

УДК 662.767

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА МЕТАНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ DEA-МЕТОДА¹

А.В. Казаринов

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: artemrus987@gmail.com

Аннотация. Представлен комплексный анализ эффективности технологий пиролиза метана при применении различных катализаторов с использованием DEA-метода. Исследование основано на обширном наборе экспериментальных данных, полученных в лабораторных условиях. Применение DEA-метода позволило выявить ключевые факторы, влияющие на производительность процесса пиролиза и отражающие затраты на реализацию процесса, основные технологические параметры и характеристики катализаторов. Особое внимание уделено влиянию компонентного состава катализаторов на эффективность процесса пиролиза метана. Высокоэффективные катализаторы показывают значительное увеличение скорости реакции и снижение энергетических затрат.

Применение DEA-метода позволило определить, что к набору факторов, являющихся наиболее значимыми для повышения эффективности, следует отнести носитель катализатора, температурные условия и состав активных компонентов. Анализ выявил, что стабильность катализатора и его способность поддерживать высокую активность на протяжении времени проведения реакции являются особенно важными для промышленного применения.

Анализ результатов позволил оценить относительную эффективность каждого катализатора и выявить оптимальные сочетания условий реакции. Установлено, что катализаторы с высоким содержанием никеля (более 80 %) на носителе Al_2O_3 демонстрируют наибольшую эффективность при температуре около 750 °С, достигая высоких значений конверсии метана и выхода водорода. Катализаторы на основе SiO_2 показывают высокую начальную активность, но склонны к дезактивации или зауглероживанию со временем, что, в свою очередь, заметно снижает их эффективность в длительных процессах.

Полученные результаты обосновывают необходимость оптимального выбора состава катализатора и условий проведения реакции для повышения эффективности и экономической целесообразности процесса пиролиза метана. Исследование демонстрирует потенциал метода DEA как инструмента для комплексной оценки и оптимизации технологических процессов производства водорода и подчеркивает перспективность дальнейшего развития и внедрения технологии пиролиза метана



© Автор(ы), 2024

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема No FSSE-2024-0014) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

Артем Витальевич Казаринов, аспирант кафедры управления и системного анализа теплоэнергетических и социотехнических комплексов.

в промышленном производстве водорода как одного из основных энергоносителей при переходе к низкоуглеродной энергетике.

Ключевые слова: *Data Envelopment Analysis, многофакторный анализ, эффективность, пиролиз метана, производство водорода, анализ, катализаторы.*

Введение

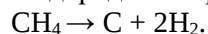
Актуальность темы. Глобальное изменение климата и растущие экологические проблемы, связанные с использованием ископаемых видов топлива, стимулируют поиск устойчивых и экологически чистых источников энергии. Водород является одним из наиболее перспективных энергоносителей будущего благодаря своей высокой энергоемкости, универсальности применения и экологической чистоте при использовании, поскольку при его сжигании нет выбросов углекислого газа, а единственным побочным продуктом является вода. Водородная энергетика рассматривается как один из ключевых элементов в стратегии перехода к низкоуглеродной экономике и достижения целей устойчивого развития [1–4].

Однако несмотря на очевидные преимущества, широкомасштабное внедрение водородных технологий сдерживается из-за отсутствия экономически эффективных и экологически устойчивых методов производства водорода. В настоящее время в большей части мирового производства водорода, основанной на ископаемых видах топлива, таких как природный газ, нефть и уголь, используются процессы паровой конверсии метана, частичного окисления и газификации угля [5, 6]. Это связано с экономическими факторами, поскольку производство водорода из ископаемого топлива значительно дешевле других методов [7]. Однако такие методы производства водорода сопровождаются значительными выбросами парниковых газов и потребляют большое количество энергии [8, 9].

Технология пиролиза метана привлекает внимание как потенциально более экологически чистый и энергоэффективный метод получения водорода. В процессе пиролиза метана происходит термическое разложение метана на водород и твердый углерод без прямых выбросов CO₂, что делает этот метод особенно перспективным в контексте перехода к низкоуглеродной экономике.

В сравнении с традиционными методами производства водорода, такими как паровая конверсия метана, пиролиз метана показывает существенное снижение удельных энергозатрат. Помимо этого, технология обладает преимуществом, заключающимся в возможности производства твердого углерода в качестве побочного продукта, что открывает дополнительные возможности для его коммерциализации [10, 11].

Технология пиролиза метана. Пиролиз метана представляет собой термическое разложение метана при высоких температурах (700–1500 °C) в условиях отсутствия кислорода с образованием водорода и твердого углерода:



Преимуществом этого процесса является то, что углерод из метана не окисляется до CO₂, а выделяется в виде элементарного углерода, что устраняет прямые выбросы CO₂ в атмосферу. Твердый углерод может быть использован на различные нужды, однако в настоящий момент рынок углерода ограничен [12]. Технология пиролиза метана обладает высоким потенциалом повышения эффективности и экологической устойчивости в процессах производства водорода.

Пиролиз метана является эндотермическим процессом, требующим значительных энергозатрат на поддержание высокой температуры. Применение катализаторов может существенно снизить температуру реакции и увеличить выход

водорода. По этой причине разработка эффективных катализаторов, устойчивых к осаждению углерода и обеспечивающих высокую активность и селективность, является важным направлением исследований в данной области. Эта технология не выведена на промышленный уровень, но в разных странах ведутся активные исследования по данной теме [13].

Несмотря на потенциальные преимущества, развитие технологии пиролиза метана сталкивается с рядом технических и экономических вызовов. К основным направлениям совершенствования технологии относятся снижение относительно высоких энергозатрат для поддержания температурного режима без использования катализаторов, эффективная утилизация или коммерциализация твердого углерода, оптимальный выбор и определение состава катализаторов, а также масштабирование процессов для промышленного применения.

Роль катализаторов в процессе пиролиза метана. Катализаторы играют ключевую роль в процессе пиролиза метана. Использование металлических катализаторов, таких как никель, медь, кобальт и их сплавы, позволяет снизить температуру реакции до 500–700 °C и увеличить скорость образования водорода [14]. Однако проблемы деградации катализаторов из-за осаждения углерода остаются актуальными.

Перспективным направлением является разработка катализаторов на основе благородных металлов (например, платины, палладия и др.), обладающих высокой стабильностью при продолжительном времени реакции, но их применение ограничено высокой стоимостью. Перспективные исследования в области наноструктурированных катализаторов и использование промоторов и модификаторов поверхности могут открывать новые возможности для повышения эффективности и экономической привлекательности процесса.

Значимость анализа эффективности. Для успешного промышленного внедрения технологии пиролиза метана необходимо проведение комплексной оценки ее эффективности с учетом технических, экономических и экологических аспектов. Метод Data Envelopment Analysis (DEA) является мощным инструментом для оценки относительной эффективности производственных единиц при наличии множества входных и выходных параметров [15]. DEA-метод позволяет не только получить оценки эффективности каждого объекта сравнения, но и выявить факторы, влияющие на производительность, что оказывается особенно важным при проведении оптимизации процессов и стратегическом планировании их развития.

Применение DEA для оценки технологий производства водорода позволяет сравнить различные технологические подходы, выявить лучшие параметры, технологические режимы и определить направления для их оптимизации [16]. В частности, анализ эффективности процесса пиролиза с учетом применения различных катализаторов и технологических параметров потенциально позволит определить оптимальные решения для промышленного внедрения технологии пиролиза метана.

Цель и задачи исследования. Цель данной статьи – проведение комплексного анализа эффективности технологии пиролиза метана и используемых катализаторов на основе DEA-метода, разработка рекомендаций по ее оптимизации и определение направления дальнейших исследований на пути к промышленному внедрению технологии.

Задачи исследования:

- сбор и систематизация данных о работе установки пиролиза метана, включая информацию о типах катализаторов, температуре реакции, расходе метана и других технологических параметрах;
- выбор и обоснование выбора модели DEA-метода для проведения анализа;
- выявление ключевых факторов, влияющих на эффективность проведения процесса; проведение анализа эффективности с учетом выявленных ключевых факторов;
- разработка рекомендаций по оптимизации процесса пиролиза метана, включая выбор катализаторов, оптимальные технологические параметры и т. д.;
- оценка потенциала промышленного внедрения технологий пиролиза метана и ее влияние на развитие водородной энергетики и переход к низкоуглеродной экономике.

Источники данных

В ходе экспериментального исследования, проведенного с использованием специализированной аппаратуры, был осуществлен сбор данных функционирования установки с использованием разных катализаторов при различных технологических условиях. На рис. 1 представлена схема лабораторной установки каталитического пиролиза метана [17].

Для проведения анализа эффективности процесса пиролиза метана были обработаны и систематизированы экспериментальные данные, включающие 21 эксперимент, было проведено 247 замеров, часть которых представлена в табл. 1. В рамках проведенных экспериментов исследовались различные катализаторы и параметры проведения процесса с целью определения их влияния на эффективность процесса пиролиза. Представленные экспериментальные данные охватывают разнообразные комбинации катализаторов и параметров проведения процесса, позволяя провести всесторонний анализ влияния каждого фактора на эффективность пиролиза метана в целом. В указанных экспериментальных данных время эксперимента указано без учета времени выхода реактора на рабочий режим.

Методология и инструментарий проведения анализа

Пиролиз метана является перспективным методом получения водорода, обладающим высокой эффективностью и экологической безопасностью. Однако для оптимизации этого процесса необходимо оценить эффективность комбинаций различных условий проведения реакции и состава катализаторов, реализованных в описанных выше экспериментах. В данном контексте метод Data Envelopment Analysis (DEA) предоставляет мощный инструмент для количественной оценки эффективности технологических режимов. Возможность получения сравнительных безразмерных оценок является основной причиной выбора DEA-метода для проведения многофакторного анализа. Помимо этого, весомое преимущество данного метода для разработки алгоритма многофакторной

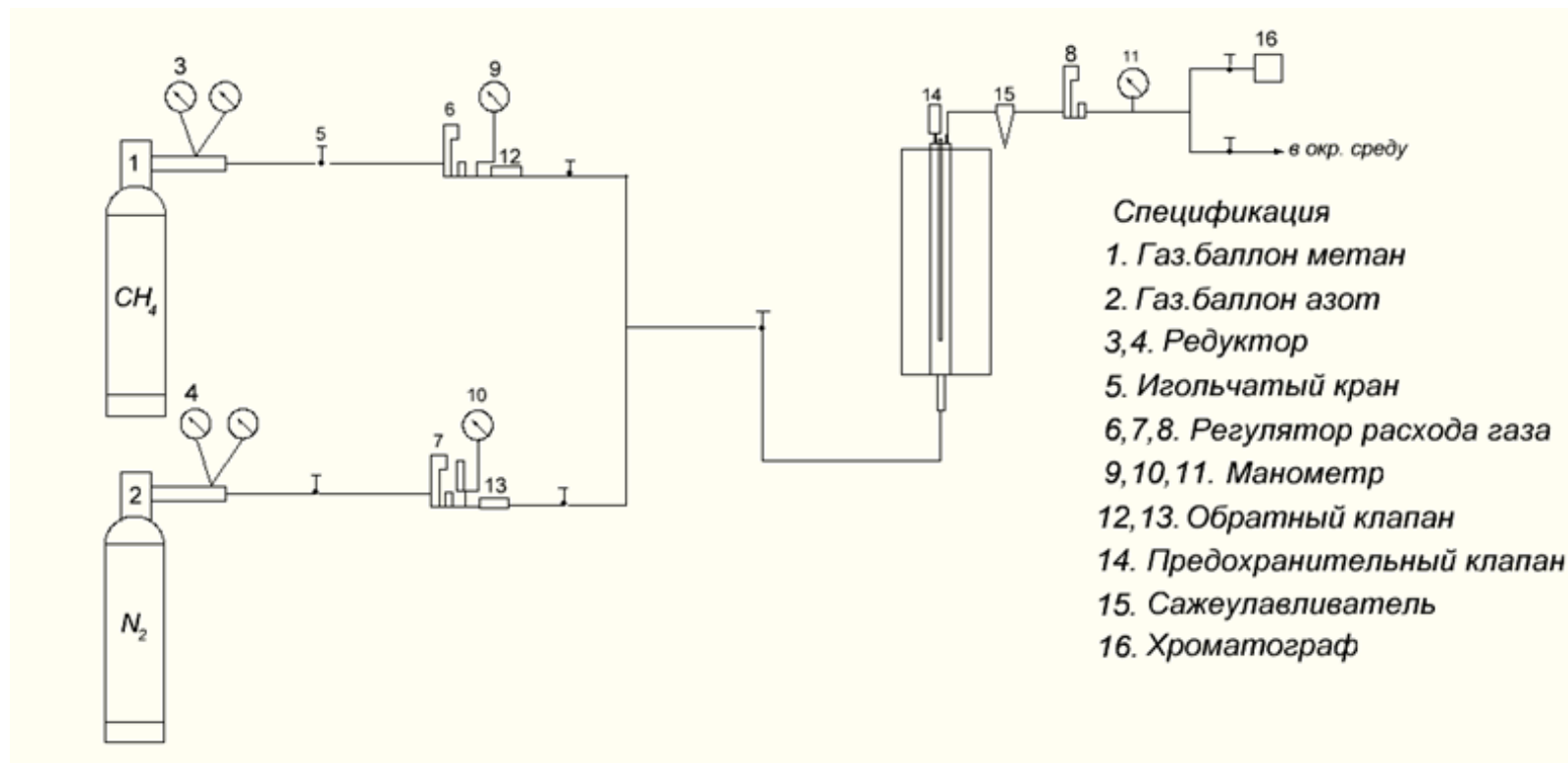


Рис. 1. Схема лабораторной установки каталитического пиролиза [17]

Таблица 1

Пример собранных экспериментальных данных

Состав и вес катализатора	№ за-мера	Темпер. в зоне реакции, °С	Давление в зоне реакции, атм.	Расход метана, л/ч	Время эксп., мин	CH ₄ , %	H ₂ , %	Конверсия CH ₄ , %	Цена катализ., руб/кг
82 Ni/8 Cu/10 Al ₂ O ₃ , 100 мг	1	550	3,4	5	0	85,1	15,01	14,09	3697,1
	2	550	3,4	5	15	86,2	15,05	13,08	3697,1
	3	550	3,4	5	30	85,9	15,07	14,1	3697,1
	4	650	3,4	5	60	60,6	41,6	39,4	3697,1
	5	650	3,4	5	75	62,2	40,1	37,8	3697,1
	6	650	3,4	5	90	63,0	40,6	37	3697,1
	7	650	3,4	5	105	62,6	40	37,4	3697,1
	8	750	3,4	5	135	32,1	69,8	67,9	3697,1
	9	750	3,4	5	150	33,1	69,4	66,9	3697,1
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
90 Ni/10 Al ₂ O ₃ , 100 мг	239	550	3,4	2	0	76,1	19	23,9	3038,3
	240	550	3,4	2	15	77,2	18,7	22,8	3038,3
	241	550	3,4	2	30	77,1	18,6	22,9	3038,3
	242	650	3,4	2	50	54,5	39,5	45,5	3038,3
	243	650	3,4	2	65	54,1	42,8	45,9	3038,3
	244	650	3,4	2	80	53,7	43,3	46,3	3038,3
	245	750	3,4	2	100	37,4	58,8	62,6	3038,3
	246	750	3,4	2	115	37,8	58,3	62,2	3038,3
	247	750	3,4	2	130	38,3	58,2	61,7	3038,3

сравнительной оценки технологических процессов пиролиза метана заключается в его широких возможностях для решения прикладных задач: использовании для оценки неограниченного числа разнородных физических факторов и легкости визуализации этих оценок в наглядной форме. Данный метод уже широко используется для получения сравнительных оценок эффективности сложных объектов, чьи относительные показатели эффективности определяются в терминах различных логистических, эксплуатационных, технико-экономических, энергетических и других неоднородных характеристик.

При этом данный метод обладает существенными преимуществами перед известными методами многофакторного анализа, сравнительная характеристика которых представлена в табл. 2 [18]. Указанные преимущества обусловили выбор DEA-метода в статье как теоретической основы решения задачи многофакторного анализа процессов пиролиза метана. Это позволяет получить их интегральные сравнительные оценки, обеспечивающие ранжирование по различным разнородным критериям.

Таблица 2

Сравнение методов многофакторного анализа [18]

Методы скаляризации	Интерактивные методы	Методы исследования пространства параметров	Data Envelopment Analysis
Введение единой целевой функции как свертки нескольких функций с известными фиксированными весовыми коэффициентами	Назначение весовых коэффициентов и иерархии целевых функций в ходе процедуры анализа и оптимизации	Работа с большим набором равнозначных решений с использованием дополнительной информации о субъективных предпочтениях	Весовые коэффициенты определяются в ходе решения задачи
Субъективные оценки учитываются заранее	Субъективные оценки влияют на процесс решения задачи	Субъективные оценки учитываются после решения задачи	Субъективные факторы не влияют на процедуру решения и анализ результатов
Формулировка, процедура решения и анализ результатов основаны на субъективной информации или зависят от принимающего решения лица			Процедуры анализа и оптимизации не зависят от субъективной информации

Согласно теории DEA-метода, для сравнительного анализа численных оценок комплексного критерия (показателя) эффективности группы из N объектов на основе ССR-модели применяется следующий подход. Предполагается, что величины всех сравнительных оценок некоторого критерия эффективности f имеют конечные значения и необходимо проранжировать эти значения на числовом интервале $[0,1]$ для всех объектов сравнения. Таким образом, задача многофакторной сравнительной оценки группы образцов сводится к задаче математического программирования с целью максимизации критерия эффективности f . Этот критерий определяется как отношение взвешенной суммы выходных параметров к взвешенной сумме входных параметров.

Выходные параметры $Y_1, Y_2, \dots, Y_k$ подбираются таким образом, чтобы каждый из них характеризовал положительный вклад в суммарный показатель эффективности объекта f . В качестве выходных параметров могут использоваться разнообразные характеристики, отражающие различные аспекты функционирования объектов, включая производственно-технологические (например, объем и качество конечной продукции, надежность, долговечность), экономические (прибыль, доход, рентабельность), рыночные (размер рынка, количество связей с контрагентами) и другие.

Входные и выходные параметры могут иметь существенно отличающиеся значения, быть несвязанными и несопоставимыми, разнородными по смыслу и единицам измерения. При этом требуется, чтобы выходные характеристики можно было охарактеризовать численным значением, а увеличение каждого из параметров Y_i приводило бы к возрастанию суммарного показателя эффективности f :

$$\frac{\partial f(Y_1, Y_2, \dots, Y_k)}{\partial Y_i} > 0, \quad i = 1, 2, \dots, k. \quad (1)$$

Входные параметры $X_1, X_2, \dots, X_m$ подбираются так, чтобы уменьшение каждого из них увеличивало суммарную оценку эффективности f . Входными параметрами, как правило, являются разнообразные характеристики задействованных в осуществлении производственно-технологического процесса ресурсов. Эти параметры могут характеризовать финансовые, материальные, энергетические, информационные, трудовые, сырьевые, капитальные и другие ресурсы. Увеличение затрат приводит к снижению эффективности анализируемых объектов сравнения, поэтому для входных параметров должны выполняться условия:

$$\frac{\partial f(X_1, X_2, \dots, X_m)}{\partial X_l} < 0, \quad l = 1, 2, \dots, m. \quad (2)$$

Согласно модели CCR, конкретную численную величину оценки показателя эффективности f следует отыскивать для каждого из N объектов путем максимизации f на множестве значений весовых коэффициентов u, v , принадлежащих области определения G . Тогда задача определения для j -го объекта оценки обобщенного показателя сравнительной эффективности f_j и соответствующих весовых коэффициентов u_{ij} и v_{lj} может быть сформулирована следующим образом:

$$f_j = \frac{u_{1j} \cdot Y_{1j} + u_{2j} \cdot Y_{2j} + u_{3j} \cdot Y_{3j} + \dots + u_{kj} \cdot Y_{kj}}{v_{1j} \cdot X_{1j} + v_{2j} \cdot X_{2j} + v_{3j} \cdot X_{3j} + \dots + v_{mj} \cdot X_{mj}} \rightarrow \max_{u_{ij}, v_{lj} \in G} \quad (3)$$

при наличии ограничений

$$\frac{u_{1j} \cdot Y_{1j} + u_{2j} \cdot Y_{2j} + \dots + u_{kj} \cdot Y_{kj}}{v_{1j} \cdot X_{1j} + v_{2j} \cdot X_{2j} + \dots + v_{mj} \cdot X_{mj}} \leq 1, \quad \forall \left(j = \overline{1, N}; i = \overline{1, k}; l = \overline{1, m}; \bar{u}_{ij} > 0; \bar{v}_{lj} > 0 \right), \quad (4)$$

где u_{ij} и v_{lj} – весовые коэффициенты, характеризующие относительный вклад каждого из выходных и входных параметров соответственно в суммарный показатель эффективности.

Система соотношений (1) и (2) представляет собой N задач математического программирования. В результате их решения определяются относительные

показатели эффективности f_j для каждого из N объектов сравнения в виде ранжированных на единичном интервале $[0,1]$ численных оценок, при этом также происходит определение соответствующих весовых коэффициентов u_{ij} и v_{lj} ($i=1,2,...,k$, $l=1,2,...,m$) в функционале (1).

Модель Super-efficiency (суперэффективности) применяется тогда, когда несколько объектов сравнения имеют оценки эффективности, равные 1, но при этом требуется выделить наилучший объект сравнения в анализируемой группе. Предлагается подход, основанный на использовании базовой модели Super-efficiency DEA-метода, который заключается в исключении из ограничений вида (2) эффективных объектов с оценкой, равной 1.

Формулировка ЗМП на основе модели Super-efficiency для получения сравнительных оценок эффективности объектов может быть представлена аналогично базовой CCR-модели, однако задача определения эффективности объектов сравнения будет заключаться в максимизации функционала при исключении из рассмотрения ряда ограничений:

$$S_j = \frac{\bar{u}_{1j}Y_{1j} + \bar{u}_{2j}Y_{2j} + \dots + \bar{u}_{kj}Y_{kj}}{\bar{v}_{1j}X_{1j} + \bar{v}_{2j}X_{2j} + \dots + \bar{v}_{mj}X_{mj}} \rightarrow \max_{(\bar{u}_{ij}, \bar{v}_{lj}) \in \bar{G}_j}, \quad (5)$$

$$\frac{\bar{u}_{1j}Y_{1j} + \bar{u}_{2j}Y_{2j} + \dots + \bar{u}_{kj}Y_{kj}}{\bar{v}_{1j}X_{1j} + \bar{v}_{2j}X_{2j} + \dots + \bar{v}_{mj}X_{mj}} \leq 1, \quad \forall \begin{pmatrix} j = \overline{1, N}; j \neq n; i = \overline{1, k}; \\ l = \overline{1, m}; \bar{u}_{ij} > 0; \bar{v}_{lj} > 0 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Результатом решения ЗМП (3) и (4) являются сравнительные оценки, находящиеся в интервале $[0, \infty)$; при этом объект сравнения, имеющий максимальную оценку эффективности, может считаться наилучшим в группе сравнения при заданных условиях. Неэффективные по базовой CCR-модели объекты с оценкой меньше 1 не изменят свои сравнительные оценки по модели Super-efficiency [19].

Анализ технологических режимов процесса каталитического пиролиза проводился по модели SE суперэффективности DEA-метода. Реализация процесса пиролиза метана определяется множеством факторов, влияющих на эффективность процесса, таких как расход метана, финансовые затраты и расход энергии, технологические параметры, определяющие протекание реакции (температура, давление), компонентный состав и расход катализаторов и прочие параметры. Применение DEA-метода позволяет оценить относительную эффективность различных экспериментальных условий и наилучшие значения параметров, на которые следует ориентироваться для оптимизации процесса, определить потенциальные возможности для улучшения неэффективных DMU, предоставив конкретные рекомендации по оптимизации различных показателей качества.

Для проведения сравнения различных технологических режимов процесса пиролиза метана на основе модели суперэффективности DEA-метода сформулирована задача многофакторного анализа, входные и выходные параметры которой представлены на рис. 2.

Данная задача учитывает данные об условиях проведения технологического процесса, стоимости катализаторов и показателях его эффективности.

В данной статье было принято, что каждый замер отдельного эксперимента с определенным катализатором и заданными технологическими условиями рассматривается как единица принятия решения (DMU), представляющая собой объект сравнения с определенным набором входных и выходных параметров.

В качестве компонентов вектора входа выбраны параметры, характеризующие затраты на реализацию технологического процесса и условия его проведения:

- температура ($^{\circ}\text{C}$), при которой проводится реакция;
- давление в реакционной зоне (атм.) – давление, при котором протекает реакция;
- расход (л/ч) реагента, подаваемого в реакционную зону в единицу времени;
- время эксперимента (мин), под которым понимается время проведения эксперимента, прошедшее с момента **выхода реактора на рабочий режим**;
- цена катализатора за 1 кг.



Рис. 2. Входные и выходные параметры для формулировки задачи сравнительного анализа

В качестве выходных параметров использованы следующие показатели, которые позволяют оценивать эффективность проведения процесса:

- процентное содержание водорода в продуктах реакции H_2 (%);
- конверсия CH_4 (%), характеризующая степень преобразования метана в ходе реакции;
- конверсия CH_4 на 1 г катализатора ((л/ч)/г), характеризующая эффективность использования катализатора с учетом его массы;
- количество полученного водорода H_2 на 1 г катализатора ((л/ч)/г).

Поскольку выборка экспериментальных данных содержит 247 точек замера (см. табл. 1), решение задачи многофакторного анализа сводится к решению 247 задач математического программирования вида (ЗМП) (5), (6), которые позволяют получить сравнительные оценки для каждого объекта сравнения и соответствующие им весовые коэффициенты, определяемые в ходе решения данной задачи.

Результаты

В результате решения 247 ЗМП с помощью специализированного программного обеспечения каждый объект сравнения получил соответствующую ему оценку эффективности. На рис. 3 представлены значения оценок эффективности для объектов сравнения, получивших максимальные и минимальные оценки в группе сравнения.

На основе результатов расчета была проанализирована эффективность различных катализаторов, использованных в процессе пиролиза метана. На рис. 4 представлены ранжированные оценки эффективности применяемых катализаторов. Для исследования 8 видов катализаторов было проведено 247 замеров параметров процесса пиролиза в ходе проведения 21 эксперимента. Для катализатора $80 \text{ Ni}/10 \text{ Cu}/10 \text{ SiO}_2$ было проведено 6 экспериментов, для катализатора $90 \text{ Ni}/10$

Al_2O_3 – 5 экспериментов, для катализатора 82 Ni/8 Cu/10 Al_2O_3 – 4 эксперимента, для катализатора 60 Ni/40 SiO_2 – 2 эксперимента, а катализаторы 60 Ni/40 Al_2O_3 , 50 Ni/40 Cu/10 Al_2O_3 , 71 Ni/9 Cu/20 Al_2O_3 и 75,5 Ni/9,5 Cu/15 Al_2O_3 исследованы в 1 эксперименте каждый в отдельности.

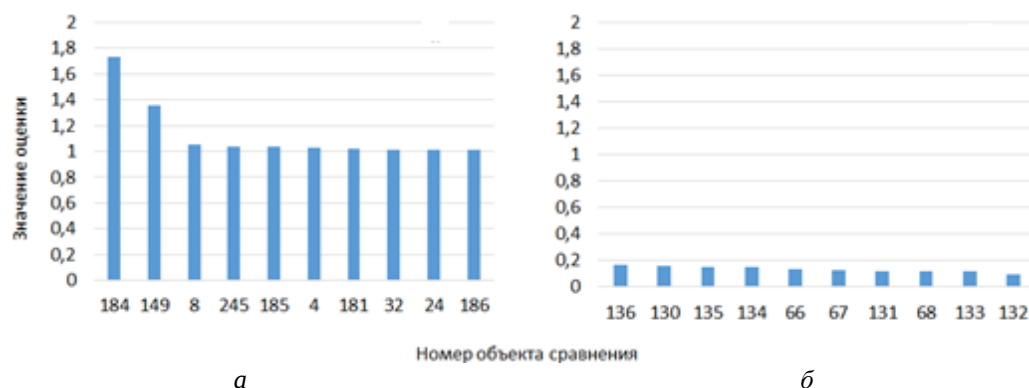


Рис. 3. Оценки эффективности объектов сравнения:
a – максимальные, *б* – минимальные

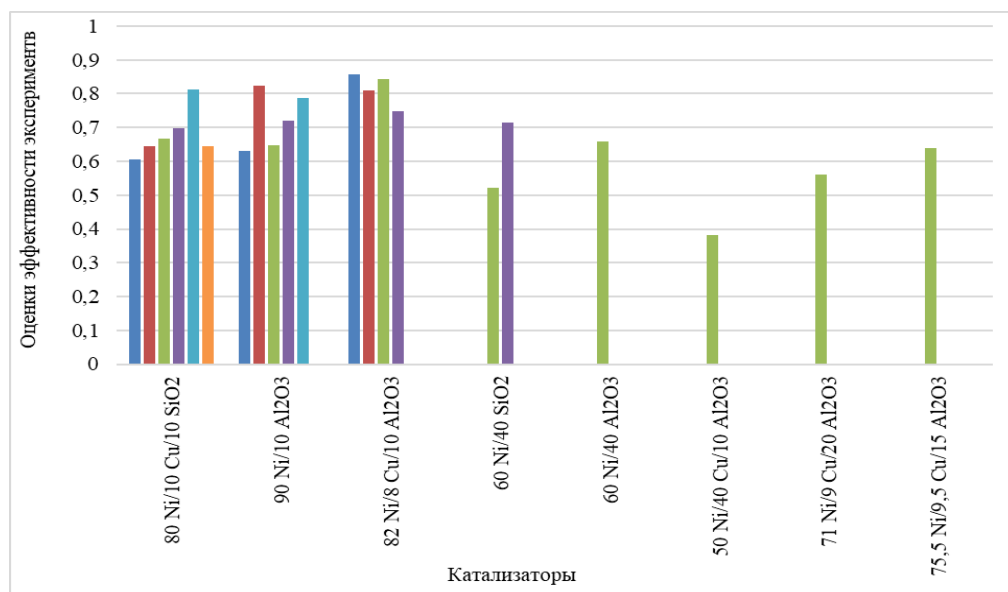


Рис. 4. Усредненные значения оценок эффективности экспериментов с различными катализаторами

На основе полученных оценок эффективности технологических режимов (DMU) из представленных данных можно сделать следующие выводы о катализаторах.

Катализатор **82 Ni/8 Cu/10 Al_2O_3** . Данный катализатор продемонстрировал высокую эффективность при различных температурных режимах, особенно при повышенных температурах. В имеющихся условиях катализатор 82 Ni/8 Cu/10 Al_2O_3 показывает наивысшую оценку эффективности, в ходе 4 экспериментов его

эффективность имеет оценку от 0,75 до 0,86. Высокие значения оценок эффективности (более 1) достигнуты при температурах 650 и 750 °С. При использовании данного катализатора наблюдается высокая степень конверсии метана и значительный выход водорода на 1 г катализатора. Помимо этого, катализатор сохраняет активность достаточно длительный период времени. При большой длительности процесса пиролиза эффективность незначительно снижается, но остается на достаточно высоком уровне. Катализатор может быть рекомендован для процессов, требующих высокой производительности. Таким образом, катализатор 82 Ni/8 Cu/10 Al₂O₃ является одним из наиболее эффективных, сочетая высокую активность с относительно низкой стоимостью.

Катализатор 90 Ni/10 Al₂O₃. Катализатор с высоким содержанием никеля на алюмооксидном носителе показал хорошие результаты, особенно при высоких температурах. Повышение температуры с 550 до 750 °С приводит к значительному увеличению конверсии CH₄ и выхода H₂, оценки эффективности приближаются к 1 при достижении температуры 750 °С. Катализатор обеспечивает высокую стабильность работы: с увеличением времени эксперимента производительность и оценка эффективности снижаются незначительно. Обеспечивает высокую конверсию метана и большой показатель выхода водорода. Цена катализатора ниже средней, но несмотря на это он обеспечивает достаточно высокую эффективность процесса. Среди других катализаторов 90 Ni/10 Al₂O₃ является одним из самых эффективных при проведении пиролиза при высоких температурах, предлагая относительно низкую стоимость и относительно высокую производительность. Данный катализатор является эффективным и экономически выгодным для процессов при высоких температурах.

Катализатор 80 Ni/10 Cu/10 SiO₂. Катализатор на кремнеземном носителе с добавлением меди показал высокие результаты, особенно при температуре 750 °С. В некоторых экспериментах оценки эффективности превышают 1. Катализатор имеет высокую степень активности, обеспечивает высокую степень конверсии CH₄ и выход H₂ на 1 г катализатора. Катализатор 80 Ni/10 Cu/10 SiO₂ является высокоэффективным в течение ограниченного количества времени при высоких температурах, а добавление меди положительно влияет на его активность. Катализатор обладает высокой начальной эффективностью – например, в начале одного из экспериментов при температуре 750 °С оценка эффективности достигает 1,73, но эффективность постепенно снижается приблизительно до 0,61 после длительного времени проведения процесса. Помимо снижения оценки происходит значительное снижение производительности. Цена катализатора средняя, но с учетом снижения эффективности экономическая целесообразность его применения уменьшается со временем. Целесообразность применения данного катализатора необходимо дополнительно экспериментально изучать. Таким образом, данный катализатор эффективен в краткосрочной перспективе, но требует решения проблем со стабильностью для длительного использования.

Катализатор 71 Ni/9 Cu/20 Al₂O₃. Данный катализатор показал среднюю эффективность, сильно зависящую от условий проведения реакции. Оценки эффективности варьируются от 0,23 при температуре 550 °С до 0,91 при температуре 750 °С. Катализатор сильно зависит от температуры проведения процесса – наилучшие результаты при 750 °С, а при более низких температурах показывает существенно более низкую производительность и эффективность. Несмотря на то, что с повышением температуры эффективность его применения постепенно возрастает, она остается ниже, чем у катализаторов с более высоким содержа-

ем Ni. Катализатор показывает относительно высокий показатель стабильности при высоких температурах и длительном времени проведения эксперимента. Стоимость катализатора – выше средней. Таким образом, катализатор 71 Ni/9 Cu/20 Al₂O₃ может быть использован при высоких температурах, но он уступает по эффективности катализаторам с более высоким содержанием никеля. Для достижения максимальной эффективности требуется проведение дополнительной оптимизации условий реакции.

Катализатор 60 Ni/40 SiO₂. Катализатор с более низким содержанием никеля показал низкую эффективность при низких и средних температурах, но он имеет приемлемые показатели при температуре 750 °С. Оценки эффективности достигают 1,02 при высоких температурах. Явным достоинством катализатора является его низкая цена. Однако он неэффективен при низких и средних температурах: при температуре 550 °С оценка эффективности составляет ~ 0,15. При повышении температуры до 750 °С и понижении давления до 2,5 атм происходит значительное увеличение показателя эффективности – до 1,35. Показатели конверсии CH₄ и выхода H₂ на 1 г катализатора значительно увеличиваются при достижении данных условий. Эти факторы указывают на высокую чувствительность катализатора к условиям процесса. Цена катализатора – ниже средней. Таким образом, катализатор 60 Ni/40 SiO₂ может быть эффективным при специфических условиях (высокая температура, пониженное давление), но менее универсален по сравнению с другими катализаторами.

Катализатор 50 Ni/40 Cu/10 Al₂O₃. Катализатор с высоким содержанием меди имеет самую низкую эффективность, это худший результат среди всех анализируемых катализаторов. При анализе не были выявлены преимущества данного катализатора перед другими в рассматриваемой группе сравнения: имеет низкую эффективность во всем диапазоне параметров проведения процесса, показатели конверсии CH₄ и выхода H₂ на 1 г катализатора существенно ниже, чем у других катализаторов, а его оценка эффективности не превышает 0,68. Кроме того, данный катализатор имеет самую высокую стоимость среди всех катализаторов. Таким образом, данный катализатор наименее предпочтителен для использования, требует пересмотра состава или параметров проведения процесса. Высокое содержание меди может негативно влиять на активность катализатора в процессе пиролиза.

Выводы

Исходя из проведенного анализа можно сделать следующие выводы и рекомендации относительно применения катализаторов.

1. Высокое содержание никеля (более 80 %) в катализаторе положительно влияет на эффективность процесса пиролиза.

2. Добавление меди в небольшом количестве может улучшить активность катализатора. Но высокое содержание меди (ориентировочно более 10 %, требуются дополнительные исследования) может негативно влиять на конверсию метана и выход водорода. Оптимальные соотношения необходимо определять экспериментально.

3. Наиболее эффективными оказались катализаторы с высоким содержанием никеля на носителе Al₂O₃ при высоких температурах. Среди анализируемых катализаторов самым эффективным оказался катализатор 82 Ni/8 Cu/10 Al₂O₃.

4. Носитель (Al₂O₃ или SiO₂) влияет на распределение активных компонентов и эффективность катализатора, однако имеющиеся данные позволяют оце-

нить только стабильность катализаторов. Согласно анализу, катализаторы на Al_2O_3 демонстрируют лучшую долговременную стабильность (стойкость к зауглероживанию), а катализаторы на SiO_2 показывают высокую начальную эффективность пиролиза, но их эффективность снижается со временем. Вероятное улучшение стабильности катализаторов на основе SiO_2 может быть достигнуто посредством проведения дополнительных исследований.

5. Повышение температуры до 750 °C существенно улучшает эффективность большинства катализаторов.

6. Экономическая составляющая обязательно должна учитываться при выборе катализатора, более дорогие катализаторы не всегда обеспечивают лучшую производительность.

7. Для оптимального выбора катализатора в каждом отдельном случае необходимо находить баланс между стоимостью катализатора и его производительностью, стабильностью и способами регенерации.

8. Для определения оптимального состава катализатора, в частности соотношений Ni и Cu, с целью улучшения эффективности и стабильности необходимо проведение дальнейших экспериментов.

DEA-метод позволил провести комплексный анализ эффективности различных катализаторов с учетом множества разнородных параметров и позволил выявить ключевые факторы, влияющие на эффективность процесса пиролиза метана.

Полученные результаты и выводы могут быть использованы для выработки стратегий и направлений дальнейших исследований, оптимизации процесса производства водорода, выбора наиболее подходящих катализаторов для промышленного применения, а также для масштабирования технологии. Выбор катализатора должен основываться на балансе между производительностью, стабильностью и экономической целесообразностью.

Таким образом, метод DEA является мощным инструментом анализа и оптимизации процессов пиролиза метана при получении водорода. Его применение позволяет объективно оценить эффективность различных экспериментальных условий и установок, выявить лучшие практики и определить конкретные направления для их улучшения. Внедрение DEA-метода способствует повышению общей эффективности процесса, снижению затрат и улучшению качества получаемого водорода, что особенно важно в условиях растущего спроса на экологически чистые источники энергии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Sørensen B., Spazzafumo G.* Hydrogen and fuel cells: Emerging Technologies and Applications. London: Academic Press, 2018. doi.org/10.1016/C2015-0-01635-5
2. *Якубсон К.И.* Перспективы производства и использования водорода как одно из направлений развития низкоуглеродной экономики в Российской Федерации // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 12. С. 1675–1695. DOI 10.31857/S0044461820120014. EDN NWBSUH.
3. Парижское соглашение [Электронный ресурс]. – URL: https://unfccc.int/sites/default/files/paris_agreement.pdf.
4. *Веселов Ф., Соляник А., Урванцева Л.* Низкоуглеродная перестройка электроэнергетики России до 2035 года: потенциал снижения эмиссии CO_2 и его «цена» для потребителя // Энергетическая политика. 2021. № 11.
5. Global hydrogen review. IEA. 2022. URL: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/c5bc75b1-9e4d-460d-9056-6e8e626a11c4/GlobalHydrogenReview2022.pdf>
6. *Dincer I., Acar C.* Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability // International Journal of Hydrogen Energy. 2015. No. 40(34). Pp. 11094–11111.

7. *Макарян И.А., Седов И.В.* Оценка экономической эффективности масштабов получения водорода различными методами // Российский химический журнал. 2021. № 1.
8. *Kuang B et al.* A Comparative Analysis of Different Hydrogen Production Methods and Their Environmental Impact // *Clean Technologies*. 2023. No. 5(4). Pp. 1344–1380. doi.org/10.3390/cleantechnol5040067
9. *Кузнецов О.А., Балугев А.С., Вальцева А.И.* Сравнительная оценка методов производства водорода. Энерго- и ресурсосбережение // Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: материалы Международной научно-практической конференции. Екатеринбург: УрФУ, 2017. С. 822–827.
10. *Желнов Ю.В., Долгих В.Д., Иванов С.А., Виноградова М.Р., Мелешко Н.В., Кудинов И.В.* Получение водорода термokatалитическим разложением метана с использованием катализатора «никель на кизельгуре» // Сибирский физический журнал. 2023. № 18(3). С. 95–103. doi.org/10.25205/2541-9447-2023-18-3-95-103.
11. *Солодова Н.Л., Абдуллин А.И.* Пиролиз углеводородного сырья. Казань: КИТУ, 2007. 239 с.
12. *Dagle R.A., Dagle V., Bearden M.D., Holladay J.D., Krause T.R., Ahmed S.* An Overview of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and Value-Added Solid Carbon Products // Pacific Northwest National Lab: Richland, WA, USA. 2017.
13. *Аксютин О.Е. и др.* Метан, водород, углерод: новые рынки, новые возможности // Транспорт на альтернативном топливе. 2020. № 6 (78). С. 48–58.
14. *Lee J.S. et al.* Catalytic methane decomposition over nickel catalysts: active sites and catalytic mechanism // *Journal of Catalysis*. 2010. No. 269 (2). Pp. 359–369.
15. *Charnes A., Cooper W.W., Rhodes E.* Measuring the efficiency of decision making units // *European Journal of Operational Research*. 1978. No. 2(6). Pp. 429–444.
16. *Korhonen P., Luptacik M.* Eco-efficiency analysis of power plants: An extension of data envelopment analysis // *European Journal of Operational Research*. 2004. No. 154(2). Pp. 437–446.
17. *Dolgikh V.D., Pashin A.V., Mikheeva G.V., Golovanova T.N., Kudinov I.V.* Experimental research of the process of methane pyrolysis in a layer of liquid tin aiming to get hydrogen // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2022. No. 1. P. 1070. doi.org/10.1088/1755-1315/1070/1/012017
18. *Pleshivtseva Y., Rapoport E., Nacke B. et al.* Design and control of electrotechnological systems: A multi-objective optimization approach // *The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*. 2019. Vol. 39. No. 1. Pp. 239–247. DOI 10.1108/COMPEL-11-2019-0454. EDN UYETTQ
19. *Плешивцева Ю.Э., Казаринов А.В., Деревянов М.Ю.* Многофакторный анализ процессов производства дорожных битумов путем окисления продуктов нефтепереработки // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. 2021. № 3 (71). С. 52–66.

Статья поступила в редакцию 20.08.2024 г.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF CATALYTIC METHANE PYROLYSIS TECHNOLOGY FOR HYDROGEN PRODUCTION BASED ON DEA METHOD¹

A.V. Kazarinov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

E-mail: artemrus987@gmail.com

Abstract. This paper presents a comprehensive analysis of the efficiency of methane pyrolysis technologies and various catalysts using the DEA method. The study is based on an extensive set of experimental data obtained under laboratory conditions. Application of DEA method allowed to identify key factors affecting the pyrolysis process performance, including costs, process parameters and catalyst properties. Particular attention is paid to the role of catalysts in the methane pyrolysis process. Highly efficient catalysts show significant increases in reaction rate and decreases in energy costs.

The DEA method allowed the identification of key factors affecting process efficiency, including the choice of catalyst carrier, temperature conditions and composition of active components. The analysis revealed that catalyst stability and its ability to maintain high activity over the reaction time were particularly important for industrial applications.

The results of the analysis allowed us to evaluate the relative efficiency of each catalyst and identify the most optimal combinations of reaction conditions. It was found that catalysts with high nickel content (more than 80%) on Al₂O₃ carrier show the highest efficiency at about 750 °C, achieving high values of methane conversion and hydrogen yield. SiO₂ based catalysts show high initial activity, but tend to deactivate or carbonize with time, which in turn markedly reduces their efficiency in long-term processes.

The results highlight the importance of optimal catalyst composition and reaction conditions to improve the efficiency and economic viability of the methane pyrolysis process. The study demonstrates the potential of DEA method as a tool for comprehensive assessment and optimization of technological processes of hydrogen production and emphasizes the prospects for further development and implementation of methane pyrolysis technology in industrial hydrogen production as a component of the transition to low-carbon energy production.

Keywords: Data Envelopment Analysis, DEA, multivariate analysis, methane pyrolysis, hydrogen production, efficiency, analysis, catalysts.

REFERENCES

1. *Sørensen B., Spazzafumo G.* Hydrogen and fuel cells: Emerging Technologies and Applications. London: Academic Press, 2018. doi.org/10.1016/C2015-0-01635-5
2. *Yakubson K.I.* Perspektivy` proizvodstva i ispol`zovaniya vodoroda kak odno iz napravlenij razvitiya nizkouglerodnoj e`konomiki v Rossijskoj Federacii [Prospects for the production and use of hydrogen as one of the areas of development of a low-carbon economy in the Russian Federation] // Zhurnal prikladnoj ximii. 2020. Vol. 93. No. 12. Pp. 1675–1695. DOI 10.31857/S0044461820120014. – EDN NWBSUH. (In Russian)
3. Parizhskoe soglasenie [Paris Agreement]. URL: https://unfccc.int/sites/default/files/paris_agreement.pdf. (In Russian)



© The Author(s), 2024

¹ The work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic No. FSSE-2024-0014) within the framework of the state assignment of the Samara State Technical University
Artem V. Kazarinov, Postgraduate Student

4. Veselov F., Solyanik A., Urvanceva L. Nizkouglerodnaya perestrojka e`lektroe`nergetiki Rossii do 2035 goda: potencial snizheniya e`missii SO<sub>2</sub> i ego «cena» dlya potrebitelya [Low-carbon restructuring of the Russian electric power industry until 2035: potential for reducing CO<sub>2</sub> emissions and its “price” for the consumer] // E`nergeticheskaya politika. 2021. No. 11. (In Russian)
5. Global hydrogen review. IEA. 2022. URL: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/c5bc75b1-9e4d-460d-9056-6e8e626a11c4/GlobalHydrogenReview2022.pdf>
6. Dincer I., Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability // International Journal of Hydrogen Energy. 2015. No. 40 (34). Pp. 11094–11111.
7. Makaryan I.A., Sedov I.V. Ocenka e`konomicheskoy e`ffektivnosti masshtabov polucheniya vodoroda razlichny`mi metodami [Evaluation of the economic efficiency of the scale of hydrogen production by various methods] // Rossijskij ximicheskij zhurnal. 2021. No. 1. (In Russian)
8. Kuang B et al. A Comparative Analysis of Different Hydrogen Production Methods and Their Environmental Impact // Clean Technologies. 2023. No. 5(4). Pp. 1344–1380. doi.org/10.3390/cleantechnol5040067
9. Kuznecov O.A., Baluev A.S., Val`ceva A.I. Sravnitel`naya ocenka metodov proizvodstva vodoroda. Energo- i resursosberezhenie [Comparative assessment of hydrogen production methods. Energy and resource conservation] // Energoobespechenie. Netradicionny`e i vozobnovlyaemy`e istochniki e`nergii: materialy` Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. Ekaterinburg: UrFU, 2017. Pp. 822–827. (In Russian)
10. Zhelnov Yu.V., Dolgix V.D., Ivanov S.A., Vinogradova M.R., Meleshko N.V., Kudinov I.V. Poluchenie vodoroda termokatalicheskim razlozheniem metana s ispol`zovaniem katalizatora «nikel` na kizel`gure» [Hydrogen production by thermal catalytic decomposition of methane using a nickel-on-kieselguhr catalyst] // Sibirskij fizicheskij zhurnal. 2023. No. 18(3). Pp. 95–103. URL: <https://doi.org/10.25205/2541-9447-2023-18-3-95-103>. (In Russian)
11. Solodova N.L., Abdullin A.I. Piroliz uglevodorodnogo syrya [Pyrolysis of hydrocarbon raw materials]. Kazan: KGTU, 2007. P. 239. (In Russian)
12. Dagle R.A., Dagle V., Bearden M.D., Holladay J.D., Krause T.R., Ahmed S. An Overview of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and Value-Added Solid Carbon Products // Pacific Northwest National Lab: Richland, WA, USA. 2017.
13. Aksyutin O.E. i dr. Metan, vodorod, ugi`lerod: novye rynki, novye vozmozhnosti [Methane, Hydrogen, Carbon: New Markets, New Opportunities] // Transport na alternativnom toplive. 2020. No. 6 (78). Pp. 48–58. (In Russian)
14. Lee J.S. et al. Catalytic methane decomposition over nickel catalysts: active sites and catalytic mechanism // Journal of Catalysis. 2010. No. 269(2). Pp. 359–369.
15. Charnes A., Cooper W.W., Rhodes E. Measuring the efficiency of decision making units // European Journal of Operational Research. 1978. No. 2 (6). Pp. 429–444.
16. Korhonen P., Luptacik M. Eco-efficiency analysis of power plants: An extension of data envelopment analysis // European Journal of Operational Research. 2004. No. 154 (2). Pp. 437–446.
17. Dolgikh V.D., Pashin A.V., Mikheeva G.V., Golovanova T.N., Kudinov I.V. Experimental research of the process of methane pyrolysis in a layer of liquid tin aiming to get hydrogen // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2022. No. 1. Pp. 1070. doi.org/10.1088/1755-1315/1070/1/012017
18. Pleshivtseva Y., Rapoport E., Nacke B. et al. Design and control of electrotechnological systems: A multi-objective optimization approach // The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering. 2019. Vol. 39. No. 1. Pp. 239–247. DOI 10.1108/COMPEL-11-2019-0454. EDN UYETTQ
19. Pleshivtseva Y.E., Kazarinov A.V., Derevyanov M.Y. Mnogofaktornyj analiz processov proizvodstva dorozhny`x bitumov putem okisleniya produktov neftepererabotki [Multivariate analysis of the processes of production of road bitumen by oxidation of petroleum products] // Vestnik Samars. gosud. tekhn. un-ta. Seriya: Tekhnicheskie nauki. 2021. No. 3 (71). C. 52–66.

Original article submitted 20.08.2024