



КУРМАШОВ ПАВЕЛ БОРИСОВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА
НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА НА
КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ СИНТЕЗА
ГОРЕНИЕМ РАСТВОРА**

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет».

Научный руководитель:

Баннов Александр Георгиевич, кандидат технических наук.

Официальные оппоненты:

Окотруб Александр Владимирович, доктор физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, заведующий лабораторией.

Загоруйко Андрей Николаевич, доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, старший научный сотрудник.

Защита диссертации состоится «30» июня 2021 г. в 11:30 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.23 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 225 ауд.

С текстом диссертации можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета ДС.ТПУ.23



Белинская Н.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Процесс разложения легких углеводородов $C_nH_m \rightarrow 0,5mH_2 + nC$ в присутствии металлических катализаторов в настоящее время рассматривается как основа новых технологий совместного производства нановолокнистого углерода и водорода, которые могут найти широкое применение в производствах эффективных сорбентов, носителей катализаторов, биологически активных веществ, катализаторов, полимер-углеродных композитов, мезопористого карбида кремния и других областях. Данные исследования проводят во многих странах мира, при этом число научных публикаций стремительно увеличивается. Стоит отметить быстрый рост числа публикаций, посвященных исследованиям технологических особенностей данного процесса, направленных на развитие дешевых и эффективных технологий приготовления катализаторов, разработку специальных каталитических реакторов для совместного производства нановолокнистого углерода и водорода и установление оптимальных условий проведения каталитического процесса в укрупненном масштабе.

Ранее работы в области совместного синтеза нановолокнистого углерода (НВУ) и водорода проводились на катализаторах, приготовленных в основном традиционными способами, такими как соосаждение, механохимическая активация, золь-гель синтез и другие. Полученные результаты показывают, что одними из наиболее перспективных катализаторов для крупномасштабного производства НВУ являются высокопроцентные никельсодержащие композиции. Вместе с тем, все изученные способы приготовления никельсодержащих катализаторов для процесса синтеза НВУ достаточно трудоемки, экологически небезопасны и относительно дороги. В качестве одного из наиболее перспективных нетрадиционных методов приготовления высокопроцентных никельсодержащих катализаторов может рассматриваться «синтез горением раствора» (СГР, SCS – solution combustion synthesis) с применением в качестве топлива гексаметилентетрамина (ГМТ, $C_6H_{12}N_4$). Вместе с тем, публикации по применению ГМТ в процессах СГР применительно к проблеме приготовления катализаторов для синтеза НВУ отсутствуют.

В свете изложенного, данная диссертационная работа, направленная на решение принципиальных научных проблем синтеза никельсодержащих катализаторов методом СГР для процесса разложения метана на нановолокнистый углерод и водород, научное обоснование условий применения данного типа катализатора, а также разработку непрерывного горизонтального секционированного реактора с виброожиженным слоем для процесса синтеза нановолокнистого углерода является актуальной.

Степень разработанности темы. Разработками в области совершенствования технологии синтеза углеродных наноматериалов занимаются ведущие зарубежные фирмы и институты Hyperion Catalysis International, Bayer Materials Science, NanoLab, Nanocyl, SouthWest NanoTechnology, Carbon Nanotechnologies Incorporated, Arkema, Pjin

Nanotech, ThomasSwan, отечественные OCSiAl, НаноТехЦентр, ИК СО РАН, НГТУ, РХТУ, ТГТУ, МИСиС и другие.

В работе Ермаковой М.А. «Структура и физико-химические свойства Ni и Fe содержащих катализаторов, приготовленных методом гетерофазного золь-гель синтеза» решалась задача развития золь-гель технологии синтеза наноструктурного катализатора, исследование каталитической активности высокопроцентных катализаторов в технологии синтеза нановолокнистого углерода.

Оптимизация и повышение эффективности технологии синтеза катализатора методом СГР исследовались в работах Patil К.С., Мукасьяна А.С., Мансурова З.А. и другие.

В работе Попова М.В. «Повышение эффективности процесса получения метано-водородной смеси каталитическим разложением легких углеводородов» решалась задача исследования влияния второго металла в биметаллических катализаторах, на концентрацию водорода при повышенном давлении, кроме того были получены данные о влиянии каталитических параметров (состав катализатора, давления и температура) на время жизни катализатора и выход продуктов реакции (нановолокнистого углерода и водорода).

Целью работы является совершенствование процесса синтеза нановолокнистого углерода и водорода разложением метана на катализаторе, приготовленном методом синтез горением раствора.

Задачи исследования:

1. Выполнить исследование процесса синтеза катализатора, приготовленного методом синтез горением раствора, с целью установления влияния технологических особенностей и параметров синтеза катализатора на эффективность его применения в технологии получения нановолокнистого углерода и водорода.

2. Установить для системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ обобщенные химические уравнения горения раствора, соответствующие различным представлениям о характере протекания процесса, выполнить термодинамические расчеты адиабатической температуры горения и выхода газообразных продуктов в процессе синтеза катализаторов в зависимости от вида обобщенного уравнения, температуры начала горения, коэффициента избытка топлива, содержания влаги и соотношения других компонентов.

3. Установить взаимосвязь между характеристиками катализатора (фазовый состав, текстурные характеристики и др.), получаемого методом СГР с использованием системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$, с одной стороны, и технологическими параметрами СГР (отношение восстановитель/окислитель, температура горения раствора, скорость роста температуры печи, температура и время выдержки), с другой стороны.

4. Установить влияние параметров синтеза катализатора и процесса разложения легких углеводородов на каталитическую активность

катализатора и удельный выход углерода (выход за период деактивации единицы массы катализатора).

5. Установить условия виброожижения дисперсного материала в полупромышленном реакторе с виброожиженным слоем, обеспечивающие равномерное перемещение вдоль реактора подаваемого дисперсного материала и его перемешивание в каждой секции; провести испытание полупромышленного реактора для синтеза НВУ.

6. Разработать рекомендации и технологическую схему процесса получения нановолокнистого углерода и водорода в полупромышленном реакторе.

Объектом исследования является технология синтеза никельсодержащего катализатора методом СГР и его применения в процессе образования углеводородных наноматериалов в реакции разложения легких углеводородов.

Предмет исследования: процесс приготовления никельсодержащих катализаторов методом СГР на основе системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$, морфология и текстурные характеристики получаемых катализаторов и нановолокнистого углерода, условия применения катализаторов в процессе синтеза НВУ, непрерывный горизонтальный секционированный реактор с виброожиженным слоем, удельный выход НВУ.

Научная новизна работы

1. Впервые проведен синтез высокопроцентных катализаторов методом СГР с применением в качестве восстановителя ГМТ, проведено тестирование катализаторов, полученных методом СГР, содержащего ГМТ в качестве топлива, в каталитической реакции разложения метана на нановолокнистый углерод и водород.

2. Впервые показано, что продукт синтеза горением раствора $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$, является эффективным катализатором в реакции синтеза нановолокнистого углерода и водорода; показано, что данный катализатор может применяться без предварительного восстановления водородом; установлена взаимосвязь между параметрами синтеза катализатора по методу СГР (температура горения раствора ($350-650^\circ C$), скорость роста температуры печи ($1-20^\circ C/мин$), относительное содержание ГМТ ($0,5-2,5 \text{ г}$)) и характеристиками синтезируемого катализатора (каталитической активности катализатора и выходом НВУ).

3. Получены обобщенные химические уравнения, отражающие различные представления относительно процесса горения раствора $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$, на основе которых выполнены термодинамические расчеты адиабатической температуры горения и количества газообразных продуктов в процессе синтеза катализаторов в зависимости от вида обобщенного уравнения горения, температуры начала горения (423 K), коэффициента избытка ГМТ ($\varphi=0,3-2$), содержания влаги ($m=1,5-6$) и других компонентов.

4. Предложен способ реализации технологии синтеза нановолокнистого углерода в полупромышленном реакторе и установлены основные параметры вибрации (частота $f=35-39$ Гц, статические моменты дебалансов – $M_{st.1}=5,7$ кг·см (левый), $M_{st.2}=2,5$ кг·см (правый), угол наклона реактора к горизонту в сторону выгрузки $\alpha_r=1^\circ$) специально разработанного трубчатого непрерывного горизонтального секционированного реактора с виброожиженным слоем, с внутренним диаметром $0,147$ м и длиной $1,5$ м, определяющие особенности виброожижения дисперсного материала, характер его перемещения вдоль реактора и перемешивания в каждой секции, а также эффективность синтеза НВУ в этом реакторе.

Теоретическая значимость

Расширены представления и получены новые научные данные о процессе приготовления методом СГР катализаторов для синтеза нановолокнистого углерода и водорода путем каталитического разложения метана; о характере влияния технологических параметров синтеза катализатора на структуру и свойства катализатора, а также синтезируемого нановолокнистого углерода.

Результаты исследований процессов СГР и синтеза НВУ могут быть использованы при дальнейшем развитии теоретических основ технологии синтеза нановолокнистого углерода с заданными свойствами на основе каталитического разложения метана.

Практическая значимость

1. Получены исходные данные для реализации коммерческой технологии приготовления катализаторов методом СГР применительно к процессу синтеза НВУ в укрупненном масштабе.

2. Опыт разработки и испытания полупромышленного реактора с виброожиженным слоем (Патент РФ №2462293) в «холодном» режиме и в режиме синтеза НВУ может быть использован при выборе конструкции и оптимальных условий эксплуатации промышленного реактора, используемого в технологии синтеза НВУ, работающего в диапазоне температур ($673-1073$ К) и давлениях ($0,1-20$ МПа).

3. Получены обобщенные и термодинамические уравнения, описывающие процесс синтеза катализатора методом СГР и позволяющие определить изменение адиабатической температуры (T_{ad}) и количества газообразных продуктов (n_g) в результате адиабатно-изобарного процесса СГР в зависимости от состава исходного раствора $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$, температуры воспламенения (T_1), содержания воды на момент воспламенения катализатора (m) и коэффициента избытка топлива (φ).

Методология и методы исследования

Методология диссертационной работы включает обоснование выбора состава применяемого катализатора, способа его приготовления, диапазонов технологических параметров синтеза и тестирования образцов катализатора в реакции разложения метана, средств изучения характеристик и свойств катализатора и нановолокнистого углерода.

Исследование характеристик и свойств образцов катализатора и нановолокнистого углерода проводились методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, а также газовой хроматографии в процессе проведения каталитической реакции.

Положения и результаты, выносимые на защиту

1. Обобщенные химические уравнения, отражающие различные представления об особенностях процесса горения раствора $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$, и полученные на их основе результаты термодинамических оценок влияния на адиабатическую температуру горения и выход газообразных продуктов в зависимости от вида обобщенного уравнения, коэффициента избытка топлива (φ), содержания влаги и состава получаемого катализатора.

2. Утверждение о том, что в продуктах СГР $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ при $\varphi \geq 0,7$ наряду с оксидом никеля образуется металлическая фаза никеля, что позволяет применять продукты синтеза в качестве катализатора в реакции разложения чистого метана без предварительного восстановления.

3. Принципиальная схема полупромышленного реактора с виброоживленным слоем, способ и основные параметры вибрации, обеспечивающие перемещение дисперсного материала вдоль реактора и его перемешивание в каждой секции реактора.

Достоверность работы обеспечена проведением исследований с использованием современного аналитического и технологического оборудования, применением комплексных методов исследования синтезируемых материалов; проведена термодинамическая оценка процесса синтеза катализатора с оценкой адекватности модели с экспериментальными данными, проведена статистическая обработка экспериментальных данных полученных в процессе планирования экспериментов.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих научных конференциях: Региональная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука. Техника. Инновации», Новосибирск, 2010; XVII Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Томск, 2011; Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности», Томск, 2011; XX Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Томск, 2014; XV Всероссийская научно-техническая конференция «Наука. Промышленность. Оборона», Новосибирск, 2014; Региональная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука. Техника. Инновации», Новосибирск, 2014.

Личный вклад автора состоит в сборе и анализе литературных

данных по теме диссертации; участии в постановке цели и задач работы; проведении термодинамических расчетов (осуществлялось совместно с соавторами, фамилии которых указаны в опубликованных по теме диссертации работах), планировании и проведении экспериментов по синтезу и исследованию характеристик катализаторов, в проведении исследований зависимости показателей процесса синтеза НВУ от параметров синтеза катализатора и технологических параметров разложения легких углеводородов в лабораторном масштабе и масштабе пилотного реактора; в модернизации, отладке и испытаниях пилотного реактора; участии в обработке и интерпретации полученных данных; подготовке к публикации текстов статей и патента.

Результаты исследований являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии.

Публикации

По результатам исследований опубликовано 13 работ, включая 5 публикаций в изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, из них 3 публикации в журналах, входящих в базы Scopus и WoS, 1 патент РФ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 25 рисунков и 8 таблиц. Библиографический список содержит 264 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обосновывается выбор и актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, рассмотрены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор научных публикаций по теме диссертации. Из результатов опубликованных работ следует, что при разложении углеводородов в присутствии металлических катализаторов, содержащих определенные металлы IV-го периода, могут быть получены новые материалы, состоящие преимущественно из углеродных нановолокон и нанотрубок различной морфологии, отличающиеся уникальными физическими свойствами, структурными особенностями, текстурой, адсорбционными, химическими и каталитическими свойствами, что предопределяет перспективы широкого применения этих материалов в различных отраслях промышленности. Нановолокнистый углерод имеет перспективы производства в наибольших масштабах в виде мезопористых гранул для применения в качестве катализатора окисления сероводорода, носителя катализаторов, адсорбента и использования в других приложениях без дополнительной обработки. Сегодня процесс синтеза НВУ представляется наиболее приближенным к реализации в промышленном масштабе. Вместе с тем, анализ публикаций показывает, что ключевыми проблемами реализации коммерческой

технологии производства НВУ на основе процесса разложения метана являются разработка более простого и экологически безопасного метода приготовления катализаторов разложения метана, а также создание более эффективного прототипа промышленного реактора, характеризующегося высокими удельными выходами НВУ (на единицу массы катализатора за период его дезактивации).

Из обзора следует, что в зависимости от удельного выхода углерода в реакции разложения метана, катализаторы по их активной фазе можно расположить в ряд $(Pd+Ni) > (Ni+Cu) > Ni > (Fe+Co) = (Fe+Ni) > Co > Fe$. При этом, если исключить катализаторы, содержащие драгоценные металлы, то наиболее перспективными для крупномасштабных производств углеродных наноматериалов представляются никелевые и никель-медные нанесенные высокопроцентные катализаторы.

Анализ методов приготовления катализаторов рассматриваемого назначения, таких, как соосаждение, пропитка, золь-гель синтез, метод механохимической активации и другие, показал, что наиболее перспективным для применения в крупнотоннажных производствах углеродных наноматериалов может оказаться метод синтеза горением растворов (СГР) с применением в качестве топлива гексаметилентетрамина (ГМТ). Показано, что метод горения растворов может рассматриваться в качестве основы одного из наиболее перспективных направлений создания промышленных катализаторов с повышенным содержанием металлической фазы. В то же время публикации по исследованию и применению этого метода для приготовления нанесенных никельсодержащих катализаторов для процесса разложения метана с образованием НВУ отсутствуют.

В обзоре представлены сведения о достигнутом масштабе реализации процесса получения нановолокнистого углерода и водорода методом каталитического разложения углеводородных газов (ряда C_nH_m) и применяемом для этих целей оборудовании (лабораторные, полупромышленные и промышленные реакторы). На основании анализа публикаций, посвященных реализации процесса синтеза НВУ в укрупненном масштабе делается вывод о том, что НВУ в виде мезопористых гранул целесообразно получать в непрерывном реакторе в условиях, обеспечивающих предотвращение агломерации и истирания гранул. Публикации о создании прототипа промышленного реактора для непрерывного производства гранулированного НВУ отсутствуют.

На основе анализа литературных данных сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе рассматриваются методические аспекты проведения исследований, дается описание лабораторной установки разложения легких углеводородов с получением НВУ, излагаются методики приготовления катализаторов, физико-химические методы исследования получаемых катализаторов и нановолокнистого углерода, а также методики определения и расчета технологических характеристик процесса (удельного выхода НВУ).

Катализаторы были приготовлены методом синтеза горением раствора (СГР). При этом топливо $C_6H_{12}N_4$ (ГМТ) и нитраты никеля и алюминия в форме $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ марки ч.д.а. перемешивались (с добавлением или без добавления воды), нагревались и выдерживались для удаления избыточной влаги при температуре 423 K в течение 15 мин ; далее полученный и охлажденный до комнатной температуры пастообразный раствор $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ помещался в муфельную печь, нагреваемую со скоростью $1, 10$ или 15 K/мин от комнатной до определенной максимальной температуры (450°C). В процессе нагрева печи происходило возгорание, сопровождающееся резким повышением температуры реакционной смеси, контролируемой с помощью соответствующих термопар. Полученный в виде смеси NiO/Al_2O_3 продукт СГР использовался далее в качестве катализатора. Процесс горения характеризуется в данной работе коэффициентом избытка топлива $\varphi = y/y_{st}$, показывающим во сколько раз топливо в растворе содержится в большем ($\varphi > 1$) или меньшем ($\varphi < 1$) количестве по отношению к стехиометрическому ($\varphi = 1$). Здесь y_{st} и y – стехиометрическое и реальное мольное отношение топливо/катализатор.

Рассматриваемые в данной работе варианты метода СГР отличались особенностями смешения реагентов, составом исходной смеси (фактор x_1), максимальной температурой печи (фактор x_2), скоростью нагрева печи (фактор x_3), временем выдержки (фактор x_4) синтезируемого продукта при максимальной температуре печи.

Предварительные эксперименты по исследованию полученных на основе разных вариантов СГР катализаторов в процессе разложения метана проводились с использованием матрицы планирования экспериментов (с матрицей 2^3) с применением теории дробного факторного эксперимента, что в свою очередь позволяло минимизировать число экспериментов при оценке влияния параметров (факторы x_1-x_4) синтеза катализатора на удельный выход углерода. При этом факторы позволяли качественно и количественно дать оценку влияния основных технологических параметров синтеза катализатора на структуру и свойства НВУ.

Схема лабораторной установки, на которой проводились исследования по разложению метана с получением нановолокнистого углерода и водорода, представлена на рисунке 1.

Измерение и расчет концентраций образующихся газообразных продуктов реакции осуществлялся с применением хроматографической системы методом абсолютной калибровки.

Степень превращения метана (x_{CH_4}) рассчитывалась по формуле:

$$x_{CH_4} = \frac{c_{CH_4}^0 - c_{CH_4}^i}{c_{CH_4}^0 (1 + c_{CH_4}^i)} \cdot 100(\%), \quad (1)$$

где $c_{CH_4}^0$, $c_{CH_4}^i$ – начальная и текущая концентрации метана.

Удельный выход нановолокнистого углерода, получаемый на единицу массы катализатора за период дезактивации, рассчитывался по формуле:

$$y = \frac{m_c - m_k}{m_k}, \quad (2)$$

где y – удельный выход углерода, g/g ; m_c – масса углерода, полученного после проведения эксперимента, g ; m_k – масса навески катализатора, g .

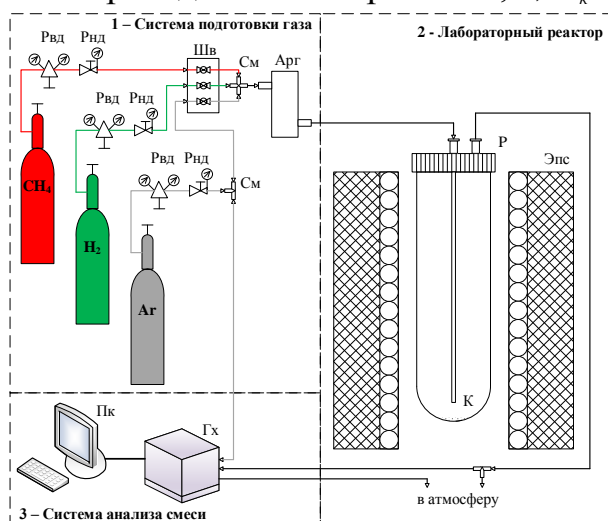


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки

Рвд – редуктор высокого давления;

Рнд – редуктор низкого давления;

Шв – шаровой вентиль;

Арг – автоматический регулятор газа;

См – смеситель; Р – реактор;

К – катализатор; Эпс – электрическая

печь сопротивления; Гх – газовый

хроматограф; Пк – персональный

компьютер

В третьей главе представлены результаты термодинамических расчетов изменения адиабатической температуры (T_{ad}) и количества газообразных продуктов (n_g) в результате адиабатно-изобарного процесса СГР в зависимости от состава исходного раствора $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ (состава синтезируемого катализатора), температуры воспламенения (T_1), содержания воды на момент воспламенения (m) и коэффициента избытка топлива (φ). Расчеты проводились для различных вариантов оригинальных (полученных в данной работе) обобщенных химических уравнений, соответствующих следующим особенностям протекания процесса СГР:

– $\varphi < 1$, полное окисления ГМТ нитратами Ni , Cu и Al с образованием оксидов металлов, кислорода и азота:

Фазовый состав образцов исследовался с помощью рентгенофазового анализа (XRD). Структура поверхности и элементный состав полученных невосстановленных катализаторов и углеродных нановолокон исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с использованием микроскопа S-3400n Hitachi с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Структура, размер наночастиц и морфология образцов синтезированного катализатора и углеродных нановолокон были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) JEOL JEM-2200 FS.

$$\begin{aligned}
& (x_{Ni} + x_{NiO})Ni(NO_3)_2 + (x_{Cu} + x_{CuO})Cu(NO_3)_2 + 2x_{Al_2O_3}Al(NO_3)_3 + \frac{\varphi}{18}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + \\
& + 10x_{Al_2O_3})C_6H_{12}N_4 + mH_2O_{(l)} = x_{NiO}NiO + x_{Ni}Ni + x_{CuO}CuO + x_{Cu}Cu + x_{Al_2O_3}Al_2O_3 + \\
& + \frac{\varphi}{3}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3})CO_2 + \left(1 + 2x_{Al_2O_3} + \frac{\varphi}{9}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3})\right)N_2 + \\
& + \frac{1-\varphi}{2}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3})O_2 + \left(\frac{\varphi}{3}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) + m\right)H_2O_{(g)} ;
\end{aligned} \tag{3}$$

– $\varphi > 1$, избыточное топливо окисляется поступающим извне чистым кислородом:

$$\begin{aligned}
& (x_{Ni} + x_{NiO})Ni(NO_3)_2 + (x_{Cu} + x_{CuO})Cu(NO_3)_2 + 2x_{Al_2O_3}Al(NO_3)_3 + \frac{\varphi}{18}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + \\
& + 10x_{Al_2O_3})C_6H_{12}N_4 + mH_2O_{(l)} + \frac{\varphi-1}{2}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3})O_2 = x_{NiO}NiO + x_{Ni}Ni + \\
& + x_{CuO}CuO + x_{Cu}Cu + x_{Al_2O_3}Al_2O_3 + \frac{\varphi}{3}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3})CO_2 + \left(1 + 2x_{Al_2O_3} + \frac{\varphi}{9}(5 + \right. \\
& \left. + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3})\right)N_2 + \left(\frac{\varphi}{3}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) + m\right)H_2O ;
\end{aligned} \tag{4}$$

– $\varphi > 1$, избыточное топливо окисляется молекулярным кислородом воздуха:

$$\begin{aligned}
& (x_{Ni} + x_{NiO})Ni(NO_3)_2 + (x_{Cu} + x_{CuO})Cu(NO_3)_2 + 2x_{Al_2O_3}Al(NO_3)_2 + \frac{\varphi}{18}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + \\
& + 10x_{Al_2O_3})C_6H_{12}N_4 + \frac{\varphi-1}{2}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3})O_2 + mH_2O_{(l)} + \frac{79(\varphi-1)}{21 \cdot 2}(5 + \\
& + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3})N_{2(g)} = x_{NiO}NiO + x_{Ni}Ni + x_{CuO}CuO + x_{Cu}Cu + x_{Al_2O_3}Al_2O_3 + \\
& + \frac{\varphi}{3}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3})CO_2 + \left(1 + 2x_{Al_2O_3} + \left(\frac{\varphi}{9} + \frac{79(\varphi-1)}{21 \cdot 2}\right)(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + \right. \\
& \left. + 10x_{Al_2O_3})\right)N_{2(g)} + \left(\frac{\varphi}{3}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) + m\right)H_2O_{(g)} ;
\end{aligned} \tag{5}$$

– $\varphi > 1$, недостаток кислорода, топливо частично разлагается на простые вещества:

$$\begin{aligned}
& (x_{Ni} + x_{NiO})Ni(NO_3)_2 + (x_{Cu} + x_{CuO})Cu(NO_3)_2 + 2x_{Al_2O_3}Al(NO_3)_3 + \frac{\varphi}{18}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + \\
& + 10x_{Al_2O_3})C_6H_{12}N_4 + mH_2O_{(l)} = x_{NiO}NiO + x_{Ni}Ni + x_{CuO}CuO + x_{Cu}Cu + x_{Al_2O_3}Al_2O_3 + \\
& + \frac{1}{3}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3})CO_{2(g)} + \left(1 + 2x_{Al_2O_3} + \frac{\varphi}{9}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3})\right)N_{2(g)} + \\
& + \frac{1}{3}(\varphi-1)(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3})C + \frac{1}{3}(\varphi-1)(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3})H_{2(g)} + \\
& + \left(\frac{1}{3}(5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) + m\right)H_2O_{(g)} ;
\end{aligned} \tag{6}$$

– $\varphi < 1$, избыточные нитраты частично разлагаются с образованием оксидов металлов, диоксида азота и кислорода:

$$\begin{aligned}
& x_{NiO}Ni(NO_3)_2 + x_{Cu}Cu(NO_3)_2 + 2x_{Al_2O_3}Al(NO_3)_3 + \frac{5\varphi}{18}(1+2x_{Al_2O_3})C_6H_{12}N_4 + mH_2O_{(l)} = \\
& = x_{NiO}NiO + x_{Cu}CuO + x_{Al_2O_3}Al_2O_3 + \frac{5\varphi}{18}(1+2x_{Al_2O_3})CO_{2(g)} + 2(1-\varphi)(1+2x_{Al_2O_3})NO_{2(g)} + (7) \\
& + \varphi\left(1+\frac{5}{9}\right)(1+2x_{Al_2O_3})N_{2(g)} + \frac{1}{2}(1-\varphi)(1+2x_{Al_2O_3})O_{2(g)} + \left(m+\frac{5\varphi}{3}(1+2x_{Al_2O_3})\right)H_2O_{(g)}.
\end{aligned}$$

При этом, учитывая, что в результате адиабатно–изобарного процесса энтальпия не изменяется, а зависимость теплоемкости от температуры представляется уравнениями $c = a + bT + cT^{-2}$, $c_i = a_i + b_iT + c_iT^{-2}$, $c_{pi} = a_i + b_iT + c_iT^{-2}$, для любого химического уравнения можно получить следующее соотношение для определения температуры адиабатического разогрева T_{ad} :

$$\begin{aligned}
& (298 - T_1) \sum_{i=1}^k |v_i| a_i + (298^2 - T_1^2) \sum_{i=1}^k |v_i| b_i - \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_1} \right) \sum_{i=1}^k |v_i| c_i + (298 - T_1) + \sum_{i=1}^l v_j H_j^0 - \\
& - \sum_{i=1}^k |v_i| H_i^0 + (T_{ad} - 298) \sum_{j=1}^k v_j a_j + (T_{ad}^2 - 298^2) \sum_{j=1}^l v_j b_j - \left(\frac{1}{T_{ad}} - \frac{1}{298} \right) \sum_{i=1}^k v_j c_j = 0,
\end{aligned} \quad (8)$$

где v – стехиометрический коэффициент; i – номер компонента исходной смеси; j – номер компонента получаемой смеси; k – число компонентов в исходной реакционной смеси; l – число компонентов в смеси после реакции; (g) – газовая фаза; (l) – жидкая фаза; H^0 – мольная энтальпия образования вещества при стандартных условиях; a , b , c – справочные коэффициенты в формуле расчета теплоемкости.

Уравнение (8) решалось с использованием программы РТС Mathcad Prime 4.0.

Расчеты показывают, что вследствие различия теплоемкостей реакционной смеси до и после реакции, справедливо выражение $\Delta T_{ad}(\Delta T_1) \approx (0,6 \div 0,65) \Delta T_1$. На рисунке 2,а и 2,б представлены результаты расчетов, соответствующие температуре реакционной смеси в момент воспламенения $T_1 = 423$ К. Видно (рисунок 2,а), что T_{ad} в наибольшей степени зависит от коэффициента избытка топлива φ и удельного содержания воды m в смеси в момент воспламенения.

В области $\varphi \leq 1$ T_{ad} и n_g возрастают с ростом φ при любых m . При этом зависимость (3) для T_{ad} располагается выше, чем зависимость (7), соответствующая разложению избыточных нитратов с образованием диоксида азота, что можно объяснить положительной энтальпией образования диоксида азота.

В области $\varphi > 1$ зависимость (4) соответствует условиям, при которых избыточное топливо окисляется чистым кислородом, благодаря чему достигаются наибольшие температуры адиабатического горения. Предельной температурой горения в этих условиях является адиабатическая температура горения чистого ГМТ в среде кислорода.

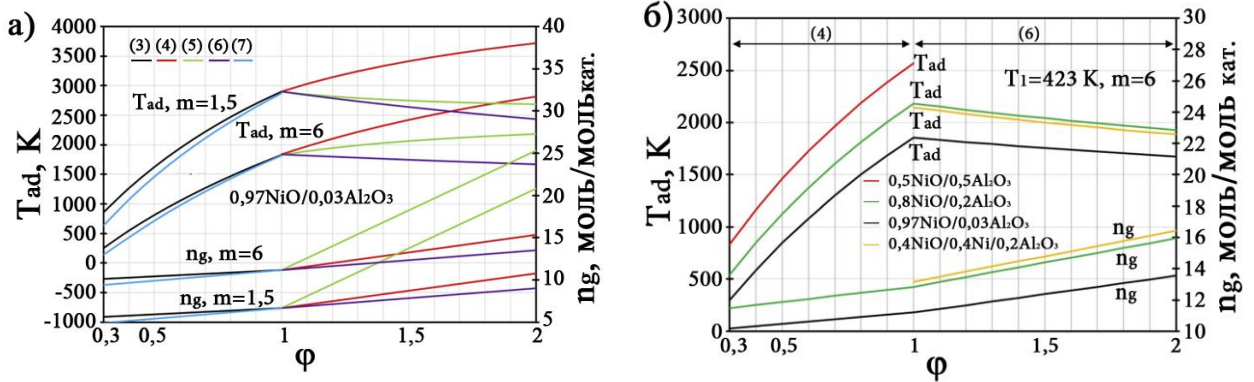


Рисунок 2 – Зависимость адиабатической температуры (T_{ad}) и количества газообразных продуктов СГР (n_g) от коэффициента избытка топлива (ϕ) для разных m (рисунок 2,а) и разных химических составов получаемого невозстановленного катализатора (рисунок 2,б)

В случае окисления избыточного топлива молекулярным кислородом воздуха зависимость адиабатической температуры (5) для $m=1,5$ оказывается убывающей, а для $m=6$ – возрастающей. Очевидно, что, независимо от m , при увеличении ϕ температура СГР должна стремиться к адиабатической температуре горения чистого ГМТ в воздушной среде.

Наибольшая скорость падения T_{ad} при увеличении ϕ характерна для зависимости (5), соответствующей процессу СГР, протекающему без доступа кислорода, при котором избыточное топливо разлагается на простые вещества. Снижение T_{ad} здесь можно связать с тем, что тепловой эффект реакции окисления больше, чем тепловой эффект реакции разложения ГМТ.

На рисунке 2,б представлены результаты расчетов, полученные в предположении, что при $\phi < 1$ процесс горения протекает в условиях (3), а при $\phi > 1$ – в условиях (6). Эти результаты демонстрируют зависимость T_{ad} от состава получаемого невозстановленного катализатора. Числа перед химическими формулами здесь отражают мольную долю соответствующего оксида или элемента в невозстановленном катализаторе. Видно, что T_{ad} существенно (на сотни градусов) возрастает с увеличением доли оксида алюминия в катализаторе, что можно объяснить увеличением количества нитратов в исходной реакционной смеси на моль получаемого катализатора. Данные на рисунке 2,б указывают также на то, что увеличение доли восстановленного никеля в катализаторе не приводит к существенному изменению T_{ad} (видно, что при восстановлении 50% никеля T_{ad} снижается менее, чем на 40 K).

Данные на рисунках 2,а и 2,б показывают, что зависимость $n_g(\phi)$ является возрастающей, независимо от особенностей процесса СГР и состава синтезируемого катализатора. При этом величина n_g тем выше, чем выше содержание оксида алюминия и металлической фазы в катализаторе.

В четвертой главе проведена оценка влияния условий синтеза катализатора методом «горения раствора» на его физико-химические и каталитические свойства, а также свойства нановолокнистого углерода, получаемого на основе данного катализатора.

Из представленных литературных данных следует, что нановолокнистый углерод образуется на наноразмерных частицах катализатора, в состав которого входят переходные металлы IV периода, нанесенные на инертные носители, препятствующие их агрегированию, такие как Al_2O_3 , SiO_2 , MgO и др.

Так, согласно многочисленным работам на выход нановолокнистого углеродного материала влияют следующие технологические параметры: состав и способ приготовления катализатора, температура и давление процесса, состав углеводородного газа и т.д.

В связи с этим была проведена оценка влияния температуры разогрева реакционной смеси на характер восстановления нитратов никеля и алюминия гексаметилтетрамином.

Так на рисунке 3 приведены зависимости температуры реакционной смеси (сплошные линии) и температуры муфельной печи (пунктирные линии) от времени реакции синтеза невосстановленных катализаторов NiO/Al_2O_3 при объемном сжигании $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ при $\varphi=0,7$ и различных скоростях нагрева муфельной печи (V). Образцы катализатора $97Ni/3Al_2O_3$ (масс.%) были получены при $V=1, 10$ и 15 К/мин, обозначенные как образцы 1, 5, 10 соответственно.

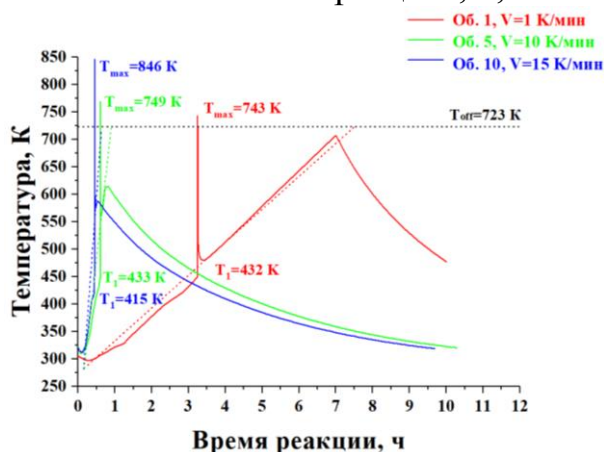


Рисунок 3 – Экспериментальные зависимости печи и температуры реакционной смеси при синтезе катализатора

в течение нескольких минут, после чего она быстро падет до температуры печи. Кроме того, температура продуктов продолжает увеличиваться с ростом температуры печи. После того как температура печи достигает $T_{off}=723$ К, нагрев отключается, что приводит к медленному снижению температуры продуктов.

Рассматриваемые в данной работе варианты метода СГР отличались составом исходной смеси (фактор x_1), максимальной температурой печи (фактор x_2), скоростью нагрева печи (фактор x_3), временем выдержки (фактор x_4) синтезируемого продукта при максимальной температуре печи.

В таблице 1 представлены параметры проведения экспериментов по синтезу катализаторов, а также результаты по удельному выходу углерода и

Можно увидеть, что от начала предварительного нагрева до температуры воспламенения T_1 температура раствора соответствует температуре муфельной печи, оставаясь на более низком уровне. Расхождение между значениями температуры увеличивается с увеличением скорости нагрева печи. Когда температура раствора достигает T_1 , происходит воспламенение и температура реакционной смеси быстро увеличивается достигая при этом T_{max}

времени активности катализаторов в процессе разложения метана в лабораторном реакторе.

Таблица 1 – Сводные данные по синтезу и исследованию образцов катализатора методом СГР

№	Факторы				Показатели	
	x_1	x_2	x_3	x_4	$t_2, ч$	$y, \text{г/г}$
1	1,5	450	1	0	12,7	69,1
2	0,5	350	1	0	7,2	31,3
3	1,5	350	1	20	13,1	67,1
4	0,5	450	1	20	5,6	23,1
5	1,5	450	10	20	11,4	63,9
6	0,5	350	10	20	7,4	33,9
7	1,5	350	10	0	12,3	64,4
8	0,5	450	10	0	11,4	57,6
9	2,5	550	15	–	11,8	66,0
10	1,5	450	15	–	14,0	80,7
11	2,5	450	10	–	6,8	31,8
12	1,5	550	10	–	13,3	75,1
13	2,0	550	20	–	9,2	57,3
14	2,0	650	20	–	6,4	37,5
15	2,0	650	15	–	6,2	35,8
16	2,0	550	15	–	6,5	37,3

Исследуемый образец катализатора массой 12 мг загружался в основание кварцевого реактора и с помощью накидной гайки герметично фиксировался к корпусу реактора.

Так, ресурсные испытания катализаторов проводились после осуществления предварительной стадии восстановления образца катализатора в водородной среде при температуре 723 K в течение 60 мин. По завершению восстановительной реакции, реактор прогревался до рабочей температуры 823 K, и водород замещался на метан. По завершению восстановительной реакции, реактор прогревался до рабочей температуры 823 K, и водород замещался на метан. Удельный расход газа (водорода и метана) на каждой стадии эксперимента составлял 100 л/(ч·г_{кат.}).

В процессе каталитической реакции производился забор газообразных продуктов реакции (пробы) на выходе из реактора, по которой методом газовой хроматографии осуществлялась оценка эффективности осуществления каталитической реакции (по концентрации водорода). По завершению реакции осуществлялся расчет удельного выхода нановолокнистого углерода и водорода.

На рисунке 4 представлены результаты тестирования образцов катализаторов, полученных в реакции разложения метана на нановолокнистый углерод и водород, по следующей реакции $CH_4 = 2H_2 + C_{НВУ}$.

На основании данных, представленных в таблице 1 и на рисунке 4 можно сделать вывод, что максимальное время дезактивации катализатора достигнуто на образце 10 за ($t_2=14$ ч), а максимальный удельный выход водорода составил ($y_H=818$ моль/моль_{кат.}). Образец был получен с помощью СГР с самыми высокими значениями V и T_{max} . При этом было обнаружено, что образец 10 имеет наименьший средний размер кристаллитов NiO ($L_{NiO}=24,3$ нм).

На РФА–спектрах невосстановленного катализатора присутствуют две фазы: оксидная фаза NiO и фаза чистого активного компонента Ni. Обе фазы соответствуют пространственной группе $Fm\bar{3}m$.

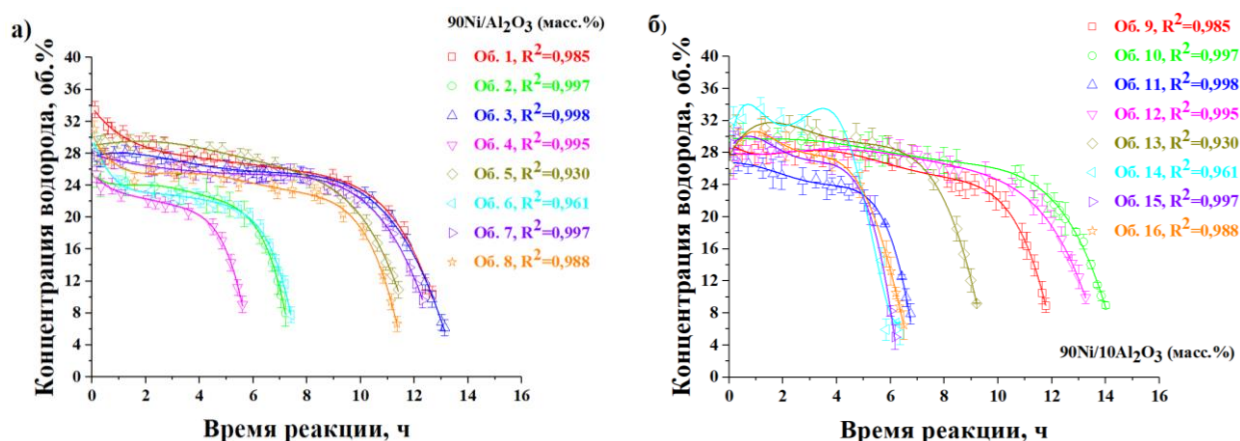


Рисунок 4 – Изменение концентрации водорода в процессе каталитической реакции разложения метана ($T_p=823\text{ K}$, $p=1\text{ атм.}$)

Обнаружение металлического никеля в невосстановленном катализаторе, полученном с помощью СГР процессе при $\varphi < 1$, является неожиданным, поскольку появление металлического никеля в условиях дефицита топлива противоречит равновесной термодинамике. Можно предположить, что общие механизмы восстановления металлической фазы в ходе СГР с использованием глицина и гексаметилтетрамина в условиях избытка топлива схожи (в результате образования NH_3)¹. В то же время появление металлической фазы в продуктах СГР при $\varphi < 1$ можно объяснить неравновесными условиями процесса СГР для случая использования гексаметилтетрамина в качестве топлива.

Установлено, что по сравнению с другими видами топлива (мочевина, лимонная кислота, глицин), гексаметилтетрамин обладает наиболее высокой валентностью восстановления. Использование гексаметилтетрамина при $\varphi=2$ позволяет достичь самой высокой температуры синтеза и самого высокого выхода наночастиц металлического никеля. Таким образом, образование наночастиц никель-металл в продуктах СГР при $\varphi < 1$ может быть связано с применением гексаметилтетрамина.

Приготовленный катализатор (образец 1) имеет характерную пенообразную структуру. Установлено, что конечный твердый продукт реакции разложения метана может быть получен в виде достаточно стабильных пористых углеродных гранул (размер более 1–5 мм), состоящих в основном из наночастиц углерода (>99 масс.%).

На рисунке 5 представлено ПЭМ-изображение распавшейся гранулы НВУ. Экспериментальные данные указывают на то, что поперечные размеры металлических наночастиц и углеродных нановолокон одинаковы и имеют размеры от 20 до 100 нм и длиной до нескольких десятков микрометров.

¹ Manukyan K.V., Cross A., Roslyakov S., Rouvimov S., Rogachev A.S., Wolf E.E., et al. Solution combustion synthesis of nano-crystalline metallic materials: mechanistic studies. J.Phys. Chem. C. 2013;117:24417e27. <https://doi.org/10.1021/jp408260m>.

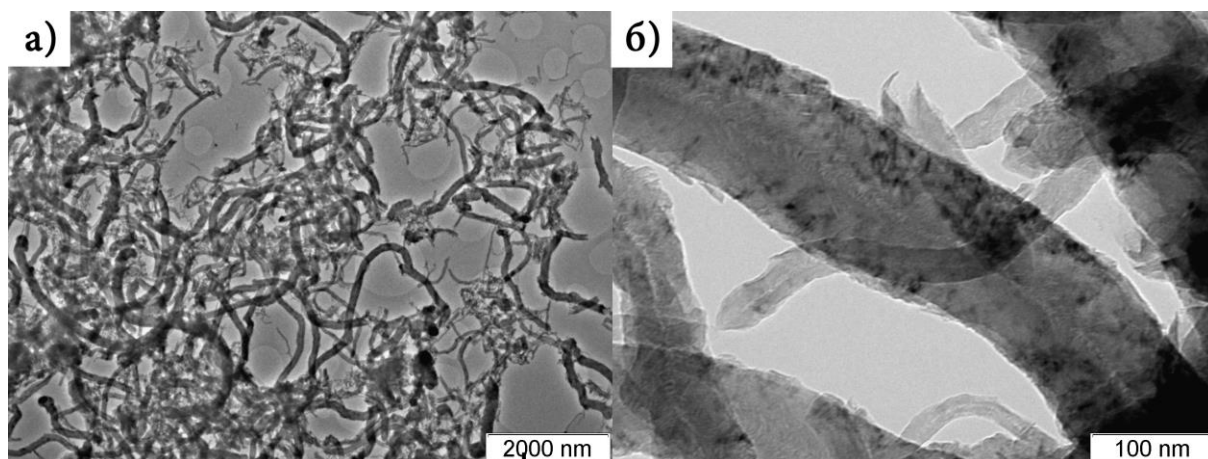


Рисунок 5 – ПЭМ-снимки углеродных волокон, полученных каталитическим разложением метана

Из данных энергодисперсионного анализа следует, что металлические наночастицы представляют собой никель с гранцентрированной кубической кристаллической решеткой (ГЦК).

Пятая глава посвящена изучению технологии синтеза нановолокнистого углерода в полупромышленном реакторе.

Полупромышленные испытания катализатора производили на установке принципиальная схема которой представлена на рисунке 6.

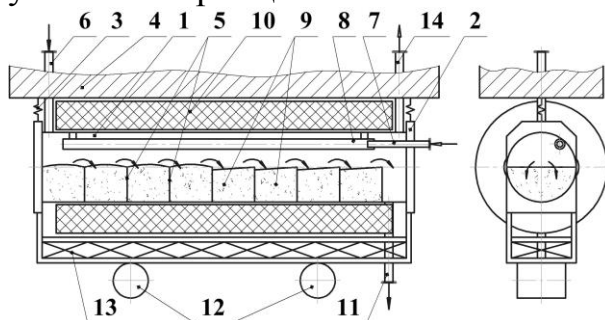


Рисунок 6 – Принципиальная схема полупромышленного реактора

- 1 – горизонтальный реактор;
- 2 – фланец; 3 – пружина растяжения;
- 4 – внешняя рама; 5 – перегородки;
- 6 – патрубок ввода катализатора;
- 7 – патрубок подачи газа; 8 – труба рециркуляции;
- 9 – слой катализатора;
- 10 – электронагреватель;
- 11 – патрубок выгрузки НВУ;
- 12 – вибратор; 13 – рама реактора;
- 14 – патрубок отвода газообразных продуктов реакции

осуществляется за счет вибрации. Далее образующийся углерод сыпается в бункер готовой продукции, а метано-водородная смесь удаляется с реактора через верхний патрубок.

Принцип работы установки.

Исходный природный газ (метан) с заданной температурой (723–1073 K), давлением (до 20 атм) и расходом (500–5000 л/ч) подается в рабочую зону реактора через сопло в инжекционную трубу, предназначенную для рециркуляции газа. С обратной стороны реактора в рабочую зону шнеком подается исследуемый образец катализатора. В процессе каталитической реакции происходит разложение газа на водород и нановолокнистый углерод, осаждаемый на частицах катализатора. С течением времени частица катализатора укрупняется молекулами углерода, тем самым дезактивируя его. Перемешивание и транспортирование материала из одной секции реактора в другую

Тестирование катализатора осуществлялось в реакторе при следующих условиях: масса катализатора – 10 г, удельный расход метана – 100 л/(ч·г_{кат.}), давление 0,1 МПа, температура – 823 К и частоте реактора 35-39 Гц.

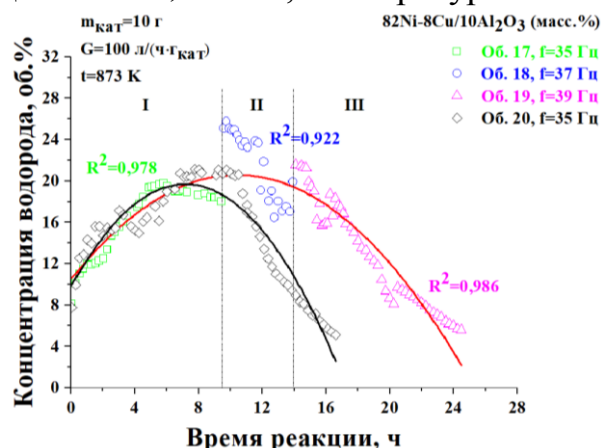


Рисунок 7 – Изменение концентрации водорода в процессе каталитической реакции ($T_p = 823 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм.}$)

Исследования проводились в течение 14-25 часов при ступенчатом повышении частоты вибрации. Установлено, что при $f=35 \text{ Гц}$ степень превращения природного газа в течение 5 ч постепенно возрастает и достигает своего максимального значения – 11 об.% (интервал I, рисунок 7). Дальнейшее понижение конверсии связано с началом процесса дезактивации катализатора. Увеличение частоты до 37 Гц, приводит к повышению конверсии природного газа до 15 об.%.

Данный эффект может быть связан с увеличением относительного движения частиц при повышении частоты вибрации и, как следствие, выравниванием температуры и концентрации природного газа по высоте слоя (интервал II). Повышение частоты до 39 Гц, также привело к увеличению конверсии природного газа. Резкий спад кривой в интервале 9,5–14 ч и 14–24,5 ч объясняется началом дезактивации катализатора и блокированием активных центров на частицах катализатора, образующимся нановолокнистым углеродом.

Из графика видно, что частота вибрации влияет как на конверсию природного газа, так и на скорость дезактивации катализатора, что связано с изменением особенностей массообмена. При ступенчатом повышении частоты вибрации реактора интегральный выход углерода составляет 110 г/г_{кат.}, а при фиксированной частоте 35 Гц – 73 г/г_{кат.}.

В **заключении** подведены основные итоги выполненных исследований.

Основные выводы

1. Впервые синтезирован НВУ на катализаторах, приготовленных методом СГР, показано, что эффективность катализаторов, полученных методом СГР, содержащего ГМТ в качестве топлива, выше в сравнении с катализаторами, полученными на основе существующих технологий.

2. Впервые было установлено, что в области $\varphi \geq 0,7$ в продуктах СГР для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{Ni}(\text{NO}_3)_2-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ наряду с оксидом никеля образуется металлическая фаза никеля, при этом отношение Ni/NiO тем выше, чем выше φ в диапазоне от 0,5 до 1,75, при этом в области $\varphi \geq 1$ синтез катализатора осуществляется при повышенных значениях адиабатической температуры, вследствие присутствия в продуктах реакции чистого кислорода. В области $\varphi \leq 1$, T_{ad} может увеличиваться на сотни градусов с

увеличением доли оксида алюминия в образце катализатора с 0,03 до 0,5 масс. %.

3. Произведен термодинамический расчет адиабатической температуры для реализации процесса восстановления системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ уротропином (топливом). Установлено, что никель и медь могут быть восстановлены до металлической фазы в условиях избытка топлива. В случае снижения содержания никеля на 50% значение T_{ad} существенно не уменьшается (менее чем на 40 K).

4. Установлено, что в момент прокалки катализатора, скорость роста температуры муфельной печи практически не влияет на активность катализатора, так при скорости 1 K/мин, активность катализатора по сравнению с образцом, полученным при скорости 15 K/мин в среднем ниже на 10–15%, что объясняется параметрами технологического процесса.

5. Возможность реализации высокого выхода гранулированного нановолокнистого углерода, избегая при этом повышенной истираемости материала, определяется не только технологическими режимами работы полупромышленного реактора, но и выбором оптимального режима виброожижения реактора в области $f=35-39$ Гц, приводит к повышению каталитической активности катализатора, вследствие увеличения площади контакта частиц катализатора с углеводородным газом, и увеличению конверсии метана в среднем на 10%.

Основные результаты опубликованы в работах:

В изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Горизонтальный пилотный реактор с виброожиженным слоем для процесса синтеза нановолокнистого углерода / **П.Б. Курмашов**, В.В. Максименко, А.Г. Баннов, Г.Г. Кувшинов // Химическая технология. – 2013. – № 10. – С. 635-640.

2. Приготовление катализаторов синтеза нановолокнистого углерода методом «горения растворов» / **П.Б. Курмашов**, А.Г. Баннов, К.Д. Дюкова, О.В. Нецкина, А.В. Ухина, Г.Г. Кувшинов // Химическая промышленность сегодня. – 2014. – № 8. – С. 6-17.

3. Исследование влияния технологических особенностей и параметров приготовления никелевого катализатора путем восстановления нитрата никеля уротропином на эффективность применения катализатора в процессе синтеза нановолокнистого углерода / **П.Б. Курмашов**, А.Г. Баннов, М.В. Попов, А.А. Казакова, А.В. Ухина, Г.Г. Кувшинов // Журнал прикладной химии = Zhurnal prikladnoi khimii. – 2018. – Т. 91, № 11. – С. 1649-1657.

4. Effect of the Ni/Al₂O₃ catalyst synthesis conditions at application of the solution combustion preparation method on the catalyst's properties and efficiency in the process of nanofibrous carbons synthesis from methane / D.G. Kuvshinov, **P.B. Kurmashov**, A.G. Bannov, A.P. Siswanto, M.V. Popov, A.G. Cherkov // Advanced Science Letters. – 2018. – Vol. 24, № 12. – P. 9602-9604.

5. Synthesis of Ni-based catalysts by hexamethylenetetramine-nitrates solution combustion method for co-production of hydrogen and nanofibrous

carbon from methane / D.G. Kuvshinov, **P.B. Kurmashov**, A.G. Bannov, M.V. Popov, G.G. Kuvshinov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44, iIss. 31. – P. 16271-16286.

Патенты и заявки на изобретение

6. Патент №2462293 РФ на изобретение, B01D 53/00, C01B3/26, B82B3/00. Способ получения нановолокнистого углеродного материала и водорода / Ананьев И.В., Варфоломеева А.С., Кувшинов Г.Г., **Курмашов П.Б.**, Соловьев Е.А., Трачук А.В., Чуканов И.С., Шинкарев В.В., заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО «НГТУ» – № 2013152041/05, заявл. 12.01.2011, опубл. 27.09.2012, Бюл.№27.

Другие публикации

7. **Курмашов П.Б.** Вибротранспортирование материала в горизонтальном проточном реакторе / П.Б. Курмашов, Е.А. Соловьев, Г.Г. Кувшинов // Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых \ «Наука. Технологии. Инновации».

8. **Курмашов П.Б.** Исследование каталитического пиролиза природного газа в реакторе непрерывного действия в диапазоне частот 35-39 Гц / П.Б. Курмашов // Современные техника и технологии : сб. тр. 17 междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 18–22 апр. 2011 г. : в 3 т. – Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2011. – Т. 3. – С. 417–418.

9. Влияние давления и частоты вибрации на процесс получения водорода и нановолокнистого углерода пиролизом метана на Ni-содержащем катализаторе / М.В. Попов, **П.Б. Курмашов**, В.В. Бугров, В.В. Максименко, Е.А. Соловьев, Г.Г. Кувшинов // Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности», Томск, 21–24 нояб. 2011 г.: сб. тр. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2011. – С. 94–95.

10. Синтез высокодисперсного карбида титана с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов, Е.В. Антонова, **П.Б. Курмашов**, А.В. Ухина // Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе : материалы 11 Всерос. науч.-практ. конф., Новосибирск, 27 марта 2013 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2013. – С. 318–322.

11. Исследования работы никелевого катализатора в процессе термокаталитического пиролиза метана с целью получения высокообогащенной метано-водородной смеси / Д.А. Першина, М.В. Попов, **П.Б. Курмашов**, Г.Г. Кувшинов // Наука. Промышленность. Оборона: тр. 15 Всерос. науч.-техн. конф., Новосибирск, 23–25 апр. 2014 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2014. – С. 502–504.

12. **Курмашов П.Б.** Исследование технологии приготовления катализаторов методом «горения раствора» / **П.Б. Курмашов** ; науч. рук. Г.Г. Кувшинов // Современные техника и технологии : сб. докл. 20 междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 14-18 апр. 2014 г. В 3 т. – Томск : ТПУ, 2014. – Т. 3. – С. 333-334.

13. Плют О.К. Исследование температурно-программируемого восстановления Ni-содержащих катализаторов при различных параметрах проведения процесса / О.К. Плют, **П.Б. Курмашов**, М.В. Попов // Наука. Технологии. Инновации: материалы Всерос. науч. конф. молодых ученых, Новосибирск, 02–06 дек. 2014 г.: в 11 ч. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2014. – Ч. 4. – С. 186-188

14. Study of kinetics of hydrogen production by catalytic pyrolysis of methane on nickel catalyst / M.V. Popov, D.A. Pershina, **P.B. Kurmashov**, G.G. Kuvshinov // Catalysis: from science to industry : proc. of 3 intern. sci. school-conf. for young scientists «Catalysis: from science to industry» – Tomsk: publ. «Ivan Fedorov», 2014. – P. 65.

15. Процесс получения метано-водородного топлива на нанесенных катализаторах / М.В. Попов, Д.А. Першина, **П.Б. Курмашов**, О.К. Плют; науч. рук. Г.Г. Кувшинов // Проспект Свободный-2015: материалы науч. конф., посвящ. 70-летию Великой Победы, Красноярск, 15–25 апр. 2015 г. – Красноярск : СФУ, 2015. – С. 73-74.

16. Попов М.В. Каталитическая установка для производства метано-водородного топлива = Catalytic equipment for the production of methane-hydrogen fuel / М.В. Попов, **П.Б. Курмашов**, А.А. Шибяев; науч. рук. Г.Г. Кувшинов // Нефть и газ – 2015. Т. 2. Секция 4. Инженерная и прикладная механика в нефтегазовом комплексе : сб. тез. 69 междунар. молодежной науч. конф., 14–16 апр. 2015 г. – Москва, 2015. – С. 216.