитанные отношения приведены в таблице х. Значение I_D/I_G осажденного углерода на Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (КП) составляет 0,75, на Fe_2O_3-NiO/ γ-Al_2O_3 (SC)-0,58. Более высокие значения I_D/I_G указывают на более низкую степень графитизации отложившегося углерода, что согласуется с результатами. Полоса 2D (~2700 см$^{-1}$) характерна для структур с несколькими и несколькими слоями графена и графита. Аналогичные спектры встречаются в литературе для многослойного графена и графита [144,145]. Известно [146,147], что соотношение между интенсивностями 2D-пика (I_{2D}) и G-пика (I_G) дает оценку количества слоев. Значение I_{2D}/I_G осажденного углерода на Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (КП) составляет 0,56, на Fe_2O_3-NiO/ γ-Al_2O_3 (SC)-0,50. Согласно [148] соотношение I_{2D}/I_G=0,56 указывает на 4 или 5 слоев графена, I_{2D}/I_G=0,50 указывает на 6 или 7 слоев графена (таблица 7).

Таблица 7 -Рамановские интенсивности для I_D, I_G, I_{2D}, I_D/I_G и I_{2D}/I_G

Образцы	Интенсивности(a.u)			I_D/I_G	I_{2D}/I_G	Примечание
	I_D	I_G	I_{2D}			
15масс.%Fe_2O_3-5%масс.%NiO/γ-Al_2O_3 (КП)	369	494	279	0.75	0.56	4 или 5 слоев графена
15масс.%Fe_2O_3-5%масс.%NiO/γ-Al_2O_3 (SC)	368	635	319	0.58	0.50	6 или 7 слоев графена

Из результатов Раман спектроскопии следует, что после испытания композитов Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (КП) и Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (SC) в разложении метана при 750 ºC на композитах наблюдается отложение графеноподобного углерода. На композите Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (КП) образуется 4-5 слойный на Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (SC)-6-7 слойный графен.

Таким образом, согласно результатам проведенных исследований, синтез Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 композита методом капиллярной пропитки увеличивает долю оксида железа, несвязанного с носителем, что приводит к повышению его активности в разложении метана при относительно низких температурах. Приготовление Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 методом solution combustion приводит к образованию FeNi и $FeAl_2O_4$, что обеспечило хорошую каталитическую активность при высоких температурах, за счет высокой дисперсии активных металлов.

Композит Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 синтезированный методом solution combustion продемонстрировал хорошую активность с выходом водорода 52 % в течение 150 минут реакции без какой-либо дезактивации. Согласно результатам Раман спектроскопии на поверхности композитов получены графеноподобный углерод. На композите синтезированного методом капиллярной пропитки Fe_2O_3-NiO/γ-Al_2O_3 (КП) образуется 4-5 слойный на Fe_2O_3-NiO/ γ-Al_2O_3 (SC)-6-7 слойный графен.

3.6 Исследование физико-химических свойств композитов Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 и Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3

Исследование РФА

Фазовый состав, свежих Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 и Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 и после испытания их в реакции, композитов исследованы методом РФА, полученные данные представлены на рисунке 25.

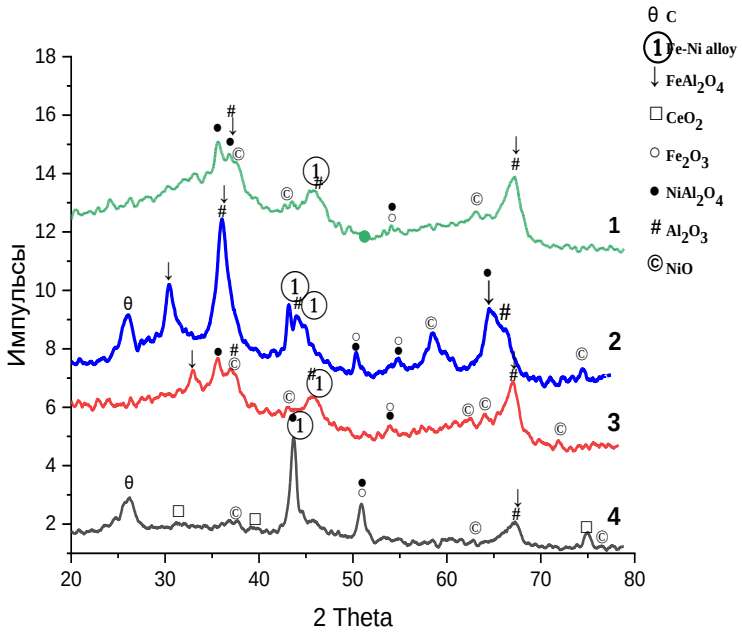


Рисунок 25 –Рентгенограммы композитов Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 до реакции (1) и после (2) и Fe_2O_3-NiO- CeO_2/Al_2O_3 до реакции (3) и после (4)

На дифрактограмме композитов до и после реакции наблюдаются дифракционные пики 2θ = 37,4°, 46,1° и 66,9°, которые относятся кристаллической структуре γ-Al_2O_3. Существование алюмината никеля ($NiAl_2O_4$) и железа ($FeAl_2O_4$) возможно, но γ-A_2O_3 имеет структуру псевдошпинели и параметры решетки очень близки к параметрам решетки алюмината никеля и железа, поэтому идентификация этих фаз затруднена из-за перекрытия пиков. Известно, что при низком содержании активной фазы частицы никеля взаимодействуют с тетраэдрическими координированными центрами γ-Al_2O_3. Наблюдаются рефлексы оксидов никеля, железа и церия. Кроме того, во всех композитах наблюдаемые пики при 2 θ = 35,5°, 37,4°, 43,4°, 54,1°, 57,6°, 63,2° и 75,3° могут быть отнесены к фазе $NiFe_2O_4$ (JCPDS. 03-0875), интенсивность рефлексов которого увеличивается на композитах после тестирования их в реакции разложения метана.

На композитах после их тестирования в реакции наблюдаются рефлексы графитового углерода 2 θ=26°, интенсивность которого выше на образце Fe-Ni-Ce/Al_2O_3. Кроме того на дифрактограмме отработанных композитов наблюдаются рефлексы 2 θ=44°, 53° и 75° , которые можно отнести к сплаву Ni-Fe. Образование биметаллических сплавов Ni-Fe возможно связано с процессом частичного восстановления $NiFe_2O_4$ во время метанового крекинга.

Исследование ТПВ-H_2

Восстановительные характеристики композитов Fe_2O_3/Al_2O_3, NiO/Al_2O_3 Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 и Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 были изучены методом ТПВ-H_2. Результаты представлены на рисунке 26 и на таблице 8.

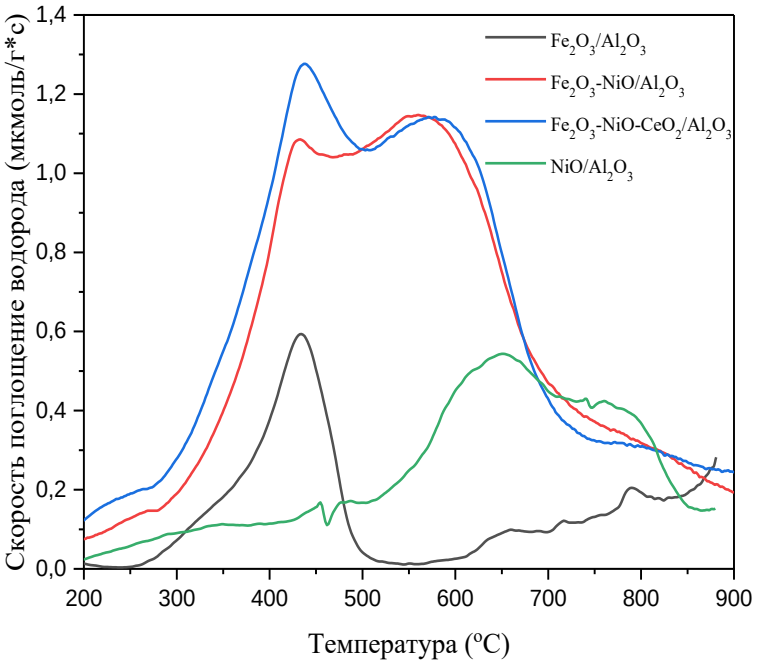


Рисунок 26 –Профили ТПВ композитов

Таблица 8 - Данные ТПВ-H_2 образцов

Образцы	Температурный максимум, ^{0}C	Количество поглощенного водорода (А), мкмоль/г
Fe/Al_2O_3	T^1_{max}=434	A^1 =342
	T^2_{max}=660	A^2=10
	T^3_{max}=717	A^3=2
	T^4_{max}=790	A^4=9
Ni/Al_2O_3	T^1_{max}=450	A^1=345
	T^2_{max}=490	A^2=750
	T^3_{max}=650	A^3=10
	T^4_{max}=814	A^4=128
$Fe-Ni/Al_2O_3$	T^1_{max}=226	A^1=40
	T^2_{max}=432	A^2=743
	T^3_{max}=569	A^3=1257
	T^4_{max}=843	A^4=190
$Fe-Ni-Ce/Al_2O_3$	T^1_{max}=237	A^1=40
	T^2_{max}=439	A^2=744

	T^3_{max}=587	A^3=1021
	T^4_{max}=843	A^4=130

Согласно литературным данным [149,150], чистый NiO восстанавливается при 340–410 °C, а Fe_2O_3 ступенчато восстанавливается по схеме $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe^0$ в интервале температур от 300 до 730 °C. Важно отметить, что температура восстановления NiO и Fe_2O_3 может изменяться как в сторону понижения, так и в сторону повышения, в зависимости от характеристик подложки, наличия модификаторов и других факторов [151].

На ТПВ профиле Fe_2O_3/γ-Al_2O_3 наблюдается интенсивный пик с температурным максимумом при T^1_{max}=434 ºС, (А=342 мкмоль/гКт). Кроме того, имеются малоинтенсивные пики при T^2_{max}=660 ºС, (А=10 мкмоль/гКт), T^3_{max}=717 ºС, (А=2 мкмоль/гКт) и T^4_{max}=790 ºС, (А=9 мкмоль/гКт). Пик при T^1_{max}=434 ºС связан с восстановлением Fe_2O_3 до Fe_3O_4 [153]. Пики в области 650-720 ºС могут быть отнесены к восстановлению оксида Fe_3O_4 до FeO. Наличие нескольких пиков может свидетельствовать о взаимодействии металл-носитель характеризующихся разной силой. Пик при T^4_{max}=790 ºС может быть связан с наличием трудновосстанавливаемой фазы $FeAl_2O_4$

Графики температуры программированного восстановления водородом (ТПВ-H_2) для композита NiO/γ-Al_2O_3 демонстрируют четыре различных пика с максимальными температурами, обозначаемыми как T^1_{max}, T^2_{max}, T^3_{max} и T^4_{max}. Эти пики соответствуют различным стадиям восстановления частиц оксида никеля в материале. Пик, наблюдаемый при T^1_{max} , относится к восстановлению частиц NiO, которые слабо связаны с носителем [153]. Пики при T^2_{max} и T^3_{max} связаны с восстановлением частиц оксида никеля, которые взаимодействуют с носителем на различную степень [154]. Таким образом, значительный пик при T^4_{max}=814 °C указывает на наличие в образце дисперсных структур $NiAl_2O_4$, напоминающих шпинель [155,156].

Введение оксида никеля в состав Fe_2O_3/γ-Al_2O_3 приводит к изменению характера профиля. Появляется новый пик с максимумом при T_{1max} = 226 °C (А =40 мкмоль/гКт), который может быть связан с восстановлением оксида никеля в составе никель-железного сплава [157,158]. Согласно [159], образование сплава Ni–Fe может способствовать снижению температуры восстановления, а диссоциация водорода под действием Ni ускоряет восстановление сплава Ni–Fe. Восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4 приходится на температуру T_{2max}= 432 °C (А = 743мкмоль/гКт). Пик с максимумом T^3_{max}= 569 °C (А = 1257 мкмоль/гКт) можно отнести к восстановлению NiO, следует отметить, что в составе Fe-Ni/Al_2O_3 восстановление оксида никеля облегчается по сравнению с Ni/γ-Al_2O_3, на что указывает снижение максимума температуры восстановления от 650 до 569 ºС. Высокотемпературный пик T_{4max}= 843 °C (А =190 мкмоль/гКт) связан с восстановлением оксидов никеля или железа в составе алюминатов.

Введение оксида церия в состав Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 композита приводит к небольшому изменению характера ТПВ профиля. Температурный максимумом пика относящегося к восстановлению оксида никеля в составе никель-железного

сплава смещается в более высокотемпературную область с 216 до 237 ºС. Кроме того, увеличивается количество водорода, расходуемого на восстановление низкотемпературного пика (T^1_{max}=237 ºС) от 40 до 52 мкмоль/гКт. Смещается в высокотемпературную область и повышается интенсивность пика (T^2_{max}=439 ºС) относящегося к восстановлению $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, что может свидетельствовать о повышении содержания оксида железа не связанного с носителем с введением оксида церия. Тому подтверждение снижение количества водорода, расходуемого на восстановление высокотемпературных пиков T^3_{max}=587 ºС (А = 1021 мкмоль/гКт) и T^4_{max}=843 ºС (А = 130 мкмоль/гКт). Также можно предположить, что пик T^2_{max}=439 ºС связан с восстановлением оксида железа, контактировавшего с CeO_2, и подвижного кислорода из CeO_2 [160]. Согласно Yeetal, и Sagaretal., за счет включения Fe^{2+} в решетку CeO_2 , создается больше кислородных вакансий на поверхности [161,162].

Исследования СЭМ и ПЭМ

На рисунке 27 показаны СЭМ-микрофотографии композитов Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 и Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 до и после реакции.

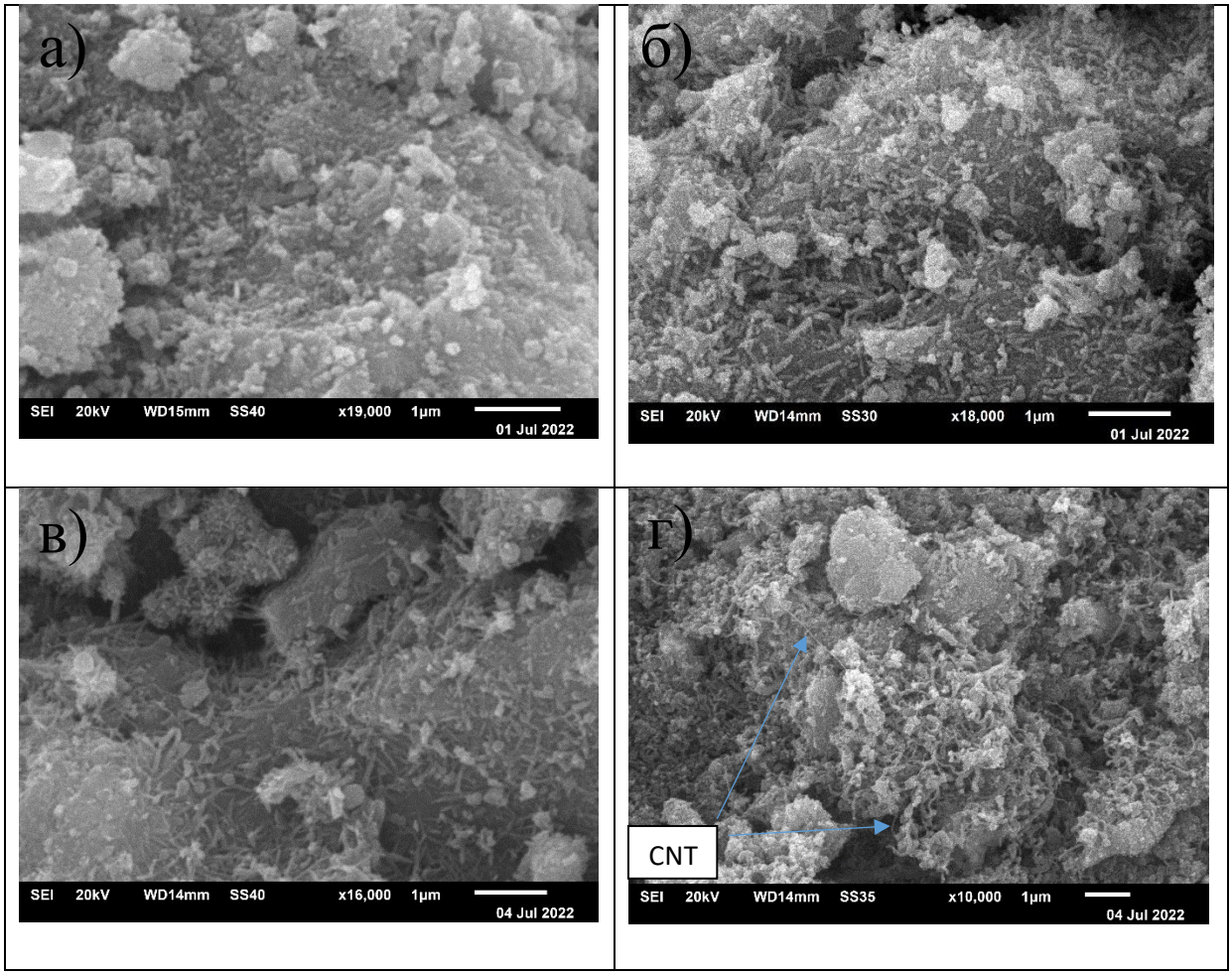


Рисунок 27 – СЭМ-изображения Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 свежего (а) и отработанного (б), Fe_2O_3-NiO- CeO_2/Al_2O_3 свежего (в) и отработанного (г) композита

На СЭМ микрофотографии свежего образца Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 наблюдаются частицы разного размера и формы. После исследования композита в реакции разложения метана на некоторых участках композита наблюдаются листы графена. По мнению авторов работы, [163,164], агрегированные частицы оксидов Fe или Ni можно рассматривать как активные центры роста графена. Агломерация частиц композита Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 после испытания его в реакции разложения метана подтверждено также результатами ПЭМ (рис. 28).

На микрофотографии свежего Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 наблюдаются удлинённые игольчатые частицы. Согласно [165] частицы оксида церия (IV) имеют схожую форму. После тестирования Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 в реакции каталитического разложения метана в течение 300 минут на поверхности композита наблюдаются углеродные нанотрубки. На кончике нанотрубки располагаются металлические частицы [166].

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) обнаружены наноразмерные частицы активной фазы (Fe, Ni, Ce), которые равномерно распределены на поверхности гранул носителя (Al_2O_3) в виде однородной дисперсии.

На ПЭМ изображении отработанного Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 композита показаны агрегированные частицы возможно оксидов железа и никеля, а также слои графена. Слои имеют темные участки, что свидетельствует о многослойной структуре графеновых пластинок. Введение оксида церия приводит к диспергированию частиц композита (рис.28 б) [167].

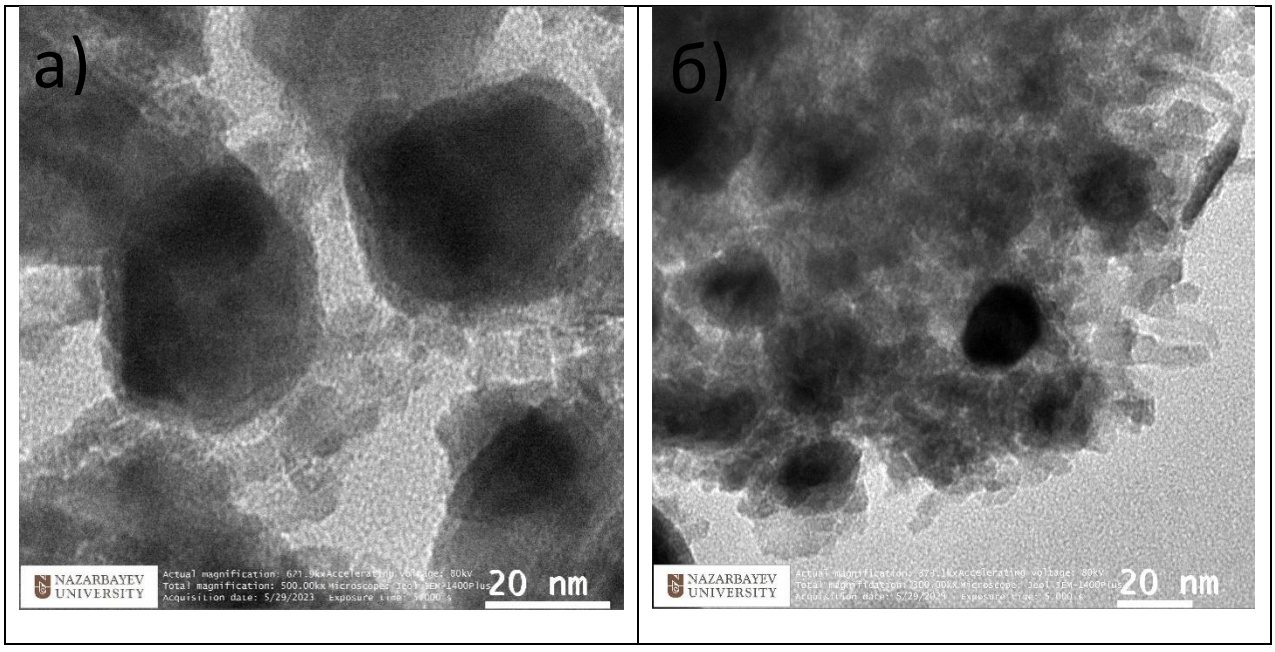


Рисунок 28 - ПЭМ изображения катализаторов после реакции: (а) Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 после реакции; (б) Fe_2O_3-NiO- CeO_2/Al_2O_3 после реакции.

Исследования Раман

Спектры Раман, полученные на образцах Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 и Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3Fe-Ni/γ-Al_2O_3 после исследования их в разложении метана в течение 300 минут, представлены на рисунке 29.

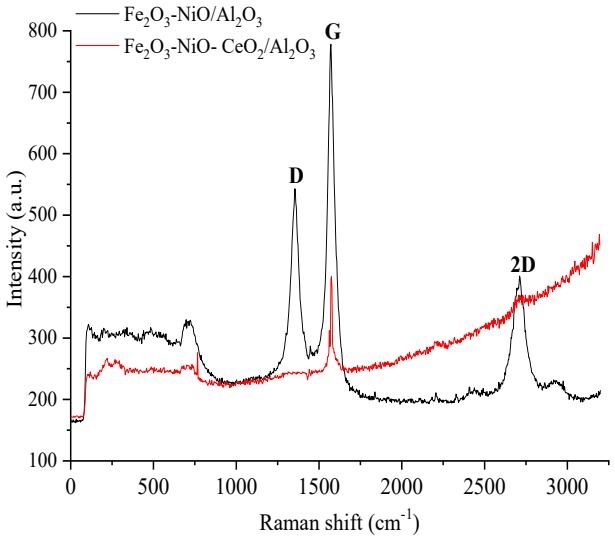


Рисунок 29 – Рамановские спектры Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 и Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 после разложения метана

На спектре Раман Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 композита наблюдаются полосы при 1356 см $^{-1}$, 1569 см $^{-1}$ и 2716 см $^{-1}$. Полоса при 1569 см $^{-1}$ называется G-полосой и связана с колебанием sp^2-связанных атомов углерода в двумерной гексагональной решетке и представляет собой кристаллический углерод [168,169]. Полоса при 2716 см $^{-1}$ называется 2D-полосой и является общей для всех углеродных sp^2-материалов (появляется в диапазоне 2500–2800 см$^{-1}$). Полоса D обычно указывает на степень беспорядка или дефектов в образце. Появление интенсивных полос G и 2D характерно для графена, а не для графита [170]. Количество слоев графена влияет на форму, положение и относительную интенсивность полос комбинационного рассеяния G и 2D [171]. Согласно многим исследованиям, с увеличением количества слоев интенсивность G-полосы значительно возрастает, а 2D-полосы уменьшается [172]. Исследования, проведенные в [173], показывают, что относительное количество слоев графена можно определить по соотношению интенсивностей пиков I_G и I_{2D}. Для Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 отношение I_D/I_G составило 1,23, что определяет степень образование углеродных слоев в количестве 1-2.

На Раман спектре Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 композита наблюдаются пики в области 200-300 см$^{-1}$ и при 1575 см $^{-1}$, согласно литературе [174] эти пики характеризуют однослойную нанотрубку углерода. Наличие нанотрубок углерода на поверхности композита Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 может быть связано с диспергированием и стабилизацией оксидов Fe и Ni в структуре Ni-Fe сплава [175], образование которого подтверждено результатами РФА. Добавление CeO_2, очевидно, улучшает дисперсию фазы Fe-Ni и ингибирует взаимодействие между Fe-Ni.

Таким образом, повышение стабильности работы композита при введении оксида церия возможно связано с тем что, благодаря высокой подвижности

кислорода решетки, добавка CeO_2 способствует газификации углерода при разложении метана, подавляя накопление неактивного углерода на отработанном композите с продолжительностью 300 минут. Кроме того, окислительно-восстановительные свойства CeO_2 облегчают активацию CH_4, тем самым увеличивая производство водорода в процессе разложения метана.

3.7 Взаимосвязь каталитической активности композитов от их физико-химических характеристик

Полученные экспериментальные результаты активности низкопроцентных железных композитов в каталитическом разложении метана позволяют утверждать, что продуктами реакции на низкопроцентных содержащих композитах Fe-Ni являются водород и наноуглерод [176, 177] (уравнение 16-20).

$$CH_4+2S=CH_3S+HS \quad (16)$$
$$CH_3S+S=CH_2S+HS \quad (17)$$
$$CH_2S+S=CHS+HS \quad (18)$$
$$CHS+S=CS+HS \quad (19)$$
$$2HS=2S+H_2 \quad (20)$$

Механизм разложения метана основан на разрыве связей C-H, происходящих последовательно после хемосорбции метана на активных участках. Рост УНТ состоит из трех последовательных стадий: (16) C-H разрыв связей на поверхности активного композита приводит к осаждению атомарного углерода, (17) диссоциация и диффузия углерода через металлическую частицу, и, наконец (20) осаждение углерода, зарождение и образование нитей на поверхности металлической частицы [178, 179].

В уравнениях (16-20) S –это активная фаза композита. Кинетические исследования показывают, что энергия активации метана в газовой фазе (уравнение (16)) ниже, чем для адсорбированного метана на металлических композитах [180]. Уравнение (16) представляет собой начальный этап разложения метана. Дезактивация композита и рост углерода являются достаточно сложными процессами в КРМ и, зависят от характеристик образовавшегося углерода. Рост углеродных нитей и волокон может обеспечить стабильную активность КРМ в значительной степени за счет очистки активных участков композита.

Показано, что на активность низкопроцентных Fe-Ni содержащих композитов влияет метод их синтеза. Fe-Ni катализатор приготовленный электрохимическим способом более активен при высоких температурах реакции. Изучено влияние числа циклов (75, 150, 250) осаждения железа на никелевую пену на ее активность в разложении метана. Установлено, что наибольшая каталитическая активность наблюдалась у композита, где цикл осаждения железа на пена никеле составил 150. При температуре 850 °C композит Ni-Fe 150 циклов показал конверсию метана 98,6% и оставался стабильным в течение 540 минут. В интервале температур 650-850 °C образуется только водород, в

продуктах газовой реакции не наблюдается оксидов углерода, этилена и этана. С увеличением конверсии метана на композите Ni-Fe 150 циклов производительность водорода составило 2,5 ммоль·г$^{-1}$.

Согласно результатам БЭТ, H_2-ТПВ и РФА увеличение активности Ni-Fe композитов в разложении метана по сравнению с Ni-пеной связано с увеличением текстурных характеристик композитов, а также с образованием сплава Ni-Fe. Образование сплава Ni–Fe способствует снижению температуры восстановления композита. Рамановские исследования отработанных в КРМ композитов показали, что на Ni-Fe 150 циклов, проявившем максимальную активность и стабильность в реакции разложения метана, образуется графит с более высокой дефектностью, что способствует прохождению разложения метана на участках Ni-Fe 150 циклов, не покрытых углерод.

Композиты Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 приготовленные методом капиллярной пропитки по влагоемкости носителя, более активны при относительно низких температурах процесса КРМ (750 ^{o}C), по сравнению с композитами, приготовленными электрохимическим способом.

Показано, что модифицирование Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 композита оксидом церия, приводит к увеличению стабильности и активности композита при высоких температурах. Определено, что активность и стабильность низкопроцентных железосодержащих композитов зависит от нескольких факторов: от состава и дисперсности активной фазы. Согласно результатам ТПВ-H_2, модифицирование Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 оксидом церия приводит к смещению пика 216→237 ^{o}C, данное смещение можно объяснить увеличением дисперсности активной фазы (рисунок 26). Согласно литературе [180], пик 237 ^{o}C может быть отнесен к восстановлению оксида никеля в составе никель-железного сплава. Образование данной фазы подтверждается результатами РФА. Увеличение активности Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 композита также связано с повышением дисперсности образца и образованием легко восстанавливаемой фазы никель-железо сплава.

Согласно с уравнениями (14-18) разложения метана, продуктом реакции является так же наноуглерод. Результаты РФА подтверждают образование наноуглерода. По микрофотографиям СЭМ, на композите Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 после реакции наблюдаются углеродные нанотрубки. Полученные данные согласуются с [181], где имеет схожую форму образование нанотрубок в реакции разложении метана. Так же по результатам Раман, образовавший углерод имеет однослойную нанотрубку углерода. Введение оксида церия в состав Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3, приводит к увеличению стабильности и активности композита при высоких температурах. При 750 ^{o}C, в течение 300 минут композит Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 остается стабильным, конверсия метана составляет 96 %, а производительность водорода 2,8 ммоль·г$^{-1}$.

Согласно данным РФА, СЭМ и Раман при разложении метана на композите Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 образуется 1-2 слойный графен, центром роста которого могут являться агрегированные частицы оксидов Fe или Ni. На Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 композите образуются однослойные нанотрубки. Введение оксида церия в

состав Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 способствует диспергированию активных фаз, тем самым создавая условия зарождения и роста свободного углерода в виде нанотрубок, что положительно влияет на активность и стабильность Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 композита в разложении метана.

Полученные результаты указывают на то, что каталитическое разложение метана с применением низкопроцентных железо-никель-церий композитов является перспективным способом для получения водорода и наноуглерода.

3.8 Технология приготовления композиционного неорганического материала для получения водорода и наноуглерода из метана

3.8.1 Описание технологии процесса

1. Общая характеристика производства

Технологическая схема используется для получения 15%Fe_2O_3-5%NiO-2%CeO_2/γAl_2O_3 неорганического композитного материала.

Для приготовления композита водные растворы нитратов железа, никеля и церия наносят на оксид алюминия с последующей сушкой композита.

2. Характеристика изготовляемой продукции

Композит 15%Fe_2O_3-5%NiO-2%CeO_2/γAl_2O_3, не содержит благородных металлов и предназначен для каталитического разложения метана в водород и наноуглерода. Полученный композит предназначен для пробразования метана в водород и наноуглерод, при этом не представляет опасности в отношении взрыва, является безвредным и не обладает горючими свойствами (см. таблицу 9). Активность композита не изменяется при длительном хранении на открытом воздухе в герметичном пространстве. Превращение метана в ценные продукты изучалось с использованием проточной установки.

Таблица 9 – Технические требования к композиту 15%Fe_2O_3-5%NiO-2%CeO_2/γAl_2O_3

Наименование показателя		Значение показателя
1	Внешний вид	Шарообразные гранулы белого цвета
2	Гранулометрический состав 1) размер гранул, мм -диаметр гранул 2) Массовая доля рабочей фракции, %, не менее	 2-4 мм 70
3	Массовая доля влаги, % не более	40
4	Каталитическая активность, %, не менее	55
5	Прочность на раздавливание, мПа, не менее	4
6	Удельная поверхность, $м^2/г$	181,1

7	Плотность, г/ $см^3$	3,68
8	Насыпная вес, г	1-1,2

3. Степень новизны и сущность технологии

Композит 15%Fe_2O_3-5%NiO-2%CeO_2-γAl_2O_3 изготавливался по безотходной технологии. Стадии приготовления композитов включали: пропитку, сушку и прокалку. Новизной технологии является высокая термическая устойчивость.

4. Химизм процесса

Носитель γ-Al_2O_3 прокаливали растворами нитратов железа, никеля и церия методом капиллярной пропитки по влагоёмкости носителя и проводили прокалку композитов при температуре 300 ^{0}C в течение двух часов и при температуре 500 ^{0}C в течение трех часов. Прокалку композитов проводят ступенчато для исключения спекания частиц композита. Нитраты никеля и железо при температуре 300 ^{0}C разлагаются по следующей реакции:

$$2\ Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow 2NiO+4NO_2+O_2+12H_2O \quad (21)$$

$$4\ Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3+3O_2+12NO_2+36H_2O \quad (22)$$

при 500 ^{0}C разлагается нитрат церия

$$2\ Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \rightarrow 2CeO_2+ 6NO_2 + O_2+12H_2O \quad (23)$$

5. Описание технологии процесса

Способ приготовления композита 15%Fe_2O_3-5%NiO-2%CeO_2/γAl_2O_3 представлены на рисунке 30.

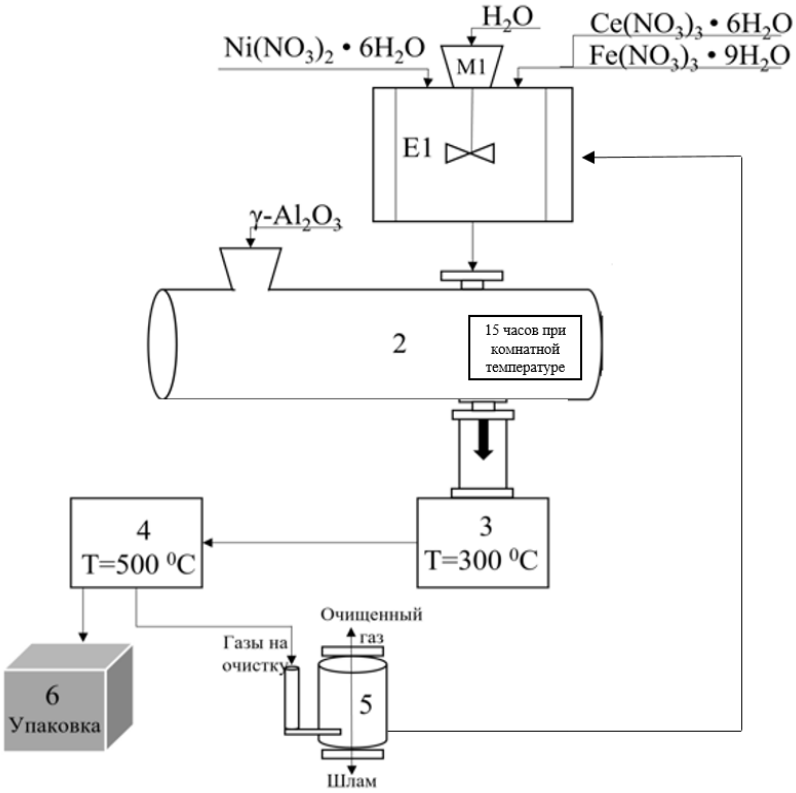


Рисунок 30 –Аппаратурно - технологическая схема приготовления неорганического композиционного материала 15%Fe_2O_3-5%NiO-2%CeO_2/γAl_2O_3

М1 - мерник; Е1 - емкости для приготовления раствора; 2 - пропитыватель;3 - сушильный шкаф; 4 - муфельная печь; 5-скруббер с сорбентом для улавливания NO_2; 6 - упаковка

На носитель были нанесены водные растворы нитратов солей железа, никеля и церия, с последующей сушкой при температуре 300 ^{0}C в течение двух часов и прокаливали при 500 ^{0}C в течение трех часов.

5.1 Технологические операции

Для приготовления 1 т готового композита требуется: 780 кг носителя γ-Al_2O_3 и 220 кг соли нитратов никеля, железа и церия.

Перед началом процесса приготовления композитов было подготовлено оборудование и проведены следующие проверки:

- визуальная оценка чистоты котла-смесителя; если необходимо, производится промывка котла дистиллированной водой и последующая высушка до полного удаления влаги;
- проверена чистота сушилки.

На начальном этапе 220 кг нитраты солей компонентов композита растворяли в 546 л дистиллированной воде, затем в раствор добавляли носитель гамма оксид алюминия до полного впитывание носителя раствором. Полученное соединение оставляли на 15 часов при комнатной температуре до полного впитывания носителя. После, отправляли в муфельную печь для прокалки при

температуре 300 ^{0}C и выдерживают в течение двух часов, затем при 500 ^{0}C и выдерживают в течение трех часов. По данным метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) полученный композит содержит 15мас.%Fe_2O_3, 5мас.%NiO и 2мас.%CeO_2, остальное (78 %) носитель-оксид алюминия гамма модификации.

Оборудование, используемое в процессе изготовления композитов, подготавливается следующим образом:

- осуществляется визуальная проверка чистоты котла-смесителя; при необходимости производится промывка котла дистиллированной водой и последующая высушка до полного удаления влаги;
- проводится проверка чистоты сушилки и противней.

Пример расчета

При приготовлении 1т композиционного материала:

1 т = 1000 кг композита – 100%

1. $X_1(Fe_2O_3)$ – 15% X_1 = 150 кг
   X_2(NiO) – 5% X_2 = 50 кг
   $X_2(CeO_2)$ – 2% X_2 = 20 кг
2. 404 г/моль ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)–х кг
   160г/моль(Fe_2O_3) – 150 кг X_1= 378,7 кг

   291г/моль ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) – х кг
   75 г/моль (NiO) – 50 кг X_2= 194 кг

   434 г/моль ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) – х кг
   172 г/моль (CeO_2) – 50 кг X_3= 50, 4 кг
4. 1 г носителя - γ Al_2O_3 адсорбируется 0,7 мл дистиллированный воды
   780 кг γ Al_2O_3 X_4 - X_3 = 546 л (H_2O)

Таким образом, для приготовлегия 1 т композита, содержащего 15масс.% Fe_2O_3, 5 масс.%NiO, 2масс.%CeO_2 и 78% г носителя - γ Al_2O_3 необходимо:

- 150 кг $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
- 50 кг $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- 20 кг $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
- 780 кг носителя γAl_2O_3
- 546 л дистиллированная вода

После пропитки котел-смеситель переворачивали, выгружали композит на противни и направляли его на сушку в предварительно подогретую сушилку. Процесс сушки проводился при температуре 300 °С в течение 2 часов, а процесс прокалки – при 500 °С в течение 3 часов. В таблице 10 представлен материальный баланс на изготовление 1 тонны композита.

Таблица 10 – Материальный баланс на 1 т композита

Приход			Расход		
Состав	кг	%	Состав	кг	%
Сушка при комнатной температуре в течение 15 часов					
γ Al_2O_3	780	40	Состав композита $15\%Fe_2O_3$-$5\%NiO$-$2\%CeO_2/\gamma Al_2O_3$	1000	51,1
Нитрат железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	378,7	19,6			
Нитрат никеля $(Ni(NO_3)_2 * 6H_2O)$	194,0	9,9			
Нитрат церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	50	2,5	NO_2	206.6	10,7
H_2O	546	28	H_2O	626.1	32,2
			O_2	34.9	1,8
			Потери	81.1	4,2
ИТОГО	1948,7	100%	ИТОГО	1948.7	100%

Таким образом, разработанный согласно диссертационной работе композит состава $15\%Fe_2O_3$-$5\%NiO$-$2\%CeO_2/\gamma Al_2O_3$ и приготовленный по предлагаемому технологическому регламенту обеспечивает при условии: CH_4 (1):N_2(15), T = 750 ^{0}C, $W_{об.}$ = 4980 $ч^{-1}$ превращение метана в водород 2,8 ммоль/$г^{-1}$ и конверсии метана 96%. Так же был рассчитан материальный баланс для процесса КРМ (при T = 750 ^{0}C), где указан расход исходного вещества в реакторе и продукты получаемых в реакторе.

6. Расчет стоимости производства 1 т композита $15\%Fe_2O_3$-$5\%NiO$-$2\%CeO_2/\gamma Al_2O_3$

На рынке отсутствуют аналогичные композиты, поэтому для сравнения был выбран железосодержащий коммерческий композит. Для получения данных о ценах катализаторов на рынке использовались открытые источники, в частности, информация с сайта компании Flagma [182].

Для сравнения с коммерческим железосодержащим композитом, был выбран композит $15\%Fe_2O_3$-$5\%NiO$-$2\%CeO_2/\gamma Al_2O_3$, показавший наибольшую каталитическую активность в разложении метана в водород и наноуглерод.

В табл. 11 приведен расчет затрат на производство 1 тонны $15\%Fe_2O_3$-$5\%NiO$-$2\%CeO_2/\gamma Al_2O_3$ композита. При расчете учитывались затраты на реактивы, носитель и бидистиллированную воду.

Таблица 11- Оценка затрат на производство 1 т 15%Fe_2O_3-5%NiO-2%CeO_2/γAl_2O_3 композита

Наименование расхода	Количество, кг (л)	Стоимость, тг
Нитрат железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	378,7	198 060
Нитрат никеля $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$	194,0	800 000
Нитрат церия $Ce\ (NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	50,0	252 000
Носитель	780,0	624 000
Бидистиллированная вода	546,0	54 600
Всего		1 928 660

Таким образом, для синтеза 1 тонны 15%Fe_2O_3-5%NiO-2%CeO_2/γAl_2O_3 катализатора необходимы реактивы на сумму 1 928 660 тенге, тогда как 1 тонна коммерческого композита производителя Flagma, стоит 2 800 000 тг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В диссертационной работе развиты научные подходы к разработке композиционных материалов, которые могут быть основой для создания промышленных катализаторов получения водорода и наноуглерода путем разложения метана. На начальном этапе были проведены сравнительные исследования, направленные на выявления влияния различных носителей (γ-Al_2O_3, 3А, HY, HZSM-5, SiO_2, SiO_2 РШ) на протекание реакции каталитического разложения метана (КРМ). Для приготовления композитов был выбран более эффективный носитель (γ-Al_2O_3, X_{CH4}=8%), на который осуществлялось нанесение переходного металла переменной валентности (Fe) в качестве активной фазы для проведения реакции КРМ.

2. Исследование процесса каталитического разложения метана (КРМ) на монометаллических композитах, где оксид железа присутствует на носителе из оксида алюминия в количестве от 0,5% до 30% по массе, показало, что наиболее эффективными в реакции до получения водорода были образцы с содержанием 15-20% Fe/γ-Al_2O_3, при которых конверсия метана достигала 98-100%, при температуре 850 °С. Кроме того, было изучено воздействие добавок, таких как оксиды никеля, молибдена, меди и кобальта, на активность композита с содержанием 20% Fe/γ-Al_2O_3 в процессе КРМ. Показано, что наиболее эффективной модифицирующей добавкой является оксид никеля. Определено оптимальное соотношение оксидов железа и никеля в составе композита. При эффективных условиях реакции КРМ (Т=750 ºС, $W_{об.}$=4980 $ч^{-1}$ и CH_4:N_2= 1:15) на композите Fe-Ni (1:0,3)/γ-Al_2O_3, конверсия метана достигает 96%.

3. Впервые синтезированные композиты методом электрохимического осаждения использовалось в реакции разложения метана, которые каталитический активны при температуре 850 °С. Изучено влияние циклов (75, 150 и 250) осаждения железа на никелевую пену на ее активность в разложении метана, где наибольшая каталитическая активность наблюдалось у композита Ni-Fe 150 циклов (конверсия метана 91%, производительность по водороду 2,1 ммоль/$г^{-1}$). Согласно результатам БЭТ, H_2-ТПВ и РФА увеличение активности Ni-Fe композитов в разложении метана по сравнению с Ni-пеной связано с увеличением текстурных характеристик композитов, а также с образованием сплава Ni-Fe. Образование сплава Ni–Fe способствует снижению температуры восстановления композита. Рамановские исследования отработанных в КРМ композитов показали, что на Ni-Fe 150 циклов, проявившем наиболее повышенную активность и стабильность в реакции разложения метана, образуется графит с более высокой дефектностью, что способствует прохождению разложения метана на участках Ni-Fe 150 циклов, не покрытых углеродом.

4. Исследование показало, что композиты Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3, полученные методом капиллярной пропитки по влагоемкости носителя, обладают большей активностью при низких температурах процесса КРМ (750°С), чем композиты, полученные электрохимическим методом. Исследование также показало, что по

сравнению с биметаллическими композитами Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3, полиоксидные композиты на основе железа, никеля и церия проявляют более высокую активность в реакции каталитического разложения метана. Состав эффективного катализатора определен следующим образом: содержание оксида железа – 15%, никеля – 5%, оксида церия – 2%, а оксида алюминия – 78% по массе. Исследования показали, что добавление оксида церия к композиту Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 приводит к повышению устойчивости композита (при эксперименте длительностью 300 минут, конверсия метана составила 96%). Согласно данным РФА, СЭМ и Раман при разложении метана на композите Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 образуется 1-2 слойный графен, центром роста которого могут являться агрегированные частицы оксидов Fe или Ni. На Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 композите образуются однослойные нанотрубки. Введение оксида церия в состав Fe_2O_3-NiO/Al_2O_3 способствует диспергированию активных фаз, тем самым создавая условия зарождения и роста свободного углерода в виде нанотрубок, что положительно влияет на активность и стабильность Fe_2O_3-NiO-CeO_2/Al_2O_3 композита в разложении метана.

5. Разработан технологический регламент и расчет затрат на производства 1 тонны неорганического композиционного материала с составом 15 мас.% Fe_2O_3 - 5 мас.% NiO-2 мас.% CeO_2/γAl_2O_3.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Ermakov M.A., Ermakov D.Y., Chuvilin A.L. Kuvshinov G.G., et al. 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 // J. Catal. – 2017. –Vol. 201. – P. 183–197.

2 Pinilla J.L., Utrilla R., Lazaro M.J., Moliner R., Garcia A.B. Ni- and Fe-based catalysts for hydrogen and carbon nanofilament production by catalytic decomposition of methane in a rotary bed reactor // Fuel Process. Technol –2011. – Vol. 92 – P. 1480–1488.

3 Abas N., Kalair A., Khan N. Review of fossil fuels and future energy technologies // Futures –2015. – Vol.69. – P.31-49.

4 Nicoletti G., Arcuri N., Nicoletti G., Bruno R. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels // Energy Convers Manag –2015. –Vol.89. – P. 205-213.

5 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.

6 Li Y., Li D., Wang G. Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8e10 base metal catalysts: a review // Catal Today – 2011. –Vol.162. –P.1-48.

7 Richter R., Caillol S. Fighting global warming: the potential of photocatalysis against CO_2, CH_4, N_2O, CFCs, tropospheric O_3, BC and other major contributors to climate change // J PhotochemPhotobiol C Photochem Rev –2011.– Vol.12. –P.1-19.

8 Singh S., Jain S., Ps V., Tiwari A.K., Nouni M.R., Pandey J.K., Goel S. Hydrogen: a sustainable fuel for future of the transport sector // Renew Sustain Energy Rev–2015. –Vol.51. –P.623-633.

9 Ball M., Wietschel M. The future of hydrogen opportunities and challenges // Int J Hydrogen Energy –2009. –Vol.34 – P.615-627.

10 Rehman A., Park S.J. Tunable nitrogen-doped microporouscarbons: delineating the role of optimum pore size forenhanced CO_2 adsorption // Chem Eng J –2019. –Vol.362 – P.731-742.

11 Rehman A., Park S.J. From chitosan to urea-modified carbons: tailoring the ultra-microporosity for enhanced CO_2 adsorption // Carbon –2020 –Vol.159. – P.625-637.

12 Rehman A., Park S.J. Facile synthesis of nitrogen-enriched microporous carbons derived from imine and benzimidazole-linked polymeric framework for efficient CO_2 adsorption // Journal of CO_2 Utilization –2017. –Vol.21–P.503-512.

13 Abbas F.H., Daud W.M. Hydrogen production by methane decomposition: a review // Int J Hydrogen Energy –2010. –Vol.35 –P.1160-1190.

14 Zuttel A. Hydrogen storage methods // Naturwissenschaften –2004. – Vol.91. –P.157-172.

15 Monika Y., Nitai P., Devender K.S. Low voltage ride through capability for resilient electrical distribution system integrated with renewable energy resources // Energy Reports –2023. –Vol.9. –P.833-858.

16 Settar A., Abboudi S., Lebaal N. Effect of inert metal foam matrices on hydrogen production intensification of methane steam reforming process in wall-coated reformer // Int J Hydrogen Energy – 2018. –Vol.43 – P.12386-12397.

17 Simpson A., Lutz A. Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming // Int J Hydrogen Energy –2007. –Vol.32 –P.4811-4820.

18 Voldsund M., Jordal K., Anantharaman R. Hydrogen production with CO_2 capture // Int J Hydrogen Energy –2016. –Vol.41 – P.4969-4992.

19 Shuba E.S., Kifle D. Microalgae to biofuels: Promising' alternative and renewable energy review // Renew Sustain Energy Rev –2018. –Vol.81. –P.743–55.

20 Aqeel F., Wadee A. Ahluwalia. Evaluation of hydrogen fuel cell-based systematic vehicular application to promote the green economy using LabVIEW // Results in Engineering –2023. –Vol.20. –P. 101607-10120.

21 Marchenko O.V., Solomin, S.V. The future energy: hydrogen versus electricity // International Journal of Hydrogen Energy –2015. –Vol.40. –P.3801-3805.

22 Santoli L., Basso G.L., Nastasi B. The potential of hydrogen enriched natural gas deriving from power-to-gas option in building energy retrofitting // Energy and Buildings –2017–Vol.149 –P.424-436.

23 Mostafaeipour A., Khayyami M., Sedaghat A., Kasra M., Shahaboddin S., Sehati M., Gorakifard E. Evaluating the wind energy potential for hydrogen production: A case study // International journal of hydrogen energy –2016. –Vol.41 –P.1-11.

24 Akihiro N., Yasuyuki O., Kayo K., Yoshihide H., Kensuke N., Masakazu S., Katsushi F. A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells // Appl. Phys. Express – 2015. –Vol.8 – P.107101-107121.

25 Gonzalez E.L., Llerena F.I., Perez M.S., Iglesias F.R., Macho J.G. Energy evaluation of a solar hydrogen storage facility: Comparison with other electrical energy storage technologies // International Journal of Hydrogen Energy –2015. –Vol.15, – P.5518-5525.

26 Gong M., Wang D.Y., Chen C.C., Hwang B.J., Dai H. A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction // Nano Research – 2016. –Vol.1, –P.28-46.

27 Valente A., Iribarren D., Dufour J. Harmonizing the cumulative energy demand of renewable hydrogen for robust comparative life-cycle studies // Journal of Cleaner Production – 2018. –Vol.175, –P. 384-393.

28 Maroufmashat A., Fowler M., Khavas S. S., Elkamel A., Roshandel R., Hajimiragha A. Mixed integer linear programing based approach for optimal planning and operation of a smart urban energy network to support the hydrogen economy // International Journal of Hydrogen Energy – 2016. –Vol.19, –P. 7700-7716.

29 Sgobbi A., Nijs W., Miglio R., Chiodi A., Gargiulo M., Thiel C. How far away is hydrogen? Its role in the medium and long-term decarbonisation of the European

energy system // International Journal of Hydrogen Energy – 2016. –Vol.41(1), –P.19-35.

30 Gao H., Zhen W., Ma J., Lu G. High efficient solar hydrogen generation by modulation of Co-Ni sulfide (220) surface structure and adjusting adsorption hydrogen energy // Applied Catalysis B: Environmental – 2017. –Vol. 206, –P. 353-363.

31 Beheshti S.M., Ghassemi H., Shahsavan-Markadeh R. An advanced biomass gasification–proton exchange membrane fuel cell system for power generation // Journal of Cleaner Production – 2016. –Vol. 112, – P. 995-1000.

32 Salvi B.L., Subramanian K.A. Sustainable development of road transportation sector using hydrogen energy system // Renewable and Sustainable Energy Reviews – 2015. –Vol. 51. – P.1132-1155.

33 Acar C., Dincer I. Energy and Exergy Analyses of a Zero Emission Power Plant for Coproduction of Electricity and Methanol // Progress in Exergy, Energy, and the Environment – 2014. – Vol.13. –P. 145-156.

34 Григорьев С.А., Порембский В.И., Фатеев В.Н., Самсонов Р.О., Козлов С.И. Получение водорода электролизом воды: современное состояние, проблемы и перспективы // Транспорт на альтернативном топливе – 2008. – Vol.3. – P.62-69.

35 Grigoriev S.A., Millet P., Fateev V.N. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolysers // Journal of Power Sources – 2008. – Vol. 177. – P. 281-285.

36 Фортов В. Е., Попель О. С. Энергетика в современном мире // Научное издание. – 2011. –Vol. 3. –P.168.

37 Хисматуллин Р.Ф., Гафуров Н.М. Общие сведения о технологии газификации угля // Международный научный журнал «инновационная наука» – 2016. – Vol.5 –P. 3-4.

38 Zeyu F., Wei W., Jing Zh., Dong G., Wei X. Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review // Journal of Energy Chemistry – 2021. – Vol. 58. – P. 415-430.

39 Ma J., Jiang B., Li L., Yu K., Zhang Q., La Z., et al. A high temperature tubular reactor with hybrid concentrated solar and electric heat supply for steam methane reforming // Chem Eng J – 2022. –Vol. 428. – P.132073-132081.

40 Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Norskov J.K. Hydrogen and Synthesis Gas by Steam and CO_2 Reforming // Adv. Catal. –2002. – Vol. 47. – P. 65–139.

41 Wender I. Reactions of Synthesis Gas // Fuel Process. Technol. – 1996. – Vol. 48. – P. 189–297.

42 Joshua O., Placidus B. Recent advances in the catalysis of steam reforming of methane (SRM) // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 51. – P. 688-700.

43 Wang S., Lu G.Q., Millar G.J. Carbon Dioxide Reforming of Methane to Produce Synthesis Gas Over Metal-supported Catalysts: State-of-the Art // Energy & Fuels. – 1996. – Vol. 10. – P. 896–904.

44 Olah G.A., Goeppert S., Prakash G.K. Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: from Greenhouse Gas to Renewable,

Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons // J. Org. Chem. – 2009. – Vol. 74(2). – P. 487–498.

45 Barelli L., Bidini G., Gallorini F., Servili S. Hydrogen Production Through Sorption-enhanced Steam Methane Reforming and Membrane Technology: A Review // Energy. – 2008. – Vol. 33. – P. 554–570.

46 Ogden J.M. Prospects for Building A Hydrogen Energy Infrastructure // Annual Review of Energy and Environment. – 1999. – Vol. 24. – P. 227–279.

47 Muradov N.Z., Smith F., Raissi A.T. Hydrogen Production by Catalytic Processing of Renewable Methane-Rich Gases // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2008. – Vol. 33. – P. 2023–2035.

48 Pena M.A., Gomez J.P., Fierro J.L.G. New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production // Appl. Catal. A: Gen. – 1996. – Vol. 144. – P. 7–57.

49 Ross J. Natural Gas Reforming and CO_2 Mitigation // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 100. – P. 151–158.

50 Wender I. Reactions of Synthesis Gas // Fuel Process. Technol. – 1996. – Vol. 48. – P. 189–297.

51 Turpeinen E., Raudaskoski R., Pongracz E., Keiski R.L. Thermodynamic Analysis of Conversion of Alternative Hydrocarbon-based Feedstocks to Hydrogen // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2008. – Vol. 33. – P. 6635–6643.

52 Wang J., Jin L., Zhou Y., Li Y., Hu H. Effect of $Ca(NO_3)_2$ addition in coal on properties of activated carbon for methane decomposition to hydrogen // Fuel Process. Technol – 2018. – Vol. 176. – P. 85-90.

53 Qian J.X., Chen T.W., Enakonda L.R., Liu D.B., Mignani G., Basset J.-M., Zhou L. Methane decomposition to produce CO_x-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review // Int. J. Hydrogen Energy. – 2020. –Vol.45. – P. 7981–8001.

54 Zhang X., Katelhon A., Sorda G., Helmin M., Rose M., Bardow A., Madlener R., Palkovits R., Mitsos A. CO_2 mitigation costs of catalytic methane decomposition // Energy – 2018 – Vol. 151. – P. 826–838.

55 Ali S., Al-Marri M.J., Abdelmoneim A.G., Kumar A., Khader M.M. Catalytic evaluation of nickel nanoparticles in methane steam reforming // Int. J. Hydrogen Energy – 2016. – Vol. 41. – P. 22876–22885.

56 Ibrahim A.A., Fakeeha A.H., Al-Fatesh A.S., Abasaeed A.E., Khan W.U. Methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production // Int. J. Hydrogen Energy – 2015. –Vol. 40. – P.7593–7600.

57 Reshetenko T., Avdeeva L., Khassin A., Kustova G., Ushakov V., Moroz E., Shmakov A., Kriventsov V., Kochubey D., Pavlyukhin Y.T. Coprecipitated iron-containing catalysts ($Fe-Al_2O_3$, $Fe-Co-Al_2O_3$, $Fe-Ni-Al_2O_3$) for methane decomposition at moderate temperatures: I. Genesis of calcined and reduced catalysts // Appl. Catal. A Gen. – 2004. – Vol.268. – P.127–138.

58 Muradov N.Z. CO_2-free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrocarbon fuel // Energy Fuels – 1998 – Vol.12. – P. 41–48.

59 Muradov N. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon // Catal. Commun – 2001. – Vol. 2. – P. 89–94.

60 Serrano D., Botas J., Guil-Lopez R. H_2 production from methane pyrolysis over commercial carbon catalysts: Kinetic and deactivation study // Int. J. Hydrogen Energy – 2009. – Vol. 34. – P. 4488–4494.

61 Muradov N., Smith F., Huang C. T-Raissi, A. Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases // Int. J. Hydrogen Energy – 2008. – Vol.38. – P. 2023–2035.

62 Awadallah A., Aboul-Enein A., El-Desouki D., Aboul-Gheit A. Catalytic thermal decomposition of methane to CO_x-free hydrogen and carbon nanotubes over MgO supported bimetallic group VIII catalysts // Appl. Surf. Sci. – 2014. –296. – P.100–107.

63 Wang J.J., Jing Y.Y., Zhang C.F., Zhao J.H. Review on multi-criteria decision analysis aid in sustainable energy decision-making // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2009. – Vol.13. – P.2263–2278.

64 Agueniou F., Vidal H., Yeste M.P., Hernandez-Garrido J.C., Cauqui M.A., Rodríguez-Izquierdo J.M., Calvino J.J., Gatica J.M. Ultrathin wash coat and very low loading monolithic catalyst with outstanding activity and stability in dry reforming of methane // Nanomaterials – 2020. –Vol. 10. – P.1-8.

65 Simonov M., Bespalko Y., Smal E., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Sadykov V. Nickel-containing ceria-zirconia doped with Ti and Nb. Effect of support composition and preparation method on catalytic activity in methane dry reforming // Nanomaterials – 2020. – Vol. 10. – P.1-19.

66 Novoa-Cid M., Baldovi H.G. Study of the photothermal catalytic mechanism of CO_2 reduction to CH_4 by ruthenium nanoparticles supported on titanate nanotubes // Nanomaterials. – 2020. –Vol.10. –P. 1-14.

67 Menshchikov I.E., Shkolin A.V., Strizhenov E.M., Khozina E.V., Chugaev S.S., Shiryaev A.A., Fomkin A.A., Zherdev A.A. Thermodynamic behaviors of adsorbed methane storage systems based on nanoporous carbon adsorbents prepared from coconut shells // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10. – P.1-26.

68 Eid K., Soliman K.A., Abdulmalik D., Mitoraj D., Sleim M.H., Liedke M.O., El-Sayed H.A., AlJaber A.S., Al-Qaradawi I.Y., Reyes O.M. Tailored fabrication of iridium nanoparticle-sensitized titanium oxynitride nanotubes for solar-driven water splitting: Experimental insights on the photocatalytic-activity-defects relationship // Catal. Sci. Technol. – 2020. –Vol. 10. – P.801–809.

69 Shabani S., Delavar M.A., Azmi M. Investigation of biomass gasification hydrogen and electricity co-production with carbon dioxide capture and storage // Int. J. Hydrogen Energy – 2013. – Vol.38. –P.3630–3639.

70 Ashik U., Daud W.W., 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.

71 Amin A.M., Croiset E., Epling W. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production // Int. J. Hydrogen Energy – 2011. –Vol. 36. – P. 2904–2935.

72 Yang L., Liu F., He J. Natural sand as a non-conventional catalyst for hydrogen production by methane thermo-catalytic decomposition // Int. J. Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – P.11625–11633.

73 Inaba M., Zhang Z., Matsuoka K., Soneda Y. Optimization of the reaction conditions for Fe-catalyzed decomposition of methane and characterization of the produced nanocarbon fibers // Catal. Today. – 2019. –Vol. 332. – P.11–19.

74 Oh S.C., Schulman E., Zhang J., Fan J., Pan Y., Meng J., Liu D. Direct non-oxidative methane conversion in a millisecond catalytic wall reactor // Angew. Chem. – 2019. –Vol. 131. – P. 7157–7160.

75 Moogi S., Jae J., Kannapu H.P., Ahmed A., Park E.D., Park Y.K. Enhancement of aromatics from catalytic pyrolysis of yellow poplar: Role of hydrogen and methane decomposition // Bioresour. Technol. – 2020. –Vol.315 –P.123835-123842.

76 Guo X., Fang G., Li G., Ma H., Fan H., Yu L., Ma C., Wu X., Deng D., Wei M. Direct, nonoxidative conversion of methane to ethylene, aromatics, and hydrogen // Science. –2014. –Vol. 344. –P.616–619.

77 Shi C., Wang S., Ge X., Deng S., Chen B., Shen J. A review of different catalytic systems for dry reforming of methane: Conventional catalysis-alone and plasma-catalytic system // J. CO_2 Util. – 2021. –Vol. 46. – P.101462.

78 Muhammad A., Awad A., Saidur R., Masiran N., Salam A., Abdullah B. Recent advances in cleaner hydrogen productions via thermo-catalytic decomposition of methane: Admixture with hydrocarbon // Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. –Vol. 43. – P.18713–18734.

79 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. Hydrogen Energy – 2017. –Vol.42. – P.13311–13320.

80 Moshrefi M.M., Rashidi F. Hydrogen production from methane decomposition in cold plasma reactor with rotating electrodes. // Plasma Chem. Plasma Process – 2018. – Vol. 38. – P, 503–515.

81 Yadav M.D., Dasgupta K., Patwardhan A.W., Kaushal A., Joshi J.B. Kinetic study of single-walled carbon nanotube synthesis by thermocatalytic decomposition of methane using floating catalyst chemical vapour deposition // Chem. Eng. Sci. – 2019. –Vol.196. – P.91–103.

82 Hasnan N.S., Timmiati S.N., Lim K.L., Yaakob Z., Kamaruddin N.H.N., Teh L.P. Recent developments in methane decomposition over heterogeneous catalysts: An overview // Mater. Renew. Sustain. Energy. – 2020. –Vol.9. – P. 1–18.

83 Dipu A.L. Methane decomposition into CO_x - free hydrogen over a Ni-based catalyst: An overview // Int. J. Energy Res. – 2021. – Vol.1. – P.1-20.

84 Lamacz A. CNT and H_2 production during CH_4 decomposition over Ni/$CeZrO_2$. I. A mechanistic study // Chem Engineering. – 2019. –Vol.3. –P.1-26.

85 Qian J.X., Chen T.W., Enakonda L.R., Liu D.B., Mignani G., Basset J.-M., Zhou L. Methane decomposition to produce CO_x-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review // Int. J. Hydrogen Energy – 2020. –Vol.45. – P.7981-8001.

86 Chai S.P., Zein S.H., Mohamed A.R. Preparation of carbon nanotubes over cobalt-containing catalysts via catalytic decomposition of methane // Chem. Phys. Lett. – 2006. – Vol.426. –P.345–350.

87 Avdeeva L., Kochubey D., Shaikhutdinov S.K. Cobalt catalysts of methane decomposition: Accumulation of the filamentous carbon // Appl. Catal. A Gen. –1999. – Vol.177. – P.43–51.

88 Zhou L., Enakonda L.R., Saih Y., Loptain S., Gary D., Del-Gallo P., Basset J.-M. Catalytic methane decomposition over Fe-Al_2O_3 // ChemSusChem. – 2016. – Vol.9. – P.1243–1248.

89 Jing X., Da B., Jean M., Lu Z. Methane decomposition to produce hydrogen and carbon nanomaterials over costless, iron-containing catalysts // J. Cleaner Production – 2021. –Vol. 302. – P. 128-139.

90 Tang L., Yamaguchi D., Burke N., Trimm D., Chiang K. Methane decomposition over ceria modified iron catalysts // Catal. Commun. –2010. –Vol.11. – P.1215–1219.

91 Pudukudy M., Yaakob Z. Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts supported on sol gel derived SiO_2 microflakes // Chem. Eng. J. – 2015. – Vol. 262. – P.1009–1021.

92 Wang I.W., Kutteri D.A., Gao B., Tian H., Hu J. Methane pyrolysis for carbon nanotubes and CO_x-free H_2 over transition-metal catalysts // Energy Fuels – 2018. – Vol.33. –P.197–205.

93 Qian J.X., Enakonda L.R., Wang W.J., Gary D., Del-Gallo P., Basset J.M., Liu D.B., Zhou L. Optimization of a fluidized bed reactor for methane decomposition over Fe/Al_2O_3 catalysts: Activity and regeneration studies // Int. J. Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – P.31700–31711.

94 Ziebro J., Lukasiewicz I., Borowiak-Palen E., Michalkiewicz B. Low temperature growth of carbon nanotubes from methane catalytic decomposition over nickel supported on a zeolite // Nanotechnology. – 2010. – Vol. 21. –P.145308-145314.

95 Ashik U., Abbas H.F., Abnisa F., Kudo S., Hayashi J.I., Daud W.W. Methane decomposition with a minimal catalyst: An optimization study with response surface methodology over Ni/SiO_2 nanocatalyst // Int. J. Hydrogen Energy – 2020. –Vol. 45. – P. 14383–14395.

96 Chen J., Li X., Li Y., Qin Y. Production of hydrogen and nanocarbon from direct decomposition of undiluted methane on high-nickeled Ni-Cu-alumina catalysts // Chem. Lett. – 2003. Vol.32. – P.424–425.

97 Курзина И.А. Градиентные поверхностные слои на основе наноразмерных металлических частиц: синтез, структура, свойства // Известия Томского политехнического университета – 2005. – Vol.4. – P.104-109.

98 Oh S.C., Schulman E., Zhang J., Fan J., Pan Y., Meng J., Liu D. Direct non-oxidative methane conversion in a millisecond catalytic wall reactor // Angew. Chem. – 2019. – Vol.131. – P.7157–7160.

99 Avdeeva L.B., Reshetenko T.V., Ismagilov Z.R., Likholobov V.A. Iron-containing catalysts of methane decomposition: Accumulation of filamentous carbon // Appl. Catal. A Gen. – 2002. –Vol.228. – P.53–63.

100 Kutteri D.A., Wang I.W., Samanta A., Li L., Hu J. Methane decomposition to tip and base grown carbon nanotubes and CO_x-free H_2 over mono-and bimetallic 3d transition metal catalysts // Catal. Sci. Technol. – 2018. –Vol.8. – P.858–869.

101 Pudukudy M., Yaakob Z., Akmal Z.S. Direct decomposition of methane over SBA-15 supported Ni, Co and Fe based bimetallic catalysts // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol.330. –P.418–430.

102 Shah N., Panjala D., Huffman G.P. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane // Energy Fuels – 2001. –Vol.15. –P.1528–1534.

103 Saraswat S.K., Pant K. Synthesis of hydrogen and carbon nanotubes over copper promoted Ni/SiO_2 catalyst by thermocatalytic decomposition of methane // J. Nat. Gas Sci. Eng. – 2013. – Vol.13. – P.52–59.

104 Awad A., Masiran N., Salam M.A., Vo D.N., Abdullah B. Non-oxidative decomposition of methane/methanol mixture over mesoporous Ni-Cu/Al_2O_3 Co-doped catalysts // Int. J. Hydrogen Energy – 2019. – Vol.44. –P.20889–20899.

105 Tan S. Wang, B., Active Sites for Adsorption and Reaction of Molecules on Rutile TiO_2 (110) and Anatase TiO_2 (001) Surfaces // Chin. J. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 28. – P.383-395.

106 Wang W., Wang H., Yang Y. Jiang S., Ni–SiO_2 and Ni–Fe–SiO_2 catalysts for methane decomposition to prepare hydrogen and carbon filaments // International Journal of Hydrogen Energy – 2012. – Vol.37. – P.9058-9066.

107 Решетенко Т.В., Авдеева Л.Б., Исмагилов З.Р., Чувилин А.Л., Ушаков В.А. Углеродоемкие Ni-Cu-Al_2O_3 катализаторы высокотемпературного разложения метана // Катал. Ген. – 2003. – Vol. 247. – P. 51–63.

108 Chen J., Li Y., Li Z., Zhang X. Production of CO_x-free hydrogen and nanocarbon by direct decomposition of undiluted methane on Ni–Cu–alumina catalysts // Applied Catalysis A: General – 2004. – Vol.269. – P. 179–186.

109 Chen J., Li X., Li Y., Qin Y. Production of Hydrogen and Nanocarbon from Direct Decomposition of Undiluted Methane on High-nickeled Ni–Cu–Alumina Catalysts // Chemistry Letters – 2003. – Vol.32. – P.424–425.

110 Li J., Yoon H., Wachsman E.D. Carbon dioxide reforming of methane in a $SrCe_{0.7}Zr_{0.2}Eu_{0.1}O_3$− δ proton conducting membrane reactor // International Journal of Hydrogen Energy – 2012. – Vol.37. –P.19125–19132.

111 Abdul R.M., Lee K., Yeoh W., Chai S., Ichikawa S.. Catalytic Decomposition of Methane to Carbon Nanotubes and Hydrogen: The Effect of Metal Loading on the Activity of CoO-MoO/Al_2O_3 catalyst // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures – 2013. – Vol.21 (2). – P.158-170.

112 Ray D., Reddy P., Subrahmanyam C. Ni-Mn/γ-Al_2O_3 assisted plasma dry reforming of methane // Catalysis Today – 2018. – Vol.309. –P.212–8.

113 Dossumov K., Ergazieva G.E., Ermagambet B.T., Myltykbayeva L.K., Telbayeva M.M., Mironenko A.V., Mambetova M.M., Kassenova Zh.M. Morphology and Catalytic Properties of Cobalt-Containing Catalysts Synthesized by Different Means // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2020. – Vol. 94 (4). – P. 880-882.

114 Yergaziyeva G., Makaeva N., Anissova M., Dossumov K., Mambetova M., Shaimerden Zh., Niyazbaeva A., Akkazin E.. Effect of preparation method on the

activity of Fe_2O_3-NiO/ γ-Al_2O_3 catalyst in decomposition of methane // Eurasian Chemico-Technological Journal – 2022. –Vol.24 (3). – P. 221-227.

115 Cao P., Adegbite S., Zhao H., Lester E., Wu T. Tuning dry reforming of methane for F-T syntheses: A thermodynamic approach // Appl Energ –2018. –Vol. 227. –P. 190-197.

116 CLSI M07. Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically, 11th Edition. - Introduced 2018-11-01. – Wayne: Clinical and laboratiry standards institute, 2018. –P. 112.

117 CLSI M27. Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeasts, 4th Edition. - Introduced 2017-11-30. – Wayne: Clinical and laboratiry standards institute, 2017. –P. 46.

118 Zhang T., Qiu Y., Liu G., Chen J., Peng Y., Liu B., Li J. Nature of active Fe species and reaction mechanism over high-efficiency Fe/CHA catalysts in catalytic decomposition of N_2O // Journal of Catalysis – 2020. – Vol. 392. –P. 322-335.

119 Wang C., Sun N., Zhao N., Wei W., Zhao Y. Template-free preparation of bimetallic mesoporous Ni-Co-CaO-ZrO_2 catalysts and their synergetic effect in dry reforming of methane // Catalysis Today – 2017. –Vol.281. – P.268–75.

120 Yue M., Lambert H., Pahon E., Roche R., Jemei S., Hissel D. Hydrogen energy systems: a critical review of technologies, applications, trends and challenges // Renew Sustain Energy Rev. – 2021. –Vol.146. – P. 111180-111215.

121 Horvath A., Nemeth M., Beck A., Maroti B., Safran G., Pantaleo G., La P. Strong impact of indium promoter on Ni/Al_2O_3 and Ni/CeO_2-Al_2O_3 catalysts used in dry reforming of methane // Applied Catalysis A: General – 2021. –Vol. 621. – P.118174-118188.

122 Zhang J., Jin L., Li Y., Hu H. Ni doped carbons for hydrogen production by catalytic methane decomposition // Int J Hydrog Energy – 2013. – Vol.38. –P.3937-3947.

123 Попович А., Разумов Н., Попович Т., Никифорова О., Новиков П. Механохимический синтез сплавов в системе Fe-36Ni // Металлургия и материаловедение – 2013. –Vol. 183. – P. 177-182.

124 Cristian H., Paula O., Nicola´s F., Jose L.G., Patricio R. Effect of Ni Loading on Lanthanide (La and Ce) Promoted c-Al_2O_3 Catalysts Applied to Ethanol Steam Reforming // Catal Lett. – 2016. – Vol. 146. – P. 433–441.

125 Pengpanich S., Meeyoo V., Rirksomboon T. Methane partial oxidation over Ni/CeO_2–ZrO_2 mixed oxide solid solution catalysts // Catal Today – 2004. – Vol.93 (95). – P.95–105.

126 Jang W.J., Shim J.O., Kim H.M., Yoo S.Y., Roh, H.S. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties // Catalysis Today – 2018. – Vol. 18. – P.1-47.

127 Ayillath K.D., Wang I.W., Samanta A., Li L., Hu J. Methane decomposition to tip and base grown carbon nanotubes and CO_x-free H_2 over mono- and bimetallic 3d transition metal catalysts // Catal Sci Technol – 2018. –Vol. 8. –P.858-869.

128 Hasnan N., Timmiati S.N., Lim K.L., Yaakob Z., Kamaruddin N.H., Teh L.P. Recent developments in methane decomposition over heterogeneous catalysts: an overview // Materials for Renewable and Sustainable Energy – 2020. – Vol.9. –P.8-20.

129 Dossumov, K., Yergazieva, G. Y., Churina, D. H., Tayrabekova, S. Z., & Tulebayev, E. M. Effect of the Method of Preparation of a Supported Cerium Oxide Catalyst on its Activity in the Conversion of Ethanol to Ethylene // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2016. – Vol. 52(2). – P.123-126.

130 Lisboa J.S., Terra L.E., Silva P.R., Saitovitch H., Passos F.B. Investigation of Ni/Ce–ZrO_2 catalysts in the autothermal reforming of methane // Fuel Processing Technology – 2011 – Vol.92. –P.2075– 2082.

131 Reynoso A.J., Ayastuy J.L., Iriarte-Velasco U., Gutierrez-Ortiz M.A. Prehistoric schistosomiasis parasite found in the Middle East // Applied Catalysis B:Environmental – 2018. – Vol.239. –P.86–101.

132 Kalsoom, U., Rafique, M. S., Shahzadi, S., Fatima, K., & ShaheeN, R. Bi-tri- and few-layer graphene growth by PLD technique using Ni as catalyst // Materials Science-Poland – 2018. – Vol.35 (4). – P.687–693.

133 Yeleuov M., Seidl C., Temirgaliyeva T., Taurbekov A., Prikhodko N., Lesbayev B., Kumekov S. Modified Activated Graphene-Based Carbon Electrodes from Rice Husk for Supercapacitor Applications // Energies – 2020. – Vol.13 (18) –P. 1-10.

134 Memon N.K., Tse S.D., Al-Sharab J.F., Yamaguchi H., Goncalves A.B., Kear B.H., Chhowalla M. Flame synthesis of graphene films in open environments // Carbon – 2011. – Vol.49 (15). – P.5064–5070.

135 Silva R.R., Oliveira A.H., Guarino A.C., Toledo B.B., Moura M.B., Oliveira B.T., Passos F.B. Effect of support on methane decomposition for hydrogen production over cobalt catalysts // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol.41 (16). – P.6763–6772.

136 Pengpanich S., Meeyoo V., Rirksomboon T. Methane partial oxidation over Ni/CeO_2–ZrO_2 mixed oxide solid solution catalysts // Catal. Today – 2004. –Vol. 93. – P. 93–95.

137 Horvath A., Nemeth M., Beck A., Maroti B., Safran G., Pantaleo G., Liotta L.F., Venezia A.M., La Parola V. Strong impact of indium promoter on Ni/Al_2O_3 and Ni/CeO_2-Al_2O_3 catalysts used in dry reforming of methane // Appl. Catal. A: Gen. – 2021. – Vol. 621. – P.118174-118184.

138 Zhang J., Jin L., Li Y., Hu H., Ni doped carbons for hydrogen production by catalytic methane decomposition // Int. J. Hydrogen Energy – 2013. – Vol. 38. – P.3937–3947.

139 Soloviev S.O., Gubareni I.V., Orlyk S.M. Oxidative reforming of methane on structured nickel–alumina catalysts: a review // Theor. Exp. Chem. – 2018. – Vol. 54. – P.293–315.

140 Nishii H., Miyamoto D., Umeda Y., Hamaguchi H., Suzuki M., Tanimoto T. Catalytic Activity of Several Carbons with Different Structures for Methane Decomposition and By-Produced Carbons // Appl.Surf. Sci. – 2019. – Vol.473. – P. 291–297.

141 Yu Y., Fu F., Shang L., Cheng Y., Gu Z., Zhao Y. Bioinspired Helical Microfibers from Microfluidics // Adv. Mater. – 2017. – Vol.29. – P.1605765-160572.

142 Gupta A., Chen G., Joshi P., Tadigadapa S., Eklund P.C. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films // Nano Lett. – 2006. – Vol.6. – P.2667–2673.

143 Sallah E., Al-Shatty W., Pleydell-Pearce C., London A.J., Smith C. Distinguishing of carbons and oxidation behaviour (Part 1): Exploring model-free kinetics and RAMAN spectroscopy as a synergistic approach for evaluating carbon-bonded-refractories // Carbon Trends – Vol.8. – P.100174-100182.

144 Memon N.K., Tse S.D., Al-Sharab J.F., Yamaguchi H., Goncalves A.M., Kear B.H., Jaluria Y., Andrei E.Y., Chowalla M. Flame synthesis of graphene films in open environments // Carbon – 2011. – Vol.49. – P.5064–5070.

145 Kalsoom U., Rafique M.S., Shahzadi S., Fatima K., Shahee N.R. Bi- tri- and few-layer graphene growth by PLD technique using Ni as catalyst // Mater. Sci.-Poland – 2018. – Vol.35. – P.687–693.

146 Yeleuov M., Seidl C., Temirgaliyeva T., Taurbekov A., Prikhodko N., Lesbayev B., Sultanov F., Daulbayev C., Kumekov S. Modified Activated Graphene-Based Carbon Electrodes from Rice Husk for Supercapacitor Applications // Energies – 2020. – Vol.13. – P.1-10.

147 Hasnan N., Timmiati S.N., Lim K.L., Yaakob Z., Kamaruddin N., Teh L.P. Recent developments in methane decomposition over heterogeneous catalysts: an overview // Materials for Renewable and Sustainable Energy – 2020. –Vol.9. – P.8-20.

148 Pandey B., Das A., Kaur T., Kumar A., Khan M., Hussain D., Tomar G. Performance Evaluation of FIR Filter After Implementation on Different FPGA and SOC and Its Utilization in Communication and Network // Wireless Personal Communications – 2017. – Vol.95 (2). – P. 375–389.

149 Holz J., Pfeffer C., Zuo H., Beierlein D., Richter G., Klemm E., Peters R. In-situ Generated Gold Nanoparticles on Active Carbon as Reusable Highly Efficient Catalysts for a C_{sp3}–C_{sp3} Stille Coupling // Angew. Chem. Int. Ed. – 2019. – Vol.4. – P.1-7.

150 Al-Fatesh A.S., Kumar R., Kasim S.O., Ibrahim A.A., Fakeeha A.H., Abasaeed A.E. The effect of modifier identity on the performance of Ni-based catalyst supported on g-Al_2O_3 in dry reforming of methane // Catal Today. – 2020. –Vol.348. –P.1-7.

151 Pudukudy M., Yaakob Z., Mazuki M.Z., Takriff M.S., Jahaya S.S. One-pot sol-gel synthesis of MgO nanoparticles supported nickel and iron catalysts for undiluted methane decomposition into CO_x free hydrogen and nanocarbon // Applied Catalysis B:Environ – 2017. –Vol.218. – P. 298–316.

152 Yue B.H., Zhou R.X., Wang Y.J., Zheng X.M. Effect of rare earths (La, Pr, Nd, Sm and Y) on the methane combustion over Pd/Ce-Zr/Al_2O_3 catalysts // Applied Catalysis A: General –2005. –Vol.295 (1). – P. 31-39.

153 Roh H.S., Jun K.W., Dong W.S., Chang J.S., Park S.E., Joe Y.I. Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts supported on Al_2O_3 modified with La_2O_3, MgO, and CaO // Catal Surv Asia – 2002. – Vol.12 (4). – P.239–252.

154 Xu J.K., Zhou W., Li Z.J., Wang J.H., Ma J.X. Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts // Int. J. Hydrogen Energy – 2009. –Vol.34. – P. 6646–6654.

155 Roh H.S., Potdar H.S., Jun K.W., Kim J.W., Oh Y.S. Highly active and stable Ni/Ce-ZrO_2 catalyst for H_2 production from methane // ApplCatal A. – 2004. – Vol. 181 (1-2). – P. 137-142.

156 Yergaziyeva G.Y., Makayeva N.M., Shaimerden Zh., Soloviev S.O., Telbayeva M.M., Akkazin E.A. Catalytic Decomposition of Methane over Al_2O_3 Supported Mono- and Bimetallic Catalysts // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. – 2021. – Vol. 17 (1). – P. 1-12.

157 G. Yergaziyeva, N. Makayeva, A. Abdisattar, M. Yeleuov, S. Soloviev, M. Anissova, A. Taurbekov, K. Dossumov, E. Akkazin & C. Daulbayev. Electrochemical synthesis of Fe-containing composite for methane decomposition into hydrogen and nano-carbon \\ Chemical Papers. – 2022. – Vol.76. – P. 7405-7417.

158 Oh Y.S., Roh H.S., Jun K.W. A highly active catalyst, Ni/Ce-ZrO_2/θ-Al_2O_3, for on-site H_2 generation by steam methane reforming: pretreatment effect // Int. J. Hydrogen Energy – 2003. –Vol. 28. –P. 1387-1392.

159 Cai X., Dong X., Lin W. Effect of CeO_2 on the catalytic performance of Ni/Al_2O_3 for autothermal reforming of methane // Journal of Natural Gas Chemistry – 2008. – Vol.7 (1). – P. 98–102.

160 Bahari M.B., Setiabudi H.D., Duy N.T., Phuong P.T., Duc T.Q., Abdul J.A.. Insight into the influence of rare-earth promoter (CeO_2, La_2O_3, Y_2O_3, and Sm_2O_3) addition toward methane dry reforming over Co/mesoporous alumina catalysts // Chem. Eng. Sci. – 2020. – Vol.228. –P.115967-115978.

161 Cao Y., Li H., Zhang J., Shi L., Zhang D. Promotional effects of rare earth elements (Sc, Y, Ce, and Pr) on NiMgAl catalysts for dry reforming of methane // RSC Adv – 2016. – Vol.6. – P.112215-112225.

162 Ергазиева Г., Макаева Н., Шаймерден Ж. и др. Влияние взаимодействия компонентов в никель-кобальтовых катализаторах на их активность в разложении метана // Горение и плазмохимия – 2021. – -Т. 19, №3. – С. 189-196.

163 Al-Fatesh A.S. Non-supported bimetallic catalysts of Fe and Co for methane decomposition into H_2 and a mixture of graphene nanosheets and carbon nanotubes // International Journal of Hydrogen Energy – 2022. –Vol.23. – P. 3199-3211.

164 Тихомиров С., Кимстач Т. Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов // Аналитика – 2011. – Vol.1. – P. 1-10.

165 Ahmed W., Awadallah A.E., Aboul-Enein A.A. Ni/CeO_2-Al_2O_3 catalysts for methane thermocatalytic decomposition to CO_x-free H_2 production // Int. J. Hydrogen Energy – 2016. – Vol.41, –P. 18484–18493.

166 Makvandi S., Alavi S. CO_x free hydrogen production by catalytic decomposition of methane over porous Ni/Al_2O_3 catalysts // Iranian J. Chem. Eng. – 2011. – Vol.8. – P. 24–33.

167 Makayeva N., Yergaziyeva G.,Soloviev S., Kutelia E., Nadaria L., Tsurtsumia O., Zhuginis B., Annisova M., Mambetova M., Dossumov K. Effects of cerium oxide on the activity of $Fe\text{-}Ni/Al_2O_3$ catalyst in the decomposition of methane // Inorganic Chemistry Communications – 2023, –Vol.10. – P. 112047.

168 Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review // Int Mater Rev. –2010. – Vol.55. – P.41–64.

169 Makayeva N., Yergazieva G., Anisova M., Shaimerden J., Dossumov K. Effect of the interaction of components in a nickel-molybdenum catalyst on its activity in decomposition of methane to hydrogen // Chemical Bulletin of Kazakh National University. –2022. –Vol. 106 (3). – P. 12-19.

170 Dresselhaus M.S., Jorio A., Hofmann M., Dresselhaus G., Saito R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy // Nano Lett. – 2010. – Vol.10. – P.751–758.

171 Lopez-Lorente A.I., Simonet B.M., Valcarcel M. Raman spectroscopic characterization of single walled carbon nanotubes: influence of the sample aggregation state // Analyst – 2014. – Vol.139. – P. 290-298.

172 Qian J.X., Liu D.B., Basset J.M., Zhou L. Methane decomposition to produce hydrogen and carbon nanomaterials over costless, iron-containing catalysts // Journal of Cleaner Production – 2021. – Vol.320. – P.6526-6527.

173 Qiang L., Pan W., Jian H., Wei J., Changjun L. $NiFe/Al_2O_3/Fe$ - frame catalyst for CO_x-free hydrogen evolution from catalytic decomposition of methane: Performance and kinetics // Chemical Engineering Journal – 2022. – Vol.436. – P. 133-145.

174 Dai H., Song Z., Wang H., Cui Q. Efficient production of hydrogen by catalytic decomposition of methane with Fe-substituted hexaaluminate coated packed bed // Energy – 2023. – Vol.273. – P.127-139.

175 Amin A.M., Croiset E., Constantinou C., Epling W. Methane cracking using Ni supported on porous and non-porous alumina catalysts // Int J Hydrog Energy – 2012. – Vol.37. – P.9038–9048.

176 Nasir U.M., Daud W.M., Abbas H.F. Potential hydrogen and non-condensable gases production from biomass pyrolysis: insights into the process variables // Renew Sustain Energy Rev – 2013. – Vol.27. – P.204-224.

177 Snoeck J.W., Froment G.F., Fowles M. Filamentous carbon formation and gasification: thermodynamics, driving force, nucleation, and steady-state growth // J Catal – 1997. – Vol.169. – P.240-249.

178 Snoeck J.W., Froment G.F., Fowles M. Kinetic study of the carbon filament formation by methane cracking on a nickel catalyst // J Catal – 1997. – Vol.169. – P.250-262.

179 Shustorovich E., Bell A.T. An analysis of Fischer-Tropsch synthesis by the bondorder-conservation-Morse-potential approach // Surf Sci –1991. – Vol.248. – P.359–68.

180 Li J., Croiset E., Ricardez-Sandoval L. Methane dissociation on Ni (100), Ni (111), and Ni (553): a comparative density functional theory study // J Mol Catal A: Chem –2012. – Vol.365. – P.103-114.

181 Xu Y., Fan C., Zhu Y.A., Li P., Zhou X.G., Chen D. Effect of Ag on the control of Ni-catalyzed carbon formation: a density functional theory study // Catal Today – 2012. – Vol.186. – P.54–62.

182 Catalog website of Flagma: [Electronic resource]. URL: https://flagma.kz/1661448/ (Access date: 15.09.2020)