

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Адсорбционно-каталитический процесс получения метана из атмосферного диоксида углерода»

*Веселовская Жанна Вячеславовна, Деревщиков Владимир Сергеевич,
Нецкина Ольга Владимировна*

Введение

В условиях постоянного роста энергопотребления, истощения запасов ископаемого углеводородного сырья и обеспокоенности мирового сообщества растущими выбросами парниковых газов (в частности, CO_2) важной задачей является развитие технологий, направленных на рациональное использование энергоресурсов и ограничение эмиссии углекислого газа. Одним из перспективных способов регуляции парникового эффекта является сорбция углекислого газа с помощью регенерируемых поглотителей непосредственно из воздуха. Преимуществом этого подхода является тот факт, что оборудование для поглощения углекислого газа можно разместить там, где это наиболее удобно и необходимо, например рядом с центром переработки CO_2 .

Поглощённый из воздуха углекислый газ можно далее преобразовать в метан путём каталитической реакции с водородом (реакция Сабатье: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Развитие этого процесса имеет большое значение для повышения эффективности использования электричества, производимого с помощью возобновляемых природных источников энергии, таких как энергия ветра и Солнца. Типичной проблемой таких электростанций является несовпадение пиков производства и потребления электроэнергии. Этой проблемы можно избежать, если сразу направлять выработанную электрическую энергию на электролиз воды с целью получения водорода для его дальнейшего использования в реакции Сабатье с углекислым газом, поглощённым из воздуха. Получаемый метан удобен для хранения и транспортировки, и, следовательно, запасённую энергию можно затем рационально использовать.

Реализация предложенной схемы запасания энергии невозможна без эффективного сорбента, способного связывать углекислый газ из воздуха и затем регенерировать его при температуре каталитической реакции метанирования. Известно, что твердый карбонат калия способен поглощать CO_2 из воздуха и при этом обладает высокой термической стабильностью, однако топохимическая реакция протекает очень медленно. Диспергирование неорганического хемосорбента углекислого газа в порах матрицы носителя позволяет улучшить динамику сорбции за счёт роста удельной поверхности активного компонента, а также обеспечить материалу высокую механическую стабильность. Таким

образом, композиты «карбонат калия в пористой матрице» являются перспективными поглотителями CO_2 из воздуха.

Цель работы: разработка основ адсорбционно-каталитического процесса, сочетающего поглощение CO_2 из воздуха с помощью регенерируемых композитных сорбентов «карбонат калия в пористой матрице» и получение метана по реакции Сабатье.

Основные задачи

- 1) Синтез композитных сорбентов «карбонат калия в пористой матрице», специализированных для процесса поглощения CO_2 из воздуха, и их характеристика с помощью комплекса физико-химических методов.
- 2) Проведение ресурсных испытаний синтезированных сорбентов в циклическом процессе при чередовании стадий адсорбции углекислого газа из воздуха и термической регенерации сорбента.
- 3) Изучение физико-химических основ и оптимизация условий адсорбционно-каталитического процесса, совмещающего поглощение CO_2 из воздуха с каталитической реакцией Сабатье.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

На первом этапе проекта будет осуществлён целенаправленный синтез композитных поглотителей CO_2 на основе карбоната калия и различных пористых носителей ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , Y_2O_3). Синтезированные сорбенты будут изучены комплексом физикохимических методов анализа (низкотемпературная азотная порометрия, ртутная порометрия, рентгенофазовый анализ, метод рентгеновской флуоресценции, СЭМ, ПЭМ, ТГА и пр.) с целью определения пористой структуры, фазового и химического состава композитов.

На втором этапе проекта будут проведены ресурсные испытания новых хемосорбентов в условиях, максимально близких к реальному циклу поглощения CO_2 из воздуха с термической регенерацией поглотителя: а) адсорбция углекислого газа непосредственно из воздуха при комнатной температуре, б) термическая десорбция при температурах 150-350°C. Будет исследовано влияние на динамику адсорбции пористой структуры и химической природы адсорбента, а также размера его гранул. Будет изучено влияние состава и условий синтеза композита на его сорбционные свойства. Физико-химические свойства сорбентов после многократных циклов сорбции-десорбции будут изучены комплексом физикохимических методов анализа (см. первый этап). По результатам второго этапа проекта будет выбран наиболее перспективный регенерируемый композитный сорбент для поглощения CO_2 из воздуха.

На третьем этапе проекта будут проведены работы по совмещению стадии термической регенерации сорбента с каталитическим превращением CO_2 в метан. Для этого будет

сконструирована и экспериментально протестирована проточная установка, в которой предполагается использовать оптимальный сорбент CO₂, разработанный на первом этапе проекта. В качестве катализатора процесса метанирования будут испытаны промышленный высокотемпературный никелевый катализатор НИАП-07 и нанесенные катализаторы на основе Ru и Rh, которые проявляет активность в реакции Сабатье в области низких температур [1-3]. В качестве носителей для синтеза катализаторов предполагается использовать оксид алюминия и диоксид титана. По результатам тестирования будет выбран наиболее активный и устойчивый катализатор и проведена оптимизация условий адсорбционно-каталитического процесса.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Участники авторского коллектива имеют богатый опыт работы в области целенаправленного синтеза и испытания хемосорбентов с заданными свойствами, в том числе высокотемпературных поглотителей углекислого газа для адсорбционно-каталитической конверсии (СКК) углеводородов [4-6]. В качестве катализатора для СКК метана ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$) использовали Rh/ γ -Al₂O₃, который показал высокую устойчивость к смене окислительной и восстановительной среды в течение >100 циклов [7].

Авторский коллектив располагает всем необходимым оборудованием для синтеза сорбентов и катализаторов, а также автоматизированным лабораторным стендом для испытания сорбентов углекислого газа в циклическом режиме, особенностью которого является возможность одновременного тестирования четырех образцов сорбентов. Первые циклические испытания по поглощению углекислого газа из воздуха с помощью композитного сорбента K₂CO₃/ γ -Al₂O₃ показали, что данный материал позволяет стабильно поддерживать сорбционную емкость по CO₂ на уровне 4-5 масс. % при температуре регенерации 250-300°C [8].

Использованная литература

1. Jacquemin M., Beuls A., Ruiz P. Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism // *Catalysis Today*, 2010, V. 157, 462–466.
2. Abe T., Tanizawa M., Watanabe K., Taguchi A. CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method // *Energy Environ. Sci.*, 2009, V. 2, 315–321.
3. Karelavic A., Ruiz P. Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts // *J. Catal.*, 2013, V.301, p. 141–153
4. Derevschikov V.S., Lysikov A.I., Okunev A.G. Sorption properties of lithium carbonate doped CaO and its performance in sorption enhanced methane reforming Source // *Chem. Eng. Sci.*, 2011, V. 66, No. 13, p. 3030-3038.
5. Derevschikov V.S., Lysikov A.I., Okunev A.G. High temperature CaO/Y₂O₃ carbon dioxide absorbent with enhanced stability for sorption-enhanced reforming applications // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, V. 50, p. 12741–12749.
6. Derevschikov V.S., Lysikov A.I., Okunev A.G. CaO/Y₂O₃ pellets for reversible CO₂ capture in sorption enhanced reforming process // *Catalysis for Sustainable Energy*, 2012, p. 53-59.
7. Lysikov A.I., Okunev A.G., Netskina O.V. Study of a nickel catalyst under conditions of the SER process: influence of RedOx cycling // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013 (in press)
8. Veselovskaya J.V., Derevschikov V.S., Kardash T.Yu., Stonkus O.A., Trubitsina T.A., Okunev A.G. Direct CO₂ capture from ambient air using K₂CO₃/Al₂O₃ composite sorbent // *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2013 (doi: 10.1016/j.ijggc.2013.05.006).