УДК 53.07

# ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА МЕТАНА ПРИ ЛАЗЕРНОМ ИСПАРЕНИИ НАНОЧАСТИЦ CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В МЕТАНОАРГОНОВОЙ СРЕДЕ

А. Н. Пыряев<sup>1,2</sup>, Вл. Н. Снытников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, pyrayevcat@gmail.com <sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Представлены результаты хроматографического анализа газообразных продуктов, образующихся при лазерном синтезе каталитических наночастиц Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в метаноаргоновой среде, отмечены основные сложности таких исследований. Предложены методы решения поставленной задачи и пути оптимизации пиролиза метана, сопутствующего лазерному синтезу наночастиц. Показана принципиальная возможность одновременного синтеза каталитических наночастиц и их использования для пиролиза метана. Основными продуктами пиролиза в таком процессе выступают водород и аморфный углерод. Максимальный выход водорода составил 4 % (об.). Предложены пути оптимизации процесса для увеличения выхода водорода и расширения спектра продуктов реакции на непредельные углеводороды.

Ключевые слова: наночастицы, метан, пиролиз, газовая хроматография, лазерное испарение.

DOI 10.15372/FGV2022.9261

#### ВВЕДЕНИЕ

Лазерный синтез активно применяется в последние несколько десятилетий для получения наночастиц и покрытий, используемых в каталитических и электропроводных приложениях [1]. Эта технология обладает рядом преимуществ по сравнению с альтернативными методами синтеза аналогичных продуктов: высокая скорость, контролируемость и избирательность нагрева [2]. Лазерный синтез позволяет достигать высокой чистоты продукта. Большое количество энергии, вводимое в реакционную зону посредством узконаправленного лазерного излучения, усиливает диссоциацию и реассоциацию молекул реагентов, что расширяет спектр химических реакций, приводящих к генерации разнообразных продуктов и материалов [3]. Указанное преимущество отчасти может рассматриваться и как определенный недостаток подхода, поскольку усложняет контроль продуктов реакции, особенно в случае сложной газовой смеси исходных реагентов. Газовые смеси, используемые в процессе синтеза наночастиц методом лазерного испарения (laser target evaporation, LTE), как правило, инертны и служат в первую очередь для переноса сырья в зону реакции и выноса готовых продуктов из нее [4, 5], а также, в отдельных модификациях технологии, для передачи энергии лазерного излучения прекурсорам [6–8]. Соответственно, вопрос изменения химического состава в такой среде-переносчике в большинстве исследований остается за скобками.

Анализ твердых продуктов лазерного синтеза привлекает пристальное внимание, поскольку первоочередной целью лазерного синтеза является образование наночастиц, используемых в дальнейшем в каталитических целях, в том числе для дегидрирования водорода из алканов [9, 10]. Особый интерес в качестве сырья представляет метан, доступный и широко распространенный газ, в том числе из сланцевых месторождений [11]. В работах [10, 12] показана принципиальная возможность дегидрирования метана непосредственно в этилен, пропан и ароматические соединения (бензол и нафталин) с высокой эффективностью (конверсия метана  $\approx 32$  %). Тем не менее в вышеописанных случаях конверсия метана осуществлялась как отдельно организованный процесс, который требует предварительного синтеза метал-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00429).

Доложено на 10-й Международной конференции им. В. В. Воеводского «Химия и физика элементарных химических процессов», 5–9 сентября 2022 г., Новосибирск.

<sup>©</sup> Пыряев А. Н., Снытников Вл. Н., 2023.

лизированного катализатора на основе различных оксидных носителей, создания самой установки конверсии метана с отдельной линией нагрева катализатора и подачи исходного сырья. Иными словами, это разделяет процессы синтеза катализатора и его использования, что, очевидно, требует дополнительных затрат.

Интересно отметить, что условия, при которых происходит инициированное лазером испарение наночастиц, пригодны для проведения каталитического дегидрирования алканов [10, 12–14]: низкое давление в системе, инертная безокислительная обстановка, высокие локальные температуры (более 1000 °C), допированный (легированный) металлами катализатор на основе оксидов. При этом состав самого катализатора можно варьировать, исходя из состава мишени для лазерного испарения и тем самым тонко подстраивая его каталитическую активность. Новообразованные наночастицы в области, близкой к факелу испарения, остаются достаточно разогретыми, чтобы проявлять каталитические свойства при столкновении с молекулами соответствующего реагента.

Возникает вопрос о возможности совмещения и одновременного протекания двух процессов, направленных, по сути, в единое русло: получение каталитически активных наночастиц и их использование по прямому назначению — дегидрирование алканов и синтез высших (не)насыщенных углеводородов. При этом метан по вышеописанным причинам выглядит очень привлекательным сырьем для таких процессов. Поэтому целью настоящей работы было проверить принципиальную возможность совместить получение металлооксидных каталитических наночастиц методом LTE с процессом конверсии метана. Немаловажным моментом при этом является анализ газовой фазы и возможных продуктов конверсии. На текущий момент оптимальным способом их анализа представляется газовая хроматография [15], позволяющая оперативно и экономично контролировать качественный и количественный состав газообразных продуктов непосредственно в процессе лазерного испарения мишени.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Лазерный синтез наночастиц проводился в испарительной камере собственной конструкции под действием непрерывного излучения, генерируемого газоразрядным CO<sub>2</sub>лазером LG100-2M [9]. Выходную мощность лазера варьировали с максимумом 120 Вт при частоте 944.2 см<sup>-1</sup> и диаметре пятна излучения на мишени  $0.4 \div 0.5$  мм. Мишенью служили предварительно спрессованные таблетки  $\mathrm{CrO}_x/\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ , помещенные в тигель из нержавеющей стали. Таблетки-мишени получали из микрокристаллических порошков заданного состава путем прессования при усилии 13 т. Для удаления поверхностных примесей, дегазации и спекания порошка в единый массив перед испарением проводили отжиг спрессованных таблеток при 1200 °C в течение четырех часов. Контроль химического состава материала мишеней осуществляли методами рентгенофлуоресцентного анализа.

Испарение происходило при разрежении 0.1 ÷ 0.25 атм в метаноаргоновой среде. Соотношение метан/аргон варьировали в диапазоне от 1/9 до 1/3. Контроль разрежения осуществлялся по всей вакуумной камере с помощью встроенного вакуумметра. Для подачи газовой смеси использовались сопла двух различных конфигураций, изменяющих направление газового потока в испарительной камере: прямой коаксиальный и радиальный ввод газовых смесей. В общем виде схема испарительной камеры представлена на рис. 1.

Синтезируемые в ходе лазерного испарения наночастицы улавливали проточным фильтром, через который выполнялась откачка всей камеры. Газообразные продукты реакции, про-



Рис. 1. Схема установки лазерного совместного испарения наночастиц и пиролиза метана в общем виде:

1 — СО<sub>2</sub>-лазер, 2 — система медных зеркал, 3 вакуумметр, 4 — линза ZnSe, 5 — сопло подачи газовой смеси, 6 — вакуумная камера, 7 — кварцевый колпак, 8 — разлет наночастиц (изображен условно), 9 — зона плавления мишени и факела, 10 — мишень, закрепленная в тигле, 11 — система фильтрации твердых продуктов испарения, 12 система пробоотбора, 13 — система кранов, 14 линия подачи газовой смеси, 15 — линия откачки ходя через фильтр, прокачивались через систему пробоотбора, из которой с помощью газоплотных микрошприцев Hamilton<sup>TM</sup> отбирали пробу на газохроматографический анализ (ГХА).

Анализ газообразных продуктов реакции пиролиза метана проводился с помощью хроматографических комплексов: 1) ЛХМ 80 (СССР) с насадочной NaX-колонкой 2 м × 3 мм с детектором по теплопроводности (ДТП) и аргоном в качестве газа-носителя; 2) «Кристалл 5000.2» («Хроматек», Россия) с капиллярной колонкой (Agilent Technologies, 50 м  $\times$  0.53 мм, сорбент HP-Al-KCl), пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и гелием марки А в качестве газа-носителя. Для количественного определения содержания водорода, метана и старших гомологов в конечных продуктах реакции предварительно с помощью чистых индивидуальных газов (водород для ЛХМ-80 в диапазоне объемов  $0 \div 120$  мкл; метан, этан, этилен, пропан, пропилен, бутан для ЛХМ-80 и «Кристалл 5000.2» в диапазоне объемов  $1 \div 100$  мкл) были созданы калибровочные зависимости, относительно которых велись дальнейшие расчеты.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система пробоотбора с компенсацией разрежения напуском аргона. Качественный ГХА продуктов пиролиза. Проведенные эксперименты, совмещающие лазерное испарение наночастиц  $CrO_x/Al_2O_3$  с конверсией метана, качественно подтвердили принципиальную возможность такого процесса. Предварительные данные показали, что в случае синтеза наночастиц в метансодержащей среде наночастицы приобретают «углеродную шубу» черную углеродсодержащую оболочку. По данным рамановской спектроскопии она состоит из аморфного углерода. Возникает вопрос, какие преобразования претерпевает метан при проведении этого процесса и какие газообразные (легкокипящие) продукты при этом образуются. Логично предположить, что для образования аморфного углерода из метана протекает реакция дегидрирования, и, соответственно, в числе газообразных продуктов следует ожидать водород.

Для фиксации газообразных продуктов реакции был использован ГХА. Основная проблема, с которой пришлось при этом столкнуться, — существенное разрежение, при котором ведется лазерное испарение наночастиц и конверсия метана  $(0.1 \div 0.25 \text{ атм})$ . Хроматографический анализ продуктов в таких условиях процесса затруднен, поскольку газохроматографическое оборудование, напротив, работает под давлением. По этой причине возникла необходимость создания системы пробоотбора (СП), которая позволила бы отбирать продукты реакции в ходе процесса и поднимать давление в такой промежуточной камере до необходимого уровня. Для этих целей была создана СП, компенсирующая разрежение в камере путем напуска чистого аргона до достижения атмосферного давления. Конструкционно СП содержит краны для ее отсечки от общей линии откачки, для независимого напуска аргона и септу для отбора пробы с помощью газоплотных микрошприцев (рис. 2,a).

Созданная СП позволяла в режиме реального времени прокачивать продукты реакции из камеры пиролиза и после выхода на стационарный режим отсекать откачку и приток продуктов. Иными словами, позволяла зафиксировать выходящую из камеры смесь в любой необходимый конечный промежуток времени и, используя механизм компенсации разрежения, охарактеризовать выходящую газовую смесь хроматографически. Выполненные «холостые» измерения, при которых через пробоотборник прокачивалась реакционная смесь без проведения пиролиза/испарения частиц, показали, что в отбираемой с помощью СП смеси присутствуют метан и следовые количества его старших гомологов.

Первые опыты с пиролизом метана до во-



Рис. 2. Схематичное изображение систем пробоотбора для компенсации разрежения в испарительной камере с помощью напуска аргона (a) и путем сжатия  $(\delta)$ :

1 — камера пробоотбора, 2 — напуск газовой смеси из испарительной камеры, 3 — откачка, 4 напуск аргона, 5 — септа, 6 — система кранов



Рис. 3. Интенсивность хроматографических пиков в исходной газовой смеси (1 и 3) и в газообразных продуктах (2 и 4) при использовании систем пробоотбора, компенсирующих разрежение напуском аргона (3 и 4) и методом компрессии (1 и 2)

дорода и углерода с привлечением газовой хроматографии показали, что основными компонентами в выходной газовой смеси являются водород и метан. Другие углеводороды не были зафиксированы. К сожалению, выбранный механизм компенсации разрежения в СП приводил к существенному разбавлению газовой смеси — до десяти раз, с учетом того, что давление в испарительной камере на момент пиролиза составляло около 0.1 атм. Следует также учитывать тот факт, что объемная доля метана в исходной смеси метан/аргон была низкой (от 1/9 до 1/3). В результате анализируемая газовая смесь содержала невысокие концентрации даже исходных реагентов. Выходная интенсивность хроматографических пиков продуктов реакции оказалась недостаточной для проведения корректных количественных расчетов (см. рис. 3, хроматограммы 3 и 4). Для уменьшения влияния эффекта разбавления потребовалось пересмотреть конструкцию СП. Тем не менее, надо отметить, что СП, компенсирующая разрежение напуском аргона, вполне подходит для проведения качественного анализа и уже на первых этапах позволяет выявить общие закономерности процессов.

Система пробоотбора с компенсацией разрежения методом сжатия. Количественный ГХА продуктов пиролиза. Переход к СП, компенсирующей разрежение в пробоотборнике путем компрессии (рис.  $2, \delta$ ), позволил увеличить концентрацию компонентов газовой смеси и, соответственно, интенсивность хроматографических пиков с 23 до 170 В (рис. 3, хроматограммы 1 и 2). Все дальнейшие работы проводились с использованием компрессионной СП.

Увеличение интенсивности хроматографического сигнала позволяет с большей чувствительностью регистрировать дополнительные продукты реакции в газовой смеси при конверсии метана. Для поиска оптимальных условий эксперимента (для максимальной интенсивности конверсии метана) было проведено варьирование нескольких параметров. Изменением фокусировки лазерного луча варьировали мощность и условную концентрацию энергии лазера, поставляемой непосредственно в зону испарения, тем самым оказывая прямое влияние на температуру в зоне реакции. Используя сопла подачи с различной конфигурацией отверстий, регулировали направление потоков газовой смеси.

Смена конфигурации сопла не привела к существенным изменениям в составе продуктов реакции. Однако это не свидетельствует однозначно об отсутствии влияния конфигурации газовых потоков на процесс пиролиза. Ввиду удаленности сопла, вводящего газ в испарительную камеру, от непосредственной зоны испарения и факела разлетающихся нагретых частиц (около 40 мм при размере факела не более 20 мм), требуется более детальная проработка этого вопроса в дальнейшем.

Снижение температуры (подаваемой мощности) в зоне испарения, созданное путем расфокусировки лазерного луча приводило к сокращению интенсивности испарения наночастиц вплоть до его полного отсутствия. При этом в промежуточном положении фокусировки лазера количество дегидрируемого водорода уменьшалось, а при дальнейшей расфокусировке водород в продуктах реакции не фиксировался. Это указывает на то, что температуры, при которых происходит испарение наночастиц, являются минимальными, необходимыми для существенного пиролиза метана в указанной системе.

Изменение соотношения компонентов газовой смеси (Ar и CH<sub>4</sub>) и давления в испарительной камере позволило интенсифицировать процесс пиролиза (см. таблицу). Из таблицы видно, что при всех представленных в ней параметрах процесса лазерного испарения частиц  $CrO_x/Al_2O_3$  происходит химическое преобразование метана. Продуктами реакции являются водород и сажа (аморфное углефицированное вещество, образующее «углеродную шубу» на

е помощые туст			
Условия эксперимента			Выход
<i>р</i> , атм	Расход $CH_4$ , $\pi/ч$	Расход Ar, л/ч	водорода, % (об.)
0.25	20	150	0.97
0.1	20	50	2.43
0.1	50	150	3.92

Результаты исследования состава газообразных продуктов пиролиза метана с помощью ГХА

поверхности частиц). Старшие углеводороды (этан, пропан, бутан, ненасыщенные соединения и др.) в продуктах реакции хроматографически в существенных количествах не зафиксированы даже при использовании СП, компенсирующей разрежение путем компрессии. Соответственно, в текущих условиях эффективность пиролиза метана оценивалась исключительно на основании количественного выхода водорода.

Изменение давления (разрежения) в системе, а также соотношения метан/аргон в исходной смеси приводит к определенным количественным изменениям в составе продуктов реакции. Из данных таблицы видно, что на текущий момент оптимальными с точки зрения максимального выхода водорода являются следующие условия: давление 0.1 атм, соотношение  $CH_4/Ar = 1/3$ , высокие расходы аргона и метана (50 и 150 л/ч соответственно) в исходной смеси. При этих условиях выход водорода в конечной смеси максимален и составил  $\approx 4 \%$ .

Очевидно, что конверсия метана при таком невысоком выходе водорода невелика. Это позволило сделать еще один важный вывод: бо́льшая часть реакционной смеси проходит испарительную камеру без протекания реакции. По-видимому, это связано с большим паразитным объемом, через который метан проходит, не достигая необходимых для пиролиза условий. Еще одним затормаживающим пиролиз моментом может быть малое реакционное сечение, т. е. малая доля объема, в которой происходит единовременный «контакт» наночастиц, метана и лазерного излучения. Иными словами, малая доля объема, в которой условия соответствовали бы протеканию реакций конверсии метана, что в том числе может быть обусловлено низкой температурой газовой фазы. Тем не менее условия пиролитического преобразования метана в водород были достигнуты. Показана принципиальная возможность такого процесса в условиях лазерного испарения наночастиц  $CrO_x/Al_2O_3$ .

Оптимизация конверсии CH<sub>4</sub>, увеличение эффективности дегидрирования метана и получение новых продуктов реакции — цель дальнейших исследований в этом направлении. Вероятными путями решения этой задачи в текуцих условиях представляется изменение конфигурации испарительной камеры, включаюцее в себя уменьшение паразитного объема, точечную инжекцию реагента в отдельные области камеры, увеличение зоны единовременного взаимодействия сформированных наночастиц с метаном и лазерным излучением, возможный предварительный нагрев газов, вводимых в камеру.

### выводы

1. Методом лазерного испарения хромсодержащей матрицы  $Al_2O_3$  в метаноаргоновой среде проведен синтез каталитических наночастиц  $CrO_x/Al_2O_3$ . Показано, что синтез наночастиц сопровождается пиролизом метана.

2. Для хроматографического анализа газообразных продуктов реакции пиролиза были сконструированы системы пробоотбора, позволяющие скомпенсировать разницу давлений в испарительной камере и хроматографе: в первом случае — напуском аргона в камеру пробоотбора, во втором — компрессионным путем.

3. Методом газовой хроматографии проведен анализ продуктов пиролиза метана, образующихся в указанной системе. Основными продуктами реакции являются водород и аморфный углерод. На текущем этапе исследования сложных углеводородных соединений в продуктах реакции не обнаружено.

4. Путем изменения условий проведения эксперимента были подобраны оптимальные параметры, позволяющие достичь 4%-го выхода водорода.

Авторы благодарят В. Н. Снытникова за плодотворные обсуждения данной работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Spreafico C., Russo D., Degl'Innocenti R. Laser pyrolysis in papers and patents // J. Intell. Manuf. — 2022. — V. 33. — P. 353–385. — DOI: 10.1007/s10845-021-01809-9.

- Kim S., Hwang C., Park S. Y., Ko S.-J., Park H., Choi W. C., Kim J. B., Kim D. S., Park S., Kim J. Y., Song H.-K. High-yield synthesis of single-crystal silicon nanoparticles as anode materials of lithium ion batteries via photosensitizer-assisted laser pyrolysis // J. Mater. Chem. A. — 2014. — V. 2, N 42. — P. 18070–18075. — DOI: 10.1039/C4TA03358B.
- 3. Wang L. P., Leconte Y., Feng Z., Wei C., Zhao Y., Ma Q., Xu W., Bourrioux S., Azais P., Srinivasan M., Xu Z. J. Novel preparation of N-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles via laserassisted pyrolysis: Demonstration of exceptional lithium storage properties // Adv. Mater. — 2017. — V. 29, N 6. — 1603286. — DOI: 10.1002/adma.201603286.
- Safronov A. P., Beketov I. V., Komogortsev S. V., Kurlyandskaya G. V., Medvedev A. I., Leiman D. V., Larrañaga A., Bhagat S. M. Spherical magnetic nanoparticles fabricated by laser target evaporation // AIP Adv. — 2013. — V. 3, N 5. — 052135. — DOI: 10.1063/1.4808368.
- Fadeyev F. A., Blyakhman F. A., Safronov A. P., Melnikov G. Yu., Nikanorova A. D., Novoselova I. P., Kurlyandskaya G. V. Biological impact of γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanoparticles obtained by laser target evaporation: Focus on magnetic biosensor applications // Biosens. — 2022. — V. 12, N 8. — 627. — DOI: 10.3390/bios12080627.
- Alexandrescu R., Morjan I., Scarisoreanu M., Birjega R., Fleaca C., Soare I., Gavrila L., Ciupina V., Kylberg W., Figgemeier E. Development of the IR laser pyrolysis for the synthesis of iron-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Structural properties and photoactivity // Infrared Phys. Technol. — 2010. — V. 53, N 2. — P. 94–102. — DOI: 10.1016/j.infrared.2009.10.004.
- Kuncser V. E., Schinteie G. A., Kuncser A. C., Leca A., Scarisoreanu M., Morjan I., Filoti G. Physical mechanisms of exchange coupling effects in nanoparticulate diluted magnetic oxides obtained by laser pyrolysis // J. Phys. Chem. C. — 2017. — V. 121, N 16. — P. 9063–9069. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01500.
- 8. Bourrioux S., Wang L. P., Rousseau Y., Simon P., Habert A., Leconte Y., Sougrati M. T., Stievano L., Moncon-

duit L., Xu Z. J., Srinivasan M., Pasturel A. Evaluation of electrochemical performances of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\gamma$ -Fe $_2\text{O}_3$  nanoparticles prepared by laser pyrolysis // New J. Chem. — 2017. — V. 41, N 17. — P. 9236–9243. — DOI: 10.1039/C7NJ00735C.

- Snytnikov V. N., Snytnikov Vl. N., Masyuk N. S., Markelova T. V., Parmon V. N. A laser catalysis apparatus // Instrum. Experim. Tech. — 2021. — V. 64, N 3. — P. 474–482. — DOI: 10.1134/S0020441221020172.
- Toraman H. E., Alexopoulos K., Oh S. C., Cheng S., Liu D., Vlachos D. G. Ethylene production by direct conversion of methane over isolated single active centers // Chem. Eng. J. — 2021. — V. 420, Pt 3. — 130493. — DOI: 10.1016/j.cej.2021.130493.
- Olivos-Suarez A. I., Szécsényi À., Hensen E. J. M., Ruiz-Martinez J., Pidko E. A., Gascon J. Strategies for the direct catalytic valorization of methane using heterogeneous catalysis: Challenges and opportunities // ACS Catal. — 2016. — V. 6, N 5. — P. 2965–2981. — DOI: 10.1021/acscatal.6b00428.
- 12. Guo X., Fang G., Li G., Ma H., Fan H., Yu L., Ma C., Wu X., Deng D., Wei M., Tan D., Si R., Zhang S., Li J., Sun L., Tang Z., Pan X., Bao X. Direct, nonoxidative conversion of methane to ethylene, aromatics, and hydrogen // Science. — 2014. — V. 344. — P. 616– 619. — DOI: 10.1126/science.1253150.
- Sakbodin M., Wu Y., Oh S. C., Wachsman E. D., Liu D. Hydrogen-permeable tubular membrane reactor: Promoting conversion and product selectivity for non-oxidative activation of methane over an Fe©SiO<sub>2</sub> catalyst // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55, N 52. P. 16149–16152. DOI: 10.1002/anie.201609991.
- 14. 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. Int. Ed. — 2019. — V. 58, N 21. — P. 7083–7086. — DOI: 10.1002/anie.201903000.
- Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа: учеб. пособие. — Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2013.

Поступила в редакцию 09.11.2022. Принята к публикации 14.12.2022.