

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Общественная организация
«Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана»
Научный совет по катализу Отделения химии и наук о материалах РАН

IV Российский конгресс по катализу

«РОСКАТАЛИЗ»

20 - 25 сентября 2021 г.

Казань

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

<http://conf.nsc.ru/RusCat-2021/ru>

Никелевые катализаторы углекислотной конверсии метана на основе носителя SBA-15, модифицированного оксидами La, Ce и Mn

Дорофеева Н.В.¹, Грабченко М.В.¹, Ларичев Ю.В.², Зайковский В.И.², Liotta L.F.³,
Водянкина О.В.¹

1 – Томский государственный университет, Томск, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

3 – CNR - Institute for the Study of Nanostructured materials (CNR-ISMN), Italy
nv-dorofeeva@yandex.ru

Никельсодержащие катализаторы обладают высокой активностью в реакции углекислотной конверсии метана, однако, их практическое применение ограничено малой стабильностью вызванной спеканием частиц и интенсивным процессом образования продуктов углеотложения с участием частиц активного компонента Ni⁰. Современные исследования направлены на решение данных проблем за счет использования носителей обладающих основными и окислительно-восстановительными свойствами [1, 2], развитой поверхностью [3], промотирования благородными металлами [4]. Среди известных носителей можно выделить La- и Ce-содержащие системы способные повышать дисперсность частиц Ni⁰ и способствующие окислению углерода, образующегося во время реакции. Увеличению стабильности и снижению углеотложения также может способствовать введение добавок MnO₂.

В настоящей работе проведено исследование и сравнение каталитических свойств никелевых катализаторов на основе мезопористого SBA-15, модифицированного индивидуальными оксидами La, Ce и двойными оксидами La-Mn, Ce-Mn, в процессе углекислотной конверсии метана.

Предшественники катализаторов состава 10% Ni/MeO_x/SBA-15 (Me = La, Ce) и 10% Ni/MeMnO_x/SBA-15 с соотношением Me:Mn = 1:1 были получены методом последовательной пропитки по влагеёмкости. Синтезированные образцы исследованы методами низкотемпературной адсорбции N₂, РФА, МУРР, H₂-ТПВ, ПЭМВР. Активность предвосстановленных катализаторов изучена в процессе углекислотной конверсии метана в диапазоне температур 450 – 800 °С.

Комплексом физико-химических методов показано, что введение модификаторов и активного компонента не изменяет структуру носителя, а частицы оксидов распределены как на внутренней, так и внешней поверхности SBA-15. Оксид лантана в отличие от Ce и Mn, вероятно, взаимодействует с SBA-15 с образованием поверхностных силикатов лантана и приводит к увеличению толщины стенки исходного носителя. Распределение и размер частиц NiO зависит от распределения оксидов-модификаторов в образцах. В отсутствие модификаторов для Ni/SBA-15 наблюдаются незначительные изменения гексагональной пористой структуры носителя, связанные с частичным внедрением ионов никеля в структуру. Восстановительная обработка немодифицированного Ni/SBA-15 приводит к образованию частиц Ni⁰ с размером ОКР около 15 нм, однако по данным ПЭМВР можно наблюдать и частицы большего размера. Введение модифицирующих добавок на поверхность носителя

УД-III-17

способствует как диспергированию предшественника NiO, так и формированию частиц Ni⁰ меньшего размера (ОКР около 10 нм) после восстановления. Помимо этого, установлено, что восстановительная обработка образца содержащего двойной оксид La-Mn приводит к диффузии марганца к частицам Ni⁰ с повышением концентрации Mn вблизи поверхности Ni наночастиц.

Сравнительные исследования каталитических свойств полученных систем в реакции углекислотной конверсии метана показали большую чувствительность конверсии метана по отношению к составу носителей. Для всех исследованных катализаторов конверсия CO₂ была выше, чем конверсия CH₄, что связано с побочными реакциями, в том числе шифт-конверсией монооксида углерода (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O). Добавление оксида марганца в качестве модификатора в составе катализаторов приводит к снижению конверсии CO₂ и CH₄, и в зависимости от природы модификатора и содержания марганца конверсия газов возрастает в следующей последовательности: Ni/LaMnO_x/SBA-15 < Ni/CeMnO_x/SBA-15 < Ni/SBA-15 < Ni/CeO₂/SBA-15 < Ni/La₂O₃/SBA-15. Соотношение H₂/CO < 1 для катализаторов, содержащих оксиды CeO₂ и La₂O₃, при температурах выше 600 °С, что связано с окислением углерода образующимся в результате разложения метана. Для катализаторов, модифицированных двойными оксидами, H₂/CO ≥ 1 при 600-700 °С.

Для отработанных катализаторов установлено, что значительное количество продуктов углеотложения наблюдается для катализатора Ni/SBA-15 (около 50 %), введение La₂O₃ в состав Ni/La₂O₃/SBA-15 приводит к существенному снижению количества углеродсодержащих продуктов (до 1,5 %), а в присутствии марганецсодержащего модификатора (как в случае CeMnO_x, так и для LaMnO_x) их наличие не обнаружено. В докладе будет обсуждено влияние распределения оксидных модификаторов на природу и распределение предшественников активного компонента и наночастиц Ni после восстановления в структуре упорядоченной мезопористой матрицы SBA-15, а также каталитические свойства и стабильность Ni-содержащих катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 19-73-30026.

Литература:

- [1] Xu L., Liu W., Zhang X., Tao L., Xia L., Xu X., Song J., Zhou W., Fang X., Wang X. // ChemCatChem. 2019. V.11. P. 2887-2899.
- [2] Tatiparthi V., Pintar S.A. // Appl. Catal. A. 2020. V. 599. P. 117603.
- [3] Amin M.H. // Catalysts. 2020. V.10. Article number 51.
- [4] Yu M., Zhu Y.-A., Lu Y., Tong G., Zhu K., Zhou X. // Appl. Catal. B. 2015. V. 165. P. 43.