

ПИРОЛИЗ МЕТАНА В РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕДАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА: ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ ДОСТИЖЕНИЙ

© 2023 г. И. В. Кудинов^{1,*}, Ю. В. Великанова¹, М. В. Ненашев¹,
Т. Ф. Амиров¹, А. А. Пименов¹

¹ Самарский государственный технический университет, Институт нефтегазовых технологий,
Самара, 443100 Россия

*E-mail: igor-kudinov@bk.ru

Поступила в редакцию 17 августа 2023 г.

После доработки 24 октября 2023 г.

Принята к публикации 4 декабря 2023 г.

Выполнен анализ литературных источников, посвященных исследованиям процессов пиролиза метана в жидких средах для получения водорода. Приводятся результаты и анализ экспериментальных исследований пиролиза метана в одно- и двухкомпонентных металлических расплавах, а также в однослойных солевых и двухслойных (металл–соль) расплавах. Результаты исследований позволяют сделать вывод, что применение бинарных металлических систем эффективнее однокомпонентных расплавов. Сравнение каталитической активности показало, что наиболее эффективны металлические расплавы Ni/Vi и Cu/Vi, в которых конверсия метана достигает более 95% при температурах менее 1200°C. Показано, что эффективность процесса пиролиза обусловлена не только термобарическими условиями и характеристиками барботажных систем, но и реакционной способностью самих сред. Совместное использование расплавов металлов и солей в качестве реакционной среды позволяет существенно повысить конверсию метана за счет каталитической активности металлического расплава и существенно снизить содержание металлических примесей в получаемом углероде.

Ключевые слова: пиролиз, метан, водород, расплавы металлов и солей, углерод, каталитическая активность

DOI: 10.31857/S0028242123050015, **EDN:** SBYGPE

ВВЕДЕНИЕ

Водород, полученный с помощью традиционных способов (паровая конверсия метана и электролиз), не находит широкого применения из-за его высокой себестоимости [1]. Сырьевые, экологические и экономические ограничения, присущие традиционным процессам производства водорода, стимулируют разработку новых способов его получения [2, 3]. В последнее время особое внимание уделяется процессу пиролиза метана [4–9], который является умеренным эндотермическим процессом, протекающем без образования оксидов углерода. В результате реакции термического разложения метана образуются газообразный водород и твердый углерод [10, 11]. Возмож-

ность осуществления процесса пиролиза без выбросов оксидов углерода в атмосферу указывает на перспективность данного способа конверсии для промышленного применения [12–14]. Однако промышленные объемы побочного продукта (пиролитического углерода) на сегодняшний день не востребованы на рынке [13], следовательно, может потребоваться его частичная утилизация. Затраты, связанные с хранением твердого углерода, будут ниже, чем затраты на секвестрацию CO₂, полученного в результате паровой конверсии метана [5]. Наличие дешевого природного газа создает предпосылки для производства водорода с минимальными выбросами CO₂ посредством пиролиза метана по умеренной цене, сравнимой с паровой конверсией.

Пиролиз метана начинается при температуре 380°C, а при температуре выше 1300°C удельные энергозатраты становятся очень высокими [9]. Действительно, чем выше температура в реакционной зоне, тем больше теплоты необходимо подводить для обеспечения процесса пиролиза и тем менее эффективным он будет с точки зрения энергозатрат. Помимо этого, при пиролизе метана в жидких металлах или солях агрессивность расплавленных сред при высоких температурах приводит к ускоренной эрозии стенок реакторов.

Для увеличения скорости конверсии метана при сравнительно низких температурах (от 500 до 1000°C) применяются различные катализаторы и каталитические среды [4–9, 15, 16]. При проведении процесса пиролиза в газовой фазе используются катализаторы на основе никеля, железа, драгоценных металлов и углерода. Основная проблема практического применения катализаторов в твердой фазе – их быстрая дезактивация из-за накопления углерода на поверхности и последующее закоксовывание реактора углеродным продуктом. Циклическая регенерация катализатора может значительно увеличить время его работы [17]. Однако поскольку процесс регенерации осуществляется паром или кислородом, – то это приводит к значительным выбросам CO₂.

Для предотвращения закоксовывания реактора и дезактивации катализатора пиролиз можно осуществлять в жидкой среде с использованием расплавов металлов или солей [4–9], так как расплавы не загрязняются и не дезактивируются углеродным продуктом [11]. Расплавленные среды действуют как теплоносители [9, 18, 20] и позволяют обеспечить одинаковую температуру по всей длине реактора [9]. Кроме того, расплавы солей и металлов также могут катализировать реакцию пиролиза углеводородного сырья [9, 18, 21].

Для увеличения конверсии метана при более низких температурах в расплавленных средах авторы работы [22] предлагают различные конфигурации реакторов с рециркуляцией части горячего газообразного продукта с помощью эжектора и компрессора с турбодетандером. Основное преимущество проведения процесса пиролиза в расплаве – легкое отделение побочного углеродного продукта от жидкой среды из-за различий в плотности [5]. Кроме того, низкая летучесть и растворимость угле-

рода в жидкостях позволяют осаждать его поверх расплавленной среды и облегчают его удаление [9, 23]. В работе [24] с целью решения проблемы удаления образующейся в процессе пиролиза метана углеродной взвеси с поверхности жидкометаллической среды, а также для осуществления контроля ее уровня предложена оригинальная поплавковая конструкция, устанавливаемая внутри реактора.

Цель настоящей работы – обзор и анализ литературных данных использования различных расплавов для получения водорода в процессе пиролиза метана, а также сравнение различных способов пиролиза и выявление наиболее каталитически активных расплавов. В качестве пиролитической среды для проведения пиролиза метана были рассмотрены различные легкоплавкие металлы, двухкомпонентные металлические сплавы, а также соли и их смеси.

ПИРОЛИЗ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

Пиролиз метана в расплавах металлов был широко исследован в течение последних десятилетий. Установлено, что жидкометаллические среды имеют высокие значения коэффициентов теплопроводности [25] и каталитической активности [4], низкие значения теплопотерь и минимальные пространственные градиенты температур (30–35°C) [9]. Процесс отделения углерода от расплава происходит интенсивно [23] за счет большой подъемной силы, действующей на углерод.

Авторами работ [24–30] исследован пиролиз метана при его барботировании через расплав олова в температурном диапазоне 750–1175°C. Исследования показали, что данный металл не оказывает значительного каталитического эффекта при температурах менее 1000°C; полученные значения конверсии находились в пределах 30%. Однако при 1175°C конверсия метана составила 78%. Повышение конверсии достигалось за счет увеличения температуры процесса, времени пребывания в расплаве и площади межфазной поверхности диспергируемого метана.

Авторы работы [30] исследовали пиролиз при-

Таблица 1. Физические свойства металлов, условия и результаты экспериментов

Металл	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Температура реакционной зоны, °С	Высота расплава, м	Конверсия метана, %	Скорость образования водорода, моль/(м ² с)	Лит. источник
Sn	232	2602	750–1175	0.355–1.1	18–78	8.5×10^{-6}	[25–30]
Pb	329	1749	750	0.10	< 10	3.3×10^{-5}	[30]
Ga	30	2204	1119	0.15	91	3.2×10^{-9}	[9]
Bi	271	1564	1160	0.07	67	8.2×10^{-7}	[19]
Te	450	988	980	0.07	37	3.9×10^{-3}	[34]
Mg	650	1090	700	0.01	30	–	[33]

родного газа в расплаве свинца. Полученная в результате исследований низкая конверсия метана (<10%) в сочетании с высокой летучестью и токсичностью металла, по сравнению с оловом, привели к выводам о нецелесообразности дальнейшего исследования данного расплава.

В работе [9] исследован пиролиз метана в расплаве галлия. Также как и олово, этот металл имеет широкий температурный диапазон жидкой фазы (от 576 до 2750°C). Хотя галлий – слабый катализатор, авторам удалось достигнуть высокой конверсии метана – 91% при 1119°C. К сожалению, высокая стоимость галлия приводит к необходимости поиска более дешевых альтернативных расплавов.

В исследованиях, представленных в работе [33], в качестве жидкой среды был использован расплав магния. Конверсия метана при 700°C составила при этом 30%, что делает его перспективным расплавом для пиролиза. Однако этот металл имеет низкую температуру испарения (1090°C), что создает неблагоприятные условия для его использования при более высоких температурах.

Результаты экспериментов рассматриваемых в табл. 1 расплавов металлов, применяемых при пиролизе метана, показывают, что перспективным для промышленного использования является олово, как наиболее доступный, дешевый и нетоксичный металл. Однако используемые в качестве теплоносителя и катализатора металлы с низкими температурами плавления (Sn, Bi, Pb, Ga, In, Mg, Al), – инертны или обладают слабыми каталитическими свойствами [19, 26].

Металлы, являющиеся активными катализаторами пиролиза метана (Ni, Co, Pt, Pd, Au, Ag, Mo, Fe, Ir, Rh, Re, Ru, Nb, La, Zn, W, Cr, V), имеют более высокие температуры плавления, поэтому их применение в виде расплава приводит к повышению удельных энергозатрат (из-за необходимости использования более мощных источников теплоты) и конструктивному усложнению процесса пиролиза.

ПИРОЛИЗ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

В последнее время для увеличения скорости конверсии при пиролизе метана используют двухкомпонентные металлические расплавы: легкоплавкий металл-носитель (растворитель) и тугоплавкий металл-катализатор. Металлы, являющиеся активными катализаторами метана, при растворении в неактивных легкоплавких металлах (Sn, Bi, Pb, Ga, In, Mg, Al) образуют устойчивые расплавы (не подверженные расслоению и образованию неоднородностей), подходящие для пиролиза метана [19, 26, 34].

Процесс пиролиза метана в жидких металлах можно описать классической термохимической моделью, согласно которой скорость химической реакции первого порядка описывается законом Аррениуса [28, 40]:

$$r = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C_{\text{CH}_4}, \quad (1)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации реакции, R – универсальная газовая постоянная, T – температура реагирующего газа, C_{CH_4} – концентрация метана.

Из формулы видно, что для достижения высоких скоростей реакции необходимо снижение энергетического барьера E_a . Скорость реакции также зависит от температуры, которая существенно влияет на конверсию метана, что подтверждается многочисленными опытами [9, 24–30].

Авторы работы [19] сравнили скорости образования водорода в однокомпонентных (In, Bi, Pb, Ga, Sn, Ag) и двухкомпонентных расплавах при проведении процесса пиролиза в системах (Cu/Sn, Pt/Sn, Pt/Bi, Ni/In, Ni/Sn, Ni/Ga, Ni/Pb, Ni/Au, Ni/Bi). На увеличение скорости реакции оказывало влияние как добавление активного катализатора, так и используемый в качестве растворителя низкоплавкий металл. В работе [35] были проанализированы однокомпонентные (Bi, Sn, Cu) и двухкомпонентные медные расплавы с Bi, Sn, Ni, Ga при проведении процесса пиролиза. Показано, что активность бинарных расплавов была выше, чем однокомпонентных. Например, для бинарных систем на основе никеля порядок «активности» убывал от висмута к индию $\text{In} < \text{Sn} < \text{Ga} < \text{Pb} < \text{Bi}$. Экспериментально было показано, что несмотря на практически одинаковую активность Ni- и Pt-катализаторов, находящихся в твердой фазе, в расплавах одного и того же растворителя Ni всегда был более активен, чем Pt [36]. Сравнительный анализ подтвердил, что наибольшую конверсию метана (порядка 95%) авторам [19] удалось достигнуть в расплаве $\text{Ni}_{27}\text{Bi}_{73}$. Исследования физических свойств атомов и кластеров активного компонента (например, никеля или платины) в расплавах показали, что они находятся в виде отрицательно заряженных ионов, эффективный заряд которых и определяет каталитическую активность материала. Значение приобретаемого электрического заряда зависит также и от свойств металла-растворителя. Показано, что каталитическая активность сплавов увеличивается при уменьшении заряда.

Дальнейшее исследование двухкомпонентных металлических систем позволило авторам работы [37] заключить, что состав $\text{Cu}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}$ более

перспективен для применения при пиролизе метана, чем $\text{Ni}_{0.27}\text{Bi}_{0.73}$. Измерение каталитической активности методом «экранирующего реактора» производили определением числа оборотов катализатора пиролиза, т.е. определяли число молекул, реагирующих на одном активном центре катализатора в единицу времени. Таким образом, данный параметр определяет меру мгновенной эффективности катализатора. На основе анализа зависимости числа оборотов от объемной концентрации при температуре 1000°C [37] показано, что хотя медь и обладает меньшей каталитической активностью по сравнению с никелем, сплав меди с висмутом более активен, чем сплав никеля с висмутом. Анализ заряда по Бейдеру свидетельствует о том, что висмут отдает заряд активному компоненту – меди. Значение бейдеровского заряда меди – 0.08 в расплаве $\text{Cu}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}$ ниже, чем для никеля – 0.44 в расплаве $\text{Ni}_{0.27}\text{Bi}_{0.73}$, что определяет более высокую активность сплава. Понижение энергии активации $\text{Cu}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}$ по сравнению с чистым Bi авторы [38, 39] связывают с диссоциацией метана на поверхностях жидких металлов: CH_3 связывается с поверхностным атомом Bi, а H – с Cu.

В работе [34] проведено сравнение каталитической активности $\text{Ni}_{0.27}\text{Bi}_{0.73}$ с каталитической активностью теллура и его сплава с никелем в температурном диапазоне 700–1000°C (табл. 2). Исследование зависимости конверсии метана от температуры при одних и тех же условиях пиролиза для различных расплавов ($\text{Ni}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, $\text{Ni}_{0.27}\text{Te}_{0.73}$, $\text{Ni}_{0.27}\text{Bi}_{0.73}$, Te, NaCl) показало, что расплавы Te и Ni/Te обладают более высокими каталитическими характеристиками, чем $\text{Ni}_{0.27}\text{Bi}_{0.73}$. Однако расплавы Ni/Te менее активны по сравнению с однокомпонентным расплавом Te, что свидетельствует о хороших каталитических свойствах теллура. Экспериментальные исследования показали, что в расплаве Te высотой всего 7 см с диаметром пузырьков барботируемого метана 5 мм получена конверсия метана 37%. Серьезным ограничением использования данного элемента является его летучесть, отнесение к редким полуметаллам и дороговизна.

Аналогично добавление Ni и Cu к олову, исследованное в работе [41], приводит к увеличению энергии активации вместе с увеличением предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса.

Таблица 2. Кинетические параметры двухкомпонентных расплавов

Сплав	Предэкспоненциальный член в уравнении Аррениуса (1), 10^7 c^{-1}	Энергия активации, кДж/моль	Температура в зоне реакции, °С	Высота расплава, м	Конверсия метана, %	Лит. источник
$\text{Cu}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}$	37.0	222	1100	0.15	60	[37]
$\text{Ni}_{0.27}\text{Bi}_{0.73}$	17.6	208	1065	1.2	95	[34]
$\text{Ni}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	4.7	223	980	0.07	10	[34]
$\text{Ni}_{0.27}\text{Te}_{0.73}$	1.8	193	980	0.07	17	[37]
Sn с 5 мас. % Cu	6.4	207	1050	0.10	17	[42]
Sn с 30 мас. % Cu	299	250	1050	0.10	15	[42]
Sn с 5 мас. % Ni	92	235	1050	0.10	19	[42]

Максимальная конверсия при этом в расплаве олова с 5% (по массе) Ni высотой 10 см составила при 1050°C 19%.

В работе [42] показано, что применение добавок Zn, ZnMo, Cu, CuMo, Ni, NiW, NiMo в расплаве висмута приводит к снижению энергии активации и увеличению скорости производства водорода. Для катализатора Ni–Mo, показавшего наилучшие каталитические свойства в расплаве висмута, энергия активации снизилась до 81.2 кДж/моль, а скорость генерации водорода при 800°C увеличилась в два раза по сравнению с чистым висмутом и составила 4.05 мл/мин на 1 г Ni. Исследование показало, что к существенному снижению энергии активации также приводит применение бинарных металлических составов в области двухфазного состояния [43]. При применении расплава Ni/Sn в области температур выше 1200°C энергия активации составила 355 кДж/моль. Снижение температуры до 1000°C приводило к выпадению твердой фазы Ni_3Sn_2 и снижению энергии активации до 158 кДж/моль. Скорость производства водорода в двухфазном расплаве, содержащем твердые частицы, увеличивалась в два раза по сравнению с однофазным.

Для достижения более высоких значений конверсии метана в процессе пиролиза необходимо повышение температуры расплава. Однако при высоких температурах (более 1000°C) многие металлы агрессивно воздействуют на технологическое оборудование [29, 44] и испаряются [9, 45], что приводит к значительным потерям металлов и загрязнению продуцируемого углерода [4, 34, 45]. Для снижения агрессивного влияния расплавлен-

ной среды используются реакторы со стенками из графита, кварцевого стекла или керамики. Ограниченность и высокая стоимость некоторых редкоземельных металлов лимитируют их применение в качестве жидких катализаторов [4, 9, 34]. Повышение значений конверсии метана в жидких металлах может быть обеспечено за счет увеличения столба жидкого металла, а также путем изменения способа подачи и барботажа углеводородного газа.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОТЫ РАСПЛАВА МЕТАЛЛА И СПОСОБА ПОДАЧИ МЕТАНА НА ЕГО КОНВЕРСИЮ

Конверсия метана при его пиролизе в жидкой среде зависит не только от реакционной способности самого расплава, но и от условий проведения реакции. Поэтому исследования кинетики процесса и основных параметров, влияющих на конверсию метана, таких как высота расплава, размеры пузырьков метана, время их пребывания в расплаве и способы подачи в расплав (посредством сопел, через одиночные и множественные отверстия, используя диспергирующие устройства) представляются особым интересом.

Как показано в работе [46], при температурах 1100°C и более линейная зависимость конверсии метана от времени меняется на экспоненциальную, что объясняется более высокими градиентами температур на границе раздела фаз (жидкий металл–газ). Поэтому выравнивание температуры пузырьков метана с температурой жидкого металла происходит за время, много меньшее времени реакции, и основную роль оказывает кинетика процесса. При более низких градиентах темпе-

Таблица 3. Сравнение различных экспериментальных данных и основных характеристик процесса пиролиза метана в расплаве олова в барботажном реакторе

Высота столба олова, мм	Расход метана, мл/мин	Диаметр генератора пузырьков метана, мм	Время пребывания, с	Температура в реакционной зоне, °С	Конверсия метана, %	Лит. источник
1100	50	0.5	3.2–4.9	1000	30	[28]
1050	50	0.5	3.0–5.0	1175	78*	[29]
355.6	9–15	0.5×10^{-3} –5.3	0.3–0.5	750	9–51	[30]
355.6	15	0.5×10^{-3}	12.0–20.0	750	57*	[30]
600–1000	5	1	1.7–2.7	900	18	[48]

* Значения конверсии, полученные с использованием наполнителей (кварцевое стекло [29], карбид кремния [30]) в олове.

ратур лимитирующую роль оказывает теплопроводность газа, что при небольших временах пребывания газа в зоне реакции приводит к низкой конверсии метана. Оценка времени выравнивания градиента температур в пузырьке показывает, что для пузырьков миллиметровых диаметров время составляет порядка 0.1–0.5 с [46], что иногда сопоставимо со временем пребывания их в зоне реакции (табл. 3). Таким образом, высокая конверсия метана в олове возможна при температурах выше 1100°С или достаточно высоких временах пребывания газа в зоне реакции. Сравним результаты исследований, полученных различными авторами для расплава олова в барботажном реакторе (табл. 3).

Время пребывания пузырька газа в расплаве металла определяется скоростью подъема и высотой расплава. Изменение диаметров пузырьков и состава расплавов не оказывают существенного влияния на скорость всплытия при неизменных термобарических условиях, которая по оценкам авторов работы [47] составляет несколько десятков см в секунду. Следовательно, существенно повлиять на время пребывания метана в барботируемом слое можно изменением высоты расплава или применением различных наполнителей, которые позволяют существенно затормозить продвижение пузырьков. Так, например, при пиролизе метана в расплаве олова для уплотнения слоя жидкого металла в работах [28, 29] применяли стекло, а в работе [30] – карбид кремния и оксид алюминия.

Время прогрева барботируемого газа зависит от размера пузырьков – маленькие пузырьки прогреваются быстрее больших за счет большей площади контакта на единицу объема нагреваемого газа. В

случае применения пористых барботеров с размерами пор порядка 1 мкм, происходит соответствующее уменьшение размеров пузырьков газа, что позволяет в 2–5 раз увеличить конверсию метана [30, 40, 49].

По экспериментальным данным работы [46] конверсия метана также зависит и от расхода газа. С увеличением объемного расхода метана от 50 до 200 мл/мин конверсия уменьшается на 4–6%, что можно связать с понижением температуры внутри объема реакционной зоны в связи с большим объемом холодного газа. С увеличением объемного расхода газа, который при малом расходе движется в виде отдельных пузырей, формируется достаточно плотная пузырьковая структура с малой прослойкой металлической среды. Инерционность процессов теплопередачи приводит к колебаниям температур внутри реакционной зоны и, соответственно, к снижению конверсии. Так, например, высокой конверсии метана удалось достичь при применении пористых барботеров, существенно увеличенного времени пребывания за счет уплотняющего слоя и высоких температур. Например, авторам работы [30] удалось при одних и тех же температурных условиях процесса пиролиза и высоте жидкого олова при достаточно низких расходах увеличить конверсию метана с 51 до 57% (табл. 3) за счет применения уплотняющего слоя из карбида кремния. Совокупность увеличения температуры и уменьшения диаметра пузырьков газа за счет применения пористого барботера совместно с наполнителем позволило авторам работы [29] достичь максимальной конверсии метана в расплаве олова 78% (табл. 3).

Таблица 4. Свойства металлов, применяемых в процессах пиролиза

Металл	Электроотрицательность (по Полингу)	Электроотрицательность (по [49])	Сродство к электрону, кДж/моль (эВ)
Cu	1.9	1.95	-119.2 (1.24)
Ni	1.9	1.85	-111.7 (1.16)
Te	2.1	2.17	-190.2 (1.97)
Pt	2.2	1.53	-205.0 (2.13)

ВЛИЯНИЕ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ

Способность атомов притягивать электроны обусловлена их электроотрицательностью, а сродство к электрону характеризуется глубиной протекания реакции. Образование отрицательного иона происходит с выделением энергии, поэтому значение сродства электронов отрицательно [29, 31]. В работах [19, 33, 36] показана связь высокой каталитической активности расплавов с большим значением сродства к электрону и электроотрицательности (табл. 4), определенных по Полингу. Однако значения электроотрицательности, определяемые по классической теории из термодинамических данных элементов по Полингу, не позволяют обосновать большую активность Ni в расплавах одного и того же растворителя по сравнению с Pt [34], установленную экспериментально [19], а также учесть большую активность сплавов на основе меди [36].

Недочеты классической теории электроотрицательности учтены в концепции групповой электроотрицательности на основе квантовомеханической теории, принимающей во внимание характеристики потенциальной способности атома. Авторами работы [49] представлены уточненные значения электроотрицательности, рассчитанные по методике Оллреда–Рохова с использованием значений шкалы Полинга, уточненных значений ионных радиусов и эффективных зарядов.

Как видно из табл. 4, значения электроотрицательности, определенные по уточненной формуле в работе [49], для Ni выше, чем для Pt, а для Cu выше, чем для Ni. Для двухкомпонентных расплавов этих металлов с висмутом прослеживается аналогичная последовательность их каталитической активно-

сти. Электроотрицательность теллура наибольшая и она близка к значению электроотрицательности для водорода (табл. 4), что также обуславливает его высокую каталитическую активность по сравнению с другими однокомпонентными расплавами.

Для двухкомпонентных расплавов природу межатомных взаимодействий при пиролизе метана позволяет оценить теория Бейдера. Определение бейдеровского заряда показало, что атомы активного металла (никель, медь, платина) при смешивании с инертным металлом приобретают отрицательный заряд [19, 36], значения которого связаны с изменением активности расплава. При этом возникают флуктуации бейдеровского заряда [19], что свидетельствует об изменении реакционной способности активных металлов в различные моменты времени. При диссоциации молекул метана на жидкометаллических поверхностях радикал CH_3 связывается с поверхностным атомом инертного компонента расплава, а H – с активным компонентом.

ПИРОЛИЗ МЕТАНА В ОДНОСЛОЙНЫХ СОЛЕВЫХ И ДВУХСЛОЙНЫХ (МЕТАЛЛ–СОЛЬ) РАСПЛАВАХ

В качестве альтернативных сред во многих работах были исследованы расплавы солей [5–7, 24, 50]. Это обусловлено их низкой стоимостью, высокой термической стабильностью и низким давлением паров [50]. Например, проведены исследования пиролиза метана в смеси расплавов эвтектики NaCl/KCl и ее смеси с железом [5], которые показали, что наибольшее значение конверсии метана не превышало 9%. Установлено, что смеси расплавов хлоридных солей железа, натрия и калия являются катализаторами пиролиза метана. В работе [21] показано, что наибольшая каталитическая активность (конверсия метана до 55%) на-

Таблица 5. Энергия активации, поверхностное натяжение и конверсия метана

Сплав	Энергия активации, кДж/моль	Поверхностное натяжение, Н/м ($T = 1000^\circ\text{C}$)	Температура реакционной зоны, $^\circ\text{C}$	Высота расплава, м	Конверсия, %	Лит. источник
KCl	236	0.084	1050	0.125	14	[21]
MnCl ₂	175	0.075	1050	0.125	37	[21]
KCl : MnCl ₂ 67 : 33 мол. %	161	0.081	1050	0.125	55	[21]
KCl : MnCl ₂ 50 : 50 мол. %	153	0.080	1050	0.250	35	[21]
NaCl : KCl эвтектика	301	0.076	1000	0.125	4.5	[5]
NaCl : KCl эвтектика с добавкой 3 мас. % FeCl ₃	171	0.082	1000	0.125	9	[5]
NaBr / KBr (49 : 51 мол. %)	247	0.078	1000	0.190	5.8	[52]
NaCl	231	0.110	1000	0.190	5.5	[52]
NaBr	278	0.085	1000	0.190	4.4	[52]
KBr	234	0.072	1000	0.190	6.2	[52]
KCl	236	0.084	1000	0.190	5.2	[52]

блюдается для состава KCl/MnCl₂ в соотношении 67 : 33 мол. %. Высокая коррозионная активность расплавленных солей, содержащих Cl, приводит к эрозии материала металлической барботажной колонны [51].

Коррозионная активность ионов Br⁻ в расплавах солей по отношению к материалу металлической барботажной колонны ниже, чем ионов Cl⁻. В работе [52] рассмотрен пиролиз метана в пяти различных составах: гомогенных расплавах NaBr, KBr, KCl, NaCl и эвтектической смеси NaBr/KBr (48.7/51.3 мол. %). Наибольшее значение конверсии 6.22% было достигнуто при применении KBr, за ним следуют NaBr/KBr (5.85%), NaCl (5.46%), KCl (5.23%) и NaBr (4.36%). Низкие значения конверсии исследуемых составов связаны с малым временем пребывания в расплаве вследствие малого значения плотности, вязкости и невысокой, по сравнению с металлами, каталитической активности. В работе [52] показано, что чистота получаемого углеродного материала зависит от адгезионных свойств галогенидов щелочных металлов. Соответственно, соли на основе натрия с наименьшей вероятностью будут смачивать углеродные поверхности, облегчая всплытие на поверхность, тогда как соли на основе калия смачивают, спо-

собствуя диспергированию в расплаве. Чистота углеродных продуктов, образующихся в процессе пиролиза метана в солевых расплавах, возрастает с уменьшением межъядерного расстояния между ионами [52].

Из анализа экспериментальных данных процесса пиролиза в расплавах солей следует, что также как и для металлических расплавов, однокомпонентные составы солей обладают меньшей каталитической активностью (табл. 5), чем их смеси [6]. При этом инертный растворитель усиливает каталитические свойства активного компонента [21]. Металлические расплавы показывают большую каталитическую активность, чем соли, но это не снижает эффективности применения солей, так как они плавятся при относительно низкой температуре по сравнению с металлами, имеют низкое давление пара, уменьшающее испарение соли, не дороги и менее плотны, чем металлы, а также легко отделяются от углеродного материала [4].

Для дальнейшего увеличения каталитической активности солей и их расплавов авторами [50] также исследованы различные металлические катализаторы, содержащие нанокристаллы Co, Mn, La, Ni, и NiLa в эвтектической смеси расплавов NaBr и KBr (48.7/51.3 мол. %) в диапазоне темпе-

ратур 850–1000°C. Пиролиз метана с суспензиями частиц катализатора показал увеличение конверсии в 2–4 раза. Конверсия метана в эвтектической смеси NaBr/KBr без катализатора составила 2.7%, а с катализатором, содержащим наночастицы Co и Mn в молярном соотношении 2 к 1, достигала максимального значения 10.4%.

Авторы [44] использовали расплавы солей в качестве промежуточного слоя между расплавом металла и твердым углеродом. Такие системы представляют собой двухступенчатые реакторы. Добавление расплавленных солей NaBr в реактор, содержащий жидкий металлический сплав $Ni_{0.27}Bi_{0.73}$, привело к снижению содержания металлических примесей в полученном углероде до менее 0.1 мас. %, что свидетельствует о перспективности совместного применения металлических и солевых расплавов для получения более чистого углеродного материала.

Авторы [53] рассмотрели работу трехступенчатого реактора, содержащего расплав металлов Ni/Bi и соли NaBr с промежуточным слоем ZrO_2 и сравнили его эффективность с двухступенчатым реактором без промежуточного слоя. Конверсия метана при 985°C составила, соответственно, 32 и 38% для двух- и трехступенчатого реактора. Увеличение конверсии метана при использовании диоксида циркония связано с его каталитической активностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования пиролиза в однокомпонентных расплавах металлов показали существенное повышение конверсии метана в случае использования теллура (до 37% при высоте столба всего 7 см), галлия (до 91% при высоте 15 см) и олова (до 78% при высоте до 1.1 м) для температур 1000–1200°C. Однако галлий и теллур относятся к дорогостоящим и токсичным элементам. Перспективным для промышленного использования является олово, как наиболее доступный, дешевый и нетоксичный металл.

Альтернативными материалами для пиролиза служат двухкомпонентные металлические расплавы, содержащие каталитически активный металл. Наибольшую каталитическую активность показали расплавы на основе Bi с Ni и Cu, конверсия в

которых составила более 95% при температурах 1100–1200°C.

Интенсивность процесса пиролиза метана в жидких средах зависит не только от каталитических свойств расплавов, но и от условий его протекания. Показано, что увеличение интенсивности процесса возможно при условиях: повышения температуры в реакционной зоне до 1100–1200°C; увеличения времени пребывания метана за счет увеличения высоты столба жидкости; уменьшения диаметра и снижения расхода барботируемых пузырьков метана в результате использования диспергирующих устройств; применения различных наполнителей, катализирующих пиролиз и создающих дополнительные газодинамические сопротивления, что приводит к замедлению и дроблению барботирующих пузырьков газа, в результате чего увеличивается время и поверхность их контакта с жидкой средой. Использование твердой фазы катализаторов в металлических расплавах показало перспективность их применения в связи с существенным снижением величины энергетического барьера и возрастанием конверсии метана.

Обзор исследований показал, что изменение каталитической активности расплавов связано с поверхностными процессами, протекающими на границе раздела фаз. Исследования физических свойств атомов и кластеров активного компонента в расплавах показали, что они находятся в виде отрицательно заряженных ионов, эффективный заряд которых определяет каталитическую активность материала. Обнаружено, что каталитическая активность расплавов увеличивается при уменьшении заряда. Сложность физико-химических процессов, протекающих при пиролизе углеродородного сырья, указывает на необходимость их более глубокого экспериментального и теоретического исследования.

Исследования процесса пиролиза метана в расплавленных солях показали, что они являются более слабыми катализаторами, чем расплавленные металлы, но легче отделяются от пиролизного углерода. Наибольшая каталитическая активность наблюдается для состава $KCl/MnCl_2$, конверсия метана в котором достигает 55% при температурах около 1000°C. Пиролиз метана в суспензиях из расплавов солей с наноразмерными металлическими катализаторами приводит к увеличению конвер-

сии всего на несколько процентов, что несопоставимо с использованием расплавленных металлов. Совместное использование расплавов металлов и солей в качестве реакционной среды приводит к повышению конверсии метана (за счет каталитической активности металлического расплава) и существенному снижению содержания металлических примесей в получаемом углеводе.

Многочисленные исследования, рассмотренные в данной работе, указывают на перспективность применения пиролиза метана в расплавленных средах по сравнению с традиционными методами получения водорода. Дальнейшее развитие технологии пиролиза в расплавах связано с разработкой эффективных твердых и жидких катализаторов, понижением температуры пиролиза, снижением загрязнения углерода и разработкой технологии его непрерывного удаления из реакционной зоны, а также проработкой вопроса его промышленного использования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кудинов Игорь Васильевич, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9422-0367>

Великанова Юлия Владимировна, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3689-2923>

Ненашев Максим Владимирович, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3918-5340>

Амиров Тимур Фархадович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-6492-5164>

Пименов Андрей Александрович, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8923-2550>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keipi T., Tolvanen H., Konttinen J. Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: comparison to competing technologies // *Energy Conversion and Management*. 2018. V. 159. P. 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.063>
2. Pleshivtseva Y., Derevyanov M., Pimenov A., Rapoport A. Comprehensive review of low carbon hydrogen projects towards the decarbonization pathway // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. P. 3703–3724. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.209>
3. Pleshivtseva Y., Derevyanov M., Pimenov A., Rapoport A. Comparative analysis of global trends in low carbon hydrogen production towards the decarbonization pathway // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. P. 32191–32240. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.264>
4. Msheik M., Rodat S., Abanades S. Methane cracking for hydrogen production: a review of catalytic and molten media pyrolysis // *Energies*. 2021. V. 14. № 11. 3107. <https://doi.org/10.3390/en14113107>
5. Kang D., Palmer, C., Mannini D., Rahimi N., Gordon M.J., Metiu H., McFarland E.W. Catalytic methane pyrolysis in molten alkali chloride salts containing iron // *ACS Catalysis*. 2020. № 10(13). P. 7032–7042. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01262>
6. Parkinson B., Patzschke C. F., Nikolis D., Raman S., Hellgardt K. Molten salt bubble columns for low-carbon hydrogen from CH₄ pyrolysis: mass transfer and carbon formation mechanisms // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 417. P. 127–407. ISSN 1385-8947. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127407>
7. Zhao Y.-M., Ren T.-Z., Yuan Z.-Y., Bandosz T.J. Activated carbon with heteroatoms from organic salt for hydrogen evolution reaction // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 297. 110033. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110033>
8. Кудинов И.В., Пименов А.А., Михеева Г.В. Моделирование термического разложения метана и образования твердых углеродных частиц // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 6. С. 781–785. <https://doi.org/10.31857/S002824212006012X> [Kudinov I.V., Pimenov A.A., Mikheeva G.V. Modeling of the thermal decomposition of methane and the formation of solid carbon particles // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 11. P. 1239–1243. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110122>].
9. Leal Pérez B.J., Medrano Jiménez J.A., Bhardwaj R., Goetheer E., Sint Annaland M., Gallucci F. Methane pyrolysis in a molten gallium bubble column reactor for sustainable hydrogen production: Proof of concept & techno-economic assessment // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 7. P. 4917–4935. ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.079>

10. Голованчиков А.Б., Козловцев В.А., Прохоренко Н.А., Меренцов Н.А. Перспективы использования водорода, образующегося при пиролизе метана, для производства аммиака // Энерго- и ресурсосбережение: промышленность и транспорт. 2022. № 4(41). С. 13–16.
11. Парфенов В.Е., Никитченко Н.В., Пименов А.А., Кузьмин Е.А., Куликова М.В., Чупичев О.Б., Максимов А.Л. Пиролиз метана водородного направления: особенности применения металлических расплавов (обзор) // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 5. С. 611–619. <https://doi.org/10.31857/S0044461820050011> [Parfenov V.E., Nikitchenko N.V., Pimenov A.A., Kuz'min A.E., Kulikova M.V., Chupichev O.B., Maksimov A.L. Methane pyrolysis for hydrogen production: specific features of using molten metals // Russian J. Applied Chemistry. 2020. V. 93. № 5. P. 625–632. <https://doi.org/10.1134/S1070427220050018>].
12. Машенцева А.А., Алманов А.А., Айманова А.Н., Жумабаев А.М. Применение гель-полимер электролитов на основе углеродных наноматериалов для разработки устройств хранения энергии – мини обзор // Вестник НЯЦ РК. 2023. № 2. С. 33–42. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-33-42>
13. Sánchez-Bastardo N., Schlögl R., Ruland H. Methane pyrolysis for zero-emission hydrogen production: a potential bridge technology from fossil fuels to a renewable and sustainable hydrogen economy // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. № 32. P. 11855–11881. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01679>
14. Шашок Ж.С. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. Под ред. Ж.С. Шашок, Н.Р. Прокопчук. Минск: Белорус. гос. технол. ун-т, 2014. 232 с. ISBN 978-985-530-317-7.
15. Korányi T., Németh M., Beck A., Horvath A. Recent advances in methane pyrolysis: turquoise hydrogen with solid carbon production // Energies. 2022. V. 15. P. 6342. <https://doi.org/10.3390/en15176342>
16. Билера И. В., Лебедев Ю. А. Плазмохимическое получение ацетилена из углеводородов: история и современное состояние (обзор) // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 2. С. 154–180. [Bilera I.V., Lebedev Y.A. Plasma-chemical production of acetylene from hydrocarbons: history and current status (rew.) // Petrol. Chemistry. 2022. V. 62. № 4. P. 329–351. <https://doi.org/10.1134/S0965544122010145>].
17. Dipu A.L. Methane decomposition into CO_x-free hydrogen over a Ni based catalyst: an overview // Int. J. Energy Res. 2021. V. 45. P. 9858–9877. <https://doi.org/10.1002/er.6541>
18. Choudhary T.V., Aksoylu E., Goodman D.W. Nonoxidative activation of methane // Catalysis Reviews. 2003. V. 45. № 1. P. 151–203. <http://doi.org/10.1081/CR-120017010>
19. Upham D.C., Agarwal V., Khechfe A., Snodgrass Z.R., Gordon M.J., Metiu H., McFarland W. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon // Science. 2017. V. 358. I. 6365. P. 917–920. <https://doi.org/10.1126/science.aao5023>
20. Munera Parra A.A., Agar D.W. Molten metal capillary reactor for the high-temperature pyrolysis of methane // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 19. P. 13641–13648. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.044>
21. Kang D., Rahimi N., Gordon M.J., Metiu H., McFarland W. Catalytic methane pyrolysis in molten MnCl₂KCl // Appl. Catal., B. 2019. V. 254. P. 659–666. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.026>
22. Abdollahi M.R., Nathan G.J., Jafarian M. Process configurations to lower the temperature of methane pyrolysis in a molten metal bath for hydrogen production // Int. J. of Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 100. P. 39805–39822. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.186>
23. Abánades A., Rubbia C., Salmieri D. Thermal cracking of methane into hydrogen for a CO₂-free utilization of natural gas // Int. J. of Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 20. P. 8491–8496. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.138>
24. Kudinov I.V., Pimenov A.A., Kryukov Y.A., Mikheeva G.V. A theoretical and experimental study on hydrodynamics, heat exchange and diffusion during methane pyrolysis in a layer of molten tin // Int. J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 17. P. 10183–10190. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.138>
25. Polimeni S., Binotti M., Moretti L., Manzolini G. Comparison of sodium and KCl-MgCl₂ as heat transfer fluids in CSP solar tower with sCO₂ power cycles // Solar Energy. 2018. V. 162. P. 510–524. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.046>
26. Steinberg M. The Carnol process for CO₂ mitigation from power plants and the transportation sector // Energy Convers. Manage. 1996. V. 37. № 6. P. 843–848. [https://doi.org/10.1016/0196-8904\(95\)00266-9](https://doi.org/10.1016/0196-8904(95)00266-9)
27. Steinberg M. Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming // Int. J. of Hydrogen Energy. 1999. V. 24. № 8. P. 771–777. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00128-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00128-1)
28. Geißler T., Plevan M., Abánades A., Heinzl A., Mehravarán K., Rathnam R.K., Rubbia C., Salmieri D., Stoppel L., Stückrad S., Weisenburger H., Wenninger H., Wetzel Th. Experimental investigation and thermo-

- chemical modeling of methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2015. 40. P. 14134–14146. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.102>
29. Geißler T., Abánades A., Heinzl A., Mehravaran K., Müller G., Rathnam R.K., Rubbia C., Salmieri D., Stoppel L., Stückrad S., Weisenburger A., Wenninger H., Wetzel T. Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 299. P. 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.066>
 30. Serban M., Lewis M.A., Marshall C.L., Doctor R.D. Hydrogen production by direct contact pyrolysis of natural gas // *Energy Fuels*. 2003. V. 17. P. 705–713. <https://doi.org/10.1021/ef020271q>
 31. Myers R.T. The periodicity of electron affinity // *J. Chem. Educ.* 1990. V. 67. № 4. P. 307–308. <https://doi.org/10.1021/ed067p307>
 32. Rienstra-Kiracofe J.C., Tschumper G.S., Schaefer H.F., Nandi S., Ellison G.B. Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computation // *Chem. Rev.* 2002. V. 102 (1). P. 231–282. <https://doi.org/10.1021/cr990044u>
 33. Wang K., Li W.S., Zhou X.P. Hydrogen generation by direct decomposition of hydrocarbons over molten magnesium // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2008. V. 283. P. 153–157. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.12.018>
 34. Zeng J., Tarazkar M., Pennebaker T., Gordon M.J., Metiu H., McFarland E.W. Catalytic methane pyrolysis with liquid and vapor phase tellurium // *ACS Catal.* 2020. № 10. P. 8223–8230. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00805>
 35. Scheiblehner D., Neuschitzer D., Wibner S., Sprung A., Antrekowitsch H. Hydrogen production by methane pyrolysis in molten binary copper alloys // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. № 16. P. 6233–6243. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.115>
 36. Choudhary T.V., Aksoylu E., Wayne Goodman D. Nonoxidative activation of methane // *Catalysis Reviews*. 2003. V. 45. № 1. P. 151–203. <https://doi.org/10.1081/cr-120017010>
 37. Palmer C., Tarazkar M., Kristoffersen H.H., Gelinas J., Gordon M.J., McFarland E.W., Metiu H. Methane pyrolysis with a molten Cu–Bi alloy catalys // *ACS Catal.* 2019. V. 9. P. 8337–8345. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01833>
 38. Панфилович К.Б., Валеева Э.Э. Температуры Дебая жидких металлов // *Теплофизика и аэромеханика*. 2012. Т. 19. № 6. С. 799–802.
 39. Панфилович К.Б., Валеева Э.Э. Поверхностное натяжение жидких металлов // *Вестн. Казанского технол. ун-та*. 2006. № 1. С. 131–139.
 40. Paxman D., Trottier S., Nikoo M., Secanell M., Ordorica-Garcia G. Initial experimental and theoretical investigation of solar molten media methane cracking for hydrogen production // *Energy Procedia*. 2014. V. 49. P. 2027–2036. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.215>
 41. Zaghloul N., Kodama S., Sekiguchi H. Hydrogen production by methane pyrolysis in a molten-metal bubble column // *Chem. Eng. Technology*. 2021. V. 44. P. 1–9. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100210>
 42. Chen L., Song Z., Zhang S., Chang Ch., Chuang Y., Peng X., Dun Ch., Urban J. J., Guo J., Chen J., Prendergast D., Salmeron M., Somorjai G.A., Su J. Ternary NiMo–Bi liquid alloy catalyst for efficient hydrogen production from methane pyrolysis // *Science*. 2023. V. 381. P. 857–861. <https://doi.org/10.1126/science.adh8872>
 43. Sorcar S., Rosen B.A. Methane pyrolysis using a multiphase molten metal reactor // *ACS Catalysis*. 2023. V. 13 (15). P. 10161–10166. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c02955>
 44. Heinzl A., Weisenburger A., Müller G. Corrosion behavior of austenitic steel AISI 316L in liquid tin in the temperature range between 280 and 700°C // *Materials and Corrosion*. 2017. V. 68. № 8. P. 831–837. <https://doi.org/10.1002/maco.201609211>
 45. Rahimi N., Kang D., Gelinas J., Menon A., Gordon M.J., Metiu H., McFarland E.W. Solid carbon production and recovery from high temperature methane pyrolysis in bubble columns containing molten metals and molten salts // *Carbon*. 2019. V. 151. P. 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.041>
 46. Rodat S., Abanades S., Coulié J., Flamant G. Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 146. № 1. P. 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.008>
 47. Andreini R.J., Foster J.S., Callen R.W. Characterization of gas bubbles injected into molten metals under laminar flow conditions // *Metall. Trans. B*. 1977. № 8. P. 625–631. <https://doi.org/10.1007/BF02669340>
 48. Plevan M., Geißler T., Abánades A., Mehravaran K., Rathnam R.K., Rubbia C., Salmieri D., Stoppel L., Stückrad S., Wetzel Th. Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: experiments and kinetic analysis // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2015. V. 40(25). P. 8020–8033. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.062>
 49. Павлова А.М., Сироткин О.С., Сироткин П.О. Методики получения уточненных шкал электроотрица-

- тельности химических элементов // Вестн. техн. ун-та. 2017. Т. 20. № 3. С. 17–24.
50. *Patzschke C.F., Parkinson B., Willis J.J., Nandi P., Love A.M., Raman S., Hellgardt K.* Co-Mn catalysts for H₂ production via methane pyrolysis in molten salts // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 414. P. 128730. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128730>
51. *Hamdy E., Olovsjö J.N., Geers C.* Perspectives on selected alloys in contact with eutectic melts for thermal storage: nitrates, carbonates and chlorides // *Solar Energy.* 2021. V. 224. P. 1210–1221. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.06.069>
52. *Parkinson B., Patzschke C.F., Nikolis D., Raman S., Dankworth D.C., Hellgardt K.* Methane pyrolysis in monovalent alkali halide salts: kinetics and pyrolytic carbon properties // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. P. 6225–6238. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.150>
53. *Noh Y.G., Lee Y.J., Kim J., Kim Y.K., Ha J.S., Kalanur S.S., Seo H.* Enhanced efficiency in CO₂-free hydrogen production from methane in a molten liquid alloy bubble column reactor with zirconia beads // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 428. P. 131095. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131095>