

УДК 541.124:547.211:546.11:546.74

## ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО СОПРЯЖЕНИЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА И АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА Ni С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА ВОДОРОДА И СИНТЕЗ-ГАЗА

© 2025 г. В. Ю. Бычков<sup>а, \*</sup>, Ю. П. Тюленин<sup>а</sup>, Ю. А. Гордиенко<sup>а</sup>, О. Н. Сильченкова<sup>а</sup>,  
М. М. Слинко<sup>а</sup>, В. Н. Корчак<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: bychkov@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 26.09.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 03.02.2025 г.

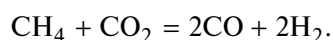
Исследованы углекислотная конверсия метана (УКМ) в стационарном режиме, окисление метана (ОМ) кислородом в автоколебательном режиме, а также совместное протекание УКМ и ОМ на образце никелевой фольги размером 12 × 12 мм. Установлено, что при совместном протекании реакций УКМ и ОМ имеет место кинетическое сопряжение этих реакций, которое проявляется в существенном ускорении реакции УКМ и увеличении концентрации H<sub>2</sub> и CO в определенных фазах автоколебательного цикла по сравнению аналогичными параметрами на данном образце Ni в стационарном режиме. Эффект ускорения углекислотной конверсии метана и увеличения средних за период концентраций H<sub>2</sub> и CO наблюдали в интервале температур 575–700°C. Концентрация H<sub>2</sub>, средняя за период колебаний, максимально возрастала в 13.8 раза при температуре 625°C при использовании исходной газовой смеси 48.25% CH<sub>4</sub>–48.25% CO<sub>2</sub>–3.5% O<sub>2</sub>. Максимальный рост концентрации CO, средней за период колебаний, составлял 4.6 раза при температуре 625°C.

**Ключевые слова:** кинетическое сопряжение, углекислотная конверсия метана, окисление метана, автоколебания, никель

**DOI:** 10.31857/S0453881125010021, **EDN:** EIPPWU

### ВВЕДЕНИЕ

Реакцию углекислотной конверсии метана (УКМ) интенсивно изучают на протяжении нескольких последних десятилетий [1–16]. Интерес к этой реакции обусловлен тем, что в ней два исходных газа, создающих парниковый эффект в атмосфере (CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>), превращаются в синтез-газ с отношением H<sub>2</sub>/CO, подходящим для синтеза углеводородов и кислородсодержащих соединений в процессе Фишера–Тропша:



Однако есть несколько серьезных проблем, таких как образование кокса и спекание металлического компонента, которые снижают каталитическую активность и стабильность катализаторов и, соответственно, препятствуют коммерциализации этого процесса. Для решения указанных проблем в последние годы было

выполнено множество работ [1–16], в которых авторы тестировали в реакции УКМ различные комбинации активного металла, промотора, носителя и метода приготовления, а также разные конфигурации реакционных систем и условий проведения реакции.

Наиболее часто в реакции УКМ в качестве катализатора исследуют нанесенные никелевые системы. Однако они склонны к отложению кокса на поверхности металла, что может приводить к их деактивации и/или забиванию трубок с катализатором внутри реактора. В литературе были предложены различные методы для снижения коксообразования на никелевых системах. Например, было показано, что накопление кокса уменьшается, когда в катализатор добавляют оксиды щелочноземельных или редкоземельных металлов [17–23]. В ряде публикаций предлага-

ют использовать циклические режимы (chemical looping) с периодической регенерацией образцов [24—28]. Другим способом является добавление  $O_2$  к исходной газовой смеси, что может приводить к росту выхода  $H_2$  и  $CO$  [29, 30]. Ранее мы предложили модифицированный способ с добавлением  $O_2$  в исходную смесь  $CH_4/CO_2$ , который отличается тем, что каталитическая реакция происходит в автоколебательном режиме [31, 32]. Известно [33—38], что окисление метана на никеле может протекать в автоколебательном режиме, когда никель применяется в массивной форме (фольга, проволока, пенометалл и т. п.). В автоколебательном режиме в двух разных фазах колебания чередуются парциальное окисление метана, которое сопровождается отложением углерода на катализаторе, и глубокое окисление метана, в ходе которого накопленный ранее углерод сгорает с образованием  $CO_2$ . Таким образом, в автоколебательном режиме реакции происходит периодическая регенерация никеля без использования дополнительных технологических приемов, таких как переключение разных газовых потоков, перемещение катализатора между разными реакторами и т. п.

Эффект авторегенерации в процессе окисления метана можно применять для регенерации никеля в реакции УКМ за счет кинетического сопряжения реакций УКМ и окисления метана (ОМ). Первые результаты такого исследования были опубликованы нами в работах [31, 32], где было обнаружено относительное увеличение скорости УКМ на никелевой фольге в отдельных фазах колебательного цикла. Было изучено влияние концентрации  $O_2$  в исходной смеси в интервале 3.5—0.5 об.%  $O_2$  на рост скорости УКМ и показано, что лучшие результаты достигаются при содержании 3.5%  $O_2$ . Мы не повышали концентрацию  $O_2$  в исходной смеси выше 3.5%  $O_2$ , чтобы избежать условий, когда реакция ОМ будет превалировать над реакцией УКМ и эффект кинетического сопряжения будет не столь очевидным. К сожалению, в условиях, исследованных в [31, 32] (образец никелевой фольги размером  $3 \times 10$  мм), увеличение скорости УКМ не приводило к существенному росту концентрации  $H_2$  в продуктах реакции. В дальнейшем исследовании была поставлена задача расширить диапазон экспериментальных условий за счет использования различных форм металлического никеля. Мы протестировали различные отрезки никелевой фольги, а также проволоки и пеноникеля. В случае образцов проволоки и пеноникеля автоко-

лебания были обнаружены лишь в узких температурных интервалах ( $600\text{—}625^\circ\text{C}$  и  $675\text{—}700^\circ\text{C}$  соответственно) с малым образованием  $H_2$ . Лучшие результаты были получены для отрезков Ni-фольги размером  $12 \times 12$  мм и для исходной газовой смеси состава  $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$  с добавкой 3.5 об.%  $O_2$ . В настоящей работе мы детально описываем результаты сравнения каталитической активности образца никелевой фольги  $12 \times 12$  мм в стационарной реакции УКМ в потоке газовой смеси с соотношением  $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$  и активности того же никелевого образца в аналогичной смеси с небольшой добавкой кислорода (3.5%) в условиях автоколебательного режима.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали образец никелевой фольги размером  $12 \times 12 \times 0.1$  мм. Образец помещали в трубчатый кварцевый реактор с внутренним диаметром 6 мм, складывая его гармошкой. Трубку реактора устанавливали вертикально. Образец фольги также располагали вертикально по центру трубки. Поток газа подавали в реактор сверху вниз, так что протекающий газ обтекал поверхность фольги. Измерения проводили при атмосферном давлении в интервале температур  $500\text{—}750^\circ\text{C}$ .

Часть газового потока, выходящего из реактора, направляли в масс-спектрометр OmniStar GSD301 (“Pfeiffer”, Германия). Масс-спектрометр непрерывно регистрировал сигналы с  $m/z = 2$  ( $H_2$ ), 18 ( $H_2O$ ), 28 ( $CO$ ,  $CO_2$ ), 32 ( $O_2$ ), 40 (Ar), 44 ( $CO_2$ ) ( $m/z$  обозначает отношение молекулярной массы ионизированных молекул к их заряду). Чтобы определить содержание  $CO$  в продуктах, из сигнала с  $m/z = 28$  вычитали величины, соответствующие вкладам от  $CO_2$ .

Для каталитических испытаний использовали следующие газовые смеси:

1) для тестирования скорости стационарной реакции УКМ применяли смесь состава  $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$ ;

2) для одновременного тестирования реакций УКМ и ОМ к смеси состава  $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$  добавляли  $O_2$  в количестве 3.5 об.% (48.25%  $CH_4$ —48.25%  $CO_2$ —3.5%  $O_2$ );

3) для тестирования только реакции ОМ использовали смесь  $CH_4 : Ar = 1 : 1$  с добавкой 3.5%  $O_2$  (48.25%  $CH_4$ —48.25% Ar—3.5%  $O_2$ ), а также смесь состава  $CH_4 : O_2 : Ar = 20 : 5 : 1$  (77%  $CH_4$ —19%  $O_2$ —4% Ar).

Концентрацию  $O_2$  выбрали таким образом, чтобы количество  $O_2$  было достаточно малым по сравнению с количеством  $CO_2$ , но достаточно большим, чтобы наблюдались регулярные автоколебания за счет реакции окисления. Скорость потока составляла 15–30 мл/мин.

В случае наблюдения автоколебаний для концентраций газообразных продуктов вычисляли средние за период колебания значения. Для этой цели проводили интегрирование кривых концентраций соответствующих веществ для интервала времени, включающего несколько целых периодов колебаний, и делили интегральную величину на величину данного интервала времени. Полученные значения концентраций (и производные от них величины конверсий) называли средними за период колебания.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Углекислотная конверсия метана на никелевой фольге в стационарном режиме*

Скорость углекислотной конверсии метана на фольге никеля тестировали в потоке смеси с соотношением  $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$  в интервале температур 600–750°C. В табл. 1 приведены величины стационарных конверсий метана и  $CO_2$ , а также концентраций  $H_2$  и  $CO$  при разных температурах при скорости потока 20 мл/мин. Рис. 1а, 1б показывают влияние скорости потока в интервале 15–30 мл/мин на конверсию  $CO_2$

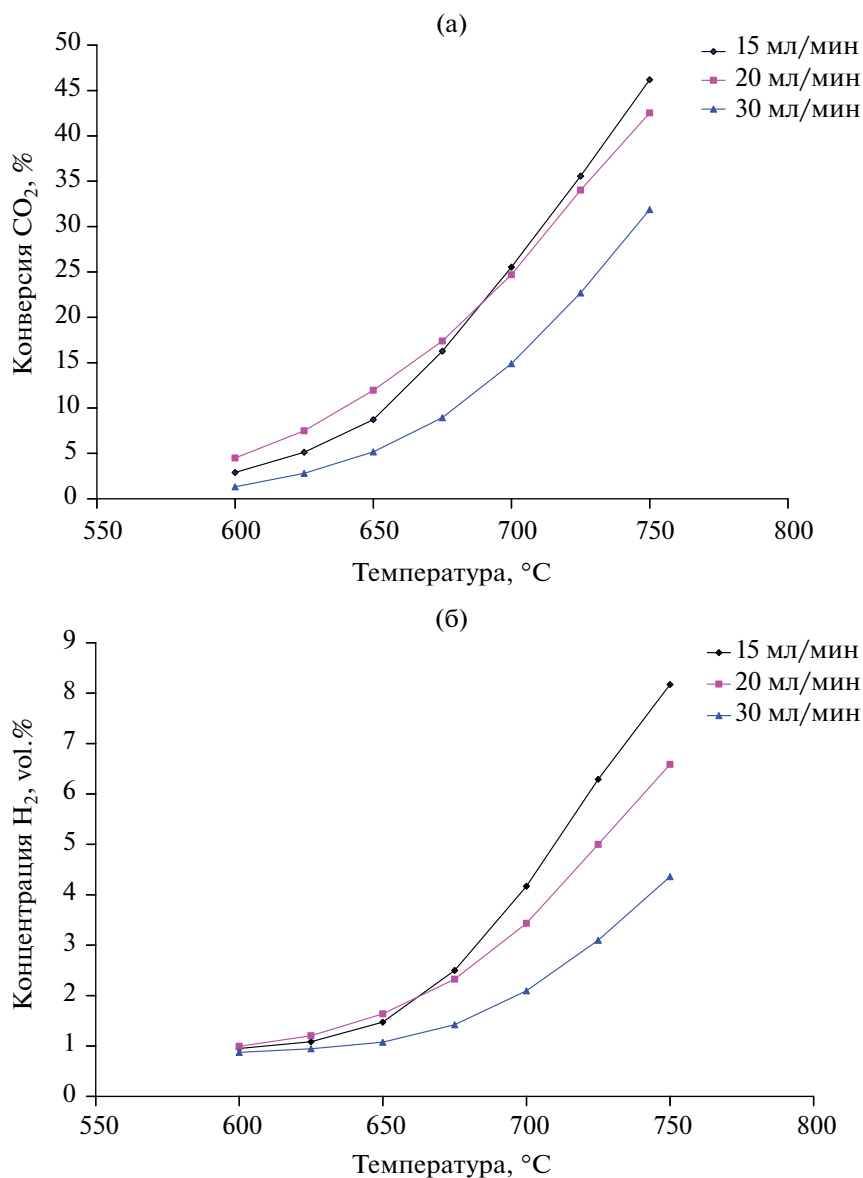
и концентрацию  $H_2$ . При температурах выше 675°C конверсия  $CO_2$  и концентрация  $H_2$  монотонно снижаются с ростом скорости потока газа. Однако в интервале 600–675°C максимальные величины были получены для промежуточной скорости потока 20 мл/мин. Из приведенных данных видно, что при температуре 750°C и, вероятно, выше достигаются достаточно высокие концентрации  $H_2$  и  $CO$ , но при более низких температурах 600–700°C в данных условиях стационарные концентрации  $H_2$  и  $CO$  относительно небольшие.

В условиях термодинамического равновесия для исходной смеси  $CO_2 : H_4 = 1 : 1$  при давлении 100 кПа система должна содержать 26.5 и 35 мол.%  $H_2$  при 600 и 700°C соответственно [3]. Это на порядок больше, чем мы наблюдаем в эксперименте в наших условиях. Одной из причин низкой скорости УКМ на нашем катализаторе может быть торможение реакции из-за блокировки поверхности никеля углеродными отложениями/коксом. Ранее [39] мы показали методом термогравиметрии, что при нагреве катализатора  $Ni/Al_2O_3$  в потоке смеси  $CO_2 : CH_4 = 1 : 1$  от 30 до 800°C значительный рост веса катализатора за счет накопления углерода происходит в интервале 500–650°C. При более высоких температурах увеличение веса прекращалось. Этот результат подтверждает, что низкая скорость УКМ на никеле связана с отравлением катализатора углеродом.

**Таблица 1.** Величины конверсии метана и  $CO_2$  (%) и концентрации  $H_2$  и  $CO$  при углекислотной конверсии метана на фольге  $Ni^*$

Температура, °C	Конверсия, %		Концентрация, об.%	
	$CO_2$	$CH_4$	$H_2$	$CO$
600	4.48	2.73	0.99	2.82
625	7.48	5.05	1.20	4.85
650	11.94	8.21	1.64	7.84
675	17.37	11.98	2.32	11.78
700	24.69	17.01	3.43	17.22
725	34.01	23.65	5.00	24.63
750	42.53	30.00	6.58	31.74

\*Условия процесса:  $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$ , 20 мл/мин.

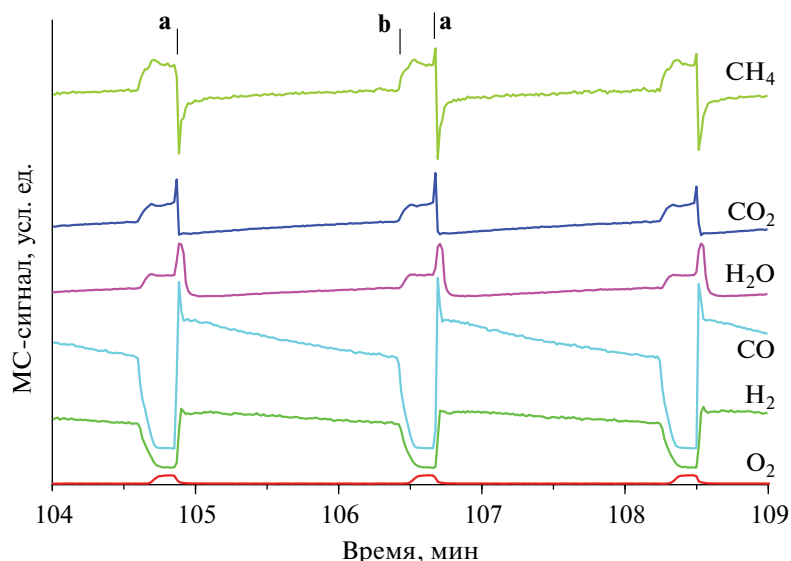


**Рис. 1.** Зависимости конверсии  $\text{CO}_2$  (а) и концентрации  $\text{H}_2$  (б) от температуры при взаимодействии Ni-фольги с потоком смеси  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$ .

#### *Окисление метана на никелевой фольге в автоколебательном режиме*

Автоколебания при окислении метана на никеле ранее уже наблюдали на никелевой фольге, проволоке и пенометалле различного размера [33–38]. В настоящей работе мы воспроизвели эти результаты для нашего образца фольги никеля в диапазоне температур 650–700°C при скоростях потока смеси 77%  $\text{CH}_4$ —19%  $\text{O}_2$ —4%  $\text{Ar}$ , равных 20–40 мл/мин. На рис. 2 показаны автоколебания скорости реакции при температуре 700°C и скорости потока 40 мл/мин. При таких условиях фиксируются автоколебания с наиболее выраженной

структурой. Из рис. 2 видно, что колебания состоят из двух чередующихся фаз **a–b** и **b–a**. Фаза **a–b** характеризуется большим расходом метана и кислорода и меньшим образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , чем фаза **b–a**. Кроме того, в фазе **a–b** происходит интенсивное образование  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Напротив, в фазе **b–a** скорость окисления метана замедляется, и наблюдается только глубокое окисление метана до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а продукты парциального окисления  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  практически отсутствуют. Ранее методами РФА, ТГ было установлено [36, 38, 40], что в фазе **a–b** поверхность никеля находится в восстановленном металлическом состоянии,

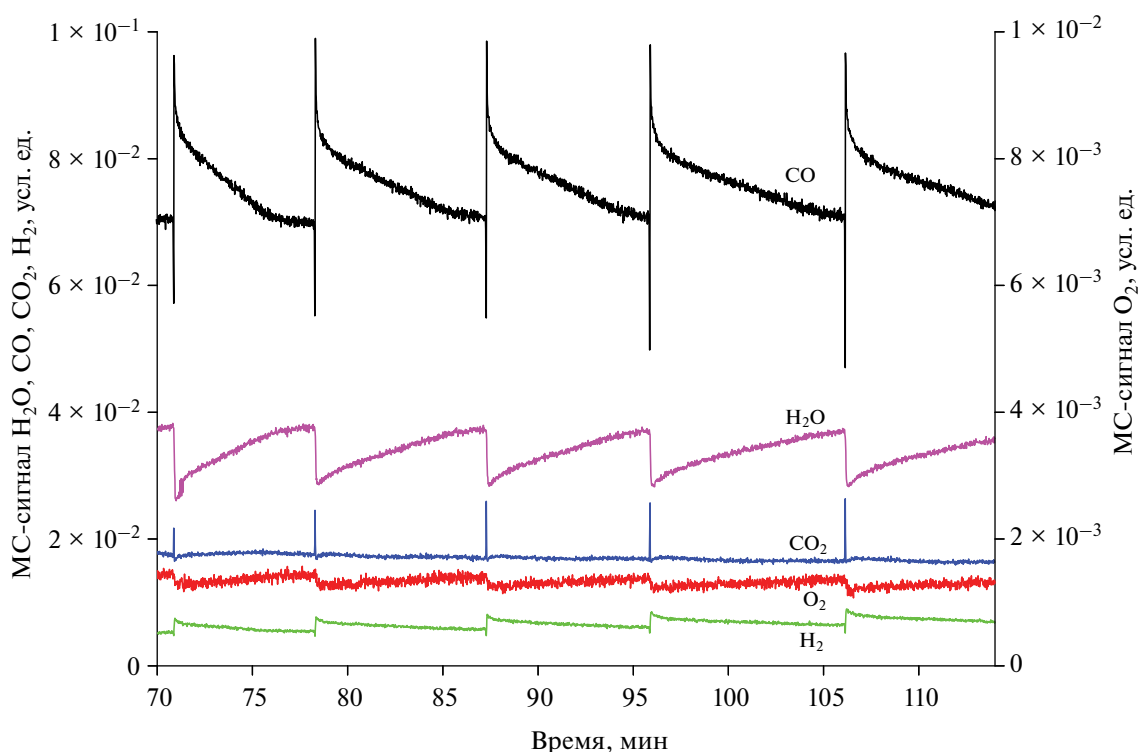


**Рис. 2.** Временные изменения сигналов масс-спектрометра при значениях  $m/z$ , равных 2 ( $\text{H}_2$ ), 15 ( $\text{CH}_4$ ), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{CO}$ ), 32 ( $\text{O}_2$ ), 44 ( $\text{CO}_2$ ), при взаимодействии смеси 77%  $\text{CH}_4$ —19%  $\text{O}_2$ —4%  $\text{Ar}$  с Ni-фольгой при 700°C (40 мл/мин).

а в фазе **б—а** — в окисленном состоянии. Также было показано [36, 40], что в процессе автоколебаний имеет место периодическое накопление углерода на катализаторе в фазе **а—б** и его удаление в фазе **б—а** путем окисления до оксидов углерода. Таким образом, в ходе колебаний происходит пе-

риодическое закоксовывание поверхности никеля и последующая регенерация активной поверхности за счет сгорания накопленного кокса.

На рис. 3 приведены результаты процесса окисления метана на том же образце никеля в потоке



**Рис. 3.** Временные изменения сигналов масс-спектрометра при значениях  $m/z$ , равных 2 ( $\text{H}_2$ ), 15 ( $\text{CH}_4$ ), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{CO}$ ), 32 ( $\text{O}_2$ ), 44 ( $\text{CO}_2$ ), при взаимодействии смеси 48.25%  $\text{CH}_4$ —48.25%  $\text{Ar}$ —3.5%  $\text{O}_2$  с Ni-фольгой при 650°C (30 мл/мин).

смеси с меньшим содержанием кислорода — 3.5%. Из рис. 3 видно, что автоколебательный режим реакции наблюдается и при таких концентрациях, однако температурный интервал автоколебаний (колебания фиксировали при 550—650°C) смещается в сторону меньших температур. Сохранение автоколебаний при такой низкой концентрации  $O_2$  позволяет использовать эту реакцию для изучения кинетического сопряжения с реакцией УКМ.

*Совместное протекание окисления метана и углекислотной конверсии метана на никелевой фольге в автоколебательном режиме*

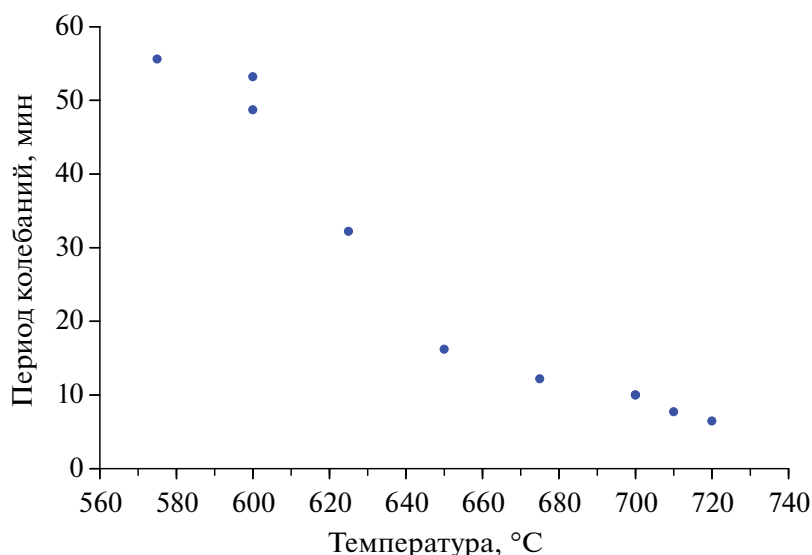
Совместное проведение реакций УКМ и ОМ выполняли в потоке смеси 48.25%  $CH_4$ —48.25%  $CO_2$ —3.5%  $O_2$ . Регулярные автоколебания скорости реакции в данной смеси наблюдали в интервале температур 575—720°C. При температуре ниже 575°C колебания становились очень редкими и нерегулярными, а при повышении температуры до 730°C и выше колебания исчезали. Период колебаний уменьшался с ростом температуры от 55 мин при 575°C до 6.5 мин при 720°C (рис. 4).

На рис. 5а—5в показаны колебания концентраций  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $H_2$  и  $O_2$  при температурах 700, 650 и 600°C. Из рисунков следует, что, как и в эксперименте, результаты которого приведены на рис. 2, период колебания состоит из двух фаз **a—b** и **b—a** (обозначены только на рис. 5в для температуры 600°C, так как при температурах 700 и 650°C точки **a** и **b** были бы расположены слишком близко по времени), различающихся

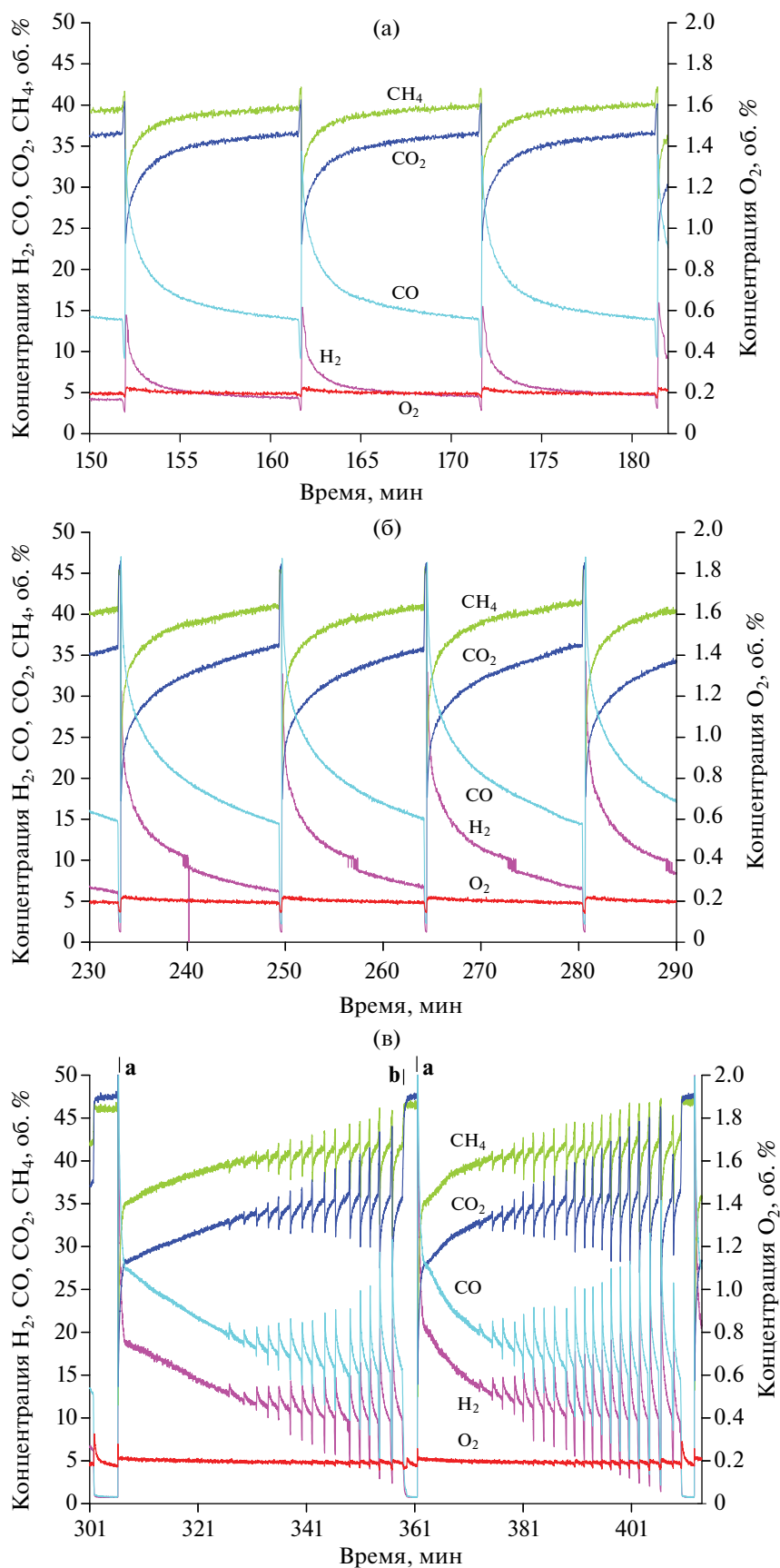
скоростями расходования метана и кислорода. Фаза колебания **a—b** начинается резким падением содержания метана и кислорода в газовой смеси, а также ростом интенсивности сигналов  $CO$ ,  $H_2$  и  $H_2O$ . В отличие от рис. 2, при этом также наблюдается отрицательный пик на кривой  $CO_2$ , свидетельствующий об одновременном увеличении скорости УКМ. Аналогично фаза колебаний **b—a** начинается резким ростом сигналов метана,  $O_2$  и  $CO_2$ , т. е. снижением их конверсии, и падением интенсивности сигналов  $CO$ ,  $H_2$  и  $H_2O$ .

Из рис. 5в следует, что при температуре реакции 600°C двухфазный цикл колебаний осложняется протеканием более частых колебаний меньшей интенсивности, возникающих во второй половине фазы автоколебаний **a—b**.

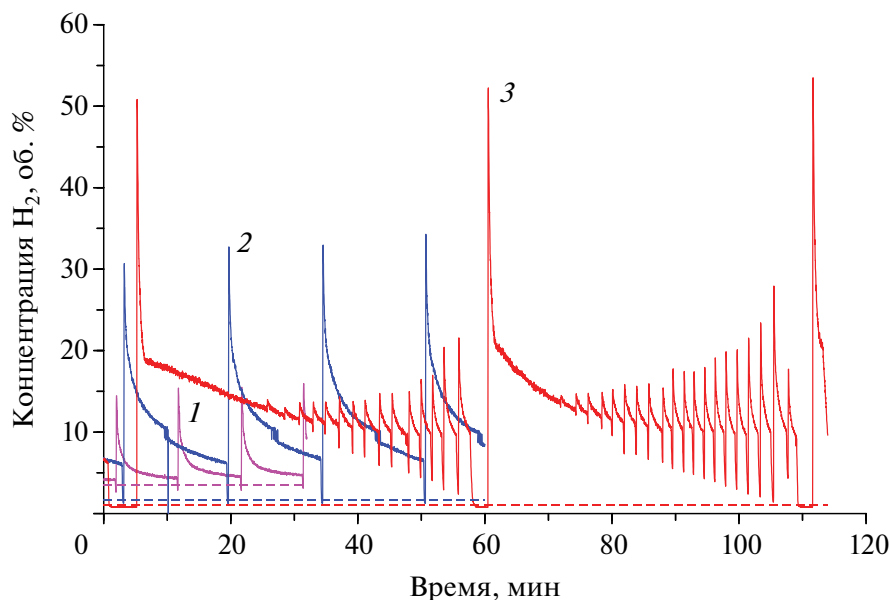
На рис. 6 приведены изменения концентрации  $H_2$  в ходе колебаний при температурах 700, 650 и 600°C. На этом же рисунке пунктирными линиями обозначены уровни концентрации  $H_2$ , зафиксированные в случае стационарной реакции УКМ на том же образце Ni при тех же температурах и скоростях потока газа. Из рис. 6 видно, что концентрация  $H_2$  в фазе колебания **b—a** реакции немного ниже концентрации  $H_2$  в стационарной реакции, однако в фазе колебания **a—b** многократно превышает эту величину. Максимальное количество  $H_2$  наблюдается в начале фазы колебаний **a—b**. Затем концентрация  $H_2$  постепенно снижается, но все равно остается существенно выше величины стационарной концентрации  $H_2$ .



**Рис. 4.** Зависимость периода колебаний от температуры при взаимодействии Ni-фольги с потоком смеси 48.25%  $CH_4$ —48.25%  $CO_2$ —3.5%  $O_2$  (20 мл/мин).



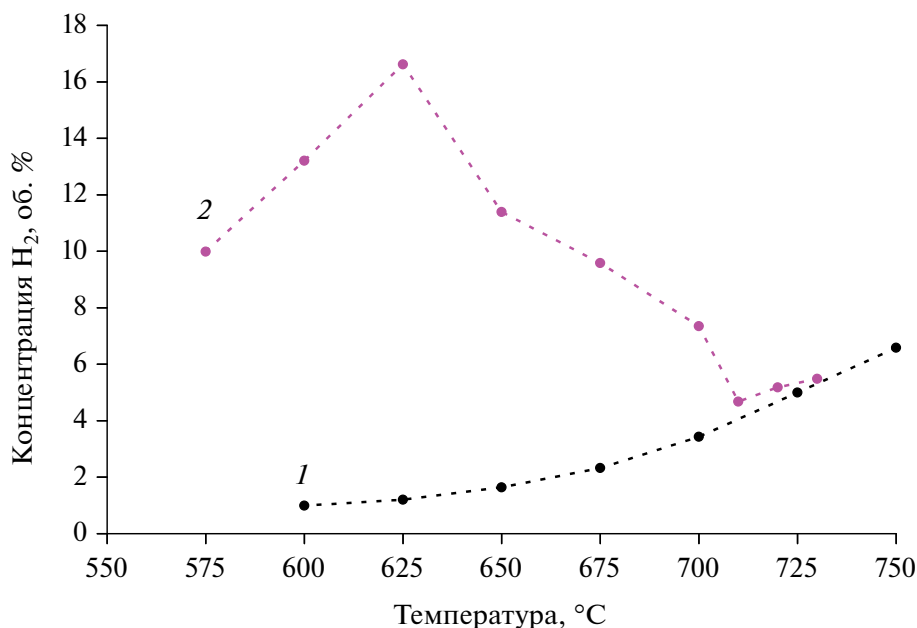
**Рис. 5.** Временные изменения сигналов концентраций CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO и O<sub>2</sub> при взаимодействии смеси 48.25% CH<sub>4</sub>—48.25% CO<sub>2</sub>—3.5% O<sub>2</sub> (20 мл/мин) с Ni-фольгой при 700 (а), 650 (б) и 600°C (в).



**Рис. 6.** Колебания концентрации  $H_2$  при взаимодействии смеси  $48.25\% CH_4-48.25\% CO_2-3.5\% O_2$  (20 мл/мин) с Ni-фольгой при 700 (1), 650 (2) и 600 °C (3) и стационарные величины концентрации  $H_2$  в потоке смеси  $48\% CH_4-48\% CO_2-4\% Ar$  при тех же температурах.

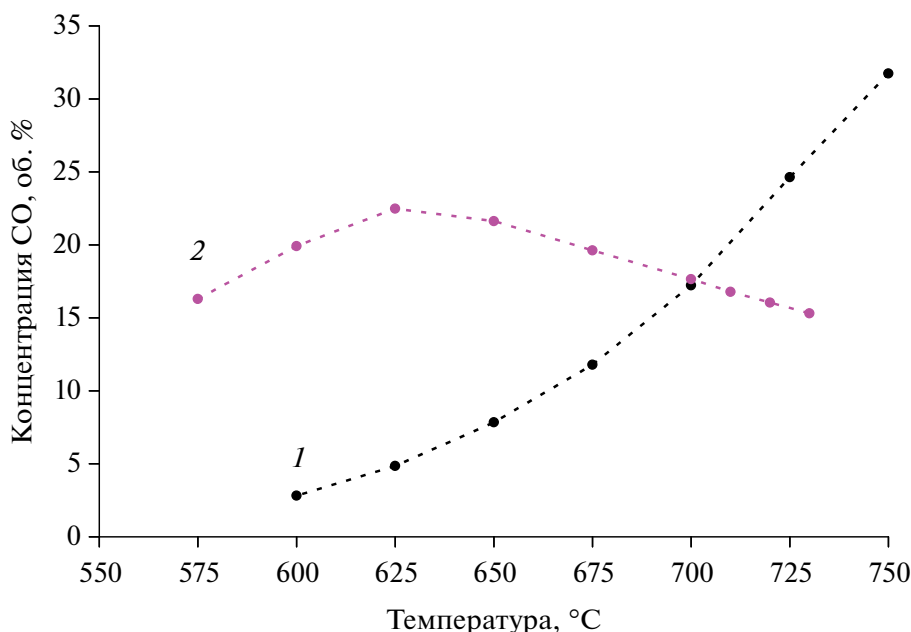
По результатам экспериментов были вычислены средние за период колебания концентрации  $H_2$  и  $CO$ , а также средние за период значения конверсии  $CO_2$  и  $CH_4$ . Их зависимости от температуры реакции показаны на рис. 7–10. На этих же рисунках приведены аналогичные величины, полученные в условиях стационарной реакции УКМ на том же образце фольги Ni при тех же скоростях потока газа.

Из рис. 7 видно, что в интервале температур 575–700 °C наблюдается значительное превышение средних за период концентраций  $H_2$  в условиях автоколебаний относительно величин в условиях стационарной реакции УКМ. Средняя за период концентрация  $H_2$  растет с повышением температуры от 575 °C и достигает максимума 16.6% при 625 °C, что больше концентрации  $H_2$

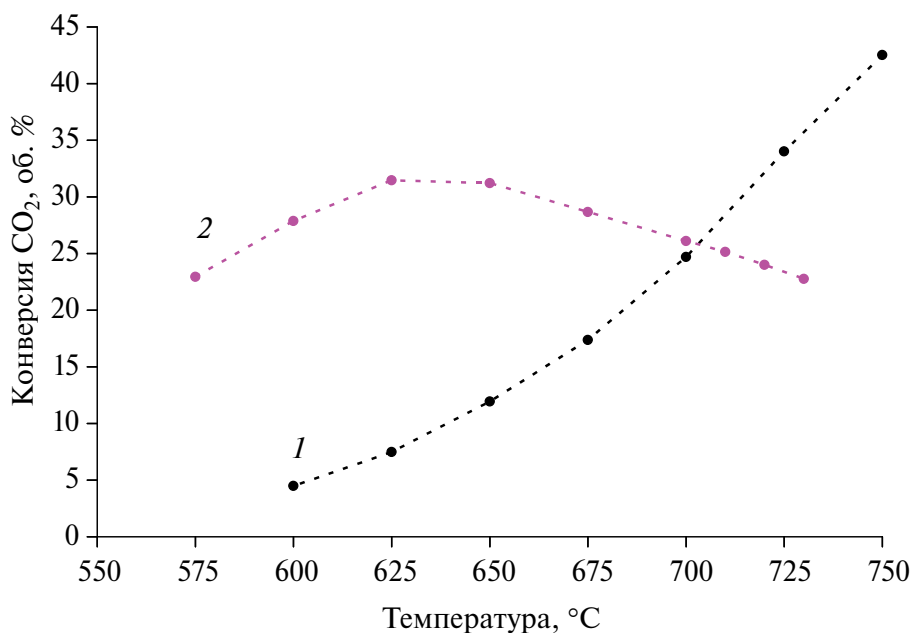


**Рис. 7.** Температурные зависимости стационарной концентрации  $H_2$  в потоке смеси  $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$  (1) и средней за период концентрации  $H_2$  в потоке смеси  $48.25\% CH_4-48.25\% CO_2-3.5\% O_2$  (2).





**Рис. 8.** Температурные зависимости стационарной концентрации CO в потоке смеси  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$  (1) и средней за период концентрации CO в потоке смеси 48.25%  $\text{CH}_4$ —48.25%  $\text{CO}_2$ —3.5%  $\text{O}_2$  (2).



**Рис. 9.** Температурные зависимости стационарной конверсии  $\text{CO}_2$  в потоке смеси  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$  (1) и средней за период конверсии  $\text{CO}_2$  в потоке смеси 48.25%  $\text{CH}_4$ —48.25%  $\text{CO}_2$ —3.5%  $\text{O}_2$  (2).

в стационарной реакции УКМ в 13.8 раз. При дальнейшем нагреве величина средней за период концентрации  $\text{H}_2$  снижается и в интервале 710—730°C практически совпадает с концентрацией  $\text{H}_2$  в условиях стационарной реакции. Похожим образом ведет себя средняя за период концен-

трация CO (рис. 8), которая растет с повышением температуры от 575°C, достигает максимума 22.5% при 625°C, что больше концентрации CO в стационарной реакции УКМ в 4.6 раза, затем снижается и при 700°C фактически равняется концентрации CO в стационарной реакции УКМ.

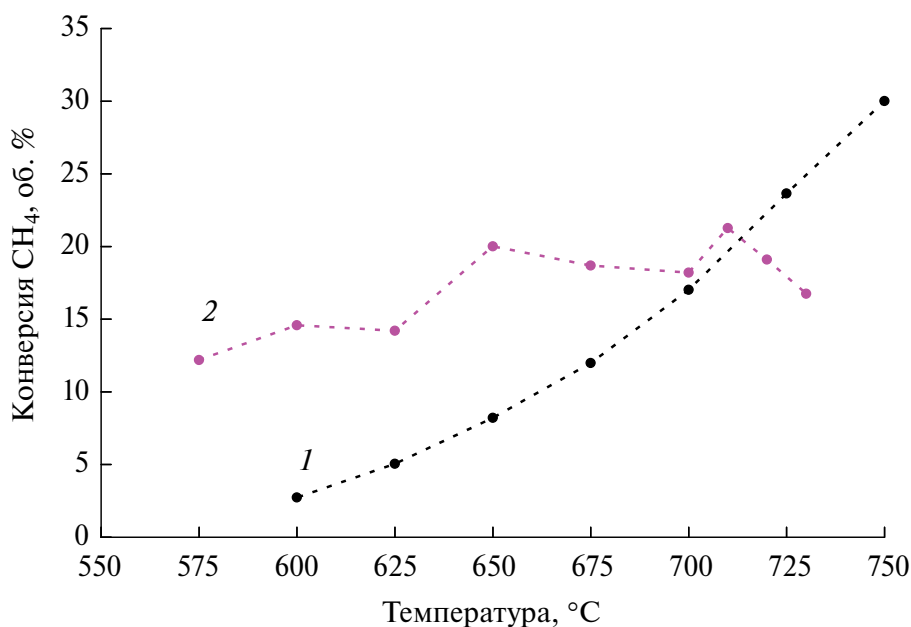


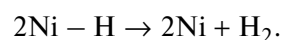
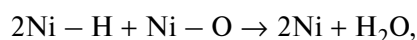
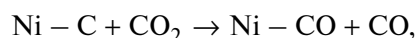
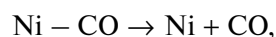
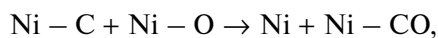
Рис. 10. Температурные зависимости стационарной конверсии  $\text{CH}_4$  в потоке смеси  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$  (1) и средней за период конверсии  $\text{CH}_4$  в потоке смеси 48.25%  $\text{CH}_4$ —48.25%  $\text{CO}_2$ —3.5%  $\text{O}_2$  (2).

При дальнейшем нагреве средняя за период концентрация  $\text{CO}$  заметно ниже стационарных значений. Похожие результаты можно видеть и для средней за период конверсии  $\text{CO}_2$  (рис. 9). В отличие от  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , средняя за период величина конверсии метана (рис. 10) показала заметный разброс при повышении температуры. По-видимому, можно говорить об относительно небольшом увеличении (с учетом разброса данных) конверсии  $\text{CH}_4$  с ростом температуры.

В предыдущей статье [32] мы приводили данные о возрастании средней за период величины конверсии  $\text{CO}_2$  в случае кинетического сопряжения УКМ и ОМ на образце никелевой фольги  $3 \times 10$  мм (среднюю за период концентрацию  $\text{H}_2$  в этой работе не вычисляли, так как интенсивность сигнала от  $\text{H}_2$  была невелика). Превышение средней за период конверсии  $\text{CO}_2$  относительно величины конверсии  $\text{CO}_2$  в стационарной реакции УКМ на том же образце фольги отмечалось в интервале температур 600—750°C, максимальная разница между этими величинами составила 19.5% при 725°C. В настоящей работе для образца фольги размером  $12 \times 12$  мм превышение средней за период конверсии  $\text{CO}_2$  относительно величины конверсии  $\text{CO}_2$  в стационарной реакции УКМ наблюдали в интервале температур 575—675°C с максимумом 31.5% при 625°C. То есть имеет место дополнительное увеличение скорости УКМ при существенном снижении температуры проведения процесса.

#### Механизм кинетического сопряжения

Чтобы понять природу возрастания средних за период концентраций  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , а также конверсии  $\text{CO}_2$  в реакции углекислотной конверсии метана за счет кинетического сопряжения с автоколебательным окислением метана, следует рассмотреть более детально механизмы данных реакций. Считается [1—4], что механизм углекислотной конверсии метана включает в себя стадии хемосорбции  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  на металлическом  $\text{Ni}$  с получением поверхностных промежуточных частиц  $\text{Ni}-\text{C}$ ,  $\text{Ni}-\text{O}$ ,  $\text{Ni}-\text{H}$  и их последующими превращениями:



В литературе можно обнаружить и более подробные схемы механизма углекислотной конверсии метана [1—4], но все они включают формирование частиц  $\text{Ni}-\text{C}$  посредством диссоциативной хемосорбции  $\text{CH}_4$ , а также образование частиц

Ni—O при адсорбции углекислого газа. Показано [1—4], что чрезмерное накопление частиц Ni—C или Ni—O в условиях реакции приводит к зауглероживанию никеля или к окислению металлического никеля, что, в свою очередь, ведет к значительному снижению каталитической активности в процессе УКМ.

Механизм автоколебательного окисления метана на никеле также достаточно изучен. Показано [36, 38], что в ходе автоколебаний состояние поверхности Ni периодически изменяется между восстановленной металлической поверхностью и окисленной поверхностью, содержащей NiO. Металлическая поверхность Ni имеет высокую каталитическую активность за счет того, что именно на металлическом никеле происходит активация метана и образование продуктов его хемосорбции. Так как исходная газовая смесь имеет стехиометрический недостаток  $O_2$  (это одно из необходимых условий возникновения автоколебаний в рассматриваемой системе), в данной фазе колебаний протекает, в основном, парциальное окисление метана до CO и  $H_2$ . Окисленная поверхность никелевой фольги имеет относительно низкую каталитическую активность и приводит только к глубокому окислению метана до  $CO_2$  и  $H_2O$ . Точный механизм возникновения автоколебаний в окислении  $CH_4$  на Ni остается предметом дискуссий [41], однако эксперименты показали [36, 40], что в момент интенсивного парциального окисления метана (интервал **a—b** на рис. 1) катализатор аккумулирует углерод, который затем выделяется в виде  $CO_2$  в последующей фазе **b—a** колебательного цикла. Таким образом, в ходе автоколебательного окисления  $CH_4$  на Ni происходит периодическое закоксовывание и регенерация никелевого катализатора. Эти периодические процессы объясняют колебательное поведение величины концентрации  $CO_2$  в ходе совместного проведения УКМ и ОМ на никеле (рис. 5). Когда поверхность никелевой фольги является окисленной в соответствующей фазе колебательного цикла (интервал **b—a** на рис. 5в), скорость реакции УКМ очень низкая, так как поверхность NiO не способна к диссоциативной хемосорбции метана. В то же время в этой фазе колебаний практически полностью удаляются углеродные отложения, так как кислород исходной газовой смеси не расходуется полностью на окисление метана и может окислять углеродные отложения. При переходе к следующей фазе колебаний (интервал **a—b** на рис. 5в) происходит быстрое восстановление поверхностного оксида,

и получается свободная металлическая поверхность Ni, которая демонстрирует исключительно высокую каталитическую активность, в том числе в процессе УКМ. Со временем каталитическая активность снижается (вероятно, из-за отложения углерода в этой фазе колебаний) и постепенно приближается к величине, характерной для стационарного протекания УКМ при данных условиях (пунктирные линии на рис. 6). Затем система снова переходит к фазе колебания с окисленной поверхностью, и скорость УКМ резко падает. Тем не менее, как показывают результаты, приведенные на рис. 7—10, средние за период колебаний конверсии  $CO_2$  и концентрации  $H_2$  и CO за время колебательного цикла могут значительно превышать аналогичные величины в стационарном режиме.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при совместном протекании стационарной реакции углекислотной конверсии метана (УКМ) и автоколебательной реакции окисления метана (ОМ) на никелевой фольге происходит их кинетическое сопряжение. Сопряженные реакции УКМ и ОМ также протекают в автоколебательном режиме. Кинетическое сопряжение проявляется в заметном росте скорости углекислотной конверсии метана по сравнению со скоростью стационарной реакции УКМ в аналогичных условиях в отсутствие  $O_2$ . Наблюдается ускорение углекислотной конверсии метана в определенных фазах колебательного цикла. Кроме того, средние за период значения конверсий  $CO_2$  и  $CH_4$ , а также средние за период концентрации  $H_2$  и CO за время колебательного цикла могут значительно превышать аналогичные величины в стационарном режиме. Эффект ускорения углекислотной конверсии метана за счет кинетического сопряжения зафиксирован в интервале температур 575—700°C. Концентрация  $H_2$ , средняя за период колебаний, максимально возросла в 13.8 раза при 625°C при составе исходной газовой смеси 48.25%  $CH_4$ —48.25%  $CO_2$ —3.5%  $O_2$ . Максимальный рост средней за период колебаний концентрации CO составил 4.6 раза при температуре 625°C. Такой эффект ускорения средней за период скорости УКМ объясняется периодической авторегенерацией никеля во время автоколебаний. Сравнение полученных в настоящей работе данных с результатами тестирования образца никелевой фольги  $3 \times 10$  мм [31, 32] показало, что образец фольги размером  $12 \times 12$  мм

демонстрирует дополнительное увеличение скорости УКМ при существенном снижении температуры проведения процесса.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 24-23-00030.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bradford M.C.J., Vannice M.A.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1999. V. 41. P. 1.
2. *Крылов О.В.* // Российский химический журнал. 2000. Т. 44. № 1. С. 19. (*Krylov O.V.* // Ross. Khim. Zh. 2000. V. 44. P. 19.)
3. *Shah Y.T., Gardner T.H.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 2014. V. 56. P. 476.
4. *Jang W.-J., Shim J.-O., Kim H.-M., Yoo S.-Y., Roh H.-S.* // Catal. Today. 2019. V. 324. P. 15.
5. *Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Кость В.В., Числова И.В., Яфарова Л.В., Зверева И.А., Лядов А.С.* // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 663.
6. *Грабченко М.В., Дорофеева Н.В., Лапин И.Н., La Parola V., Liotta L.F., Водянкина О.В.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 718.
7. *Дорофеева Н.В., Харламова Т.С., Парола В.Ла., Лиотта Л.Ф., Водянкина О.В.* // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 505. № 1. С. 83.
8. *Дедов А.Г., Шляхтин О.А., Локтев А.С., Мазо Г.Н., Малышев С.А., Тюменова С.И., Баранчиков А.Е., Моисеев И.И.* // Докл. АН. 2017. Т. 477. № 4. С. 425.
9. *Цодиков М.В., Тепляков В.В., Федотов А.С., Козицына Н.Ю., Бычков В.Ю., Корчак В.Н., Моисеев И.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 1. С. 54.
10. *Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С., Скудин В.В., Шульмин Д.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2013. Т. 3. № 2. С. 139.
11. *Касацкий Н.Г., Найборошенко Ю.С., Китлер В.Д., Аркатова Л.А., Курина Л.Н., Галактионова Л.В., Голобоков Н.Н.* Патент RU2351392 C1, 2009.
12. *Дедов А.Г., Локтев А.С., Мухин И.Е., Караваев А.А., Тюменова С.И., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Маслаков К.И., Быков М.А., Моисеев И.И.* // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 156.
13. *Галактионова Л.В., Аркатова Л.А., Курина Л.Н., Горбунова Е.И., Белоусова В.Н., Найборошенко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 271–275.
14. *Платонов Е.А., Братчикова И.Г., Ягодовский В.Д., Мурга З.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1302.
15. *Тарасов А.Л., Ткаченко О.П., Кириченко О.А., Кустов Л.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 12. С. 2820.
16. *Rahimi A.R., AleEbrahim H., Sohrabi M., Nouri S.M.M.* // Kinet. Catal. 2023. V. 64. № 5. P. 578.
17. *Ahn S., Littlewood P., Liu Y., Marks T.J., Stair P.C.* // ACS Catal. 2022. V. 12. P. 10522.
18. *Zhang M., Zhang J., Zhang Q., Han Y.* // Appl. Catal. A: Gen. 2022. V. 639. Art. 118639.
19. *Yang E., Nam E., Jo Y., An K.* // Appl. Catal. B: Environ. 2023. V. 339. Art. 123152.
20. *Wen F., Xu C., Huang N., Wang T., Sun X., Li H., Zhang R., Xia G.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 69. P. 1481.
21. *Marinho A.L.A., Rabelo-Neto R.C., Bion N., Tonio-lo F.S., Noronha F.B.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 1. P. 1151.
22. *Ghany M.A.A., Alsaffar M.A., Mageed A.K., Sukkar K.A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 76. P. 386.
23. *Zhang J., Fan H., Wang Y., Li R., Ma Q., Zhao T.-S.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 51. P. 399.
24. *Hu J., Galvita V.V., Poelman H., Detavernier C., Marin G.B.* // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 231. P. 123.
25. *Stroud T., Smith T.J., Saché E.L., Santos J.L., Centeno M.A., Arellano-Garcia H., Odriozola J.A., Reina T.R.* // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 224. P. 125.
26. *Löfberg A., Guerrero-Caballero J., Kane T., Rubbens A., Jalowiecki-Duhamel L.* // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 212. P. 159.
27. *Tian M., Wang C., Han Y., Wang X.* // ChemCat-Chem. 2021. V. 13. P. 1615.
28. *Huang J., Liu W., Yang Y., Liu B.* // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 1748.
29. *Deng G., Zhang G., Zhu X., Guo Q., Liao X., Chen X., Li K.* // Appl. Catal. B: Environ. 2021. V. 289. Art. 120033.
30. *Li M., van Veen A.C.* // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 550. P. 176.
31. *Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Korchak V.N.* Method to accelerate catalytic reaction of methane dry reforming over nickel. Patent RU2806145, 2023.
32. *Bychkov V.Yu., Tulyenin Yu.P., Gordienko Yu.A., Sil'chenkova O.N., Korchak V.N.* // Kinet. Catal. 2024. V. 65. № 4. P. 405.

33. Zhang X.L., Hayward D.O., Mingos D.M.P. // Catal. Lett. 2002. V. 83. P. 149.
34. Zhang X.L., Hayward D.O., Mingos D.M.P. // Catal. Lett. 2003. V. 86. P. 235.
35. Tulenin Yu.P., Sinev M.Yu., Savkin V.V., Korchak V.N. // Catal. Today. 2004. V. 91—92. P. 155.
36. Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Korchak V.N., Aptekar E.L. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 3042. P. 21.
37. Сараев А.А., Косолобов С.С., Каичев В.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ, 2015. Т. 56. № 5. С. 606.
38. Saraev A.A., Vinokurov Z.S., Kaichev V.V., Shmakov A.N., Bukhtiyarov V.I. // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. Art. 16461649.
39. Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Firsova A.A., Shafranovsky E.A., Gorenberg A.Ya., Korchak V.N. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 453. P. 71.
40. Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Slinko M.M., Gorenberg A.Ya., Korchak V.N. // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 2664.
41. Slinko M.M., Korchak V.N., Peskov N.V. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 303. P. 258.

## Application of Kinetic Coupling of Methane Dry Reforming and Self-Oscillatory Methane Oxidation Over Ni For Increasing Yields of Hydrogen and Synthesis Gas

V. Yu. Bychkov<sup>1, \*</sup>, Yu. P. Tulenin<sup>1</sup>, Yu. A. Gordienko<sup>1</sup>, O. N. Silchenkova<sup>1</sup>, M. M. Slinko<sup>1</sup>, and V. N. Korchak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Kosygina str., 4, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: bychkov@chph.ras.ru*

On a nickel foil sample, methane dry reforming (MDR) in a stationary mode, methane oxidation (MO) with oxygen in a self-oscillatory mode, as well as the combined carrying out of these two reactions were studied over  $12 \times 12$  mm Ni foil sample. It is shown that when MDR and MO reactions occur together, there is a kinetic coupling of these reactions, which manifests itself in a significant acceleration of MDR reaction and an increase in the concentrations of  $H_2$  and CO in certain phases of the self-oscillatory cycle compared with similar parameters on the same Ni sample in a stationary mode. The effect of acceleration of MDR and the increase in concentrations of  $H_2$  and CO were observed in the temperature range of 575—700°C. The maximum increase in the cycle-average concentration of  $H_2$  over the period of oscillation was 13.8 times at a temperature of 625°C with the composition of the initial gas mixture 48.25%  $CH_4$ —48.25%  $CO_2$ —3.5%  $O_2$ . The maximum increase in the cycle-average concentration of CO was 4.6 times at a temperature of 625°C.

**Keywords:** kinetic coupling, methane dry reforming, methane oxidation, self-oscillations, nickel

## FUNDING

This work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 24-23-00030.