

УДК 544.723.54

Родин Вячеслав Юрьевич, аспирант 3 года
Магдалинова Наталья Александровна, доцент, к.х.н., доцент
(ИвГУ, г. Иваново)
Vyacheslav Y. Rodin, postgraduate student for 3 years
Natalia A. Magdalinova, associate professor, candidate of chemical sciences,
associate professor
(IvSU, Ivanovo)

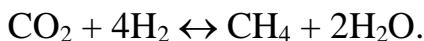
МЕТАНИРОВАНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА АЗОТ-ДОПИРОВАННУЮ ЗОЛУ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

CARBON DIOXIDE METHANATION ON NICKEL CATALYSTS DEPOSITED ON NITROGEN-DOPED RICE HUSK ASH

Для сохранения климата снижение концентрации CO₂ в атмосфере возможно путем использования его для производства CH₄ в процессе метанирования с H₂. Для широкомасштабного применения требуются высокоактивные катализаторы и возобновляемые источники сырья. Исследование направлено на оптимизацию процесса.

In order to preserve the climate, CO₂ concentration in the atmosphere can be reduced through its use for CH₄ production in the methanation process with H₂. Highly active catalysts and renewable feedstocks are required for large-scale application. The research aims to optimize the process.

В современную эпоху изменение климата, вызванное глобальным потеплением, привлекло внимание исследователей из-за угрозы для человеческой цивилизации [1]. Выбросы парниковых газов в атмосферу, среди которых – газ CO₂, являются потенциально весомой причиной глобального потепления. Каждый год регистрируется высокая концентрация CO₂ в атмосфере. В связи с этим большое внимание привлекает катализитическое метанирование углекислого газа [2]:



Исследования метанирования CO₂ сосредоточены на различных системах катализаторов. Наиболее высокую эффективность показывают катализаторы на основе благородных металлов, среди которых рутений является самым активным [3]. Однако катализаторы на основе

неблагородных металлов значительно дешевле. Одним из наиболее известных представителей этой группы является никель благодаря своей низкой стоимости и высокой эффективности. Железо, еще один доступный металл, менее токсичен, чем никель, но обладает меньшей активностью, сниженной селективностью по метану и способствует образованию CO [4, 5].

На активность таких катализаторов существенным образом влияет подбор носителя [6]. Одним из эффективных и недорогих носителей для таких катализаторов может выступать зола рисовой шелухи (РШ) [7]. Дополнительного повышения эффективности таких углеродсодержащих катализаторов можно добиться за счет введения азот-допированных групп на поверхности носителя [8, 9]. Легирование углеродных материалов азотом способствует улучшению их характеристик в реакциях метанирования CO₂ за счёт изменения электронной структуры и кислотно-основных свойств поверхности [10]. Это улучшает взаимодействие активных металлических компонентов с носителем, усиливая процесс адсорбции и активации CO₂, а также снижая вероятность накопления кокса [11]. Азотсодержащие функциональные группы повышают способность материала к адсорбции и обеспечивают равномерное распределение металлических наночастиц [8]. Все вышеперечисленное делает такие легированные углеродные материалы перспективными для метанирования CO₂.

Целью данной работы является синтез никелевых катализаторов метанирования CO₂ на модифицированной и немодифицированной золе рисовой шелухи. Немодифицированный носитель (RH) готовили путем прокаливания РШ в токе азота при 600 °C. Далее из этого образца посредством окисления концентрированной HNO₃ при ультразвуковой обработке с последующей промывкой дистиллиированной водой получали модифицированный носитель (RH-NO). Еще один модифицированный носитель (RH-NH) готовили прокаливанием при 600 °C перетертым смеси из РШ, мочевины и гидрокарбоната натрия. В последствии данный образец тоже промывали дистиллиированной водой. Катализаторы с расчетной массовой долей никеля 17% готовили методом влажной пропитки носителей раствором нитрата никеля(II). Таким образом, был получен никельсодержащий образец на немодифицированной углеродсодержащем носителе Ni/RH и два никелевых катализатора с модифицированной поверхностью носителя Ni/RH-NO и Ni/RH-NH, где в качестве модификатора выступали азотная кислота и мочевина соответственно.

Текстурные параметры носителей измеряли методом низкотемпературной физической сорбции азота на приборе AUTOSORB-1C (Quantachrome Inc., США). Перед анализом образцы дегазировали в вакууме при 250 °C в течение 3 часов. Носители RH-NH, RH-NO и RH обладали площадями поверхности по модели BET 40, 80 и 200 (м²/г),

соответственно. Наибольшей площадью поверхности обладает немодифицированный материал RH, по-видимому, образование функциональных групп на поверхности носителя при модификации закупоривает часть пор. Объем пор, рассчитанный по модели BJH, у всех образцов был в диапазоне 0.03–0.05 см³/г.

Исследование носителей методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) показало (табл. 1), что образец RH-NH, полученный при отжиге с гидрокарбонатом натрия, практически не содержал кремний, поскольку он перешел в растворимое состояние и впоследствии был отмыт. В образце RH можно отметить наибольшее количество неорганических примесей, так как при его синтезе не использовались кислоты, которые могли бы их растворить.

Таблица 1. Элементный анализ носителей на основе рисовой шелухи*

Элемент	Концентрация (мас. %)		
	RH	RH-NO	RH-NH
C	49	48	81
O	29	31	14
Mg	< 1	< 1	-
Si	21	21	< 1
Na	-	-	< 1
S	< 1	-	-
Cl	< 1	-	< 1
K	< 1	< 1	-
Ca	< 1	-	-
Mn	< 1	-	-
Fe	< 1	-	-

* Результаты усреднялись не менее чем для трех спектров EDX. Относительная неопределенность концентраций составляет около 10%.

Элементный состав поверхности образцов, определенный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) (табл. 2), согласуется с данными анализа EDX (табл. 1). Из табл. 2 видно, что в образце RH-NH обнаружено меньшее по сравнению с другими носителями содержание кислорода и низкое содержание кремния. Во всех образцах наблюдается наличие азота, однако в образце RH-NH, полученном при прокаливании с мочевиной, содержание азота в разы больше. Поверхностные концентрации примесей в RH были выше, чем в RH-NO, что также согласуется с данными анализа EDX. Наличие примесей в RH-NH может быть объяснено их инкапсулированием в углеродной матрице в ходе синтеза.

Таблица 2. Состав поверхности носителей по данным РФЭС

Элемент	Концентрация (мас. %)		
	RH	RH-NO	RH-NH
C	67.9	62.7	68.6
O	24.0	28.4	13.6
Mg	0.1	-	-
Si	6.6	6.7	0.9
Na	-	-	0.5
S	-	-	0.3
Cl	-	-	0.3
K	0.4	-	-
Ca	0.3	0.2	-
N	0.7	2.0	15.8

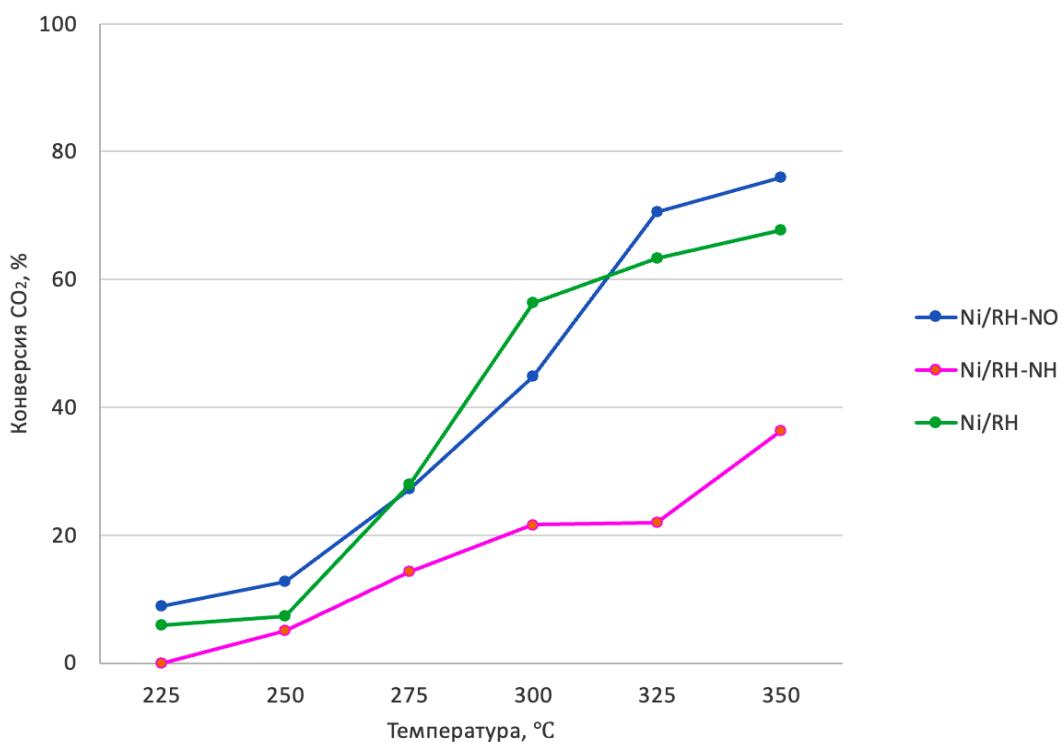


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии CO_2 в присутствии катализаторов Ni/RH, Ni/RH-NO и Ni/RH-NH

Все катализаторы были испытаны в реакции метанования CO_2 в температурном диапазоне 225–350 °C и 1 атм (рис. 1, 2). Испытание проводилось в кварцевом трубчатом вертикальном реакторе, снабженном регуляторами газовых потоков, трубчатой печью и термопарой.

Предварительно катализаторы активировали в токе смеси N_2 (10 мл/мин) и H_2 (50 мл/мин) при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов. Наименьшую активность показал образец Ni/RH-NH, что, по-видимому, связано с практически полным отсутствием кремния в составе носителя. В кремнийсодержащих образцах взаимодействие металл–носитель сильнее, что препятствует быстрому спеканию частиц металла и сохраняет их катализическую активность. Наиболее активным при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ оказался образец с модифицированной поверхностью Ni/RH-NO, его активность составила 0.26 моль $CH_4 \cdot gNi^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

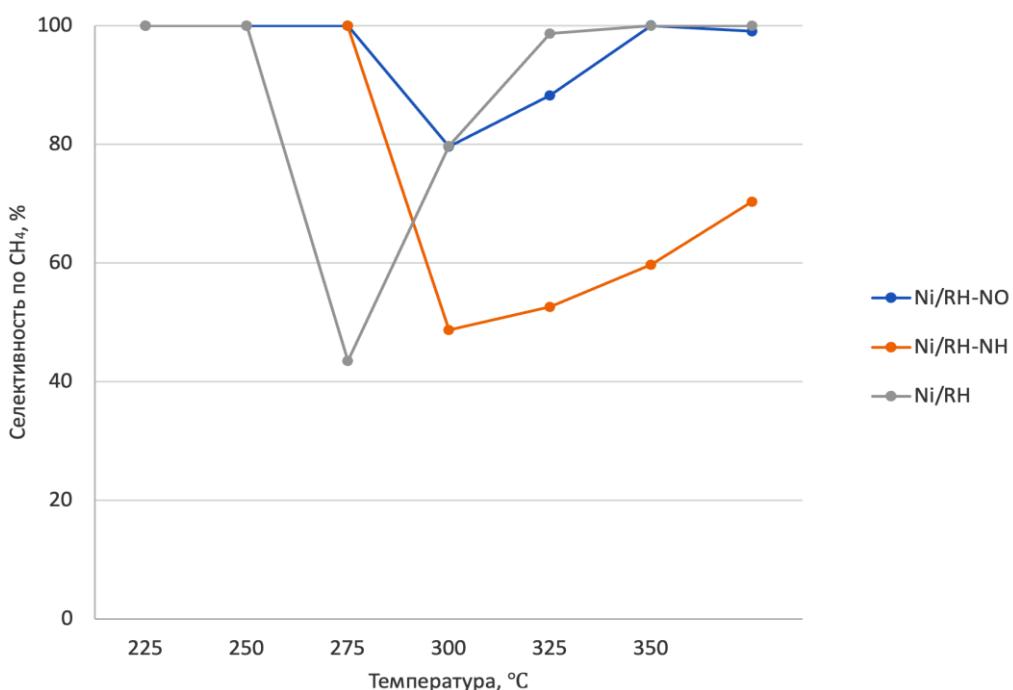


Рис. 2. Температурные зависимости селективности по метану в присутствии катализаторов Ni/RH, Ni/RH-NO и Ni/RH-NH

Из рис. 2 видно, что при высоких температурах самая низкая селективность по метану была у Ni/RH-NH, что объясняется наличием примесей, которые могут выступать как катализитические яды. В образце Ni/RH также присутствуют примеси, однако при высоких температурах они могут обеспечивать положительный промотирующий эффект, который уравновешивает их негативный вклад.

Таким образом, выполненное исследование показало, что для создания активного и селективного никелевого катализатора на основе рисовой шелухи более перспективным является модификация поверхности носителя азотной кислотой.

Список литературы

1. Aziz M.A.A. CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects / M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad. // Green Chemistry. – 2015. – V. 17. – № 5. – P. 2647-2663.
2. Cui Y. A 23 my record of low atmospheric CO₂ / Y. Cui, B.A. Schubert, A.H. Jahren. // Geology. – 2020. – V. 48. – P. 888-892.
3. Strucks P. A short review on Ni - catalyzed methanation of CO₂: reaction mechanism, catalyst deactivation, dynamic operation / P. Strucks, L. Failing, S. Kaluza. // Chemie Ingenieur Technik. – 2021. – V. 93. – № 10. – P. 1526-1536.
4. Kirchner J. CO₂ hydrogenation to CH₄ / J. Kirchner, J.K. Anolleck, H. Lösch, S. Kureti. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – V. 223. – P. 47-59.
5. Serrer M.-A. Structural dynamics in Ni–Fe catalysts during CO₂ methanation – role of iron oxide clusters / M.-A. Serrer, A. Gaur, J. Jelic, S. Weber, C. Fritsch, A.H. Clark, E. Saraci, F. Studt, J.-D. Grunwaldt. // Catalysis Science and Technology. – 2020. – V. 10 (22). – P. 7542-7554.
6. Shen L. Essential role of the support for nickel-based CO₂ methanation catalysts / L. Shen, J. Xu, M. Zhu, Y.-F. Hanet. // ACS Catalysis. – 2020. – V. 10. – № 24. – P. 14581-14591.
7. Zhu L. Biochar: a new promising catalyst support using methanation as a probe reaction / L. Zhu, Sh. Yin, Q. Yin, H. Wang, Sh. Wang. // Energy Science & Engineering. – 2015. – V. 3. – № 2. – P. 126-134.
8. Sevilla M. N-doped polypyrrole-based porous carbons for CO₂ capture / M. Sevilla, P. Valle-Vigón, A.B. Fuertes. // Advanced Functional Materials. – 2011. – V. 21. – № 14. – P. 2781-2787.
9. Tang M. 3D-interconnected hierarchical porous N-doped carbon supported ruthenium nanoparticles as an efficient catalyst for toluene and quinoline hydrogenation / M. Tang, J. Deng, M. Li, X. Li, H. Li, Zh. Chen, Y. Wang. // Green Chemistry. – 2016. – V. 18. – № 22. – P. 6082-6090.
10. Cao Y. Metal/porous carbon composites for heterogeneous catalysis: Old catalysts with improved performance promoted by N-doping / Y. Cao, S. Mao, M. Li, Y. Chen, Y. Wang. // ACS Catalysis. – 2017. – V. 7. – P. 8090-8112.
11. Roldán L. Origin of the excellent performance of Ru on nitrogen - doped carbon nanofibers for CO₂ hydrogenation to CH₄ / L. Roldán, Y. Marco, E. García-Borjé. // ChemSusChem. – 2017. – V. 10. – P. 1139-1144.