

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Федорова Валерия Евгеньевна

**Синтез и свойства никельсодержащих катализаторов на основе
модифицированного оксида церия-циркония для процессов
углекислотной конверсии метана и этанола**

1.4.14. «Кинетика и катализ»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук
Симонов Михаил Николаевич

Новосибирск – 2023

Оглавление

Введение	6
Глава 1. Литературный обзор	12
1.1. Ценность продуктов переработки биомассы и природного газа.....	12
1.2. Общая информация о процессах получения водорода из парниковых газов и биомассы.....	12
1.2.1. Углекислотная конверсия этанола	16
1.2.2. Углекислотная конверсия метана.....	17
1.2.3. Проблема коксообразования в процессах углекислотной конверсии метана и этанола	18
1.3. Катализаторы для процессов углекислотной конверсии этанола и метана.....	20
1.3.1. Природа металлов	22
1.3.2. Окислительно-восстановительные свойства носителей для Ni-систем	22
1.3.3. Влияние модифицирования $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ другими катионами на стабильность и активность катализаторов	26
1.3.4. Биметаллические никельсодержащие катализаторы: краткая характеристика	27
1.4. Смешанные оксиды со структурой флюорита.....	29
1.4.1. Структурные особенности	29
1.4.2. Методы получения смешанных оксидов церия-циркония	31
1.4.2.1. Метод Пекини	31
1.4.2.2. Синтез в сверхкритических флюидах	32
1.5. Изучение механизма процессов конверсий биотоплив	33
1.5.1. Углекислотная конверсия этанола	34
1.5.2. Углекислотная конверсия метана.....	35
1.6. Заключение к литературному обзору	37
Глава 2. Экспериментальная часть.....	40

2.1. Синтез катализаторов	40
2.1.1. Метод с использованием сложноэфирных полимерных предшественников (Пекини и цитратный способ)	40
2.1.2. Метод синтеза с использованием сверхкритических флюидов	41
2.2. Физико-химические методы исследования.....	42
2.2.1. Рентгенофазовый анализ	42
2.2.2. Рамановская спектроскопия.....	42
2.2.3. Температурно-программированное восстановление водородом.....	43
2.2.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	43
2.2.5. Низкотемпературная адсорбция N ₂	43
2.2.6. Просвечивающая электронная микроскопия в режиме темного поля на больших углах и энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия.....	43
2.2.7. Измерение площади металлической поверхности с помощью адсорбции водорода.....	44
2.2.8. Термогравиметрический анализ с синхронным анализом газовой фазы	45
2.3. Каталитические испытания.....	45
2.3.1. Углекислотная конверсия этанола	45
2.3.2. Углекислотная конверсия метана.....	46
Глава 3. Катализаторы, полученные с использованием полимерных предшественников: физико-химические свойства и каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии метана.....	50
3.1. Структурные и текстурные свойства материалов. Краткая характеристика.....	50
3.1.1. Влияние модифицирования сложных оксидов на текстурные и структурные свойства.....	50
3.1.2. Влияние модифицирования сложных оксидов на окислительно-восстановительные свойства	53
3.2. Каталитические свойства материалов в реакции углекислотной конверсии метана.....	56

3.2.1. Скрининговые исследования в реакции углекислотной конверсии метана: нанесенные и «one-pot» системы.....	57
3.2.2. Варьирование содержания Ni	61
3.2.3. Варьирование температуры прокаливания сложного оксида	62
3.2.4. Расчет кинетических характеристик активных и стабильных катализаторов в процессе углекислотной конверсии метана	67
Заключение к главе 3	69
Глава 4. Катализаторы, полученные с использованием сверхкритических флюидов: физико-химические свойства и каталитические свойства в реакциях углекислотной конверсии метана и этанола.....	70
4.1. Структурные и текстурные свойства материалов. Краткая характеристика	70
4.1.1. Влияние модифицирования сложных оксидов на текстурные и структурные свойства.....	71
4.1.2. Влияние модифицирования сложных оксидов на окислительно-восстановительные свойства	73
4.1.3. Влияние природы второго металла на структурные, текстурные и окислительно-восстановительные свойства биметаллических катализаторов	75
4.2. Каталитические свойства материалов в реакциях углекислотной конверсии биотоплив	78
4.2.1. Скрининговые исследования в реакции углекислотной конверсии метана: нанесенные и «one-pot» системы (модифицирование носителя).....	78
4.2.1.1. Варьирование условий восстановления	89
4.2.1.2. Расчет кинетических характеристик активных и стабильных катализаторов.....	91
4.2.2. Скрининговые исследования в реакции углекислотной конверсии этанола: нанесенные системы (модифицирование носителя)	92
4.2.3. «One-pot» системы (Пекини и сверхкритический синтез).....	95
4.2.4. Скрининговые исследования в реакции углекислотной конверсии метана: нанесенные и «one-pot» системы (биметаллические катализаторы).....	97

4.2.5. Скрининговые исследования в реакции углекислотной конверсии этанола: нанесенные системы (биметаллические катализаторы)	103
4.2.6. Катализаторы состава $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Pr}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$. Каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии метана.....	109
Заключение к главе 4	116
Выводы.....	117
Список используемых обозначений и сокращений.....	119
Список опубликованных по теме работ	121
Благодарности	126
Список литературы	127

Введение

За последнее десятилетие произошло значительное увеличение потребления энергии. Стоит подчеркнуть, что запас невозобновляемых природных ресурсов, к которым относят нефть, газ и уголь, резко уменьшается. Кроме того, зависимость от ископаемого топлива создала экологические проблемы утилизации парниковых газов [1, 2, 3].

Во многих странах мира проводятся поисковые научные исследования в области получения энергии с использованием возобновляемых источников. Одним из ключевых направлений является трансформация биотоплив в синтез-газ и водород. Используя сахарный тростник и кукурузу в качестве биокomпонентов, получают биоспирты, в частности этанол и глицерин, которые уже возможно использовать в качестве топлива и источника для получения водорода [4].

Более того, CO_2 и CH_4 являются распространенными парниковыми газами. В настоящее время проводится обширное количество исследований для поиска возможных способов их превращения в ценные химические продукты. Одной из таких возможностей является процесс углекислотной конверсии метана в синтез-газ [3, 5]. Стоит отметить, что синтез-газ также рассматривают как альтернативу ископаемому топливу и как ценное сырье для получения различных химических продуктов. Кроме того, процесс углекислотной конверсии метана (УКМ) является перспективным с точки зрения производства синтез-газа с соотношением H_2/CO близким к единице, который является привлекательным сырьем для дальнейшего получения легких углеводородов в синтезе Фишера-Тропша. Однако, промышленное внедрение процесса углекислотной конверсии ограничено ввиду недостатков используемых катализаторов: несмотря на многочисленные исследования, проблема низкой устойчивости каталитической системы к зауглероживанию так и остается нерешенной.

Стоит подчеркнуть, что использование в качестве носителя оксидов алюминия или алюмосиликатов приводит к проблеме низкой активности катализаторов и коксообразованию, чему способствует наличие кислотных центров на поверхности носителя. Применение основных оксидов (MgO , CaO) приводит к росту стабильности катализаторов, однако системы проявляют относительно низкую активность из-за своей низкой удельной поверхности. Особенно это проявляется для катализаторов, где в

качестве металла, нанесённого на оксид, используют Fe, Co, Ni. Тем не менее, именно такие системы привлекательны с экономической точки зрения [1].

Важно отметить, что существует огромный пласт исследований катализаторов, носители которых характеризуются высокой подвижностью кислорода, в частности, сложный оксид церия-циркония со структурой флюорита [6]. Использование Ni-содержащих оксидов церия-циркония позволяет получить активные и устойчивые к зауглероживанию катализаторы [1, 7]. Это достигается за счет образования в восстановительной реакционной среде высокодисперсного металлического никеля, прочно связанного с оксидной матрицей, и окисления предшественников кокса кислородом оксида с высокой подвижностью. Также стоит отметить, что для увеличения активности и стабильности сложные оксиды церия-циркония дополнительно модифицируют различными редкоземельными и переходными металлами (Sm, Ti, Gd) [8].

Целью данной работы является разработка активных и стабильных к зауглероживанию катализаторов на основе Ni-содержащих оксидов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ для процессов углекислотной конверсии метана и этанола.

В рамках поставленной цели были сформулированы **задачи**:

1. Синтез сложных оксидов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, модифицированных Ti, Nb и Nb+Ti, с использованием полимерных предшественников (Пекини);
2. Синтез сложных оксидов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, модифицированных Ti, Nb, Nb+Ti и Pr, методом синтеза в сверхкритической среде;
3. Приготовление моно- и би-металлических катализаторов на основе Ni с добавлением Co и Cu методами пропитки по влагоемкости и «one-pot»;
4. Характеризация всех полученных образцов катализаторов и носителей физико-химическими методами исследования (рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, температурно-программированное восстановление H_2 и т.д.);
5. Оценка каталитических свойств в реакциях углекислотной конверсии этанола и метана и расчет кинетических характеристик (кажущаяся энергия активации, скорость реакции).

Научная новизна

В работе впервые были получены никельсодержащие катализаторы на основе модифицированного Ti, Nb, Ti+Nb и Pr оксида церия-циркония оригинальным методом синтеза в сверхкритических флюидах и испытаны в реакции углекислотной конверсии метана. Значения конверсии метана и выхода водорода при 700 °C при времени контакта 10 мс на Ti-Nb содержащем катализаторе достигают 30 % и 21 % и Pr-содержащем образце составляют 39% и 17% соответственно.

Стоит подчеркнуть, что процесс углекислотной конверсии этанола осуществлялся впервые на всех катализаторах, полученных методом синтеза в сверхкритических флюидах. Для более активного Ni-содержащего катализатора, допированного Ti+Nb, при 700 °C и времени контакта 10 мс значения конверсии этанола и выхода водорода составляют 95% и 60% соответственно.

Теоретическая и практическая значимость работы

Представленная работа относится к области приготовления и исследования активных и стабильных к зауглероживанию катализаторов для процессов углекислотной конверсии биотоплив в синтез-газ и водород. Полученные данные могут быть использованы для дальнейшего усовершенствования катализаторов, например, для получения структурированных систем с исследованными в данной работе активными компонентами. Изученные закономерности реакций углекислотной конверсии метана и этанола и полученные кинетические характеристики возможно использовать при разработке и оптимизации пилотных и промышленных процессов углекислотной конверсии метана и этанола. Теоретическая значимость работы заключается в установлении взаимосвязи между структурными, текстурными и окислительно-восстановительными свойствами катализаторов и их активностью и стабильностью в рассматриваемых реакциях.

Методология и методы исследования

Методология исследования включала в себя синтез модифицированных оксидов $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ с использованием полимерных предшественников и метода синтеза в сверхкритической среде, приготовление никельсодержащих моно- и би-металлических

катализаторов на их основе, исследование структурных и текстурных свойств полученных катализаторов комплексом физико-химических методов, каталитические испытания полученных материалов в реакциях углекислотной конверсии метана и этанола и установление взаимосвязи между каталитической активностью и свойствами приготовленных систем.

Синтез модифицированных оксидов церия-циркония проводили с использованием полимерных предшественников с образованием полимерного геля с дальнейшей сушкой и прокаливанием. Метод синтеза в сверхкритической среде для получения оксидов осуществляли на установке в реакторе проточного типа с образованием суспензии, после чего проводили декантацию, сушку и прокаливание. Катализаторы синтезировали двумя способами: 1) методом пропитки носителей по влагоемкости раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующей сушкой образцов и прокаливанием; 2) введением соли никеля в ходе приготовления носителя – так называемый «one-pot» синтез.

Для исследования модифицированных оксидов церия-циркония и никельсодержащих моно- и би-металлических катализаторов на их основе использовали различные физико-химические методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), Рамановская спектроскопия, низкотемпературная адсорбция N_2 , просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Окислительно-восстановительные свойства носителей и катализаторов изучались с помощью температурно-программированного восстановления водородом (H_2 -ТПВ).

Изучение каталитических свойств образцов в реакции углекислотной конверсии этанола проводили на установке в проточном реакторе, оснащенной регуляторами расхода газов и сатуратором для этанола. Концентрации водорода, монооксида углерода и диоксида углерода измеряли с помощью газоанализатора, параллельно концентрации реагентов и продуктов, включая этанол, метан, ацетальдегид, ацетон, анализировали методом газовой хроматографии. Изучение каталитических свойств образцов в реакции углекислотной конверсии метана осуществляли на установке в проточном реакторе, оснащенной регуляторами расхода газов, концентрации реагентов и продуктов реакции измеряли с помощью газоанализатора.

Положения, выносимые на защиту

1. Влияние текстурных, структурных и окислительно-восстановительных свойств никель-содержащих модифицированных катализаторов, синтезированных с использованием полимерных предшественников, на каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии метана.
2. Результаты изучения влияния модифицирования носителя и металла на структурные, текстурные и окислительно-восстановительные свойства при использовании синтеза в сверхкритических флюидах и их взаимосвязь с активностью и стабильностью в процессах углекислотной конверсии метана и этанола.

Личный вклад автора

Автор принимала непосредственное участие в формулировке цели и задач работы, проводила каталитические эксперименты в реакции углекислотной конверсии метана, а также обработку данных, полученных при изучении реакции углекислотной конверсии метана и реакции углекислотной конверсии этанола. Автор также участвовала в обсуждении и интерпретации результатов, полученных физико-химическими методами исследования. Принимала активное участие в научно-практических конференциях и написании статей, проводила обширное изучение литературы по теме работы.

Степень достоверности и апробация результатов исследования

Экспериментальные данные были получены с применением современного экспериментального оборудования и физико-химических методов исследования. Представленные результаты опубликованы в 8 статьях в рецензируемых журналах и в 20 тезисах научно-практических конференций. Полученные результаты представлялись автором на российских и международных конференциях: VIII молодежная конференция "Инновации в химии: достижения и перспективы - 2017" 10-14 апреля, 2017, Москва; XXII Международная экологическая студенческая конференция "Экология России и сопредельных территорий", 27-29 октября, 2017, Новосибирск; XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук", 24-27 апреля 2018, Томск; X Научно-практическая конференция с международным участием "Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации", 30 сентября - 6 октября 2019,

Ростов-на-Дону; VI Всероссийская научно - молодежная школа-конференция "Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии" , 18-20 мая 2020, Омск; VI International School-Conference for Young Scientists "Catalysis: From Science to Industry", 06-10 октября 2020, Томск; IV Школа молодых ученых "Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы", 09-12 ноября 2020 , Красноярск; 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level", 16-19 мая 2021, Новосибирск; 12th International Conference on Hydrogen Production, 19-23 сентября 2021, on-line.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа представлена на 141 странице, содержит 51 рисунок и 29 таблиц. Список литературы состоит из 151 наименования.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Ценность продуктов переработки биомассы и природного газа

Водород и синтез-газ, как известно, являются ценными химическими продуктами. Синтез-газ может использоваться в различных приложениях: в качестве исходного компонента в синтезе Фишера-Тропша, для производства электрической и тепловой энергии, для получения метанола и аммиака .

Стоит подчеркнуть, что водород становится новым глобальным энергоносителем и в перспективе может заменить невозобновляемые источники энергии (нефть, газ, уголь). По некоторым прогнозам, такой переход возможен в мире после 2040 г. [9].

В настоящее время в промышленности водород преимущественно получают с помощью процесса паровой конверсии метана. Наиболее перспективной технологией получения водорода представляется проектом ГК «Росатом» – по производству водорода из метана на атомных энерготехнологических станциях, которые будут выделять водород методом пиролиза. Установка мощностью 2,4 ГВт сможет производить до 800 тыс тонн водорода в год. Общий объем производства свободного, доступного для экспорта, водорода в России к 2030 г. оценивается в 2 млн тонн [10].

Стоит подчеркнуть, что центром энергетических исследований, основанным в 2015 году Российским энергетическим агентством при Министерстве энергетики, сформулированы 4 ключевых направления развития в области водородной энергетики в России [11]:

- создание кластеров для производства и переработки водорода;
- создание научной и технологической инфраструктуры;
- разработка механизмов господдержки;
- укрепление международного сотрудничества в области торговли водородом.

1.2. Общая информация о процессах получения водорода из парниковых газов и биомассы

Перед человечеством стоят задачи, которые связаны с сокращением выбросов и переработкой парниковых газов [9]. В таблице 1 представлена классификация водорода

по так называемому цвету, т.е. по экологичности [12]. Чем больше углеродсодержащих соединений выделяется при получении водорода, тем меньше экологичность того или иного способа его производства.

Таблица 1 – Классификация водорода по экологичности

<i>Цвет</i>	<i>Характеристика</i>
«Зеленый»	Получают с помощью электролиза воды. Электричество поступает от возобновляемых источников энергии, таких как ветер, солнечная или гидроэнергия. Рассматривается в ЕС как перспективный способ для зависимых от импорта энергоресурсов. Самый дорогостоящий и редкий способ получения водорода из-за энергоемкости
«Бирюзовый»	Получают разложением метана на водород и твердый углерод путем пиролиза. Производство дает относительно низкий уровень выброса углерода, который может быть либо захоронен, либо использован в промышленности, например, в производстве стали или батарей. Таким образом, он не попадает в атмосферу
«Синий»	Получение путем паровой конверсии метана, но при условии улавливания и хранения углерода, что дает примерно двукратное сокращение выбросов углерода. Данный вид получения водорода является весьма дорогостоящим
«Желтый»	Как и зеленый водород, получение происходит с помощью электролиза. Однако источником энергии являются атомные электростанции (АЭС). Выбросы CO ₂ отсутствуют, но метод не является абсолютно экологичным
«Серый»	Получение путем паровой конверсии метана. Исходным сырьем для такой реакции служит природный газ. Этот процесс легко осуществим с практической точки зрения, однако в ходе химической реакции выделяется углекислота, причем в тех же объемах, что и при сгорании природного газа (также расходуется энергия на конверсию)

В настоящее время идет разработка технологий получения «синего» водорода - использование конверсии метана в комбинации с технологиями по хранению и улавливанию углекислого газа. В отличие от получения «серого» водорода, в рассматриваемом случае не наблюдается масштабной коммерциализации [9]. Однако, в апреле 2019 года получил положительное заключение экологической экспертизы демонстрационный проект производства «голубого» водорода из бурого угля бассейна Латроб-Валли в Австралии с последующим экспортом водорода в Японию - Hydrogen Energy Supply Chain. Этот пример показывает, что «голубой» водород имеет хорошие перспективы в странах-экспортерах ископаемого топлива, хотя коммерциализация технологии потребует еще значительных усилий [10].

Также идет активное рассмотрение возможности получения «зеленого» водорода. Использование электролизеров независимо от возобновляемых источников энергии может решить проблему углеродного следа, поскольку в большинстве случаев прибегают к использованию энергии от АЭС, т.е. получению «желтого» водорода, чтобы удешевить процесс. По данным Московского энергетического агентства [9], в 2018 году введено уже 20 МВт электролизеров, а до конца 2020 года ожидался ввод еще 100 МВт. На сегодняшний день целевой задачей всех национальных водородных программ является удешевление технологии получения «зеленого» водорода. В то же время, важными преимуществами выступают практически нулевой углеродный след и отсутствие необходимости комбинировать электролиз с технологией улавливания и хранения CO_2 [9].

В обзоре [7] отмечается, что в настоящее время предложена концепция улавливания, утилизации и хранения углерода. Авторы указывают на две основные группы переработки CO_2 : без процессов конверсии (в качестве растворителя для проведения процессов в сверхкритической среде [13], использовать напрямую – огнетушители, агрохимия и т.д.) и с помощью каталитических процессов конверсии с образованием в качестве продуктов этанола, метанола, углеводов C1-C11 . Использование CO_2 в процессах синтеза химических веществ, которые в настоящее время производятся из ископаемого топлива, является многообещающим из-за высоких выгод и размера потенциального рынка. В настоящее время многочисленные методы используются для каталитической конверсии CO_2 , такие как фотокаталитическая

реакция с образованием муравьиной кислоты [14], электрохимическая конверсия [15], гидрирование [16], карбоксилирование [17], солнечное термохимическое расщепление [18] и углекислотная конверсия метана [19].

Одним из важных процессов утилизации CO_2 является углекислотная конверсия для производства синтез-газа. Многочисленные исследования были сосредоточены на процессах конверсии CO_2 , где в качестве второго реагента могут использоваться алканы (метан, этан и бутан) [20] или спирты (этанол, метанол и глицерин) [21]. В последние годы получение синтез-газа в процессе углекислотной конверсии углеводородов и биомассы с помощью гетерогенных катализаторов привлекает большое внимание, что способствует росту количества публикаций по вышеуказанной теме. Диаграмма числа публикаций в период с 2000 по 2017 годы представлена на рисунке 1.

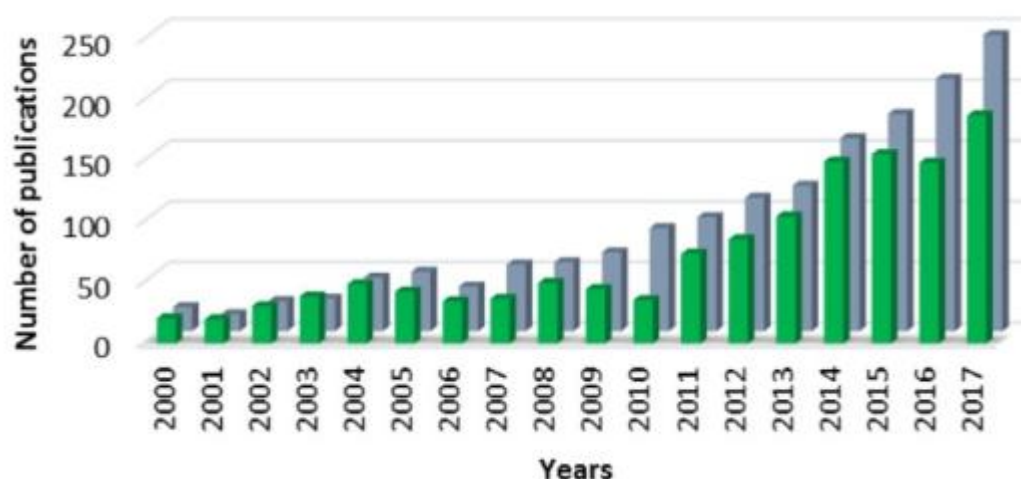
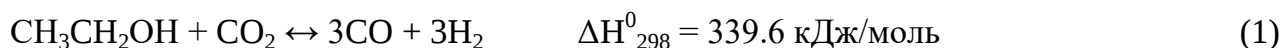


Рисунок 1 – Число публикаций в зависимости от года (2000–2017) в базе данных ISI Web of Science (Thomson Reuters), полученное с использованием ключевых слов «carbon dioxide syngas catalyst» (зеленый столбец) и «dry reforming catalyst» (серый столбец)

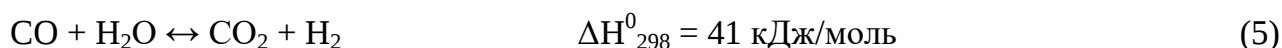
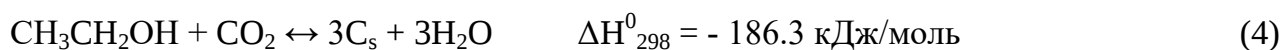
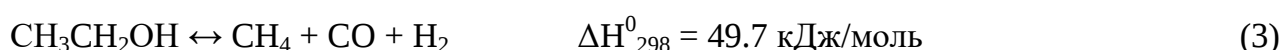
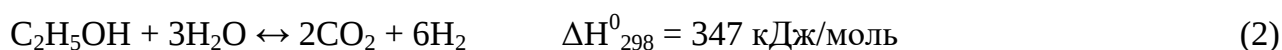
Несмотря на отсутствие прогресса в коммерциализации, было предпринято несколько попыток проведения реакции в пилотном реакторе [7, 22]. Было показано, что основная проблема заключается в низкой активности и коксообразовании катализаторов во время высокотемпературной реакции (выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$). Таким образом, разработка активного и стабильного к зауглероживанию катализатора процесса углекислотной конверсии является актуальной задачей. Ниже будут рассмотрены термодинамические особенности процессов углекислотной конверсии этанола и метана.

1.2.1. Углекислотная конверсия этанола

Углекислотная конверсия этанола (УКЭ) может быть представлена следующей основной реакцией [23]:

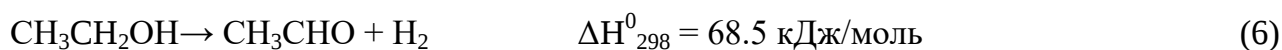


Могут происходить параллельные реакции, включая паровую конверсию этанола, разложение этанола, и реакции образования углерода, а также паровую конверсию СО:

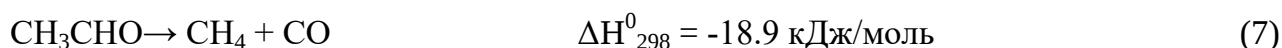


Однако, на гетерогенных катализаторах из-за присутствия центров различной природы могут протекать и другие побочные процессы [24].

В частности, этанол может дегидрироваться до ацетальдегида [24, 25]:



В свою очередь, ацетальдегид может разлагаться до метана и СО или трансформироваться в водород и СО (уравнения (7 – 8)).



Кроме того, возможна дегидратация этанола до этилена или до диэтилового эфира соответственно (уравнения (9) и (10)).



Одним из путей коксообразования является полимеризация этилена:



Авторы [24] также приводят следующие побочные реакции разложения этанола до монооксида углерода, ацетона и водорода, а также диоксида углерода и метана.



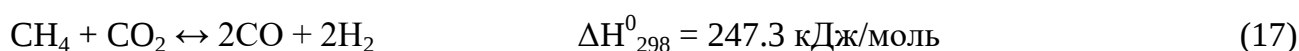
Монооксид углерода и диоксид углерода могут преобразовываться в метан по реакциям метанирования:



Как видно из схемы, количество получаемого водорода зависит от пути реакции. Необходимым условием увеличения выхода водорода является подача достаточного количества CO_2 в систему и уменьшение вклада процессов разложения и дегидратации этанола [24].

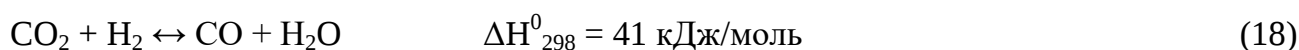
1.2.2. Углекислотная конверсия метана

УКМ является высоко-эндотермичной реакцией, при проведении которой для достижения значительного равновесного превращения в синтез-газ требуются высокие температуры и низкое давление:



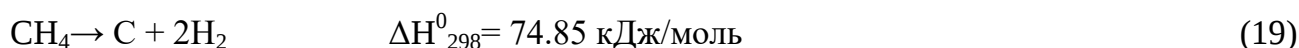
В статье [7] утверждается, что наиболее благоприятные температуры проведения реакции находятся в диапазоне более 727 °С. Кроме того, процесс УКМ является более эндотермичным по сравнению с паровой конверсией метана (ПКМ) и автотермической конверсией метана (АКМ) [26].

В процессе УКМ всегда идет образование воды. Обратная реакция паровой конверсии CO , как побочная реакция в системе, является основным маршрутом образования воды и расходования водорода:

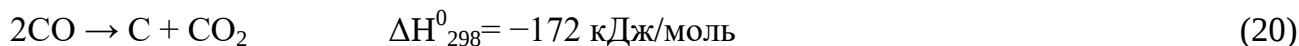


Следовательно, количество образуемого СО всегда превышает количество полученного водорода, и это означает, что отношение H_2/CO меньше единицы, и оно зависит от температуры и давления. Однако из-за побочного процесса коксообразования (реакция 19), отношение H_2/CO может слегка возрастать.

Стоит отметить, что коксообразование является одной из главных проблем дезактивации катализаторов. В общем, этот эффект тесно связан с механизмом реакции, и ключевой стадией в процессе является разложение метана [2]. Разложение метана приводит к постоянному накоплению углерода и образованию дополнительного водорода.



При $CO_2/CH_4 > 1$ эндотермическая реакция разложения метана (уравнение (19)) оказывает лишь незначительное влияние на образование углерода, так как CH_4 находится в недостатке. В интервале температур 557–700 °С и в условиях стехиометрического риформинга CO_2 осаждение углерода может происходить путем диспропорционирования СО, т.е. по реакции Будуара:



в то время как выше 820 °С процесс обратной паровой конверсии СО (уравнение (18)) и реакция Будуара (уравнение (20)) становятся термодинамически невыгодными. К побочным процессам в реакции УКМ также относятся гидрирование СО и CO_2 [3, 7].



Таким образом, получение углерода является термодинамически возможным при соотношении исходного сырья для углекислотной конверсии метана $CO_2-CH_4 = 1:1$ при температуре до 870 °С при 1 атм. [27].

1.2.3. Проблема коксообразования в процессах углекислотной конверсии метана и этанола

В процессе УКМ образование углеродистых отложений представляет серьезную проблему, в частности, препятствует коммерциализации процесса [28]. Соотношение

начальных концентраций CO_2/CH_4 , природа каталитической системы и высокая температура реакции ($700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$) являются основными причинами образования кокса. Дезактивация происходит в результате блокирования пор катализатора и отравления как металлических, так и основных/кислотных центров [29].

Известно [26], что образование углерода в результате разложения CH_4 происходит на кислотных центрах носителя. Таким образом, нейтрализация кислотных центров может являться одним из ключевых подходов для увеличения устойчивости к образованию углерода в процессах УКМ и УКЭ.

Щелочные и щелочноземельные металлы широко используются в качестве носителя или промотора. Эти металлы снижают кислотность носителя и до некоторой степени играют роль яда для активных металлов, что приводит к снижению скорости крекинга углеводородов. Кроме того, повышение основности катализатора ускоряет активацию слабокислого CO_2 , который окисляет поверхностный углерод [30]. Другими словами, присутствие активированного CO_2 на поверхности катализатора способствует газификации углерода, образовавшегося в результате реакции разложения CH_4 , что приводит к повышению устойчивости к дезактивации [31].

В работе [32] изучена количественная зависимость между температурой реакции и количеством образованного углерода. Количество кокса уменьшалось линейно с повышением температуры реакции для катализатора 8 вес. %Ni/CeO₂-ZrO₂ (коммерческий носитель). Также после реакции при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5-10 часов реакции потеря массы по данным дифференциального термического анализа достигала 27 вес. %, а после 50 часов работы значение потери массы было меньше – 21 вес. %. Также избыток метана в смеси реагентов может привести к образованию углерода в результате термического разложения. Таким образом, соотношение $\text{CH}_4/\text{CO}_2 \sim 1$ в исходной реакционной смеси необходимо для достижения высокого и стабильного выхода продукта [33].

Кроме того, в работе [6] предложен способ проведения УКМ для предотвращения коксообразования по реакции термического разложения метана. Процесс в режиме так называемого химического циклирования проводят, дозируя реагенты импульсами поочередно. Эта концепция включает реакцию катализатора, выступающего в роли

переносчика кислорода, с метаном, с образованием синтез-газа (уравнение 23). В присутствии CO_2 восстановленный катализатор окисляется, происходит регенерация переносчика кислорода (уравнение 24). Проведение реакции в режиме химического циклирования может давать многочисленные преимущества, особенно в отношении дезактивации катализаторов и селективности, даже если общий процесс УКМ остается эндотермическим. Дезактивации углеродом можно избежать, поскольку катализатор регенерируется в каждом цикле, а отложившийся углерод может повторно окисляться CO_2 . Кроме того, полученный водород не вступает в контакт с CO_2 , что исключает возможность протекания реакции обратной паровой конверсии СО.



Cat-O = окисленный катализатор

Cat-R = восстановленный катализатор

1.3. Катализаторы для процессов углекислотной конверсии этанола и метана

Для процессов углекислотной конверсии используются катализаторы, состоящие из металлического и оксидного компонентов. В случае углекислотной конверсии метана эти составляющие ответственны за две ключевые стадии: на металле адсорбируется и активируется метан, на оксиде происходит активация CO_2 [34]. Процесс углекислотной конверсии этанола сложнее, поскольку, как было отмечено в разделе 1.2.1, разложение этанола сопровождается множеством побочных реакций, тем не менее, закономерности процесса УКЭ схожи с УКМ.

В литературе известны примеры большого количества каталитических систем, которые потенциально возможно использовать в процессах конверсии метана и этанола. Авторы [35] приводят классификацию образцов и основные каталитические свойства групп каталитических систем, используемых в реакции углекислотной конверсии метана (см.таблицу 2).

Таблица 2 – Каталитические свойства разных типов катализаторов, используемых в реакции УКМ

Носитель	Нанесенный металл				
	Монометаллические		Биметаллические		
	Неблагородные	Благородные	Неблагородные	Смешанные	Благородные
Восстанавливаемые оксиды металла	Хорошая окислительно-восстановительная способность улучшает спекание. Высокий риск спекаемости за счет коксообразования. Ni/ZrO₂	Сопротивление металла к образованию кокса и спеканию может противодействовать взаимодействию металл-носитель. Rh/(Ta₂O₅ или ZrO₂)	Синергетический эффект улучшает дисперсность, но связь металл-носитель слабая. Низкая производительность, кроме образца Ni-ZrO₂/Al₂O₃	Небольшие количества благородного металла улучшают дисперсность, неблагородный металл более устойчив к закоксовыванию Ni-Rh/ZrO₂	Компромисс между слабым взаимодействием металла с носителем и высокой дисперсностью дают приемлемую стабильность -
Оксиды металла, не обладающие подвижностью кислорода (Al ₂ O ₃ , SiO ₂ и т.д.)	Меньше склонность к спеканию, чем для восстановл. оксидов, благодаря лучшему взаимодействию металл-носитель. Основность носителя снижает коксообразование Ni/Al₂O₃	Уменьшение риска коксообразования Rh/Al₂O₃	Хорошее взаимодействие металл-носитель. Выше активность у Ni-Co катализаторов, чем у Ni-Ce/Al₂O₃	Сокращение коксообразования. Благородный металл дает большее восстановление. Более высокие значения активности на окисленных оксидах металла Ni-Rh/Al₂O₃	Хорошая активность и стабильность благодаря сильному взаимодействию носителя, благородного металла и синергетического эффекта Pt-Ru/γ-Al₂O₃

Исследуемые нами системы на основе сложных оксидов церия-циркония, согласно классификации [35], мы можем отнести к восстанавливаемым оксидам. Кроме того, помимо высокой ёмкости по кислороду, данные соединения характеризуются и высокой подвижностью кислорода в решетке оксида.

1.3.1. Природа металлов

Металлический компонент и катализаторы на их основе, которые используются в процессах УКМ и УКЭ, возможно разделить на 4 основные группы [35]:

- монометаллические неблагородные;
- монометаллические благородные;
- биметаллические неблагородные;
- биметаллические смешанные.

Наиболее активными в реакциях УКМ и УКЭ являются металлы VIII группы: Co, Ni, Pt, Rh, Ru, Pd, Ir. Среди металлов подгруппы платины наиболее активен и стабилен Rh, затем идут Ru и Ir. Очевидным недостатком благородных металлов является их высокая стоимость, преимуществом – меньшая подверженность отравлению серой по сравнению с Ni, Co, Fe [36]. В статье [5] показано посредством экспериментальных и DFT-исследований, что катализатор Rh/CeO₂ имеет более высокую устойчивость к отравлению серой, чем катализатор Ni/CeO₂, из-за стимулирующего эффекта Rh при десорбции молекул SO_x, легко образующихся на носителе из CeO₂.

1.3.2. Окислительно-восстановительные свойства носителей для Ni-систем

Как было показано в разделе 1.3.1., Ni является перспективным металлом в катализаторах, используемых в УКЭ и УКМ процессах. В литературе описаны примеры использования различного вида носителей для Ni-содержащих катализаторов [26, 37].

В обзоре [38] было проведено сравнение различных Ni катализаторов с варьированием носителей в процессе УКМ. Было показано, что носители имеют отличные друг от друга свойства. Так, Al₂O₃ и SiO₂ применяются наиболее часто, CaO и MgO обладают высокими температурами плавления, благодаря чему эти оксиды способствуют росту стабильности катализатора при высоких температурах. ZrO₂ и TiO₂

с нанесенным никелем характеризуются проявлением так называемого сильного взаимодействия металл-носитель, таким образом, снижается коксообразование и увеличивается активность катализаторов. Вышеперечисленные факторы обеспечивают широкое использование этих носителей. CeO_2 и La_2O_3 обладают способностью адсорбировать и диссоциировать кислород. Мезопористые системы, такие как SBA-15, характеризуются унифицированной структурой пор и высокой механической прочностью. Ниже будет приведен подробный анализ каждого вида носителей.

Основные преимущества $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ как носителя для процессов УКМ – высокая термическая стабильность и высокая удельная поверхность [38]. Так, в работе [39] показано, что предварительная обработка паром катализатора 7 вес. %Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 850 °С, приводит к высоким значениям конверсии метана и CO_2 , равным 98 и 82%, соответственно. Предварительная обработка необходима для того, чтобы удалить Al с целью уменьшить выщелачивание и, следовательно, подавить зауглероживание в реакции УКМ. И действительно, результаты показали, что содержание углерода после реакции составило 3.6%, тогда как для катализатора без обработки 15.4% после реакции. Кроме того, аналогичными свойствами обладает SiO_2 , что делает этот оксид широко используемым [40].

Оксиды с низкой кислотностью по Льюису или основные оксиды (например, MgO , ZrO_2 , La_2O_3) демонстрируют улучшенные каталитические свойства, в то время как некоторые системы (MgO , CeO_2) также увеличивают дисперсность никеля, повышая, таким образом, устойчивость к спеканию и образованию углеродистых отложений [41]. Реже для процессов углекислотной конверсии в качестве носителей применяют мезопористые материалы [42]. Однако, авторами [43] было показано, что носитель на основе мезопористого SiO_2 является термически стабильным. Кроме того, в статье [44] приведено сравнение катализаторов Ni/SBA-15 и Ni/углеродные нанотрубки (УНТ). Обнаружено, что на SBA-15 формируются частицы NiO и Ni^0 , а на УНТ – только металлический Ni^0 .

В процессе УКМ используют также Ni системы на основе ZrO_2 за счет его кислотно-основных свойств и высокой термической стабильности. Авторами [45] был изучен катализатор Ni/ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ в процессе УКМ. Было обнаружено, что благодаря сильному взаимодействию металл-носитель улучшается дисперсность Ni и уменьшается

образование кокса. Наилучшими каталитическими характеристиками обладает система с 10 вес.% Ni, в этом случае конверсия CH_4 и CO_2 составила 95.2 и 95.8% соответственно. В работе [46] была показана высокая стабильность катализатора $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, а в статье [47] аналогично продемонстрировано сильное взаимодействие металл – носитель для вышеуказанной системы. Кроме того, в работе [48] было проведено сравнение катализаторов $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Найдено, что при $T = 750^\circ\text{C}$ численные значения каталитических характеристик составляют - $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$: конверсия $\text{CO}_2 = 66\%$, конверсия $\text{CH}_4 = 51\%$, $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2$: конверсия $\text{CO}_2 = 65\%$, конверсия $\text{CH}_4 = 55\%$. Можно сказать, что катализаторы обладают довольно высокой каталитической активностью и стабильностью (до 28 ч проведения реакции). Измерение точки нулевого заряда с использованием метода потенциометрического титрования показало, что носители $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ обладают основными свойствами по сравнению с ZrO_2 , тем самым способствуя увеличению эффективности и стабильности Ni-содержащих катализаторов в УКМ.

Известно, что носители на основе CeO_2 обеспечивают более высокую дисперсность активного металла. Оксиды церия известны своей способностью отдавать кислород в среде, бедной кислородом, и легко и быстро реокисляться в среде, богатой кислородом. В работе [6] для образца Ni/CeO_2 , полученного методом пропитки по влагоемкости, было показано влияние Ni на активацию реагентов.

Введение катионов циркония нарушает упорядоченную структуру CeO_2 , что приводит к образованию кислородных вакансий вокруг катионов. Потому цирконий играет важную роль в увеличении кислородной подвижности. Кроме того, введение циркония существенно увеличивает стабильность катализатора в процессе термической обработки в восстановительной атмосфере без существенного уменьшения кислородной емкости. Так, в работе [49] повышение активности в реакции УКМ связано с высокой дисперсностью платины и синергетическим эффектом между фазами платины и оксида церия-циркония, что коррелирует с температурой восстановления и количеством основных центров.

Аналогично процессу УКМ активно изучаются свойства катализаторов и для процесса УКЭ. Так, в работе [21] изучали влияние количества допирующего компонента на свойства катализатора $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. Было показано, что добавление La увеличивает

каталитическую активность, вероятно, из-за повышенной основности и образования карбонатных комплексов, взаимодействующих с метаном. Авторы утверждают, что конверсия обоих реагентов, C_2H_5OH и CO_2 , увеличивается с повышением парциального давления CO_2 .

Бей и соавторы [50] исследовали каталитическую активность, распределение продуктов и условия реакции на различных никелевых катализаторах. Они обнаружили, что нанесенный на оксид алюминия катализатор нано- NiO/SiO_2 с 10% Ni проявляет превосходную каталитическую активность по сравнению с коммерческим катализатором аналогичного состава: в оптимальных условиях при температуре реакции 750 °C, молярном соотношении $CO_2/C_2H_5OH=1.4$ и скорости подачи 24,9 кмоль этанола/кг кат.*ч получена практически полная конверсия этанола, 76 % конверсия CO_2 и 100% выход водорода.

Кроме того, в качестве носителя для УКЭ также может использоваться CeO_2 . В статье [23] изучены Ni катализаторы, нанесенные на оксиды металлов, такие как Al_2O_3 , CeO_2 , MgO и ZrO_2 , путем пропитки нитратом никеля из водного и метанольного растворов. Использование различных растворителей (водный раствор или органический растворитель) на стадии пропитки влияло на свойства катализатора, особенно в отношении размера кристаллов. С использованием метода H_2 -ТПВ было обнаружено, что частицы NiO, в случае использования CeO_2 и Al_2O_3 в качестве носителей легче всего восстанавливаются. Катализатор Ni/ CeO_2 продемонстрировал наилучшие кинетические характеристики в реакции УКЭ с высокой селективностью по H_2 при 750 °C. Было сделано предположение, что хорошая восстанавливаемость частиц Ni и высокая ёмкость диоксида церия по кислороду были главными причинами, обеспечивающими высокую производительность катализатора в реакции УКЭ.

Катализаторы на основе меди также представляют интерес для углекислотной конверсии этанола. В статье [51] показано, что сильное взаимодействие металл-носитель и высокая ёмкость по кислороду носителя $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ способствуют высокой активности и стабильности в течение 90 ч реакции. Кроме того, протекание реакции обратной паровой конверсии CO, побочной реакции разложения этанола и углекислотной конверсии метана влияло на концентрации побочных продуктов - CO, CH_4 и ацетона.

1.3.3. Влияние модифицирования $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ другими катионами на стабильность и активность катализаторов

В настоящее время по-прежнему остается актуальной проблема закоксованности катализаторов. Одной из попыток решения вышеуказанной проблемы стало модифицирование сложного оксида переходными металлами (Gd, Ti, Nb, Y, Pr) для дополнительного увеличения кислородной подвижности [52]. Стоит отметить, что ранее в литературе рассматривалось допирование непосредственно CeO_2 . Так, в работах [53, 54] были изучены Ni-содержащие катализаторы $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ с различным содержанием (от 0 до 100% каждого из металлов) Ce и Ti в носителе. Исходные оксиды являются коммерческими, Ni вводили методом пропитки по влагоемкости. Показано, что допирование Ti приводит к росту активности катализатора в УКМ, наибольшая конверсия метана 80% при 750 °C сохранялась в течение 10 часов работы при соотношении Ce/Ti = 1:1. В работе [55] было рассмотрено модифицирование CeO_2 катионами Gd, Nb, Pr и Zr с дополнительным нанесением на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции ПКМ. In-situ РФА анализ и рамановская спектроскопия выявили образование твердого раствора на носителях, содержащих Gd, Pr и Zr, и улучшение способности к восстановлению. Признаков полного встраивания ниобия в диоксид церия не наблюдалось, и были обнаружены фазы AlNbO_4 и CeNbO_4 . Однако все катализаторы демонстрировали значительную начальную дезактивацию, причем Pt/CeNb/Al был наиболее стабильным в течение 400 часов при 800 °C. Авторы [56] в качестве носителя использовали оксид $\text{Ce}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. Изучение активности в УКМ показало, что модифицирование Eu приводит к росту конверсий CH_4 и CO_2 по сравнению с CeO_2 без допирования. Значения достигали 24 и 35% соответственно для Ni/ $\text{Ce}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ по сравнению с 18 и 25% для Ni/ CeO_2 (носитель – коммерческий) при 600 °C в течение 12 часов. Носитель $\text{Ce}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ обладал большей подвижностью кислорода в решетке оксида и сильным взаимодействием металл-носитель при уменьшении размера частиц Ni.

Также вышеперечисленные металлы иногда используются как добавки к металлическому компоненту, в частности к Ni. Так, в работе [57] показано, что катализатор 0.5 вес.% Ni-0.5 вес.% Nb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показал высокую активность в реакции УКМ, где конверсия CH_4 при 850 °C в течение 5 часов работы катализатора составила

30% благодаря изменению морфологии катализатора и увеличению дисперсности металлов.

Тем не менее, известны примеры модифицирования оксидов церия-циркония. Так, в [8] были получены мезопористые материалы на основе $\text{Gd}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ с нанесенным Ni и исследованы в процессе УКМ. Авторы показали, что для Ni-содержащего катализатора значение конверсии метана достигало 70% при 820 °С. В работе [58] исследован катализатор состава $\text{Ni/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ в реакции УКМ. Была продемонстрирована наибольшая каталитическая активность для катализатора $\text{Ni/CeZr}_{0.5}\text{GdO}_4$ при 800 °С, конверсия метана достигала 93% с числом оборотов 54 000 ч⁻¹. Кроме того, методом термогравиметрического анализа (ТГА) для этого катализатора было показано минимальное образование углеродистых отложений (1.98%) по сравнению с аналогами $\text{Ni/Gd-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni/Ce-Zr-Gd-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni/Ce-Al}_2\text{O}_3$.

1.3.4. Биметаллические никельсодержащие катализаторы: краткая характеристика

Как было отмечено в разделе 1.3.3., используются разные способы увеличения устойчивости к коксообразованию и спеканию Ni. Кроме допирования оксидов катионами различных металлов, на практике используют би- и полиметаллические катализаторы. Наряду с Ni, для модифицирования катализаторов используют Fe, Co, Cu [59, 60].

Из-за схожей электронной конфигурации кобальт и никель могут образовывать наночастицы биметаллического сплава, которые обладают лучшими характеристиками в реакции УКМ по сравнению с монометаллическими катализаторами [61]. Образование сплава Ni-Co приводит к разбавлению ансамблей Ni, от размера которых зависит интенсивность роста углеродных частиц [62], за счет чего возможно уменьшить количество углеродистых отложений. Так, в работе [63] показано, что совместное нанесение Ni-Co на CeO_2 позволило значительно увеличить конверсию метана в УКМ в интервале температур 600-800 °С. В работе [64] показана высокая активность и стабильность Ni-Co катализатора, которая объясняется высокой дисперсностью активного металла, а также сильным взаимодействием металла с носителем и образованием стабильных твердых растворов [65].

На основании исследований [66] было установлено, что биметаллические катализаторы демонстрируют высокую активность и стабильность в реакции углекислотной конверсии метана. В эксперименте по испытанию стабильности биметаллический катализатор Ni-Co с меньшим содержанием Ni и Co (1.83 и 14.5 вес.% соответственно), нанесенный на сложный оксид $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, который был получен методом соосаждения, продемонстрировал небольшую дезактивацию после 250 часов протекания реакции. Регулирование содержания Ni-Co в биметаллических катализаторах, приготовленных из предшественника Ni-Co-Al-Mg-O методом соосаждения, может быть использовано для оптимизации дисперсности и размера частиц металла.

Высокая температура прокаливания катализатора (900 °C) благоприятствует сильному взаимодействию между металлом и носителем, что способствовало образованию стабильных шпинелеподобных каркасных структур. В общем, образование углерода затруднено благодаря образованию сплава Ni-Co во время восстановления катализатора по сравнению с монометаллическими частицами Ni. Лучшее диспергирование металла и более мелкие частицы металла получаются при более низком содержании Ni-Co, что способствует высокой каталитической активности в процессе УКМ.

Стоит подчеркнуть, что в работе [67] показано преимущество Ni-Co биметаллических катализаторов над монометаллическими с использованием DFT-расчетов. Это связано с различием путей активации связей C-H на кластерах Ni, Co и Ni-Co, что также связано с оптимальными параметрами прочности связи с кислородом и эффективности отщепления водорода на поверхности Ni-Co кластеров.

Медь также может использоваться для модификации никельсодержащих катализаторов. Показано, что введение меди повышает каталитическую активность и стабильность катализатора на основе Ni за счет увеличения восстанавливаемости и дисперсности никеля из-за образования Cu-Ni сплава [68]. Также в работе [69] были получены наночастицы сплава Ni-Cu (в качестве носителя использовали SiO_2) и изучены в реакции УКМ. Ni-Cu катализаторы характеризовались низким количеством углеродистых отложений, что способствовало росту активности и стабильности катализаторов в реакции УКМ по сравнению с Ni катализатором. Эффективность

зависела от соотношения Cu/Ni, и самые высокие значения были получены при массовом соотношении Cu/Ni = 0.5:4, за которым следовали соотношения 0.2:4 и 1.5:4. Это связано с тем, что в случае использования соотношения Cu/Ni = 0.5:4 методом РФА был показан наименьший размер частиц сплава Cu-Ni, равный 8.6 нм по сравнению с другими изучаемыми соотношениями Cu/Ni. Увеличение содержания Cu до 1.5 вес.% приводит к образованию кластеров меди, которые охватывают атомы Ni на поверхности катализатора, тем самым затрудняя активацию метана.

1.4. Смешанные оксиды со структурой флюорита

1.4.1. Структурные особенности

Смешанные оксиды церия-циркония относят к структурному типу флюорита. Структуру флюорита можно рассматривать как кубическую плотнейшую упаковку катионов, в которой все тетраэдрические позиции заняты меньшими по размеру анионами (рис.2). В структуре флюорита, отвечающего стехиометрии AX_2 , координационные числа (КЧ) катионов и анионов относятся как 2:1, а поскольку анионы занимают тетраэдрические позиции, то КЧ катионов должно быть равно 8 [70].

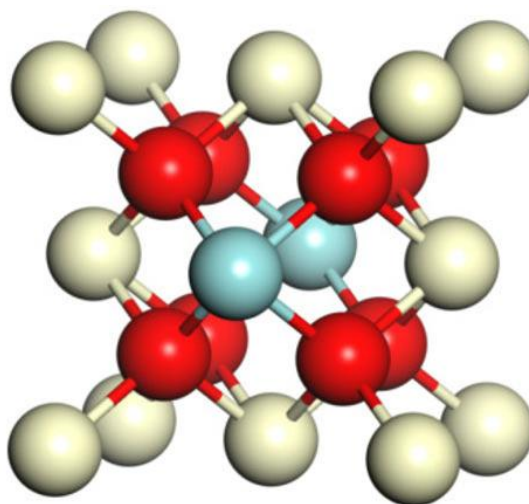


Рисунок 2 – Схематическая диаграмма кристаллической структуры $Ce_xZr_{1-x}O_2$: красные атомы - O, голубые атомы - Zr, и белые атомы - Ce

Одна из особенностей заключается в том, что структура оксида церия-циркония имеет схожие особенности со структурой диоксида церия [71], относящегося к структуре типа флюорита, ион Ce окружен 8 атомами кислорода, даже если кристаллическая фаза имеет тетрагональную (t), псевдокубическую (t'') или кубическую

сингонию. Фазовый переход от тетрагональной структуры к кубической тесно связан с изменением симметрии ближайшего кислородного окружения вокруг атомов Zr, одновременно с этим симметрия атомов Ce остается постоянной. Появление кубической, t и t'' фаз в оксиде церия-циркония сильно зависит от содержания Zr в системе. Авторами [72] была предложена фазовая диаграмма в соответствии с результатами рентгенофазового анализа (РФА) и комбинационного рассеяния (КР), изображенная на рисунке 3.

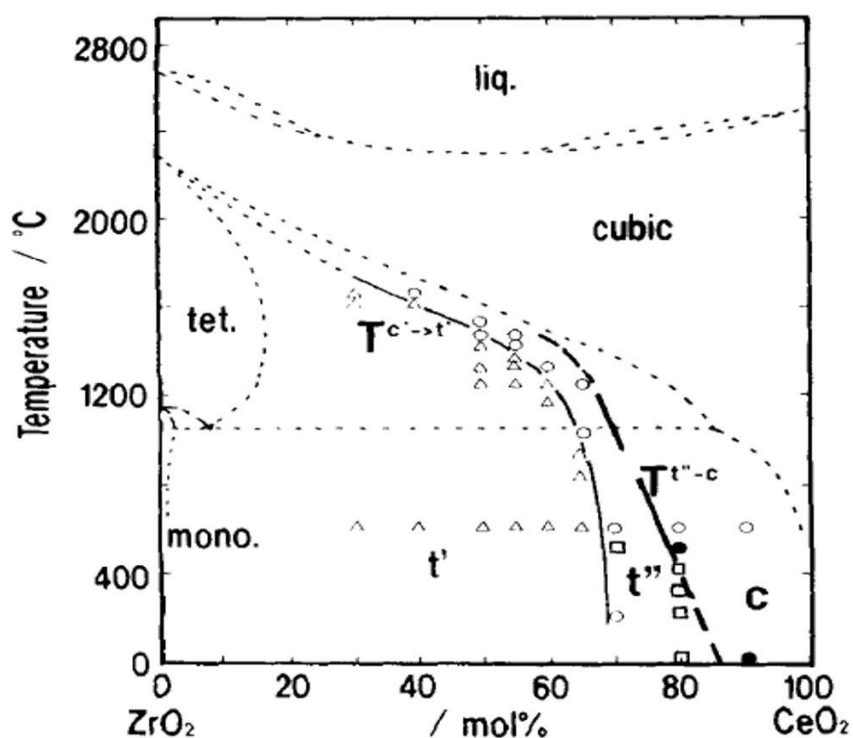


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

Фаза кубического флюорита (группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) присутствует при $x > 0.85$ при температуре ниже 1000 °C. Тетрагональная фаза t (группа $\text{P}42/\text{nmc}$) может быть получена при высокой температуре путем твердофазного синтеза с последующим охлаждением до комнатной температуры при $0.1 < x < 0.3$. Эта фаза является термодинамически стабильной. Моноклинная фаза (группа $\text{P}21/\text{c}$) формируется при $x < 0.1$, а метастабильная фаза t' наблюдается при $0.3 < x < 0.65$. В конце концов, t'' (псевдокубическая) фаза является промежуточной между фазами c и t' ($0.65 < x < 0.85$ или $0.5 < x < 0.85$ для небольших частиц). Катионная подрешетка является кубической, в то время как кислородная подрешетка - тетрагонально искаженной ($\text{P}42/\text{nmc}$).

1.4.2. Методы получения смешанных оксидов церия-циркония

В литературе приведены многочисленные исследования, посвященные изучению стабильности и активности катализаторов различного химического состава в зависимости от способов их получения. Однако, по-прежнему актуальной остается проблема дезактивации катализаторов при длительных испытаниях вследствие зауглероживания. Как было отмечено выше, при синтезе смешанных церий-циркониевых оксидов для получения наиболее активных катализаторов важно, чтобы образовывалась единственная фаза, обладающая структурой типа флюорита с равномерным распределением катионов. На сегодняшний день исследователи используют различные методы синтеза смешанных оксидов на основе церия-циркония – твердофазный синтез [73], соосаждение [74, 75, 76], золь-гель метод [63, 77, 78], микроволновый синтез [79], пиролиз [80], механоактивация [81], соосаждение с использованием поверхностно-активного вещества (ПАВ) или полимера [82, 83, 84], темплатный синтез [85, 86, 87], гидротермальный синтез [88]. Используют даже более экзотические методы синтеза, такие как сонохимический [89, 90] и сжигание раствора [91, 92].

В данном подразделе будет акцентировано внимание на синтезе с использованием сложнополимерных предшественников (метод Пекини) и на методе синтеза в сверхкритических флюидах.

1.4.2.1. Метод Пекини

Метод Пекини является одним из распространенных способов получения смешанных оксидов [38, 93, 94], являющийся вариацией золь-гель метода приготовления катализаторов. Суть метода – формирование в процессе синтеза полимерной органической матрицы, в узлах которой могут располагаться атомы металла.

В качестве предшественников используют лимонную кислоту (ЛК) и этиленгликоль (ЭГ), которые участвуют в роли комплексообразователя, а в качестве источника металлов – нитраты, оксихлориды, которые легко удаляются в процессе отжига в виде соответствующих газообразных продуктов. При нагревании смеси в растворе происходит полиэтерификация, которая приводит к образованию гомогенного

раствора [95]. Благодаря долгому и тщательному перемешиванию происходит равномерное распределение катионов. Для удаления избытка растворителя полученный раствор нагревают, и, в конечном итоге, образуется твердая смола, после чего ее нагревают для удаления органических остатков. Важную роль в процессе приготовления играют как порядок смешения реагентов и соотношение вода : лимонная кислота : этиленгликоль, так и природа используемой соли металла. Предпочтительно использование нитратов, которые легко удаляются в процессе прокаливания. На рисунке 4 изображена схема процесса полиэтерификации [96].

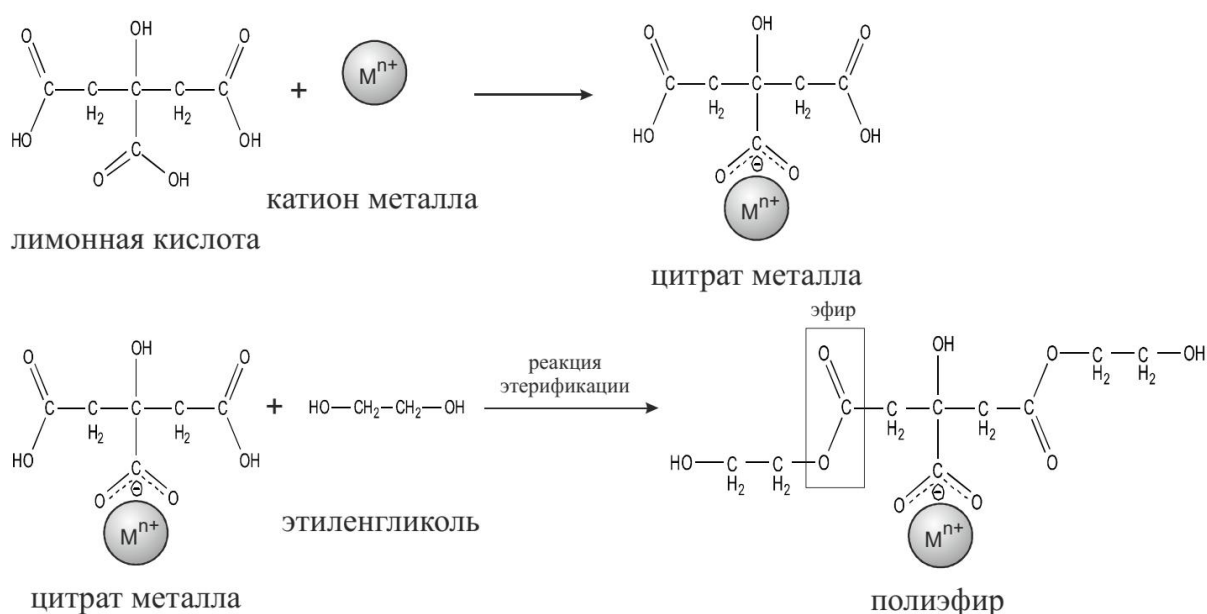


Рисунок 4 – Схема процесса полиэтерификации

Особенностью данного метода получения сложных оксидов является то, что, варьируя соотношение ЭГ:ЛК, возможно контролировать морфологию и размер получаемых частиц. Кроме того, кристаллическая фаза формируется при низкой температуре, что приводит к меньшим размерам частиц и их высокой реакционной способности. Однако, недостатком данного метода приготовления является образование крупных агломератов частиц в процессе прокаливания.

1.4.2.2. Синтез в сверхкритических флюидах

Исторически сложилось так, что методы, основанные на гомогенном осаждении [97], остаются наиболее удачными для синтеза сложных оксидов. Тем не менее,

химические реакции в ходе приготовления катализаторов такими методами протекают медленно и контроль над свойствами материалов ограничен [98].

Поэтому изучались альтернативные способы получения систем, в частности, диоксида церия (коллоидные системы, использование растворителей с высокой температурой кипения и т.д.) [99]. Среди них также исследовался метод с использованием сверхкритических флюидов, который продемонстрировал свою эффективность при синтезе частиц диоксида церия с заданными свойствами (размер, форма, поверхность и т.д.) [100]. Было исследовано влияние экспериментальных параметров (температура, предшественник, растворитель и т.д.) для контроля свойств полученных материалов [101].

Сверхкритические флюиды обладают уникальными свойствами, которые могут непрерывно изменяться в зависимости от температуры и давления [102], и представляют собой уникальную среду для формирования нанокристаллов. Первоначально сверхкритическая вода была использована Адшири и сотрудниками, которые впервые предложили синтезировать диоксид церия в сверхкритической среде [103] на основе их предыдущих работ по синтезу других оксидов металлов [104]. Синтез кристаллических частиц диоксида церия в сверхкритической воде – это непрерывный процесс, в котором поток предшественника смешивают с предварительно нагретым потоком сверхкритической воды в реакторе [105]. Аналогично проводят синтез в сверхкритических спиртах. В настоящее время исследования по модифицированию поверхности диоксида церия ограничены выбором поверхностно-активных веществ и связанных с ними систем растворителей. Особенности проведения реакции с образованием частиц диоксида церия в сверхкритической воде хорошо известны в отличие от синтеза с использованием сверхкритических спиртов.

1.5. Изучение механизма процессов конверсий биотоплив

Ключевую роль в изучении кинетических закономерностей играет представление о механизме реакции и используемая кинетическая модель. В текущем разделе будут кратко рассмотрены результаты исследования механизма процессов углекислотной конверсии биотоплив.

1.5.1. Углекислотная конверсия этанола

Согласно литературным данным [106], механизм процесса УКЭ является многостадийным. При взаимодействии этанола и CO_2 образуются в основном H_2 и CO . Тем не менее, этанол может подвергаться разным превращениям, образуя адсорбированные углеродсодержащие промежуточные продукты, влияющие на соотношение продуктов синтеза. Ацетальдегид может образовываться как на основных центрах, так и на поверхности металла в результате дегидрирования этанола, тогда как кислотные центры ответственны за образование этилена в результате дегидратации этанола. Этилен может далее превратиться в углерод посредством полимеризации. Кроме того, ацетальдегид, промежуточный продукт дегидрирования этанола, впоследствии разлагается на CH_4 и CO или реагирует с CO_2 с образованием CO и H_2 посредством реакции углекислотной конверсии метана. Адсорбция и активация CO_2 сильно зависят от дефектов носителя и морфологии поверхности [35, 107]. В этом контексте возможны три способа адсорбции, включая: (1) координацию через оба атома O (оба атома O связываются с поверхностью носителя), (2) координацию только через атом C (только атом C связывается с поверхностью носителя) и (3) координацию через атомы C и O (атом C и атом O связываются на поверхности носителя, а другой атом O экспонируется в газовой фазе).

Другим путем, способствующим высокой степени превращения этанола, является реакция разложения, которая приводит к образованию CO , H_2 , CO_2 и CH_4 . Образовавшийся промежуточный продукт CH_4 может далее превращаться по трем различным побочным реакциям, а именно: разложения, углекислотной и паровой конверсии. Эти реакции, кроме разложения, приводят к образованию CO и H_2 в присутствии CO_2 и воды соответственно, тогда как отложение углерода может происходить из-за разложения CH_4 . Реакция этанола с H_2O , образующейся при дегидратации, может способствовать образованию CO и H_2 в среде, богатой H_2 . Кроме того, CO можно рассматривать как промежуточный продукт и один из основных побочных продуктов в указанном выше пути реакции. При низкой температуре реакции может происходить реакция паровой конверсии CO , что приводит к снижению селективности по CO с более высоким выходом H_2 . И наоборот, высокая температура реакции приводит к высокой эффективности обратной реакции паровой конверсии CO

и, следовательно, повышает селективность по СО. Несомненно, отложение углерода может происходить в результате разложения метана, реакции Будуара и полимеризации этилена. Однако в определённых условиях углеродистые отложения могут быть в значительной степени газифицированы с помощью пара или CO_2 с образованием соответствующего количества СО.

1.5.2. Углекислотная конверсия метана

В обзоре [108] представлены 3 математические модели, используемые для описания кинетики процесса углекислотной конверсии метана – использование закона действующих масс, модель Лэнгмюра-Хиншельвульда и модель Или-Ридила.

В обзоре [108] описаны основные стадии механизма УКМ для Ni-содержащих катализаторов 3 групп: а) нанесенные на основе Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , С, La_2O_3 , ZrO_2 , MgO-SiO_2 ; б) промотированные на основе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; в) биметаллические катализаторы – $5\text{Co-15Ni/Al}_2\text{O}_3$, $2.5\text{Ce-5Co-15Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni-Co/Al-Mg-O . Ниже приведены основные стадии механизма:

- a. Диссоциация/активация CH_4 и CO_2 .
- b. Адсорбция интермедиатов на активных центрах.
- c. Формирование молекул продукта через поверхностную реакцию.
- d. Десорбция продуктов, то есть СО, H_2 , H_2O .

В работе [109] представлен детальный механизм УКМ для $\text{Ni-SiO}_2@\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ катализатора. Адсорбция CH_4 на Ni протекает в квазиравновесном приближении, далее метан диссоциирует по связи С-Н на два интермедиата: метокси-группу $-\text{CH}_x\text{O}$ с участием кислорода решетки $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ и гидроксильную группу $-\text{OH}$. Предполагается, что самой медленной стадией является разрыв первой связи С-Н в молекуле CH_4 , последующая диссоциация остальных связей С-Н протекает быстрее [110].

Водород образуется в результате разрыва связи О – Н и образования связи Н – Н с последующей его десорбцией. Углерод, образованный в процессе диссоциации CH_4 , окисляется кислородом решетки $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ с образованием СО и кислородной вакансии. Важно, чтобы кислород из решетки сложного оксида диффундировал из объема

носителя к границе раздела $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ [111], т.е. осуществляется spill-over процесс для взаимодействия с промежуточными соединениями $\text{CH}_x\text{-Ni}$. Таким образом, подвижность кислорода или скорость диффузии кислорода через решетку $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ играет ключевую роль в активации этих стадий.

Кислородные вакансии, образовавшиеся после газификации углерода, действуют как центры активации и диссоциации CO_2 [112, 113]. Эти процессы могут происходить как на кислородных вакансиях носителя с образованием CO и кислорода решетки, так и на поверхности металлического Ni с образованием адсорбированных промежуточных соединений CO-^* и O-^* . Василиадес и др. [114] с помощью передовых нестационарных изотопных экспериментов показали, что на катализаторах, нанесенных на оксид церия-циркония, количество молекул CO , образовавшихся через кислородные вакансии носителя, намного выше, чем при диссоциации CO_2 на поверхности металла.

В статье [115] представлено описание механизма реакции УКМ для катализатора $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. На первом этапе происходит дегидрирование CH_4 с образованием поверхностных атомов H и C . Далее происходит диссоциативная адсорбция CO_2 с образованием поверхностных функциональных групп CO и O . Водород, образованный из CH_4 , реагирует с адсорбированным кислородом, образуя воду. Диссоциация/активация CH_4 и CO_2 рассматриваются как лимитирующий этап.

Стоит отметить, что именно на Ni -системах реакция начинает протекать с диссоциативной адсорбции CH_4 на поверхности активных центров. Большинство атомов H рекомбинируются с образованием молекулы водорода, отсюда следует, что общая реакция представляет собой разложение CH_4 . Однако, часть атомов H взаимодействует с CO_2 , благодаря чему протекает обратный процесс паровой конверсии CO . Анализ зависимости доли занятых центров CH_4 , CH_3 и CH на поверхности катализатора от температуры показал, что диссоциация более благоприятна при более высоких температурах, как и для десорбции поверхностных молекул H_2O и H_2 [115].

Стоит подчеркнуть, что для катализаторов на основе смешанных оксидов с высокой подвижностью кислорода с нанесенными металлами группы Pt и/или Ni механизм можно описать как бифункциональный, когда молекулы окислителя активируются на вакансиях носителя с образованием поверхностных форм кислорода и

CO, в то время как метан активируется на металлических центрах с разрывом связи C-H (лимитирующая стадия) [116]. Эти этапы сопряжены с быстрым переносом поверхностных форм кислорода частицам металла, где они взаимодействуют с фрагментами CH_x , превращая их в CO и H_2 .

1.6. Заключение к литературному обзору

Подводя итоги анализа литературных данных, стоит подчеркнуть необходимость проведения исследований в области получения энергии с использованием возобновляемых источников. Одним из ключевых направлений является трансформация биотоплив в синтез-газ и водород. Преимуществами процессов углекислотной конверсии метана и этанола является утилизация парниковых газов – CO_2 и CH_4 , и использование продуктов переработки возобновляемого сырья.

Из анализа литературы следует, что катализаторы, которые могут обеспечивать высокую активность в реакциях углекислотной конверсии, представляют собой благородные (Rh, Ir, Pt, Pd) и переходные (Fe, Co, Cu, Ni) металлы, нанесенные на оксидный компонент. Использование никель-содержащих систем целесообразно с экономической точки зрения, тем не менее, зауглероживание и спекание Ni в условиях каталитической реакции являются основными проблемами снижения активности катализатора.

Стоит отметить, что исследователями используется 2 подхода к увеличению активности и стабильности никельсодержащих систем: использование оксидных носителей с высокой подвижностью кислорода, в том числе модифицированных дополнительными катионами металлов, и использование биметаллических катализаторов, потенциально обладающих синергетическим эффектом. В первом случае на таких носителях реализуется бифункциональный механизм, в котором активация молекулы метана происходит на частице металла, а активация молекулы CO_2 – на центрах носителя с быстрым переносом поверхностных форм кислорода к границе раздела металл-носитель и газификацией предшественников кокса. В качестве таких систем широко изучают оксиды со структурой флюорита на основе церий-циркониевых оксидных твердых растворов. Анализ литературы показал, что при использовании

такого носителя происходит значительное снижение образования углерода и рост стабильности катализаторов в реакции УКМ.

В настоящей работе Ti и Pr были выбраны в качестве модифицирующих добавок из-за схожего значения ионных радиусов, возможных степеней окисления и количеством электронов на внешнем уровне с Zr и Ce соответственно. Также катионы Pr могут менять степень окисления с +4 до +3, что может привести к улучшению способности носителя к восстановлению. Nb использовался в качестве дополнительного металла с целью роста активности катализатора благодаря увеличению дисперсности никеля и росту термической стабильности, что показано в литературе. Кроме того, ниобий в оксидах может проявлять степени окисления +5 и +4, и в последнем случае замещая катионы церия в решетке сложного оксида. Использование всех из перечисленных модифицирующих катионов различного ионного радиуса может сказаться и на количестве дефектов, а как следствие – на каталитической активности и стабильности.

Во втором случае создание биметаллических катализаторов приводит к росту стабильности таких систем за счет изменения размера и морфологии металлических частиц, их склонности к сегрегации, электронного состояния (степени окисления) активных металлов и их способности к восстановлению. В настоящей работе нами были предложены в качестве второго металла Co и Cu, так как литературные данные показали, что кобальт и медь совместно с Ni могут образовывать Ni-Co и Ni-Cu сплавы, и это приводит к разбавлению ансамблей Ni, от размера которых зависит интенсивность роста углеродных частиц, вследствие чего возможно уменьшить зауглероживание в ходе реакции УКМ.

Стоит подчеркнуть важность метода синтеза оксидного носителя. Способ получения оксидов церия-циркония существенно влияет на свойства получаемых материалов (фазовый состав, размер частиц и текстурные характеристики), но, несмотря на многочисленные исследования, вопрос об особенностях формирования структуры в ходе приготовления и о взаимосвязи физико-химических и каталитических свойств при использовании их в качестве носителей катализаторов все еще остается актуальным. Наиболее распространенными методами синтеза являются твердофазный, Пекини и цитратный, соосаждение, механоактивация, золь-гель метод, гидротермальный синтез.

Синтез с использованием сверхкритических флюидов в реакторе проточного типа характеризуется меньшими энергетическими затратами и простотой исполнения. В последнее время интерес к данному виду синтеза существенно вырос, в частности, было показано, что помимо условий проведения синтеза, природа растворителя также оказывает существенное влияние на состав и размер получаемых частиц.

Таким образом, в рамках диссертационного исследования разрабатывались подходы к синтезу оксидов церия-циркония, модифицированных Ti, Ti+Nb и Pr, а также моно- и биметаллических Ni-Co и Ni-Cu катализаторов на их основе и проводилось изучение свойств полученных систем в перспективных процессах углекислотной конверсии метана и этанола.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез катализаторов

2.1.1. Метод с использованием сложноэфирных полимерных предшественников (Пекини и цитратный способ)

Для приготовления сложных оксидов церия-циркония методом Пекини и цитратным способом были использованы следующие реагенты:

- моногидрат лимонной кислоты;
- этиленгликоль ГОСТ 10164-75;
- кристаллогидрат 6-водный нитрат церия ТУ 6-09-4081 84;
- оксихлорид циркония ТУ 6-09-3677-74;
- тетраизобутоксититан;
- хлорид ниобия.

Для получения носителей с помощью цитратного метода вместо этиленгликоля использовалась дистиллированная вода.

Реагенты были взяты в мольных соотношениях ЛК:ЭГ(вода): Σ металлов = 3,75:11,25:1 [96]. Избыток органических реагентов необходим для формирования органической матрицы. При смешивании всех компонентов происходит полиэтерификация, что приводит к образованию гомогенного золя, в котором ионы металла равномерно распределяются по всей органической матрице. Было показано, что избыток полимера приводит к формированию больших агломератов, а его недостаток – к сегрегации фазы или образованию нежелательных фаз после прокаливания.

Лимонную кислоту растворяли в этиленгликоле (воде) при перемешивании и нагревании (~80°C). После полного растворения раствор охлаждали до комнатной температуры и добавляли в него растворы соответствующих солей металлов. Перемешивали смесь в течение двух часов. Далее нагревали получившийся раствор при 100-150°C для удаления избытка воды. После этого образцы в воздушной среде нагревали от комнатной температуры до 700°C со скоростью 3°C/мин и 2 часа прокаливали при 700°C.

Катализаторы синтезировали двумя способами: 1) методом пропитки носителей по влагоемкости раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, с последующей сушкой образцов при 100°C и

прокаливанием при 700°C в течение 1 часа; 2) введением соли никеля в состав раствора в ходе приготовления носителя – так называемый «one-pot» синтез. Количество Ni составило 5 вес.% для всех случаев, кроме катализатора, описанного в п.3.2.2.

2.1.2. Метод синтеза с использованием сверхкритических флюидов

В качестве реагентов для получения носителей с помощью метода синтеза в сверхкритической среде использовали:

- бутаоксид циркония, 80 % раствор в н-бутаноле,
- кристаллогидрат 6-водный нитрат церия ТУ 6-09-4081 84,
- тетраизобутоксититан,
- хлорид ниобия,
- ацетилацетон.

Ацетилацетон использовали в качестве комплексона, остальные исходные соли по отдельности растворяли в изопропиловом спирте и смешивали с раствором бутаоксида циркония. Мольное соотношение добавляемого комплексона к сумме металлов – 1:1.

Изопропанол подавали с помощью плунжерного насоса непрерывно в реактор до достижения стационарных условий по температуре и давлению ($T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=120\text{ атм}$), превышающих по величине сверхкритические параметры спиртов. После этого с помощью шприцевого насоса параллельно подавали растворы солей с комплексом. Суспензию, выходящую из реактора, охлаждали в сепараторе. После расходования всего объема реагентов полученную суспензию сливали из сепаратора, отстаивали и декантировали осадок. Далее полученный сложный оксид сушили при 70 °C в течение 4 часов и прокаливали при 700 °C в течение 2 часов. Схема установки синтеза оксидов представлена на рисунке 5.

Катализаторы синтезировали двумя способами: 1) методом пропитки носителей по влагоемкости раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, с последующей сушкой образцов при 100°C и прокаливанием при 700°C в течение 1 часа; 2) введением соли никеля в состав спиртового раствора в ходе приготовления носителя – так называемый «one-pot» синтез. Суммарное количество металла в катализаторе составило 5 вес.%, для биметаллических катализаторов отношение Ni: M`=1:1 (M`=Co, Cu).

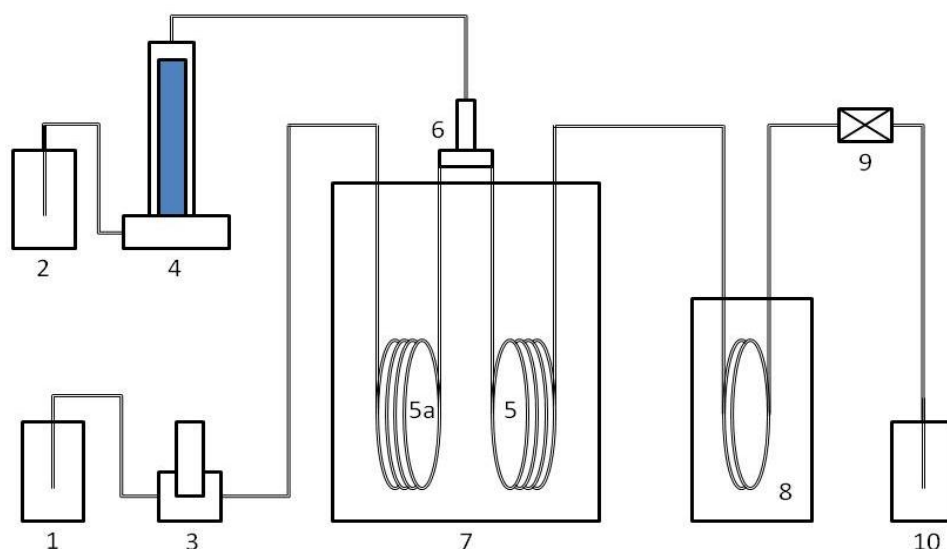


Рисунок 5 – Схема проточной установки для синтеза катализаторов в сверхкритических условиях, где 1 – ёмкость со спиртом, 2 – ёмкость с раствором солей металлов, 3 – плунжерный насос, 4 – шприцевой насос, 5 – реактор, 5а – проточный нагреватель спирта, 6 – смеситель, 7 – печь, 8 – теплообменник, 9 – клапан обратного давления, 10 – накопительная ёмкость

2.2. Физико-химические методы исследования

2.2.1. Рентгенофазовый анализ

Дифракционные картины носителей и катализаторов были получены с использованием дифрактометра Bruker Advance D8 с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Сканирование проведено в интервале углов 10 - 85 (2Θ) с шагом сканирования 0.05 (2Θ). Идентификацию полученных фаз и количественные расчеты были получены с использованием картотеки рентгенографических данных ICDD.

2.2.2. Рамановская спектроскопия

Рамановский спектрометр T64000 (HoribaJobinYvon) с установкой микрокомбинационного рассеяния использовался для записи спектров комбинационного рассеяния. Все экспериментальные спектры были получены в геометрии обратного рассеяния с использованием линии 514,5 нм Ar^+ лазера. Спектральное разрешение составляло не менее $1,5 \text{ см}^{-1}$. Детектор представлял собой ПЗС-матрицу на основе кремния, охлаждаемую жидким азотом. Мощность лазерного луча, достигающего

образец, составляла 2 мВт. Полоса при $520,5 \text{ см}^{-1}$ монокристалла Si использовалась для калибровки спектрометра.

2.2.3. Температурно-программированное восстановление водородом

Исследования свойств материалов в восстановительных условиях были проведены на проточной кинетической установке с кварцевым U-образным реактором. Все измерения проводили на фракции катализатора 0.25-0.5 мм. Перед восстановлением образцы подвергали тренировке в токе кислорода при $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут, с последующим охлаждением до комнатной температуры. Восстановление проводили до $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ при скорости нагрева $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в токе 10 % водорода в аргоне со скоростью потока 40 мл/мин. Воду в продукте отделяли замораживанием при $-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Концентрация H_2 определялась детектором по теплопроводности.

2.2.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование химического состава поверхности образцов проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150 с рентгеновским монохроматором FOCUS-500, источником рентгеновского характеристического излучения XR-50M с двойным Al/Ag анодом. Для записи спектров использовали монохроматизированное излучение $\text{Al } K\alpha$ ($h\nu = 1486.74 \text{ эВ}$).

2.2.5. Низкотемпературная адсорбция N_2

Удельную поверхность определяли методом БЭТ из экспериментов по низкотемпературной адсорбции / десорбции азота, проводимых на установке Quadrasorb evo (Quantachrome Instruments, США). Объемы пор и распределение пор по размерам были получены из десорбционной ветви изотермы с использованием метода ВЖН.

2.2.6. Просвечивающая электронная микроскопия в режиме темного поля на больших углах и энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия

Изображения были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2200FS (JEOL Ltd., Япония, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение решетки – $1 \text{ \AA}$), снабженный Cs-корректором и спектрометром EDX (JEOL

Ltd., Япония). Минимальный диаметр пятна для пошагового анализа линии или картирования элементарного EDX-анализа составлял ~ 1 нм с шагом около 1,5 нм. Некоторые ПЭМ-микрофотографии были получены на приборе JEM-2010 (разрешение решетки 1,4 Å, ускоряющее напряжение 200 кВ), анализ локального элементного состава проводился с помощью энергодисперсионного EDX-спектрометра, оснащенного Si (Li) детектором (разрешение по энергии 130 эВ).

2.2.7. Измерение площади металлической поверхности с помощью адсорбции водорода

Катализаторы были сначала предварительно восстановлены в потоке 5% H_2 при температуре от 600 или 650 °C, а затем охлаждались до комнатной температуры. Далее производилась продувка аргоном и нагрев от комнатной температуры до 600 или 650 °C со скоростью 10 °C мин⁻¹, с последующей выдержкой в течение 1 часа при 600 или 650 °C. Затем было выполнено охлаждение в аргоне до 50 °C со скоростью 10 °C мин⁻¹ в течение 1 часа. Далее была проведена адсорбция водорода импульсами H_2 при 50 °C (150 импульсов, выдержка 3 минуты). Следующим этапом было проведение температурно-программированной десорбции H_2 (H_2 -ТПД), нагрев в He производился от 50 °C до 650 или 700 °C при скорости нагрева 10 °C мин⁻¹. Количество поглощенного водорода рассчитывалось автоматически при использовании программного обеспечения AutoChem II 2920 V4.02. Проведение вышеописанных экспериментов осуществлялось автором в сотрудничестве с французскими коллегами в Институте химии процессов для Энергетики, Окружающей среды и Здоровья (ICPEES), Страсбург.

Измерение площади металлической поверхности с помощью адсорбции водорода позволяет провести измерение в оптимальном диапазоне температур. Перед проведением хемосорбции CO проводят охлаждение катализаторов до -40 °C в токе He, что является технически более сложным [117].

Количество поверхностных атомов Ni N_{Ni} (в молях г⁻¹) рассчитывали по следующему уравнению [118]:

$$N_{Ni} = \frac{V_{H_2} \cdot S_f}{\omega_{Cat} \cdot V_m} \quad (25)$$

где V_{H_2} обозначает объем хемосорбированного H_2 для образования монослоя (мл),

S_f - стехиометрический фактор, т. е. отношение Ni:H при хемосорбции, которое принимается равным 1,

w_{Cat} - вес образца (г),

V_m - молярный объем газообразного H_2 (22414 мл·моль⁻¹).

2.2.8. Термогравиметрический анализ с синхронным анализом газовой фазы

Чтобы количественно оценить количество углерода, образующегося в результате процесса УКМ, использовали температурно-программированное окисление в сочетании с термогравиметрическим анализом (ТПО-ТГА) с синхронным анализом газовой фазы. Термический анализ проводили на приборе STA 409 PC (NETZSCH, Германия). Навеску образцов массой 75 мг помещали в корундовые тигли. Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) образцов снимали в диапазоне от 50 до 800°C при скорости нагрева 10°C/мин в смеси 10 об.% O_2/He (скорость подачи 30 мл/мин). Концентрации отходящих газов измеряли газоанализатором UGA 200 (Stanford research systems, США).

Расчет скорости образования углерода проводили по формуле:

$$CFR = \frac{n(C)}{m_{Cat} \cdot t} \quad (26)$$

где $n(C)$ – количество углерода (ммоль),

m_{Cat} – масса катализатора (г),

t – время реакции (ч).

2.3. Каталитические испытания

2.3.1. Углекислотная конверсия этанола

Лабораторная установка для изучения кинетики реакции УКЭ и проведения испытаний на стабильность представлена баллонами с CO_2 , He и N_2 , сатуратором для этанола, регуляторами расхода газов (флоу-масс контроллеров), печи, реактора с катализатором, газового хроматографа, газоанализатора и компьютера с программным обеспечением. При выполнении экспериментов брали навеску катализатора фракции 0.25-0.5 мм, разбавленную кварцем, при соотношении 1:1. Концентрации водорода, монооксида углерода и диоксида углерода измеряли с помощью газоанализатора,

параллельно концентрации реагентов и продуктов, включая этанол, метан, ацетальдегид, ацетон, анализировали методом газовой хроматографии.

Перед проведением процесса УКЭ все образцы восстанавливали в смеси 5 об.% H_2/He в течение 1 часа при 650 °С. Каталитические эксперименты проводили в диапазоне температур 550-750 °С, катализатор выдерживали при установившейся температуре в течение 30 минут при времени контакта 10 мс, исходная реакционная смесь: 2 об.% C_2H_5OH + 2 об.% CO_2 , He баланс.

Испытания на стабильность в течение 10 часов реакции проводились в тех же условиях при температуре реакции 700 °С.

Расчет конверсий реагентов (X) C_2H_5OH и CO_2 , и выходов продуктов H_2 , CO и CH_4 (Y) проводился по формулам:

$$X_{C_2H_6O}(\%) = \frac{C_{C_2H_6O}^0 - C_{C_2H_6O}}{C_{C_2H_6O}^0} \cdot 100 \quad (27)$$

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{C_{CO_2}^0 - C_{CO_2}}{C_{CO_2}^0} \cdot 100 \quad (28)$$

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{100 \cdot C_{H_2}}{3 \cdot C_{C_2H_6O}^0} \quad (29)$$

$$Y_{CH_4}(\%) = \frac{100 \cdot C_{CH_4}}{C_{CO_2}^0 + 2 \cdot C_{C_2H_6O}^0} \quad (30)$$

$$Y_{CO}(\%) = \frac{100 \cdot C_{CO}}{C_{CO_2}^0 + 2 \cdot C_{C_2H_6O}^0} \quad (31)$$

где C^0 - объемная концентрация реагентов на входе в реактор (моль/л),

C – объемная концентрация реагентов на выходе из реактора (моль/л).

2.3.2. Углекислотная конверсия метана

Лабораторная установка для изучения кинетики реакции УКМ состоит из баллонов с CH_4 , CO_2 , He , N_2 и O_2 , регуляторов расхода газов (флоу-масс контроллеров), реактора с катализатором, печи, газоанализатора и компьютера с программным обеспечением. Газы из баллонов подавали на флоу-масс контроллер, который регулировал скорость их подачи в реактор. При выполнении экспериментов брали

навеску катализатора фракции 0.25-0.5 мм. Чтобы улучшить изотермичность, катализатор разбавляли навеской кварца в соотношении 1:1. В кварцевый реактор снизу помещали кварцевую вату, чтобы она плотно держалась в месте сужения трубки. Далее фракцию катализатора с кварцем засыпали количественно в реактор, закрыв сверху кварцевой ватой. Реактор соединяли с системой подачи газов, помещали в печь, предварительно закрепив на реакторе рядом со слоем катализатора термопару. Концентрации реагентов и продуктов в реакции были измерены онлайн газоанализатором Тест – 201 (Бонэр, Россия), оборудованным электрохимическими и оптическими датчиками.

Перед проведением реакции для всех катализаторов проводилась тренировка в смеси 10 об.% O₂/N₂ при 600 °С (или 520 °С) в течение 30 минут с последующим восстановлением в смеси 5 об.% H₂/Ar при 600 °С (или 520 °С) в течение 1 часа (если не оговорено иное, см. п.4.2.1.1.).

Каталитические испытания осуществлялись при условиях:

А) T=700 °С (или 630 °С), время контакта 7.5 мс, исходная смесь: 15 об.% CH₄ + 15 об.% CO₂, N₂ баланс, время проведения реакции – 3 часа;

Б) В диапазоне температур от 600 до 750 °С с интервалом в 50 °С, время контакта 10 мс, исходная смесь: 15 об.% CH₄ + 15 об.% CO₂, N₂ баланс, время проведения реакции при каждой температуре - 30 минут.

Расчет основных кинетических параметров, таких, как конверсия (X) CH₄ и CO₂, выходы (Y) CO и H₂ был осуществлен по формулам (без учета изменения объема в ходе реакции):

$$X(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (32)$$

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{C_{H_2}}{2 \cdot C_0(CH_4)} \cdot 100 \quad (33)$$

$$Y_{CO}(\%) = \frac{C_{CO}}{C_0(CO_2) + C_0(CH_4)} \cdot 100 \quad (34)$$

где C₀- объемная концентрация реагентов на входе в реактор (об.%),

C – объемная концентрация реагентов на выходе из реактора (об.%).

Ранее [109] было показано и в настоящей работе подтверждено, что реакция углекислотной конверсии метана имеет порядок по CH_4 – первый, по CO_2 – нулевой, соответственно. Таким образом, для расчета константы скорости из зависимостей концентраций от времени контакта и температуры реакции использовались следующие формулы.

Закон действующих масс в дифференциальной форме:

$$W = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -k \cdot [\text{CH}_4] \quad (35)$$

где $[\text{CH}_4]$ – текущая концентрация метана,

t – время реакции.

Решение дифференциального уравнения для квазигомогенного реактора идеального вытеснения:

$$\ln \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4]_0} = -k\tau \quad (36)$$

где $[\text{CH}_4]$ – текущая концентрация метана (моль/л),

$[\text{CH}_4]_0$ – начальная концентрация метана (моль/л),

τ – время контакта (с).

Оценка кажущейся энергии активации по Аррениусовской зависимости:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (37)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель (с^{-1}),

E_a – кажущаяся энергия активации (Дж/моль),

R – универсальная газовая постоянная ($8.31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$),

T – температура (К).

Расчет констант скорости реакции был проведен следующим образом: при использовании значений конверсии метана в соответствующем диапазоне температур реакции УКМ при времени контакта 10 мс и исходной реакционной смеси 15 об.% CH_4 + 15 об.% CO_2 , N_2 баланс, по формуле:

$$k_{\text{эфф}} = - \frac{\ln (1-X_{\text{CH}_4})}{\tau} \quad (38)$$

где $X(\text{CH}_4)$ – конверсия метана,

τ – время контакта (с).

Глава 3. Катализаторы, полученные с использованием полимерных предшественников: физико-химические свойства и каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии метана

3.1. Структурные и текстурные свойства материалов. Краткая характеристика

В приведенной работе была получена серия Ni-содержащих катализаторов на основе оксида церия-циркония. В некоторых случаях дополнительно осуществлялось модифицирование носителя катионами Ti, Nb и совместно Ti+Nb. Все системы по способу введения никеля можно разделить на 2 группы: нанесенные и «one-pot» катализаторы, методы синтеза подробно изложены в разделе 2.1.1. В таблице 3 приведена некоторая информация о составе образцов и условиях синтеза. Удельная площадь поверхности всех нанесенных катализаторов варьируется от 26 до 35 м²/г [119].

Таблица 3 – Синтезированные катализаторы и их краткая характеристика

<i>Состав</i>	<i>Метод введения Ni</i>	<i>T_{прок} °C</i>	<i>S_{уд} м²/г</i>
5 вес.%Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Нанесение	700	35
	«One-pot»	700	14
5 вес.%Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	Нанесение	700	35
5 вес.%Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	Нанесение	550	28
	Нанесение	700	26
2 вес.%Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	Нанесение	700	27
10 вес.%Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	Нанесение	700	27
5 вес.%Ni/Ce _{0.75} Nb _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	Нанесение	700	28
5 вес.%Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	Нанесение	700	28

3.1.1. Влияние модифицирования сложных оксидов на текстурные и структурные свойства

Представленные на рисунке 6 рентгенограммы носителей и соответствующих катализаторов показывают, что все образцы являются преимущественно однофазными – твердый раствор CeO₂-ZrO₂ с кубической структурой флюорита [119]. Стоит подчеркнуть, что катионы Ti и Nb полностью встроились в решетку флюорита. В

образце $\text{Ce}_{0.75}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$ в незначительных количествах определены диоксиды циркония ZrO_2 – тетрагональной (PDF 081-1544) и моноклинной (PDF 037-1484) структур. При совместном допировании катионами титана и ниобия в образце $\text{Ce}_{0.75}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$ присутствует незначительное количество тетрагональной фазы диоксида циркония ZrO_2 . Однако, по данным КР спектроскопии, присутствует также примесная фаза анатаза (рис.6)[119].

После окислительной обработки полученных порошков катализаторов при 700°C были получены частицы NiO , нанесенные на сложные Ce-Zr оксиды. На данной дифрактограмме (рис.6в) отчетливо видны наиболее сильные рефлексы, соответствующие фазе NiO (200 и 111). Средний размер кристаллитов NiO , оцененный из интегрального уширения рефлекса (200) по уравнению Селякова-Шеррера, составил 19 нм.

Методом КР спектроскопии была подтверждена структура носителей катализаторов и их фазовый состав. Спектр образцов содержит интенсивный пик F2g колебаний флюоритоподобной фазы (470 см^{-1} для CeO_2).

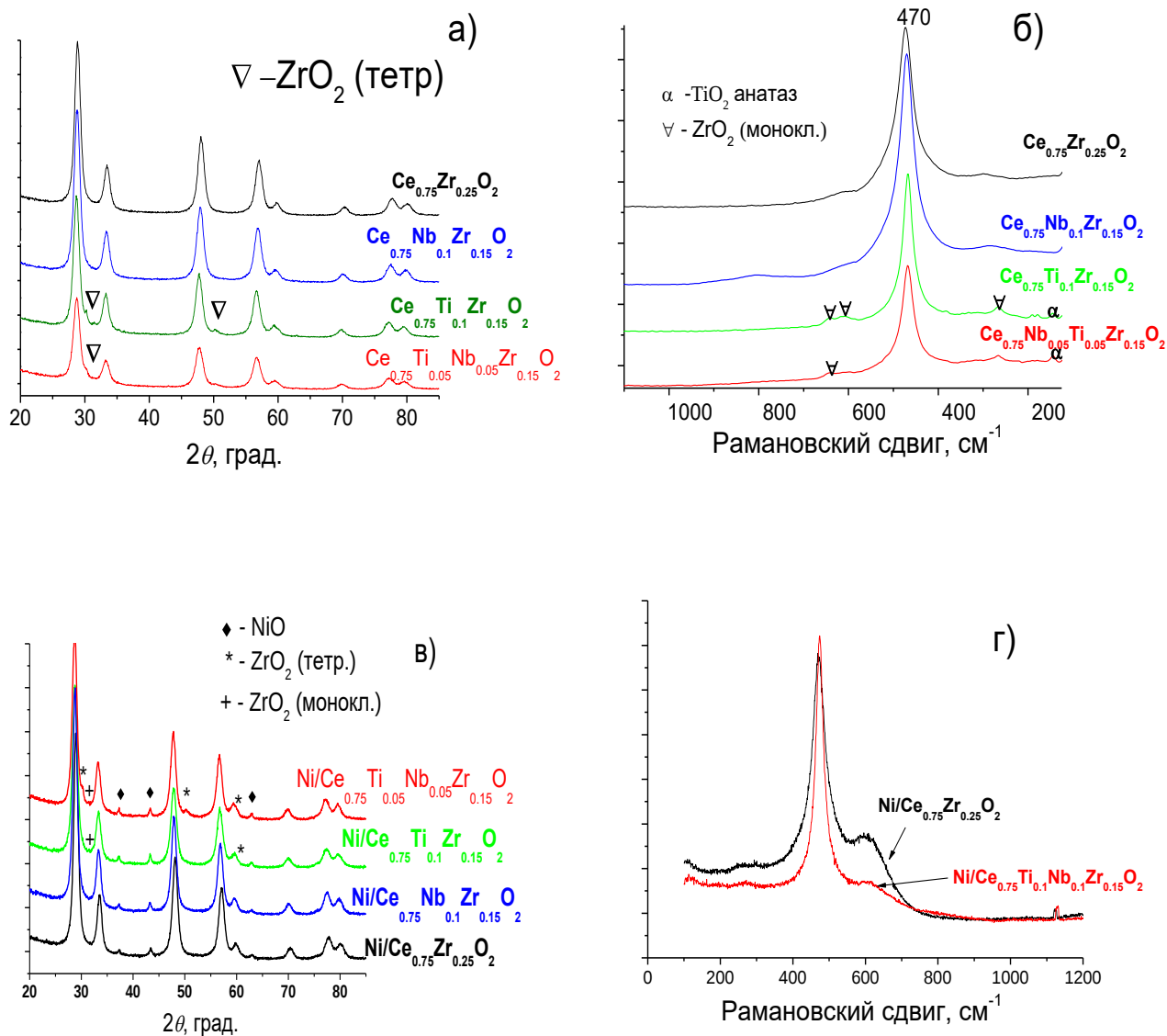


Рисунок 6 – Рентгенограммы и спектры КР носителей (а, б) и катализаторов (в, г)

Согласно данным ПЭМ (рис.7), носители состоят из частиц размерами от 10 до 20 нм. Стоит подчеркнуть, что на дифрактограммах (рис.6) присутствуют только рефлексы, соответствующие пространственной группе $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ кубической фазы твердого раствора $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ с размером кристаллитов ~ 6 нм. Катионы Nb и Ti также равномерно встраиваются в решетку оксида.

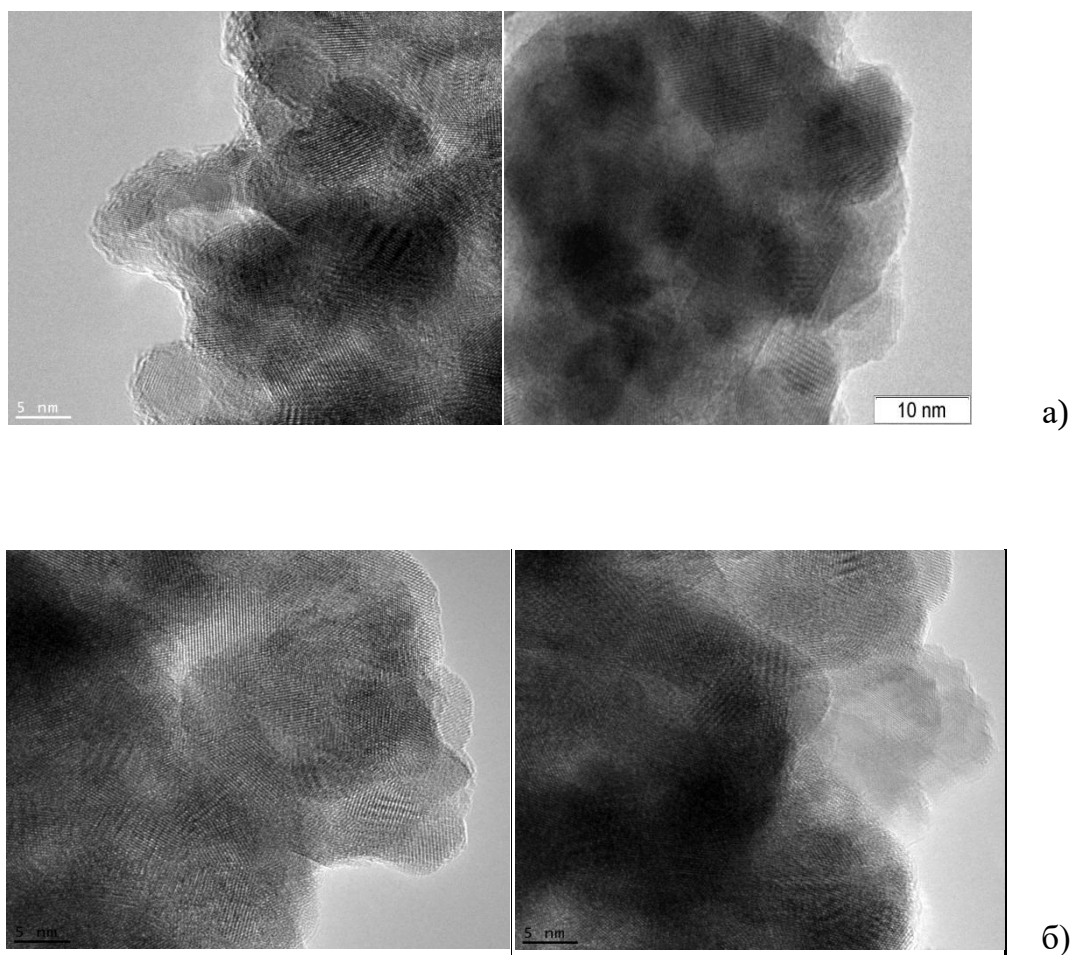


Рисунок 7 – ПЭМ снимки для катализатора (а) $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, (б) $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Nb}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$

3.1.2. Влияние модифицирования сложных оксидов на окислительно-восстановительные свойства

Способность к восстановлению исходных носителей и катализаторов была изучена методом температурно-программированного восстановления H_2 -ТПВ. На рисунке 8 представлены соответствующие кривые.

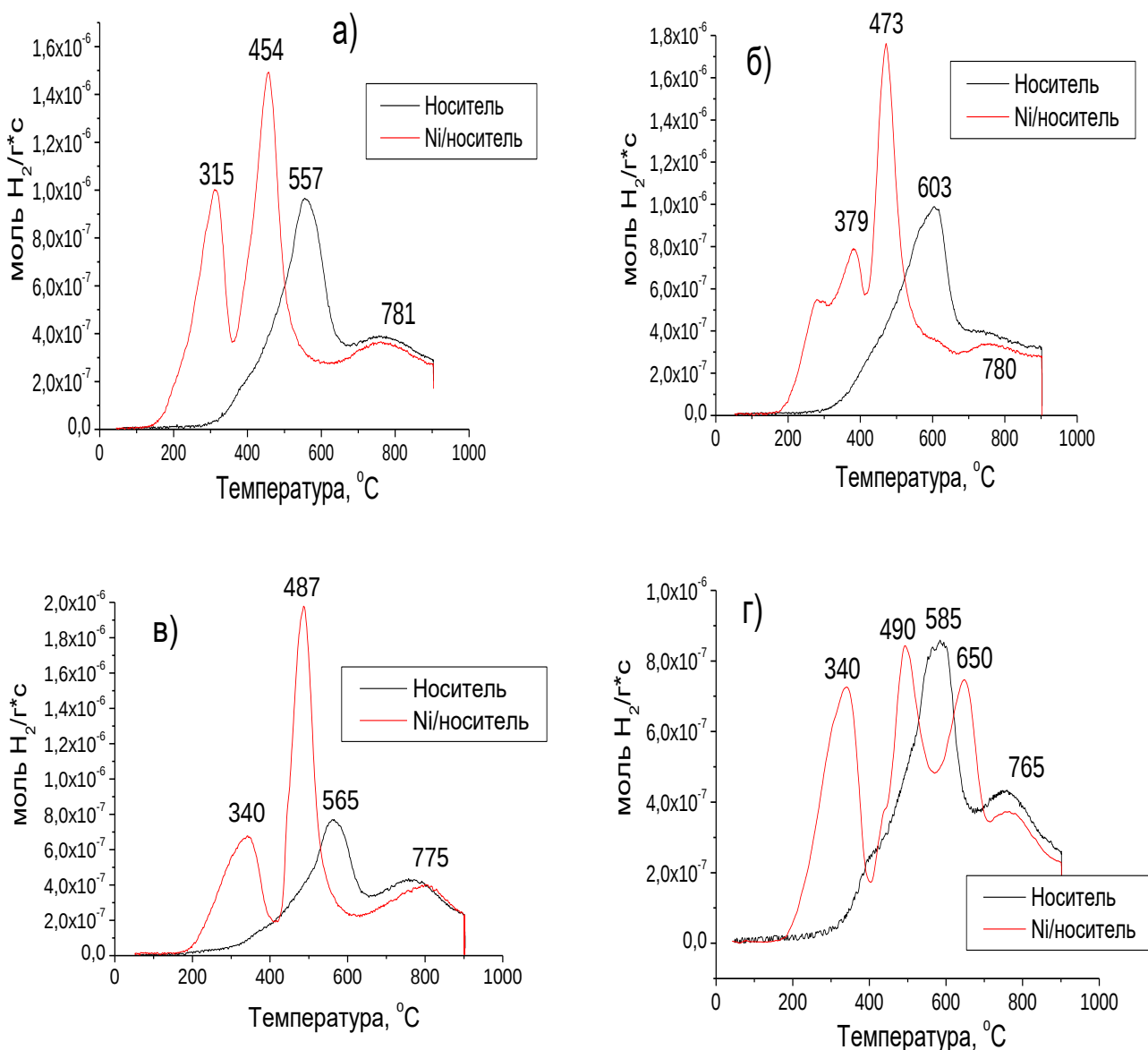


Рисунок 8 – Кривые восстановления H₂-ТПВ для носителей и катализаторов, (а) 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, (б) 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Nb_{0.1}Zr_{0.15}O₂, (в) 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.1}Zr_{0.15}O₂, (г) 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂

Для всех представленных носителей характерны пики поглощения водорода в диапазонах 557-603 °C и 765-781 °C. Низкотемпературный пик соответствует восстановлению поверхностного/приповерхностного активного кислорода [120]. Введение катионов Nb и Ti приводит к небольшому смещению этого пика в область более высоких температур по сравнению с носителем без модифицирования (557 °C). Высокотемпературная область соответствует восстановлению катионов церия в объеме

оксида, причем интенсивность пика снижается в случае введения в оксид катионов Nb для Nb-содержащего носителя (рис.8б).

Разные формы кривых поглощения водорода для всех катализаторов со сложными носителями соответствуют разным типам восстанавливаемых фаз. Для катализатора 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ есть два пика при более низкой температуре по сравнению с соответствующим носителем. Пик поглощения водорода с максимумом при 311 °C связан с восстановлением NiO до Ni⁰ [121]. Второй пик более высокой интенсивности с максимумом при 455 °C связан с восстановлением кристаллитов NiO, взаимодействующих с носителем. Сложный вид кривых предполагает существование разновидностей оксида никеля, имеющих разный размер частиц и взаимодействующих с носителями с разной силой [122]. Широкие пики предполагают широкое распределение частиц по размерам, при этом более высокая температура восстановления соответствует более диспергированным частицам NiO, проявляющим более сильное взаимодействие с носителем. Для катализатора 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂ появился дополнительный пик при более низкой температуре, свидетельствующий об увеличении окислительно-восстановительной способности носителя за счет добавления Nb.

Способность к поглощению водорода уменьшается в ряду: 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Nb_{0.1}Zr_{0.15}O₂ = 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ > 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.1}Zr_{0.15}O₂ > 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂ [119]. В таблице 4 представлены значения количества поглощаемого водорода для носителей и катализаторов рассматриваемой группы.

Таблица 4 – Поглощение водорода для носителей и катализаторов

<i>Образец</i>	<i>Поглощение H₂, ммоль H₂ г⁻¹кат</i>	
	<i>Носитель</i>	<i>Ni/носитель</i>
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	1.50	2.18
Ce _{0.75} Nb _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	1.59	2.18
Ce _{0.75} Ti _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	1.33	1.98
Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	1.48	1.90

Относительные концентрации (атомные соотношения) элементов в приповерхностном слое, определенные на основании данных РФЭС, представлены в

таблице 5. Предобработка образцов проводилась в ячейке высокого давления в течение 30 минут в атмосфере водорода при 450 °С. Соответствующие значения энергий связи $Zr3d_{5/2}$, $Ce3d_{5/2}$, $Ni2p_{3/2}$, $Nb3d_{5/2}$, $Ti2p_{3/2}$, $C1s$ и $O1s$ приведены в таблице 6. По данным РФЭС атомное соотношение $[Ce]/[Zr]$ для исследованных образцов варьируется в диапазоне 2.3-5.1, при этом доля $[Ce^{3+}]/[Ce]$ варьируется в диапазоне 60-70 ат%. Атомное соотношение $[Ni]/[Ce+Zr]$ для исследованных образцов находится в диапазоне 0.08-0.14. Атомное соотношение $[O]/[Ce+Zr]$ для катализаторов составило 2.3-2.6.

Таблица 5 – Данные РФЭС о поверхностном соотношении элементов

<i>Образец</i>	$[Ce]/[Zr]$	$[Ce^{3+}]/[Ce]$	$[Ni]^*$	$[Ni^{2+}]/[Ni]$	$[Ti]^*$	$[Nb]^*$	$[Nb^{4+}]/[Nb]$	$[O]^*$	$[C]^*$
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	2.3	59	0.07	12	—	—	—	2.0	0.5
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	4.2	62	0.10	10	0.08	—	—	2.3	0.6
Ni/Ce _{0.75} Nb _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	3.6	71	0.13	7	—	0.3	9	2.2	0.8
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	5.1	61	0.09	10	0.03	0.1	24	2.3	0.5

*Соотношения нормированы на $[Ce+Zr+Ti+Nb]$

Таблица 6 – Значения энергий связи $Zr3d_{5/2}$, $Ce3d_{5/2}$, $Ni2p_{3/2}$, $Ti2p_{3/2}$, $Nb3d_{5/2}$, $C1s$ и $O1s$ (эВ)

<i>Образец</i>	$Zr3d_{5/2}$	$Ce3d_{5/2}$	$Ni2p_{3/2}^*$	$Ti2p_{3/2}$	$Nb3d_{5/2}$	$O1s$	$C1s$
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	181.7	916.7	852.2 854.4	—	—	529.3	284.7
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	181.7	916.7	852.3 854.5	458.1	—	529.4	284.8
Ni/Ce _{0.75} Nb _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	181.9	916.7	852.3 854.2	—	206.9	529.5	284.6
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	181.8	916.7	852.3 854.4	458.1	206.9	529.5	284.7

* Пики, использованные для калибровки шкалы энергии связи

3.2. Каталитические свойства материалов в реакции углекислотной конверсии метана

Все полученные катализаторы были исследованы в процессе углекислотной конверсии метана. Стоит подчеркнуть, что в текущей главе измерение в диапазоне 600-

750-600 °С проводилось в течение получаса для каждой температуры. Дополнительно каталитические свойства образцов были изучены в течение 3 часов при 700 °С (рис.9). Подробные методики испытаний приведены в разделе 2.3.2.

*3.2.1. Скрининговые исследования в реакции углекислотной конверсии метана:
нанесенные и «one-pot» системы*

Все полученные образцы были изучены в реакции углекислотной конверсии метана. Методики проведения экспериментов описаны в разделе 2.3. Стоит обратить внимание на то, что изначально процесс осуществляли без проведения восстановления в смеси 5 об.% H_2/Ar , однако позже в ходе исследования (табл.7-10) было показано влияние данной стадии на стабильность и активность катализаторов.

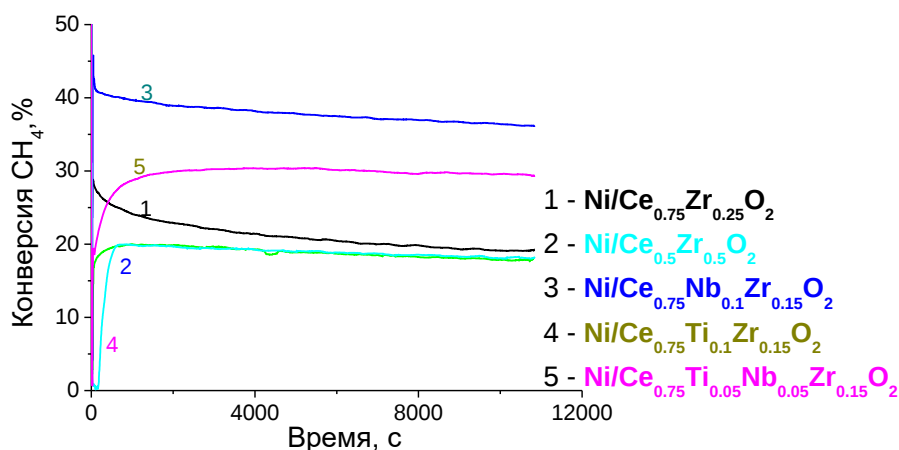


Рисунок 9 – Зависимость конверсии метана от времени протекания реакции (без проведения стадии восстановления в смеси 5 об.% H_2/Ar), 1 – $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, 2 – $Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, 3 – $Ni/Ce_{0.75}Nb_{0.1}Zr_{0.15}O_2$, 4 – $Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.1}Zr_{0.15}O_2$, 5 – $Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O_2$

Как видно из рисунка 9, невосстановленные катализаторы активируются в потоке реакционной смеси практически сразу, но процесс активации и достижение стационарного состояния различаются в зависимости от состава катализатора. Заметно, что конверсия метана на образцах $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, $Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, включая допированный ниобием катализатор $Ni/Ce_{0.75}Nb_{0.1}Zr_{0.15}O_2$, сразу достигает максимального значения с последующим снижением. В то же время образцы, допированные титаном и совместно титаном и ниобием, активируются постепенно, что

может быть связано с медленным восстановлением никеля из-за сильного взаимодействия с оксидным носителем. Катализатор $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$ показал самую низкую активность, что сопоставимо с катализатором $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$. Наибольшая конверсия достигается на катализаторе $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Nb}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$, в то же время наименьшее падение конверсии наблюдается для $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$ катализатора. По-видимому, совместное введение катионов титана и ниобия изменяет электронные свойства оксида церия-циркония, что способствует активации окислителя CO_2 и повышению стабильности путём газификации предшественников кокса даже при относительно высоких концентрациях реагентов.

Согласно данным РФЭС (табл.5), наиболее активный образец 5 вес.% $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Nb}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$ после восстановления содержит наибольшее количество Ce^{3+} , с соотношением концентраций $[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}] = 0.71$ и самое высокое количество никеля на поверхности катализатора $[\text{Ni}] = 0.137$. Кроме того, наибольшая доля металлического никеля содержится в этом катализаторе, и отношение окисленного никеля $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Ni}] = 7\%$ является самым низким значением среди всех исследованных катализаторов.

Для наиболее стабильного образца 5 вес.% $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$ отношение $[\text{Ce}]/[\text{Zr}] = 5.1$ в поверхностном слое является самым высоким, и это значение соответствует расчетному значению в объеме. Важно отметить, что для всех других катализаторов это соотношение катионов церия к цирконию на поверхности меньше, чем в объеме.

Катализатор 5 вес.% $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, не содержащий катионов ниобия или титана, дезактивируется быстрее, чем другие, и это может быть связано со спеканием частиц оксидного носителя. Спекание было показано с помощью рентгеноструктурного анализа, когда размер области когерентного рассеяния оксидного носителя после реакции УКМ увеличился в 1.7 раза до 17.5 нм [119].

Как было отмечено ранее, нами проводилось исследование влияния стадии восстановления на активность и стабильность катализаторов. В таблицах 7-10 представлены значения конверсии CH_4 и CO_2 в зависимости от температуры и стадии восстановления систем (условия стадии восстановления описаны в разделе 2.3).

Таблица 7 – Конверсии реагентов в зависимости от температуры и наличия стадии восстановления образца 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂

<i>Температура, °C</i>	<i>Конверсия CH₄, %</i>		<i>Конверсия CO₂, %</i>	
	<i>Прокалённый на воздухе</i>	<i>Восстановл.</i>	<i>Прокалённый на воздухе</i>	<i>Восстановл.</i>
600	10	17	10	22
650	12	27	20	33
700	18	37	27	45
750	21	48	32	55
700	13	33	21	41
650	8	22	13	28
600	3	13	8	18

Таблица 8 – Конверсии реагентов в зависимости от температуры и наличия стадии восстановления образца 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Nb_{0.1}Zr_{0.15}O₂

<i>Температура, °C</i>	<i>Конверсия CH₄, %</i>		<i>Конверсия CO₂, %</i>	
	<i>Прокалённый на воздухе</i>	<i>Восстановл.</i>	<i>Прокалённый на воздухе</i>	<i>Восстановл.</i>
600	0	17	0	22
650	0	26	0	32
700	30	35	37	42
750	37	43	43	51
700	25	29	32	36
650	16	19	22	25
600	9	10	13	16

Таблица 9 – Конверсии реагентов в зависимости от температуры и наличия стадии восстановления образца 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.1}Zr_{0.15}O₂

<i>Температура, °C</i>	<i>Конверсия CH₄, %</i>		<i>Конверсия CO₂, %</i>	
	<i>Прокалённый на воздухе</i>	<i>Восстановл.</i>	<i>Прокалённый на воздухе</i>	<i>Восстановл.</i>
600	0	17	0	22
650	0	27	0	33
700	32	36	39	43
750	39	43	47	52
700	28	29	35	37
650	18	18	23	25
600	10	10	14	15

Таблица 10 – Конверсии реагентов в зависимости от температуры и наличия стадии восстановления образца 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂

<i>Температура, °C</i>	<i>Конверсия CH₄, %</i>		<i>Конверсия CO₂, %</i>	
	<i>Прокалённый на воздухе</i>	<i>Восстановл.</i>	<i>Прокалённый на воздухе</i>	<i>Восстановл.</i>
600	0	0	0	0
650	0	17	0	23
700	6	26	9	33
750	17	35	22	43
700	11	25	16	31
650	6	16	10	21
600	3	9	7	14

Таким образом, показано, что стадия восстановления перед проведением реакции существенно увеличивает активность и стабильность систем. Поэтому последующие эксперименты, описанные далее в тексте проводились на предварительно восстановленных образцах катализаторов (описано в разделе 2.3).

3.2.2. Варьирование содержания Ni

Поскольку наличие никеля является необходимым условием каталитической активности в реакции УКМ, то установление качественной зависимости конверсий реагентов от количества нанесенного никеля представляло определенный интерес. В качестве реперного образца был выбран 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.1}Zr_{0.15}O₂, исходя из схожих химических свойств Zr и Ti. Содержание Ni варьировалось в диапазоне от 2 до 10 вес.%. На рисунке 10 представлены зависимости конверсии реагентов и соотношения H₂/CO от времени протекания реакции. Эксперимент проводился по методике Б), подробно описанной в разделе 2.3.

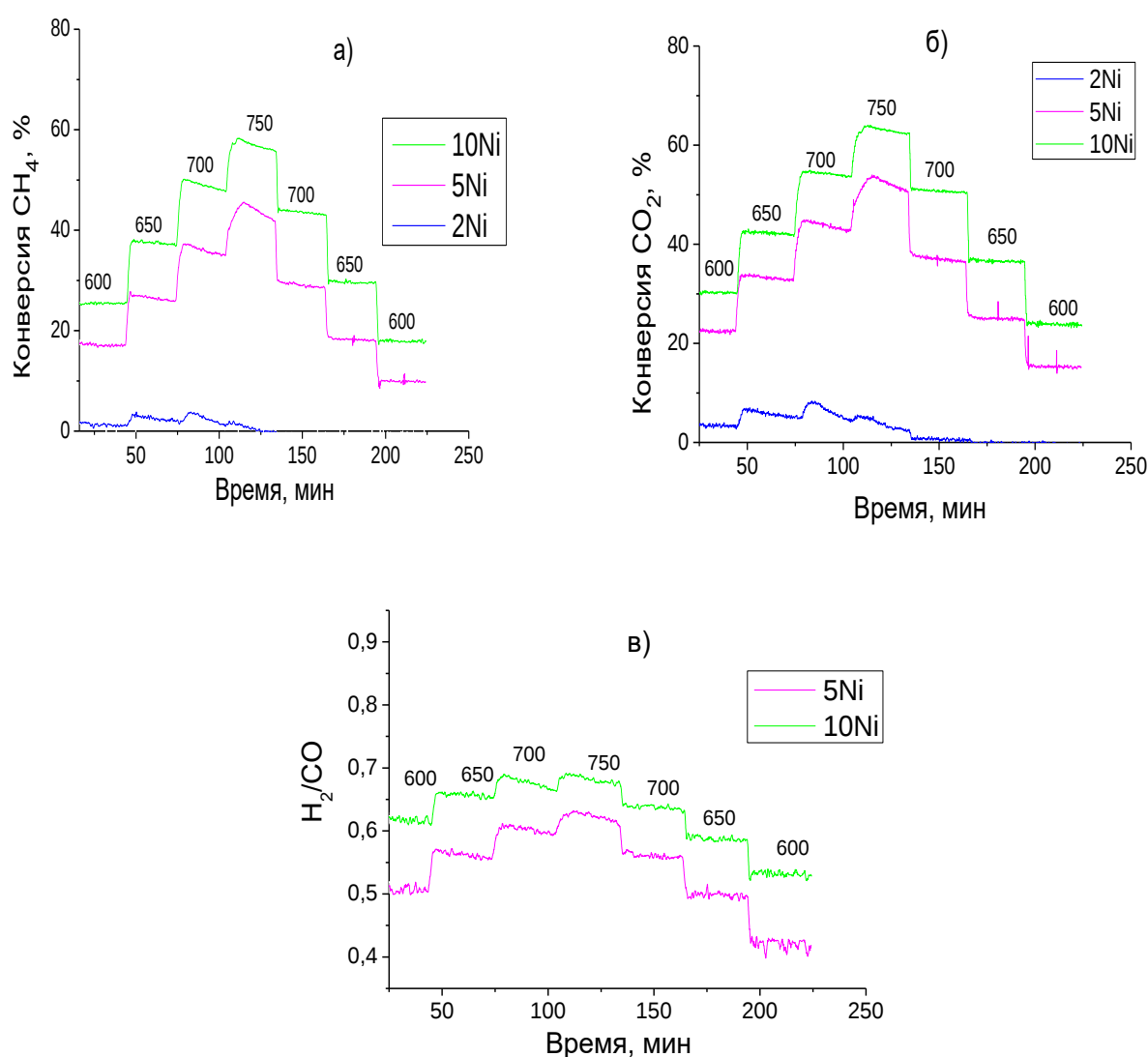


Рисунок 10 – Зависимости конверсий реагентов (а,б) и соотношения H₂/CO (в) от температуры и времени протекания реакции

Эксперименты показали, что при увеличении количества введенного Ni в систему существенно возрастает стабильность и активность образцов. В работе [123] было показано, что с увеличением количества никеля до 10% в катализаторе состава Ni/ZrO₂ значения конверсий реагентов в реакции УКМ возрастает. Тем не менее, в диапазоне содержания Ni от 12.5% до 25 вес.% активность катализатора снижалась, что, возможно, связано с уменьшением дисперсности никеля. Необходимо отметить, что частицы никеля размером более критического активно участвуют в образовании углеродных отложений, что негативно сказывается на стабильности работы в реакциях превращения углеводородов.

Поскольку количество нанесенного никеля в определенных пределах явно коррелирует с активностью образцов, в дальнейшей работе было сфокусировано внимание на влиянии носителя на каталитические свойства при постоянном и невысоком содержании нанесенного металла. Таким образом, в нашей работе мы использовали катализаторы с суммарным количеством нанесенных металлов, равным 5 вес.%.

3.2.3. Варьирование температуры прокаливания сложного оксида

Следующий этап исследований заключался в проверке влияния температуры прокаливания сложного оксида на каталитические свойства систем. В качестве изучаемой системы нами был выбран образец 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.1}Zr_{0.15}O₂, аналогичный представленному в разделе 3.2.1.1. Носитель был прокален при 550 и 700 °С (табл.3). На рисунке 11 представлены зависимости конверсий реагентов от времени протекания реакции. Полученные данные свидетельствуют о том, что активность катализатора слабо зависит как от температуры прокаливания носителя, так и от удельной площади его поверхности.

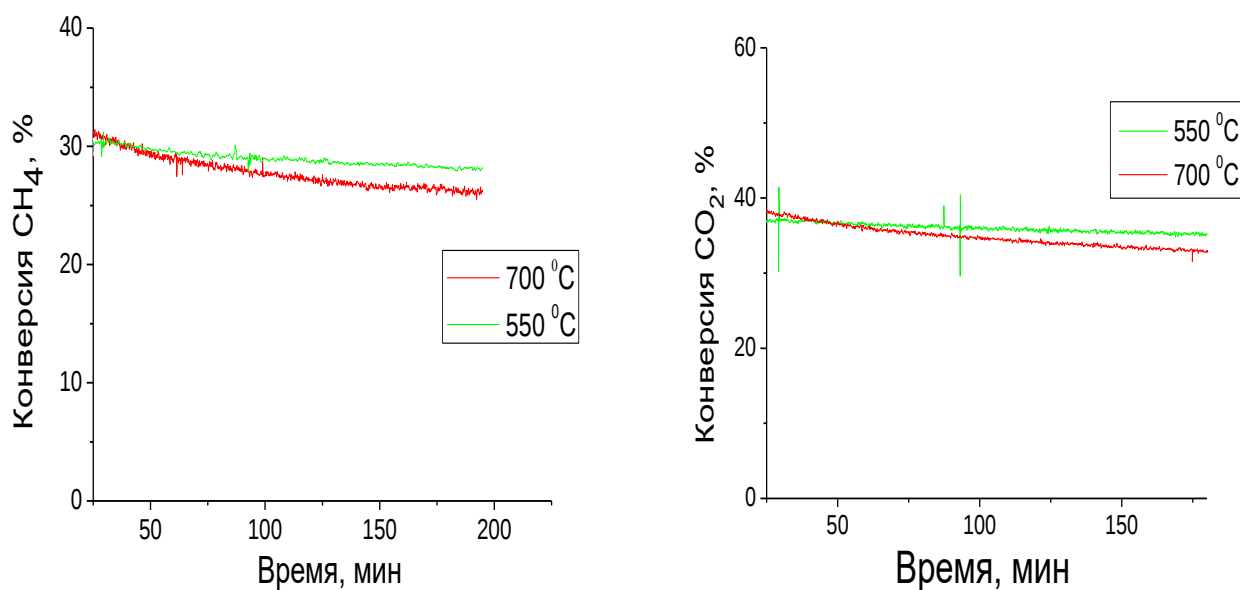


Рисунок 11 – Зависимости конверсий реагентов от времени протекания реакции

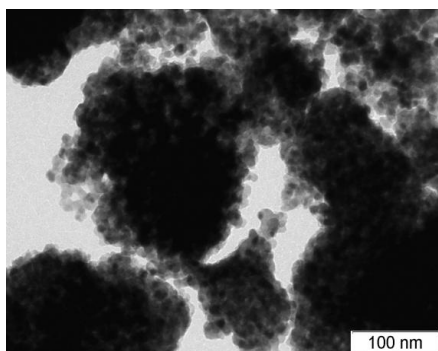
В литературе [124] было показано влияние температуры прокаливания в диапазоне 400-650 °C на активность составов Ni@CeO₂-ZrO₂ (6:1) в реакции паровой конверсии этанола (ПКЭ). Методом БЭТ было показано снижение удельной площади поверхности катализатора с 82 до 13 м²/г, при повышении температуры прокаливания от 400 до 650 °C, соответственно. Этот эффект также обсуждается Кунзру и др. [125], где показано, что восстановление поверхностного слоя в CeO₂ происходит при температуре около 500°C, тем самым уменьшается окислительно-восстановительная способность носителя. В процессе ПКЭ было показано [124], что температура прокаливания катализатора влияет на активность. Так, после прокаливания при температуре 450 °C конверсия этанола составила 80% в течение 5 часов реакции при температуре реакции 450 °C. При температуре прокаливания и восстановления 650 °C конверсия этанола составила 95% в условиях реакции, описанных выше. Тем не менее, распределение продуктов и реагентов после предварительной обработки при 450°C более стабильное, и селективность по водороду в этом случае выше.

Также в работе [126] рассматривается влияние температуры прокаливания в диапазоне 500-700 °C для катализаторов Ni/M-Al₂O₃, (где M – мезопористый), на активность в реакции УКМ. Было продемонстрировано влияние основного побочного процесса – обратной паровой конверсии CO, так, для катализатора Ni/C-Al₂O₃-700, (где

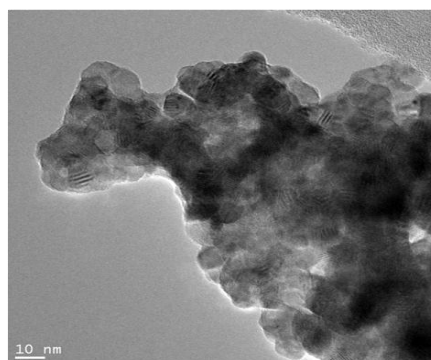
С – коммерческий), оно было наибольшим, одновременно с этим отношение H_2/CO составляло около 0.77, что было ниже, чем у катализаторов $\text{Ni/M-Al}_2\text{O}_3$ (около 0.85).

Таким образом, температура прокаливания влияет на активность в реакциях УКМ и УКЭ. Поскольку нельзя избежать спекания катализатора, прокаленного при 500 °С, в ходе реакции УКМ, проводимой при 700°С, поэтому все катализаторы в дальнейшей работе прокаливали при 700 °С.

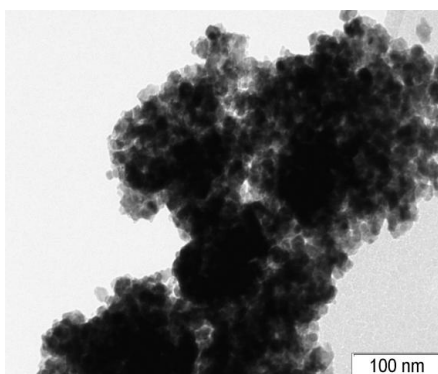
В работе с помощью метода ПЭМ провели исследование катализаторов после реакции. На рисунке 12 изображены снимки ПЭМ высокого разрешения. Результаты продемонстрировали образование аморфного углерода после реакции для всех катализаторов, кроме Nb-содержащего образца.



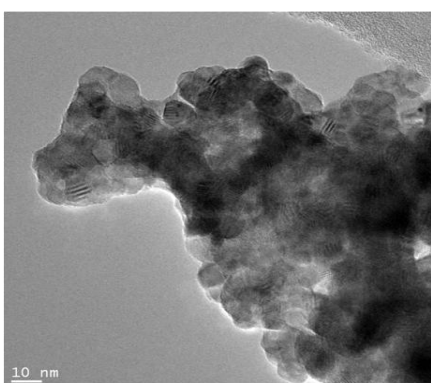
а)



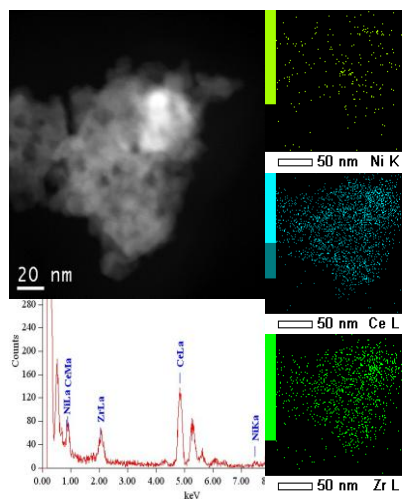
б)



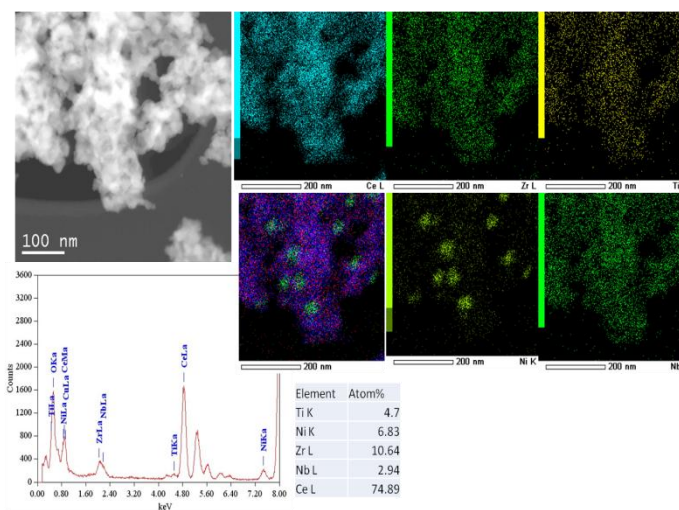
в)



г)



д)



е)

Рисунок 12 – ПЭМ снимки после реакции УКМ (а, в) 5 вес.% Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и (б, г) 5 вес.% Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂, ПЭМ сники с ЭДС после реакции УКМ (д) 5 вес.% Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и (е) 5 вес.% Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂

Количественный расчет углеродистых отложений изучали с помощью ТПО-ТГА с синхронным анализом газовой фазы. На рисунке 13 представлены кривые изменения массы и изменения концентрации CO_2 от температуры. Для всех катализаторов наблюдается увеличение массы при температуре до 400 °С за счет окисления металлического Ni^0 до Ni^{2+} и Ce^{3+} до Ce^{4+} [127]. Потеря массы отработанных катализаторов связана с удалением с поверхности углеродистых отложений или их предшественников (частиц CH_x или CH_xO_y). Для ниобий-содержащего катализатора показано отсутствие углеродистых отложений, а возрастание массы в ходе ТПО можно объяснить окислением Ni^0 и катионов Ce^{3+} [128].

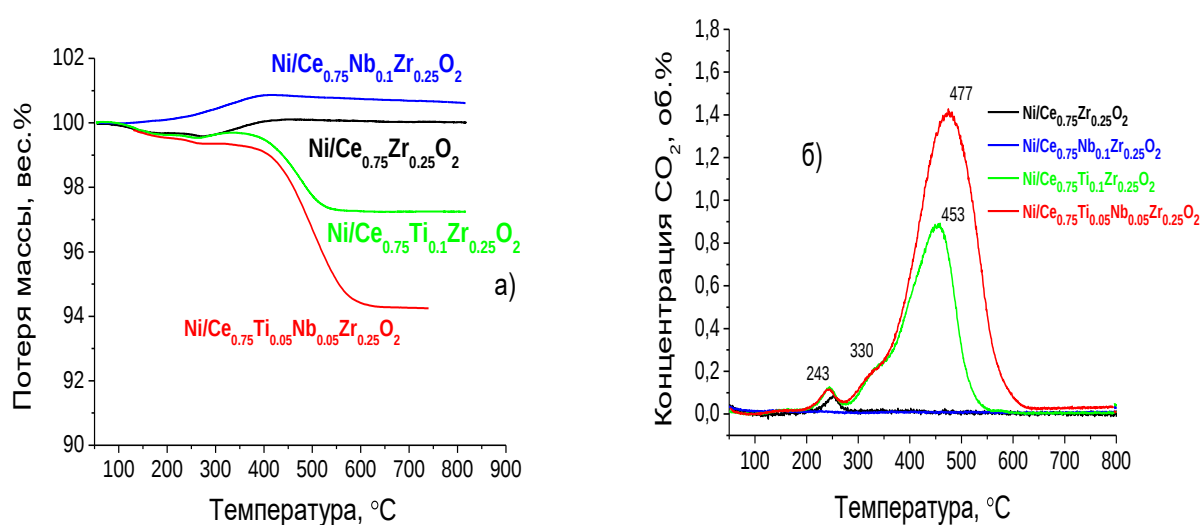


Рисунок 13 – Зависимость изменения массы (а) и концентрации CO_2 (б) от температуры

Показано, что введение Ti в состав катализатора приводит к значительному увеличению количества углерода. Подобные корреляции наблюдались и в литературе. В работе [54] авторы исследовали влияние соотношения Ce/Ti на каталитическую активность и стабильность катализатора $\text{Ni/CeO}_2\text{--TiO}_2$ и показали, что с увеличением содержания Ti степень зауглероживания поверхности также увеличивается.

Для всех катализаторов, кроме 5 вес.% $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Nb}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$, для которого углерод не наблюдался, имеется низкотемпературный пик при $\sim 240^\circ\text{C}$, соответствующий удалению аморфного углерода [129]. Плечо при 330°C и пик при $450\text{--}480^\circ\text{C}$ для цитратных катализаторов, допированных Ti, можно отнести к окислению углеродных частиц с более высокой степенью графитизации [129].

Следующим этапом работы стал анализ влияния метода введения Ni. Для этого были проведены каталитические испытания в УКМ с варьированием температуры. Результаты представлены на рисунке 14.

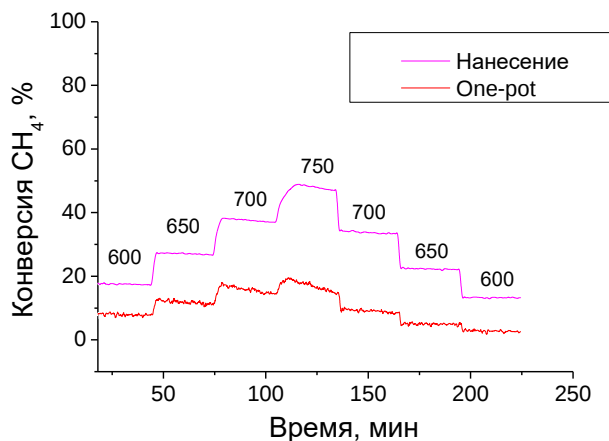


Рисунок 14 – Зависимость конверсии метана от температуры и времени протекания реакции (образец 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂)

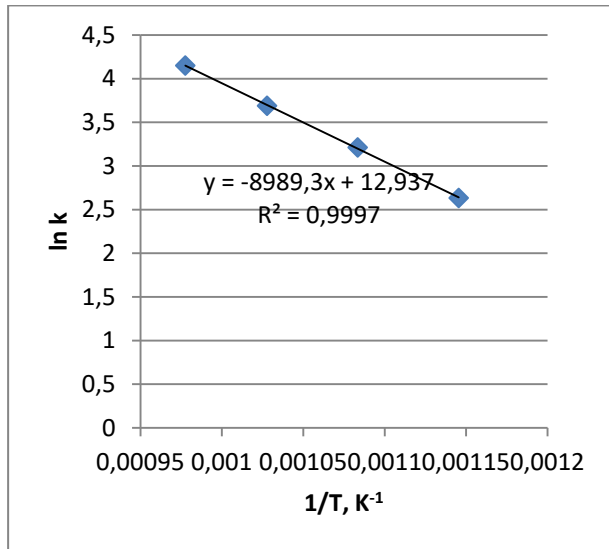
Результат объясняется тем, что в катализаторе, приготовленном методом пропитки, частицы Ni находятся преимущественно на поверхности катализатора, в то время как в случае «one-pot» образца могут находиться и на поверхности, и в объеме носителя, тем самым активность снижается из-за уменьшения концентрации доступного металлического никеля.

3.2.4. Расчет кинетических характеристик активных и стабильных катализаторов в процессе углекислотной конверсии метана

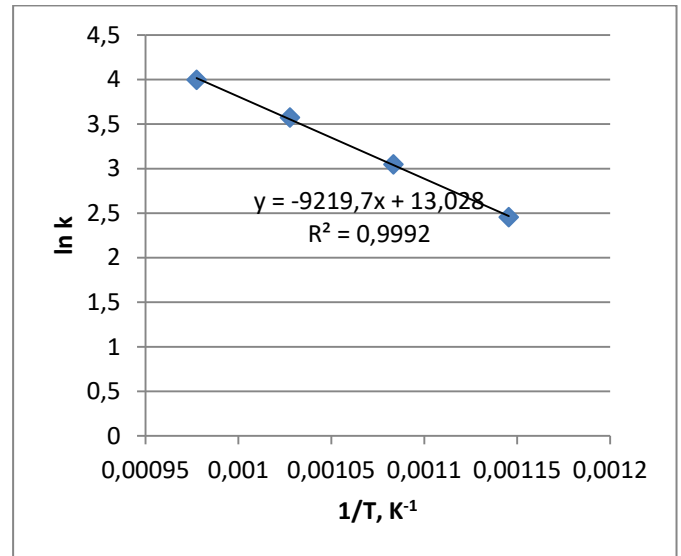
Как было показано в разделе 3.2.1, наиболее активными и стабильными образцами в изучаемой нами линейке были образцы 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Nb_{0.1}Zr_{0.15}O₂ и 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂. Поэтому именно эти системы были выбраны нами для расчета кинетических характеристик.

На рисунке 15 приведены соответствующие зависимости для оценки кажущейся энергии активации. В таблице 11 представлены наименования соответствующих образцов с параметрами кажущейся энергии активации и константой скорости реакции при 700 °C. Как следует из полученных результатов, диапазон энергии активации

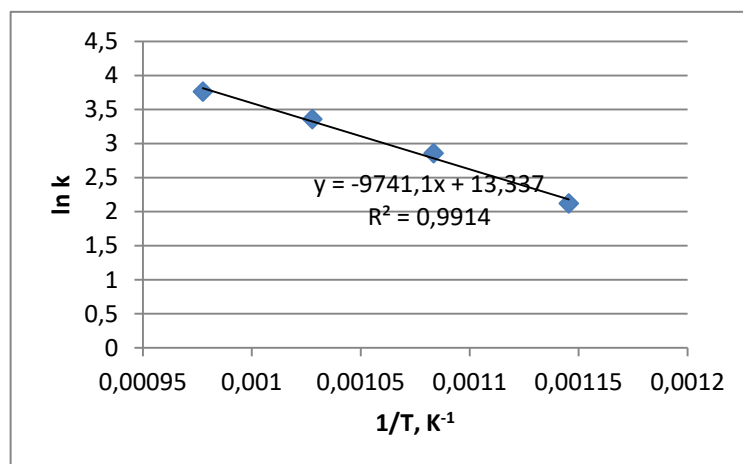
варьируется от 70 до 80 кДж/моль для всех образцов. Расчет ошибки был получен с помощью программ Excel и Origin методом наименьших квадратов.



а)



б)



в)

Рисунок 15 – Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры, а) 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, б) 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Nb_{0.1}Zr_{0.15}O₂, в) 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂

Таблица 11 – Рассчитанные значения констант скорости реакции и кажущейся энергии активации, $\tau=10$ мс

<i>Катализатор</i>	<i>k (700 °C), с⁻¹</i>	<i>E_{a eff} кДж/моль</i>
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	40	75±1
Ni/Ce _{0.75} Nb _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	36	77±2
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	29	81±5

Заключение к главе 3

В текущей главе подробно были рассмотрены Ni-катализаторы на основе сложных оксидов церия-циркония, полученные с помощью метода полимерных предшественников. Показано, что полученные образцы носителей катализаторов являются преимущественно однофазными (кубическая структура сложного оксида церия-циркония), в Ti-содержащем образце обнаружено присутствие примесных фаз анатаза и моноклинного диоксида церия. Размер кристаллитов сложного оксида для всех образцов составляют 10-15 нм, что согласуется с данными РФА и ПЭМ.

Было показано существенное увеличение активности в реакции углекислотной конверсии метана при проведении стадии восстановления в водороде. Это связано с восстановлением частиц NiO (Ni²⁺) до металлического Ni (Ni⁰). В данной линейке катализаторов при проведении стадии восстановления в H₂ показано, что модифицирование сложного оксида не приводит к росту активности и стабильности катализаторов. Однако, при проведении реакции без этой стадии показали, что наиболее активным образцом является ниобий-содержащий катализатор, в котором, по данным РФЭС, содержит наибольшее количество Ce³⁺, с соотношением концентраций [Ce³⁺]/[Ce] = 0.71 и самое высокое количество никеля на поверхности катализатора [Ni] = 0.137.

Было продемонстрировано отсутствие углеродистых отложений для Nb-содержащего катализатора, так как минимальная потеря массы вследствие удаления углеродистых отложений компенсируется за счёт окисления катионов Ni⁰ и Ce³⁺. Потеря массы отработанных катализаторов связана с удалением с поверхности углеродистых отложений или их предшественников (частиц CH_x или CH_xO_y).

Глава 4. Катализаторы, полученные с использованием сверхкритических флюидов: физико-химические свойства и каталитические свойства в реакциях углекислотной конверсии метана и этанола

4.1. Структурные и текстурные свойства материалов. Краткая характеристика

Методом синтеза в сверхкритической среде была получена серия Ni-содержащих катализаторов на основе сложных оксидов церия-циркония. В ходе реализации одного из направлений развития данной работы дополнительно осуществлялось модифицирование носителя путём введения катионов Ti, Nb, совместно Ti+Nb и Pr, а другое направление было связано с модифицированием металлического компонента путем введения помимо никеля второго металла (т.н. биметаллические катализаторы), без модифицирования носителя. Все полученные материалы по способу введения металлического компонента можно разделить на 2 группы: нанесенные катализаторы и «one-pot» системы, метод синтеза подробно изложен в разделе 2.1.2. В таблице 12 приведена некоторая информация о составе образцов и методе синтеза (температура прокаливания во всех случаях составила 700 °C).

Таблица 12 – Синтезированные в сверхкритической среде катализаторы и их краткая характеристика

<i>Состав</i>	<i>Метод введения Ni</i>	<i>S_{уд}, м²/г</i>
5 вес.%Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Нанесение	21
	«One-pot»	14
5 вес.%Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	Нанесение	12
5 вес.%Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	Нанесение	23
	«One-pot»	12
5 вес.%Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.2} Zr _{0.05} O ₂	Нанесение	16
	«One-pot»	11
5 вес.%Ni/Ce _{0.75} Nb _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	Нанесение	16
5 вес.%Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	Нанесение	25
	«One-pot»	11
5 вес.%Ni/Ce _{0.75} Pr _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	Нанесение	9

<i>Состав</i>	<i>Метод введения Ni</i>	<i>S_{уд}, м²/г</i>
5 вес.%Ni/Ce _{0.75} Pr _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	«One-pot»	14
2.5 вес.% Ni – 2.5 вес.% Co/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Нанесение	20
	«One-pot»	-
2.5 вес.% Ni – 2.5 вес.% Cu/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Нанесение	19
2.5 вес.% Ni – 2.5 вес.% Co/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	Нанесение	12
	«One-pot»	-
2.5 вес.% Ni – 2.5 вес.% Cu/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	Нанесение	12

4.1.1. Влияние модифицирования сложных оксидов на текстурные и структурные свойства

Все полученные образцы катализаторов и носителей были охарактеризованы методом РФА, рентгенограммы представлены на рисунке 16. В отличие от систем, полученных с использованием полимерных предшественников (раздел 3.1.1), все образцы носителей являются однофазными – твердый раствор CeO₂-ZrO₂ с кубической структурой флюорита [119,130]. Катионы Ti и Nb полностью встроились в решетку флюорита. Стоит обратить внимание на то, что примесных фаз не наблюдается ни методом РФА, ни методом КР спектроскопии.

В катализаторах, полученных пропиткой оксидов раствором нитрата никеля и последующим прокаливанием на воздухе при 700 °С, никель присутствует в виде фазы оксида никеля. Параметр решетки флюоритоподобной фазы после нанесения оксида никеля практически не изменяется, что свидетельствует о том, что никель не встраивается в решетку флюорита и образует отдельную фазу. Размер кристаллитов частиц оксида никеля (ОКР) составляет 20-30 нм.

Стоит подчеркнуть, что для «one-pot» катализаторов наблюдаются широкие рефлексы NiO. Это указывает на высокую дисперсность фазы оксида никеля в этих образцах. Введение никеля не оказывает заметного влияния на размер частиц носителей

(8.5–10 нм), при этом размер кристаллитов NiO составляет 10-15 нм, что меньше, чем в случае нанесения методом пропиткой по влагоемкости.

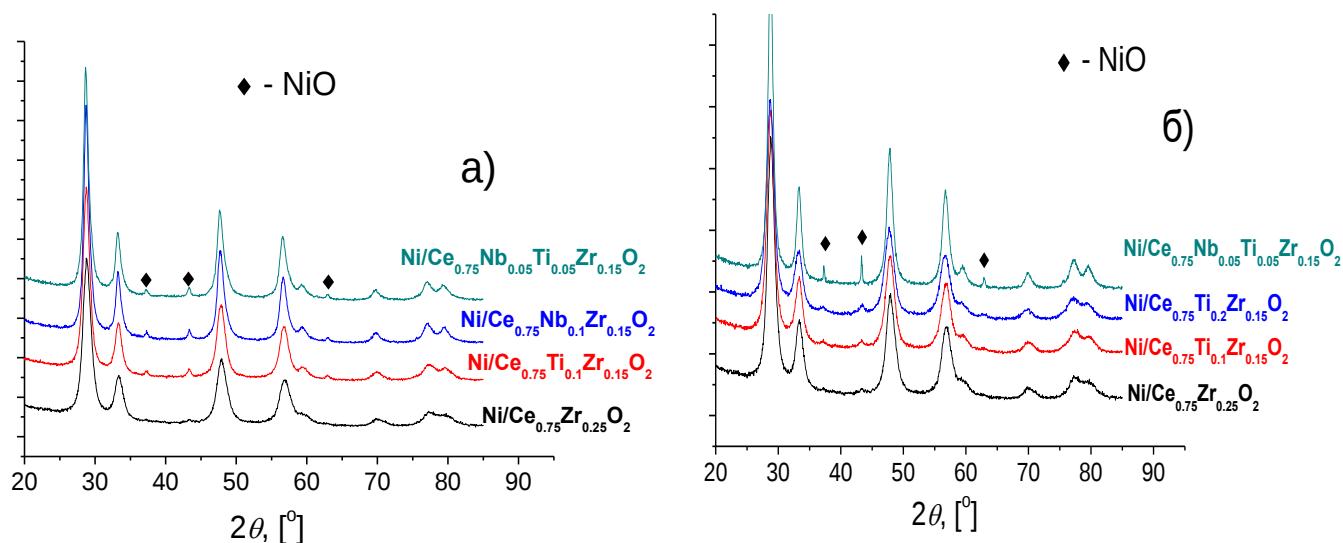


Рисунок 16 – Рентгенограммы нанесенных (а) и «one-pot» (б) катализаторов

Согласно данным ПЭМ (рис.17), образцы состоят из частиц размером от 10 до 20 нм, наблюдается гомогенное распределение катионов носителя.

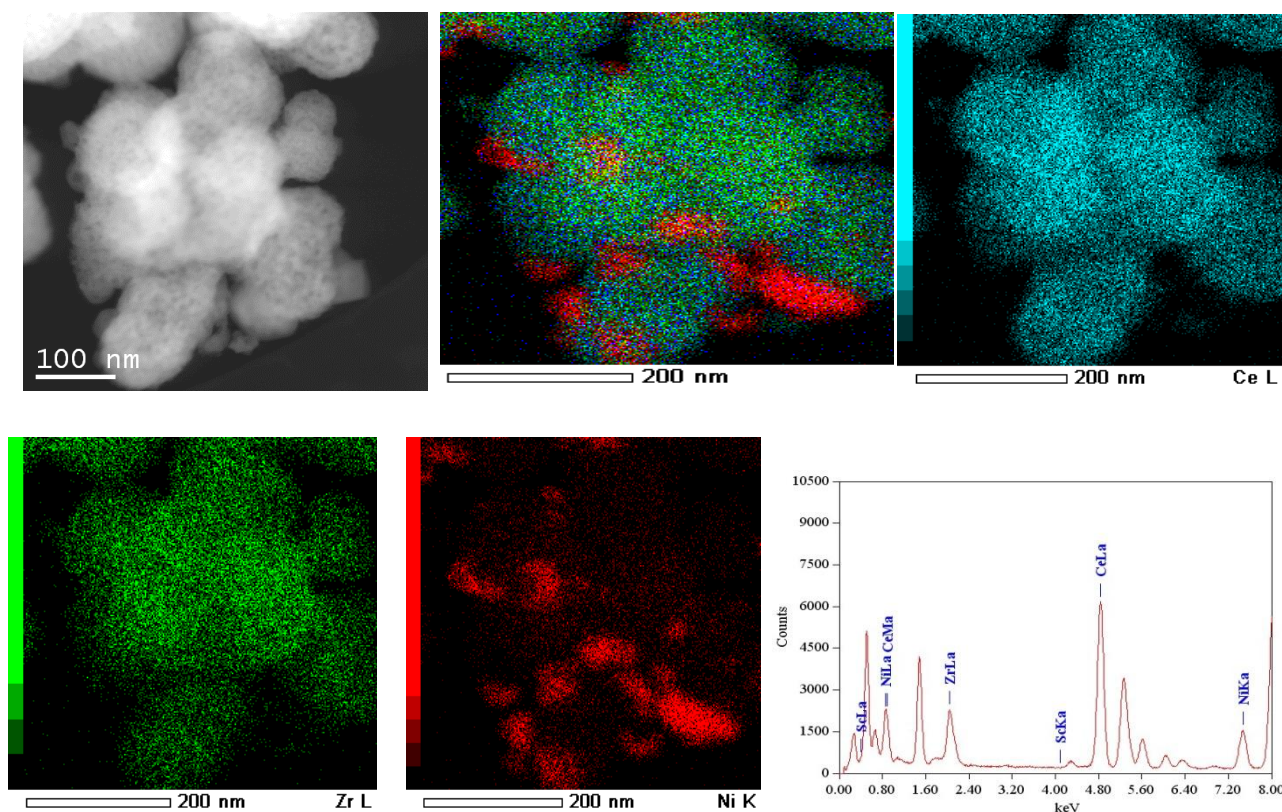


Рисунок 17 – ПЭМ снимки с ЭДС для катализатора 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂

4.1.2. Влияние модифицирования сложных оксидов на окислительно-восстановительные свойства

Реакционная способность исходных носителей и катализаторов была изучена методом температурно-программированного восстановления H_2 -ТПВ. На рисунке 18 представлены соответствующие кривые поглощения водорода.

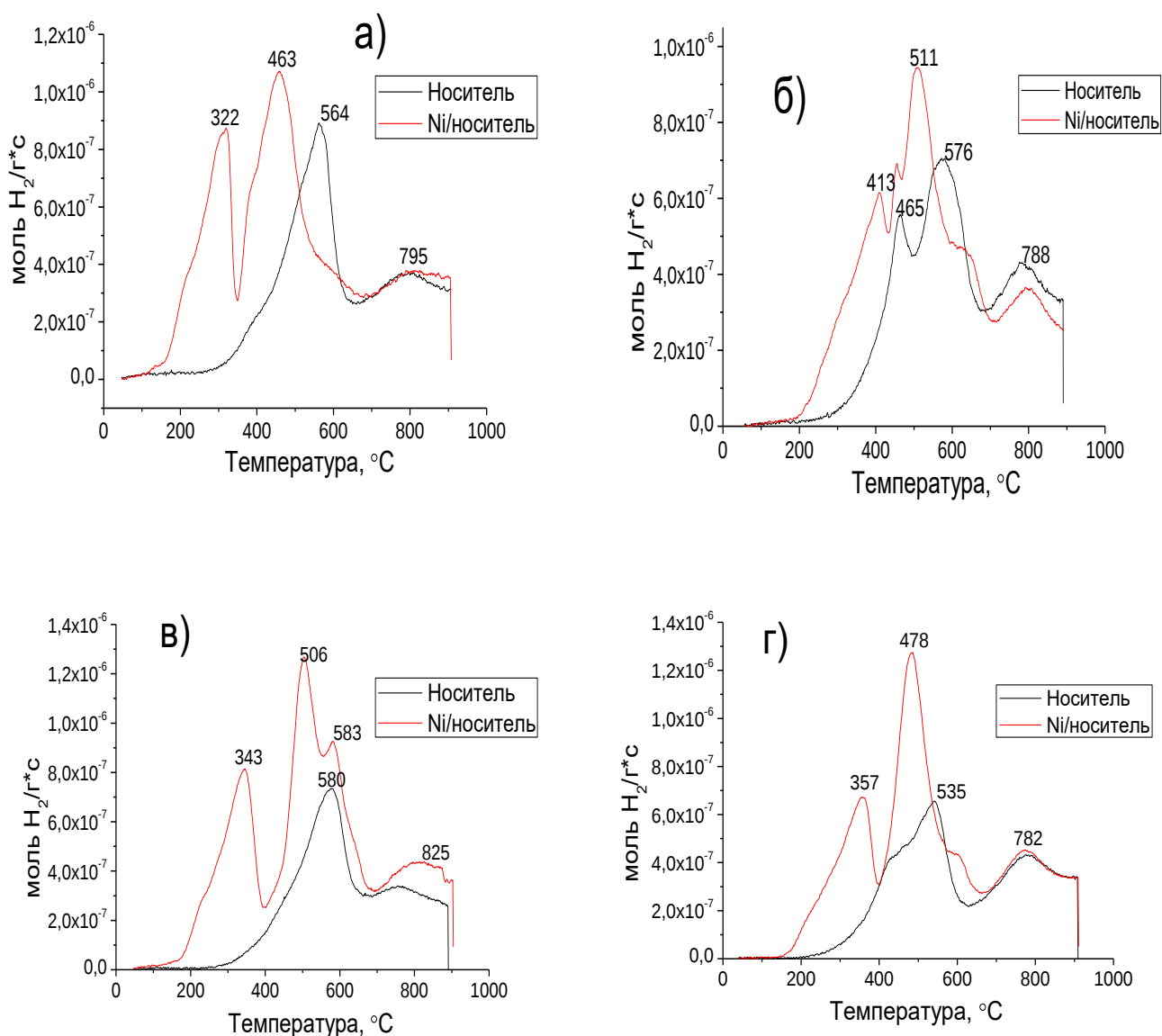


Рисунок 18 – Кривые восстановления H_2 -ТПВ для носителей и катализаторов (нанесенные системы), (а) 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, (б) 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Nb_{0.1}Zr_{0.15}O₂, (в) 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.1}Zr_{0.15}O₂, (г) 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂

Для всех носителей, полученных в сверхкритических условиях, наблюдается сдвиг основного пика в область более низких температур по сравнению с образцами, полученными с использованием полимерных предшественников. Для образцов, содержащих катионы ниобия, появляется новый дополнительный пик при 462 °С с меньшей интенсивностью. Такой сдвиг пика восстановления указывает на то, что сверхкритический синтез позволяет получать смешанные оксиды церия-циркония с лучшей реакционной способностью. Способность к поглощению водорода уменьшается в ряду: 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.1}Zr_{0.15}O₂ > 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ > 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂ > 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Nb_{0.1}Zr_{0.15}O₂ [119]. В таблице 13 представлены значения количества поглощаемого водорода для носителей и катализаторов рассматриваемой группы.

Таблица 13 – Поглощение водорода для носителей и нанесенных катализаторов

<i>Образец</i>	<i>Поглощение H₂, ммоль H₂ г⁻¹ кат</i>	
	<i>Носитель</i>	<i>Ni/носитель</i>
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	1.36	2.21
Ce _{0.75} Nb _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	1.39	1.84
Ce _{0.75} Ti _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	1.20	2.32
Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	1.30	2.06

На рисунке 19 показаны кривые восстановления для «one-pot» систем. После добавления Ti пик восстановления смещается в сторону более высоких температур, что указывает на более сильное взаимодействие между NiO и носителем. В работе [131] введение оксида магния значительно сдвигало пик восстановления в сторону более высоких температур. Это приводило к улучшению устойчивости к спеканию и коксованию никеля, а для катализатора Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, промотированного MgO, наблюдались равновесные превращения метана и углекислого газа в течение 200 ч без дезактивации.

Форма профилей H₂-ТПВ указывает, что существуют формы оксида никеля с широким диапазоном размеров частиц, взаимодействующих с носителем с разной силой [122]. Отсюда можно сделать вывод, что кислород решетки в катализаторах,

приготовленных с использованием «one-pot» сверхкритического синтеза, может мигрировать легче, чем в случае метода Пекини. Как показано на рисунке 19, после добавления Ti пик восстановления смещается в сторону более высоких температур, что указывает на более сильное взаимодействие между NiO и носителем. Для «one-pot» катализатора, содержащего Ti и Nb, размер кристаллов NiO больше, чем для нанесенного аналога, и частицы NiO, по-видимому, имеют более однородное распределение по размерам. Пик, наблюдаемый при 760 °C, соответствует объемному восстановлению Ce^{4+} [132].

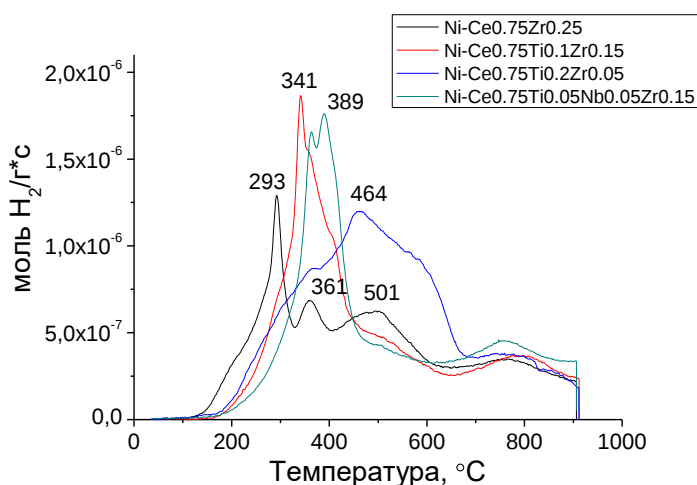


Рисунок 19 – Кривые восстановления H_2 -ТПВ для «one-pot» катализаторов

4.1.3. Влияние природы второго металла на структурные, текстурные и окислительно-восстановительные свойства биметаллических катализаторов

В данной части работы рассмотрены свойства нанесенных биметаллических Ni-Co и Ni-Cu катализаторов на основе сложного оксида церия-циркония. Удельная площадь поверхности образцов варьируется от 12 до 14 м²/г.

На приведенных дифрактограммах (рис.20) отчетливо видны рефлексы (111) и (200), соответствующие фазе NiO (PDF [65-2901]). Средний размер кристаллитов NiO для всех катализаторов, оцененный из интегрального уширения рефлекса (200) по уравнению Селякова-Шеррера, составил ~20 нм. Для биметаллических Ni-Co катализаторов дополнительно идентифицирована фаза Co_3O_4 (PDF [043-1003]); размер ОКР оксида кобальта в образцах Ni-Co/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и Ni-Co/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ составил 55 и 50 нм, соответственно. Для Ni-Cu катализаторов, по данным РФА, не было обнаружено рефлексов фазы CuO.

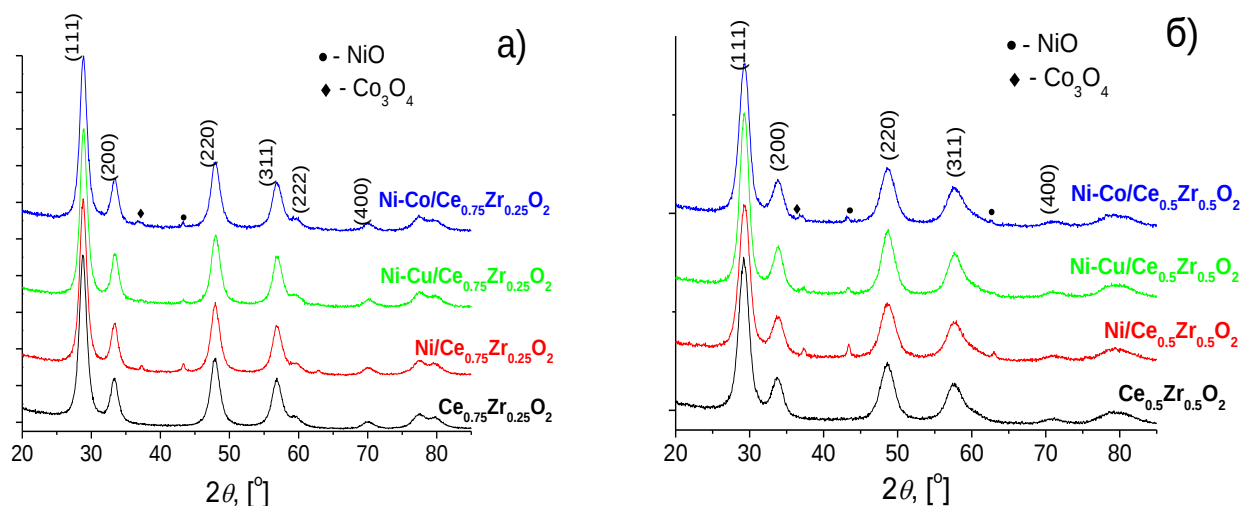


Рисунок 20 – Дифрактограммы оксидов $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (а), $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (б) и соответствующих нанесенных катализаторов после прокаливания при 700°C

С помощью РФА были также исследованы Ni-Co биметаллические катализаторы после восстановления в водороде, аналогичного предобработке катализаторов перед проведением реакции (рис.21). Для восстановленных катализаторов наблюдается образование никель-кобальтового сплава (PDF [004-8490]), на что указывают рефлексы при 44° и $51,7^\circ$. Размер кристаллитов никель-кобальтового сплава, по данным РФА, составляет 20 и 65 нм для составов $\text{Ni-Co/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Ni-Co/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, соответственно.

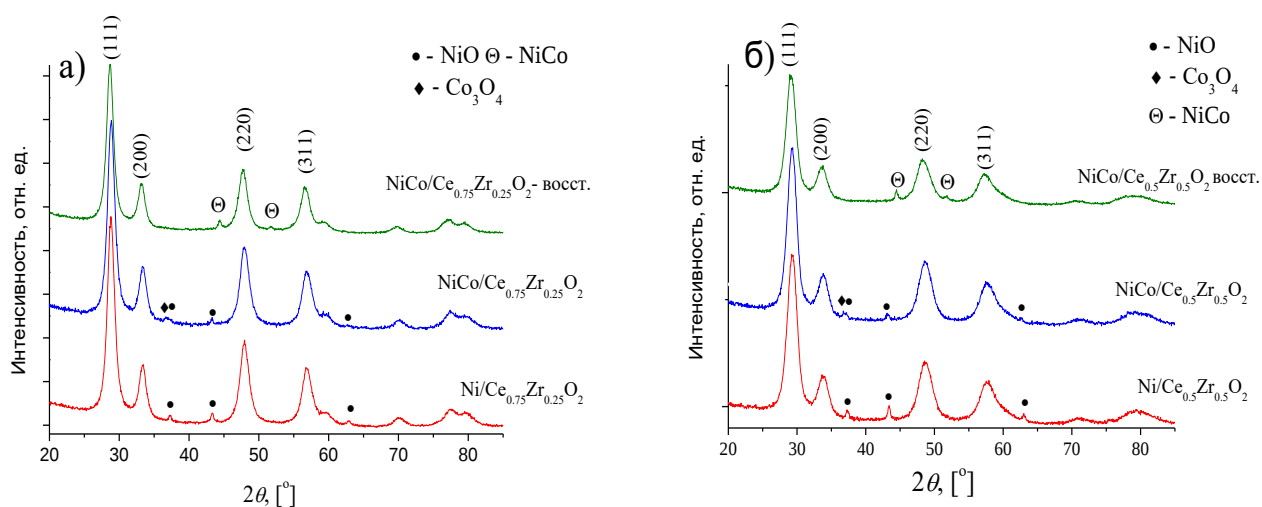


Рисунок 21 – Дифрактограммы нанесенных катализаторов после прокаливания при 700°C и восстановления в водороде при 600°C

По данным H_2 -ТПВ (рис.22) для Ni-Co образцов наблюдаются характерные пики в районе 355-407 °С и при 760-770 °С. Самый высокотемпературный пик соответствует частичному восстановлению Se^{4+} до Se^{3+} , что может быть связано с образованием кислородных вакансий [133]. Пик самой высокой интенсивности характеризует синергетическое взаимодействие между Ni и Co, а его расщепление указывает соответственно на восстановление Ni^{2+} до Ni^0 и Co^{2+} до Co^0 . Известно, что восстановление Co_3O_4 представляет собой двухэтапный процесс $Co_3O_4/CoO/Co^0$, в котором температура восстановления снижается с уменьшением размеров частиц [134, 135]. В таблице 14 представлены значения величин поглощения водорода для носителей и нанесенных катализаторов.

В случае Ni-Cu катализаторов наблюдается характерный пик при 211 °С, относящийся к высокодисперсному CuO на сложном оксиде церия-циркония, который восстанавливается с Cu^{2+} до Cu^0 , в литературе также описано восстановление объемных частиц CuO, происходящее при 263 °С [136].

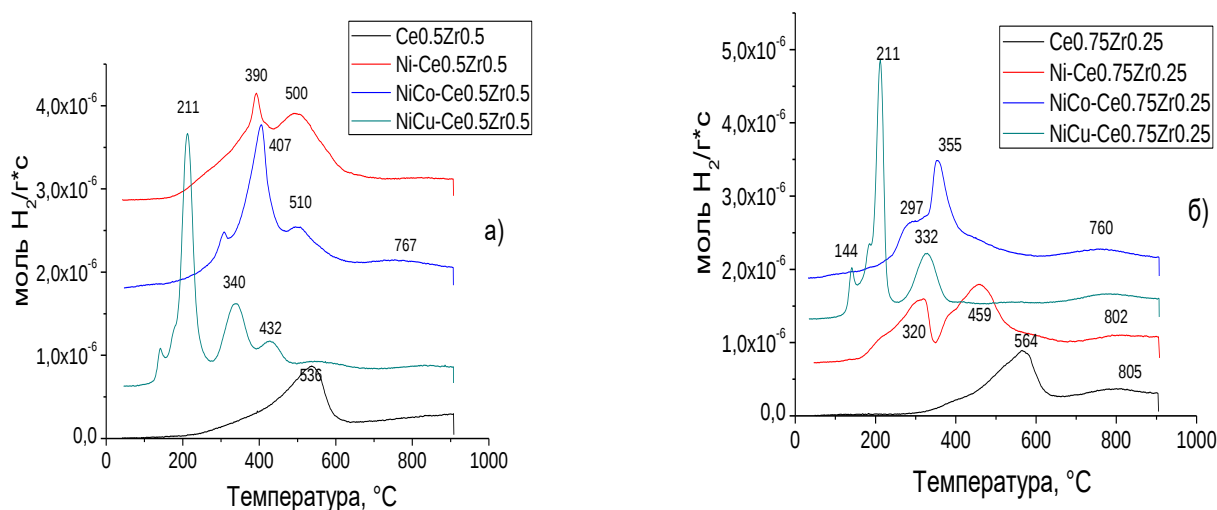


Рисунок 22 – Кривые восстановления H_2 -ТПВ для носителей и катализаторов при Ce/Zr=1 (а) и Ce/Zr=3 (б)

Таблица 14 – Поглощение водорода для носителей и нанесенных катализаторов

<i>Образец</i>	<i>Поглощение H_2, ммоль H_2 г⁻¹_{кат}</i>	<i>Восстанавливаемость *, %</i>
5 вес.% Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	2.2	(2.2-1.4)/0.85*100= 94
2.5 вес.% Ni-2.5 вес.% Co/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	2.1	(2.1-1.4)/1.06*100=66
5 вес.% Ni/ Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	2.2	(2.2-1.3)/0.85*100= 106
2.5 вес.% Ni-2.5 вес.% Co/ Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	2.3	(2.3-1.3)/1.06*100= 94
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	1.4	-
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	1.3	-

*Рассчитано по сравнению с теоретическими значениями, исключая восстановление носителя

4.2. Каталитические свойства материалов в реакциях углекислотной конверсии биотоплив

4.2.1. Скрининговые исследования в реакции углекислотной конверсии метана: нанесенные и «one-pot» системы (модифицирование носителя)

Все полученные образцы были изучены в реакции углекислотной конверсии метана. Методики проведения экспериментов описаны в разделе 2.3.2. На рисунке 23 показано изменение конверсий реагентов в ходе проведения реакции в течение около 3 часов при постоянной температуре. На рисунке 24 представлены соответствующие зависимости конверсий реагентов от времени протекания реакции и температуры, рассчитанные из значений, полученных путем усреднения около 600 точек при каждой температуре реакции в диапазоне 600-750 °С.

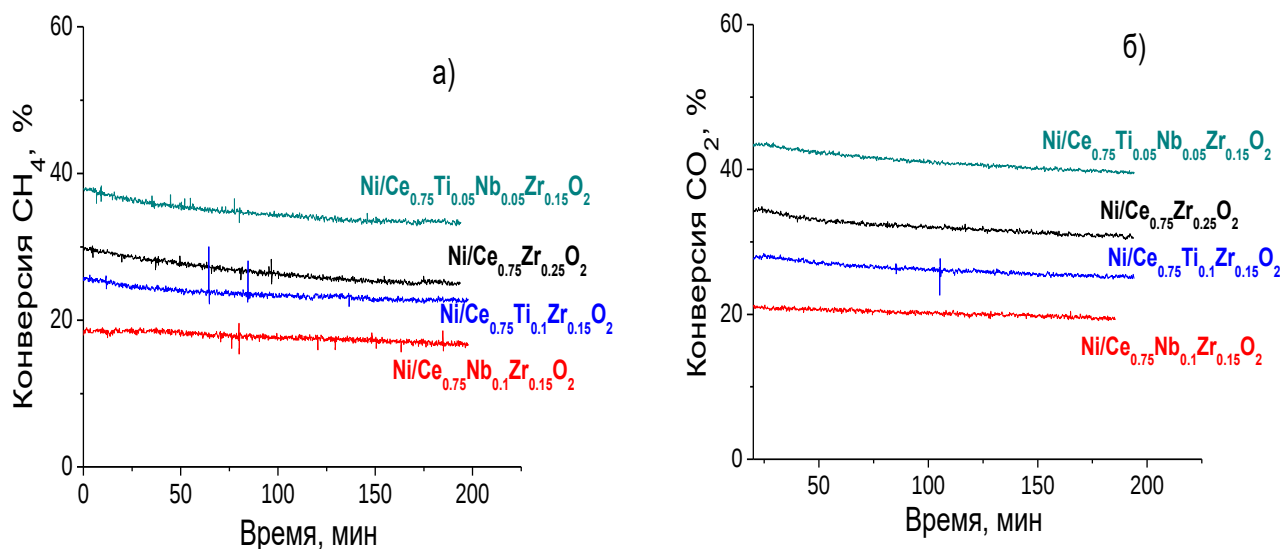


Рисунок 23 – Зависимость конверсии метана (а) и углекислого газа (б) от времени протекания реакции (нанесенные катализаторы) при 650°C

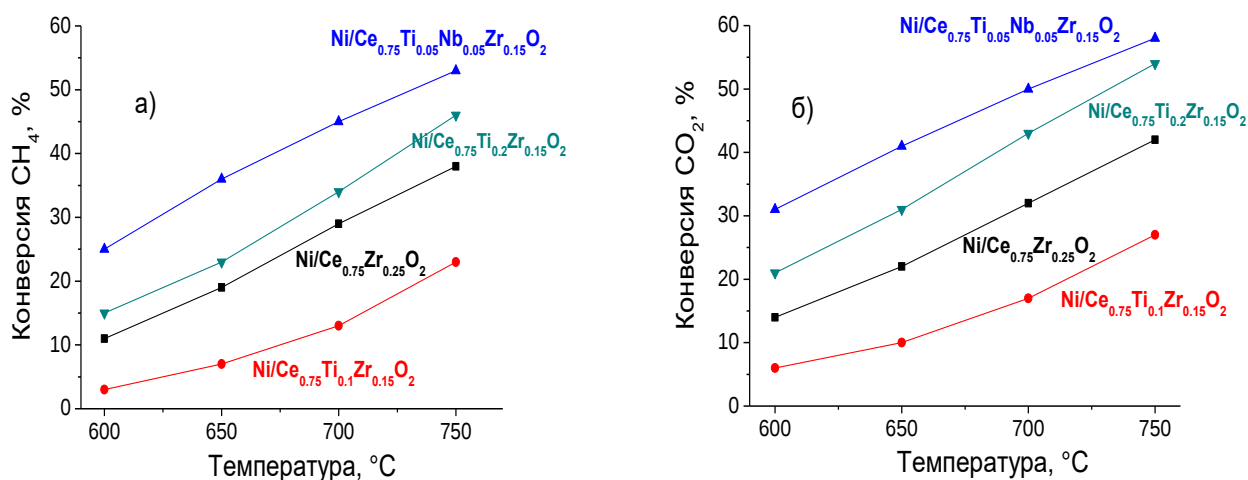


Рисунок 24 – Зависимость конверсии метана (а) и углекислого газа (б) от температуры (нанесенные катализаторы)

Результаты каталитических экспериментов показали одинаковую качественную оценку активности образцов по 2 методикам испытаний. Кроме того, был проведен количественный расчет скорости реакции, исходя из того, что реакция УКМ имеет первый порядок. В таблице 15 показаны рассчитанные кинетические параметры при 700 °C.

Таблица 15 – Расчет кинетических параметров для нанесенных катализаторов при 700 °C, $\tau=7.5$ мс

<i>Катализатор</i>	k_{eff}, c^{-1}	$W_0, M*c^{-1}$
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	45	0,2
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	38	0,2
Ni/Ce _{0.75} Nb _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	26	0,1
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	63	0,4

Таким образом, модифицирование сложного оксида катионами Nb и Ti приводит к увеличению активности и стабильности нанесенных катализаторов.

После реакции серия нанесенных катализаторов была изучена методом ПЭМ высокого разрешения. Показано образование углеродных нитей и нанотрубок, внутри которых находятся инкапсулированные частицы никеля (рис.25).

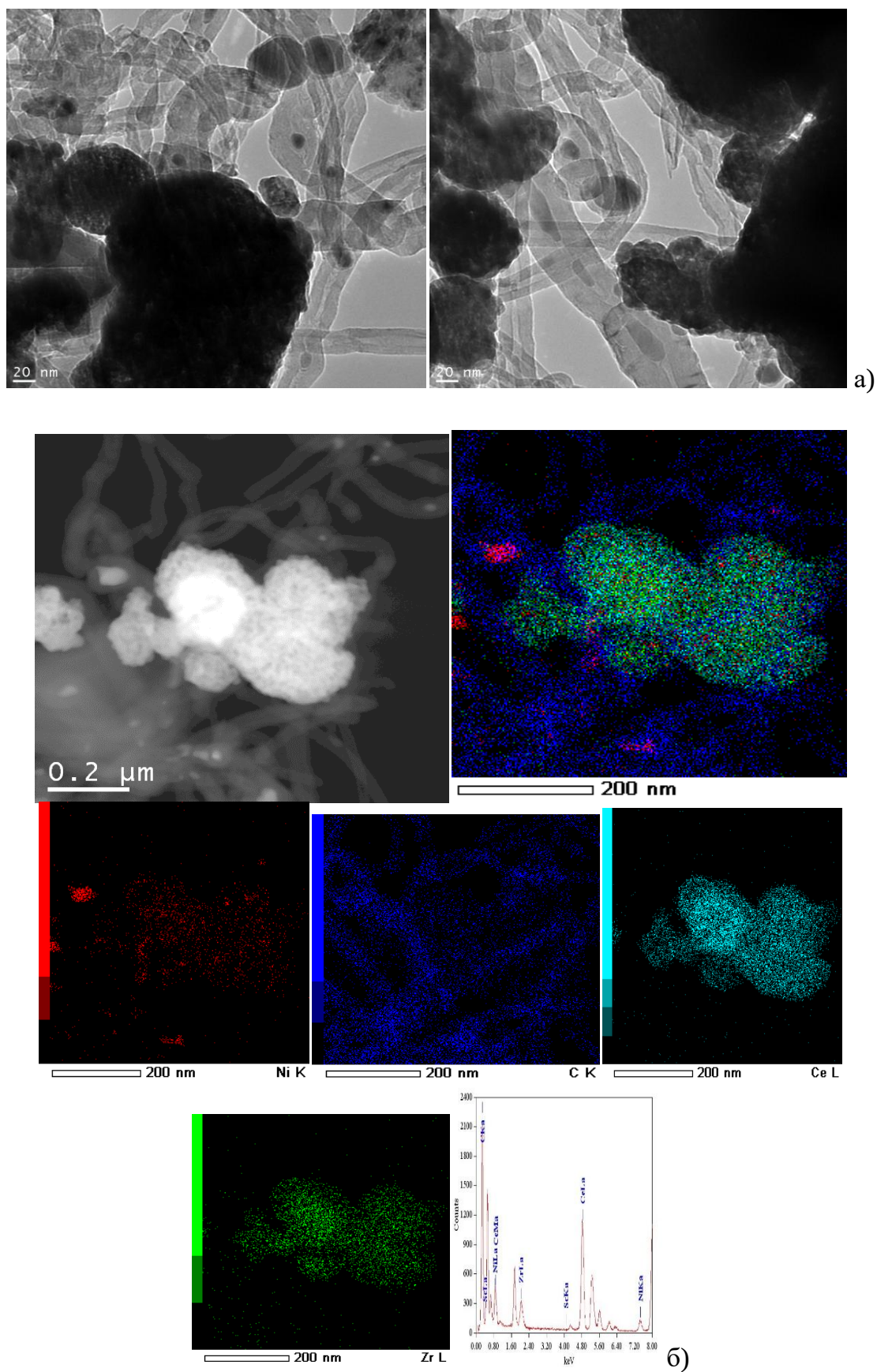


Рисунок 25 – ПЭМ после реакции УКМ для катализатора 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (а),
ПЭМ с ЭДС после реакции УКМ для катализатора 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (б)

На рисунке 26 представлены зависимости изменения массы отработанных образцов и концентрации CO_2 от температуры, полученные с помощью ТПО-ТГА анализа. Все нанесенные катализаторы, синтезированные в сверхкритической среде, имеют только один пик выделения CO_2 . Окисление углерода происходит в области 460-500°C для образцов 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Nb_{0.1}Zr_{0.25}O₂ и смещается в сторону более высоких температур 560-600°C для катализатора, модифицированного Ti, что соответствует окислению графитоподобного углерода [129, 128]. Повышение температуры удаления углерода соответствует повышенной степени графитизации углеродистых отложений, что делает их более устойчивыми к окислению [32]. В таблице 16 представлены значения потери массы для обеих серий нанесенных катализаторов – полученных с помощью метода полимерных предшественников и в сверхкритических флюидах. Потеря массы рассчитывалась без учета окисления Ni.

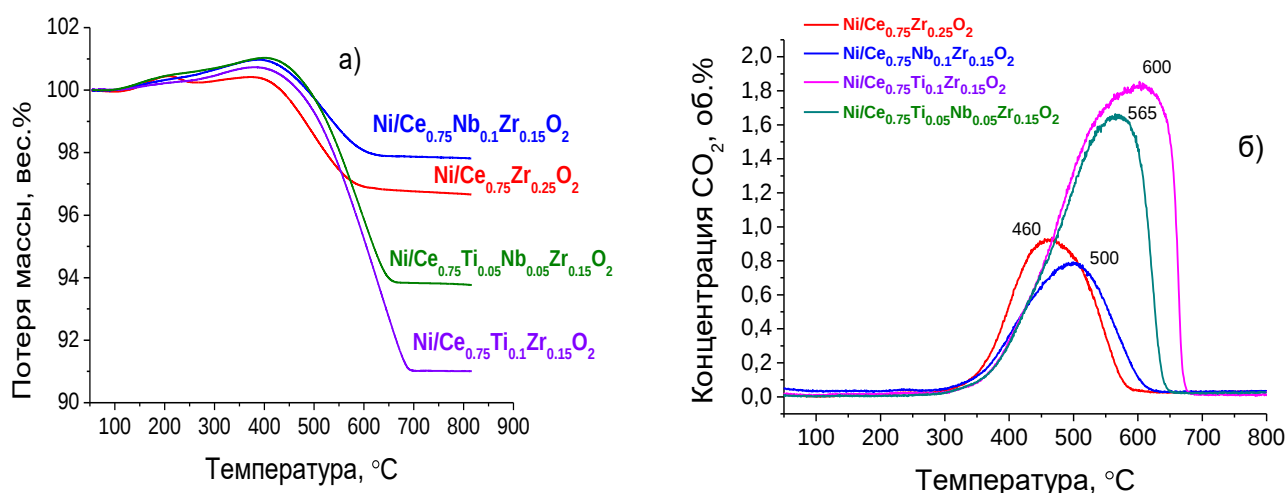


Рисунок 26 – Зависимость изменения массы (а) и концентрации CO_2 (б) от температуры

Таблица 16 – Рассчитанные значения потери массы (%) для нанесенных катализаторов

Катализатор	Пекини	Сверхкритический синтез
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	0	3.34
Ni/Ce _{0.75} Nb _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	0	2.19
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	2.75	8.99
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	5.8	6.24

В таблице 17 представлены результаты расчета скорости образования углерода. В соответствии с уравнением, представленным в главе 2.2.8.

Таблица 17 – Рассчитанные значения скорости образования углерода (ммоль / (г кат·ч)) для нанесенных катализаторов

<i>Катализатор</i>	<i>Пекини</i>	<i>Сверхкритический синтез</i>
$\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	0	1.39
$\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Nb}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$	0	0.91
$\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$	1.13	3.75
$\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$	2.42	2.6

Отдельной частью работы стало изучение «one-pot» систем. Были получены one-pot системы на основе немодифицированного сложного оксида, модифицированного совместно Ti и Nb, и модифицированного Ti с варьированием соотношения Ce:Ti. Катализаторы линейки «one-pot» были испытаны в процессе углекислотной конверсии метана. Зависимости конверсий реагентов от температуры представлены на рисунке 27. Показано, что увеличение содержания Ti приводит к росту конверсий метана и CO_2 , напротив совместное модифицирование носителя Ti и Nb значительно снижает активность соответствующего катализатора. Предположительно, это может быть связано с большим размером кристаллитов NiO ~90 нм для Ti-Nb содержащего катализатора, которые кроме того, могут сегрегироваться в объеме носителя, что показано ПЭМ в работе [132].

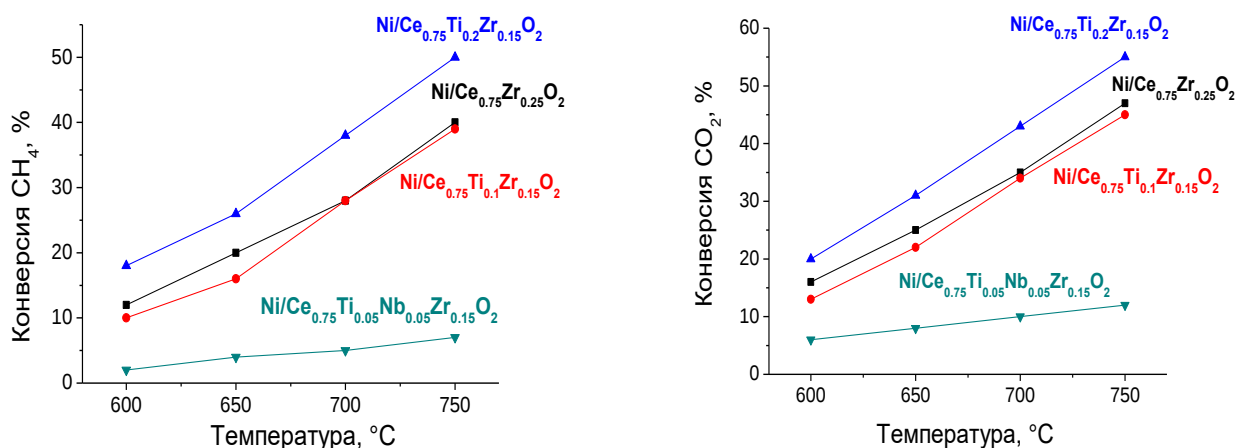


Рисунок 27 – Зависимости конверсии реагентов от температуры проведения реакции

Дальнейшим этапом работы стало детальное изучение кинетики для рассматриваемых систем. Так, на рисунке 28, было показано влияние способа введения Ni в состав катализатора. Обнаружено, что конверсия метана остается примерно постоянной в рассматриваемом диапазоне температур после прогрева до 750 °С. Этот результат является отличным от катализатора, полученного методом Пекини (рис.14).

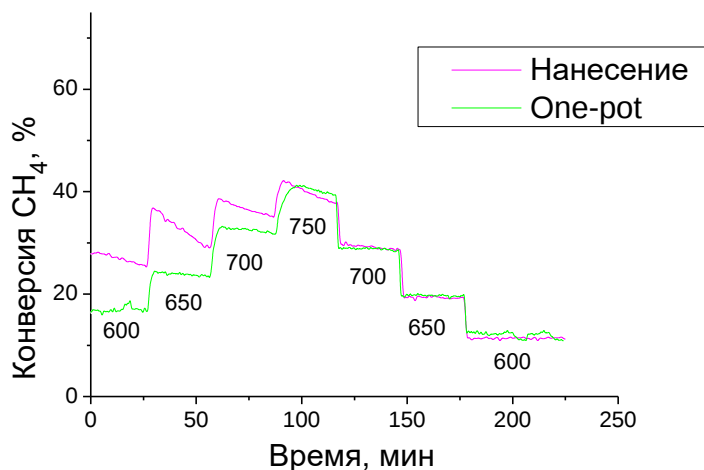


Рисунок 28 – Зависимость конверсии метана от времени и температуры протекания реакции (образец 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂)

Более того, результаты ПЭМ высокого разрешения после реакции УКМ показывают (рис.29), что в отличие от серии нанесенных катализаторов, на «one-pot» образцах не происходит образование углеродных нанотрубок и аморфного углерода, что косвенно свидетельствует о сильном взаимодействии между частицами никеля и

частицами оксидного носителя. Наблюдаются металлические частицы никеля, покрытые пленкой оксида никеля, декорированные катионами Ce и Zr [119, 130]. В более ранней работе нашей лаборатории [137] и в литературе [138] методом ПЭМ показано, что поверхность частиц Ni небольшого размера (~5 нм) покрыта пленкой оксида никеля и фрагментами носителя.

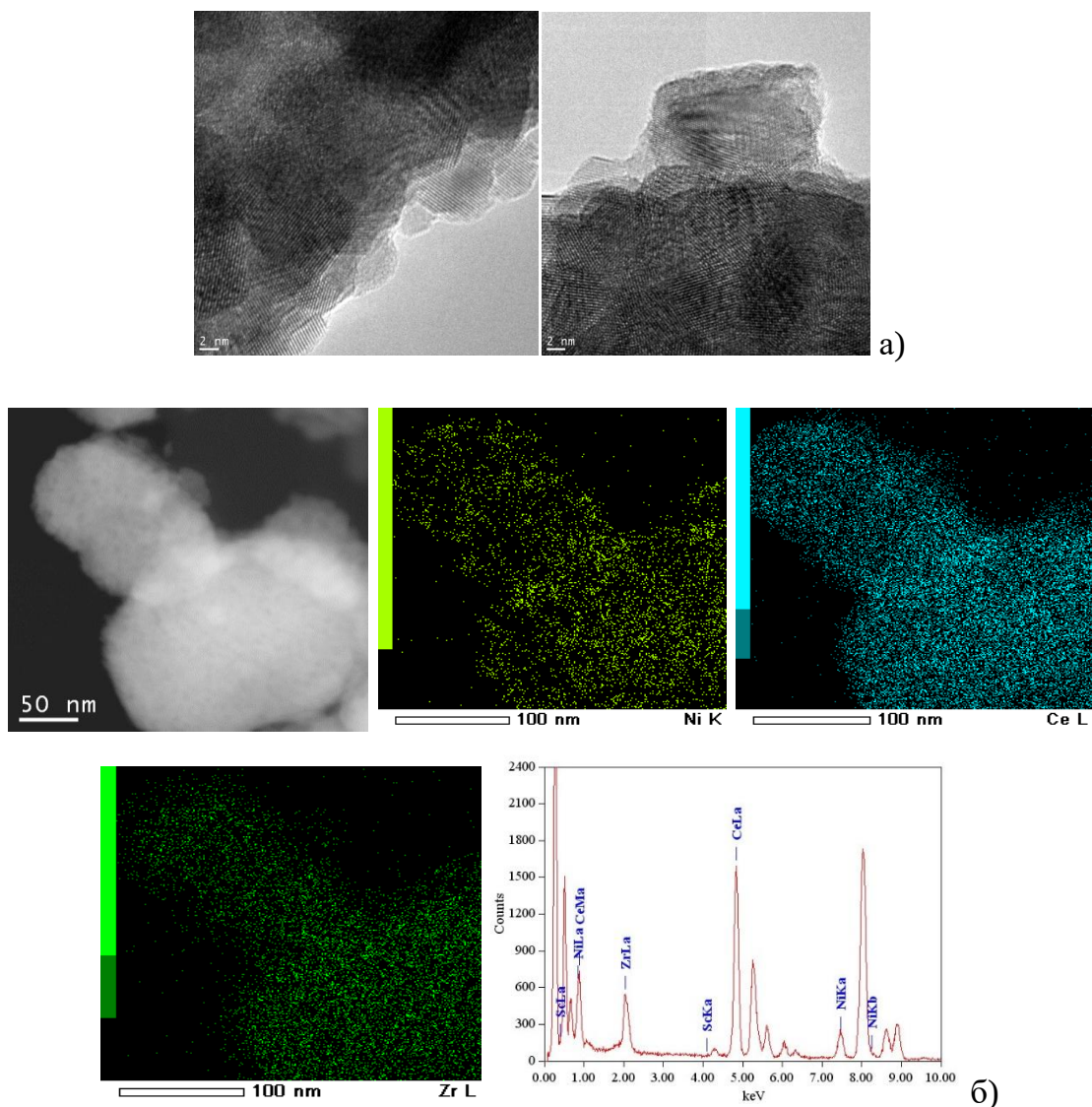


Рисунок 29 – Снимки ПЭМ для 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ («one-pot») (а) и снимки ПЭМ с ЭДС для 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ («one-pot») (б)

Как было показано на рисунке 28, способ введения Ni в случае немодифицированного носителя не изменяет активность катализатора. Для того, чтобы понять природу этого явления, были проведены дополнительные испытания на длительность (методика А, см. раздел 2.3.2). Были получены данные для трех пар катализаторов: 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, 5 вес. %Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.1}Zr_{0.15}O₂ и 5

вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.25}O₂, в которых никель был введен методом пропитки либо «one-pot» методом (рис.30).

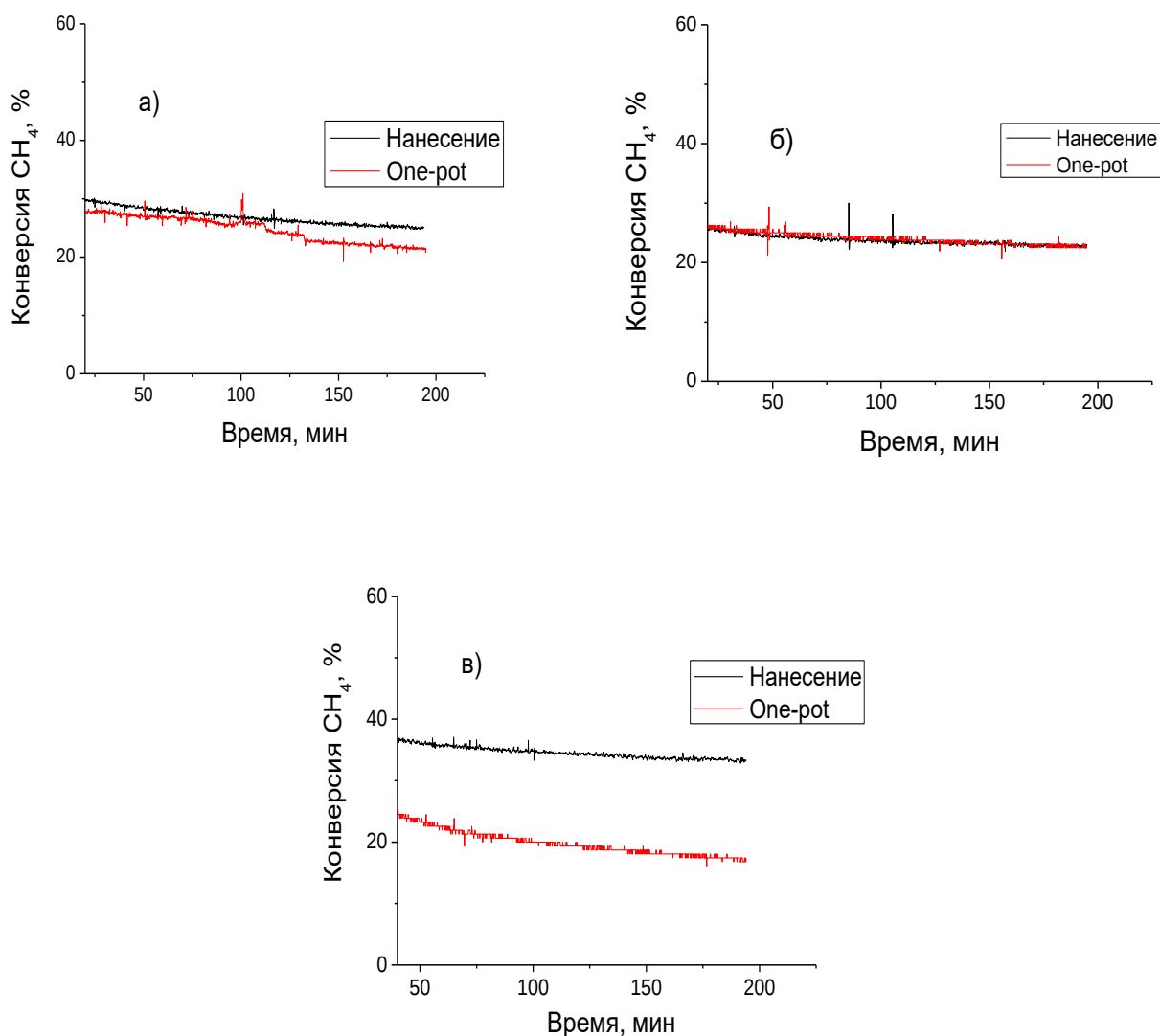


Рисунок 30 –Зависимость конверсии метана от времени протекания реакции для пар катализаторов: (а) 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, (б) 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.1}Zr_{0.15}O₂ и (в) 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.25}O₂

Результаты экспериментов показали, что в случаях немодифицированного сложного оксида церия-циркония и допированного Ti катализатора, метод введения Ni не влияет на каталитическую активность образцов. Результаты согласуются с результатами начальной скорости реакции (см.выше) для пары образцов состава 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂. Тем не менее, наблюдается значительная разница (примерно в 4

раза) в активности и с результатами начальной скорости реакции для пары 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.25}O₂ [132]. Это может быть связано с тем, что для образца «one-pot» меньше и удельная поверхность, и часть никеля локализована в объеме частиц носителя.

Следующим этапом работы стало итоговое сравнение метода синтеза носителя. На рисунке 31 приведены зависимости конверсии метана от температуры и времени проведения реакции для двух линеек катализаторов – нанесенные и «one-pot».

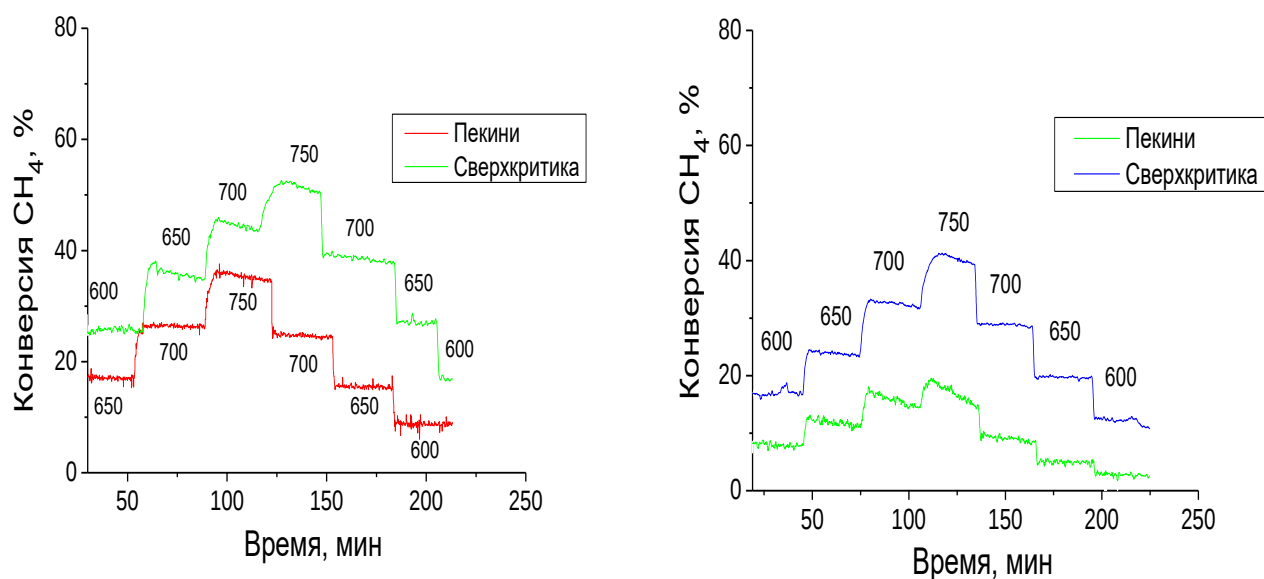


Рисунок 31 –Зависимость конверсии метана от времени протекания реакции (слева - нанесенный катализатор состава 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.25}O₂, справа – «one-pot» катализатор состава 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂)

Как следует из этих данных, для разных составов носителя синтез в сверхкритических условиях позволяет получить более высокую активность по сравнению с методом Пекини.

По данным РФА обнаружено, что при введении катионов титана и ниобия происходит увеличение параметра решетки модифицированных носителей по сравнению с церий-циркониевым оксидом для каждой из групп носителей (табл.18).

Таблица 18 – Значения параметра решетки флюоритоподобной фазы носителей (Å)

<i>Образец</i>	<i>Пекини</i>	<i>Сверхкритический синтез</i>
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	5.356	5.369
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	5.385	5.378
Ni/Ce _{0.75} Nb _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	5.370	5.388
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	5.383	5.390

Параметр решетки оксида увеличивается при модифицировании носителя, более того, максимальный рост значений достигается для носителей, полученных в сверхкритических флюидах. Увеличение параметра решетки флюорита можно объяснить наличием катионов Ce³⁺, так как его радиус (1,14 Å) больше, чем у Ce⁴⁺ (0,97 Å) [139], что сопровождается появлением вакансий по кислороду. Более того, в работе [140] показано, что доля катионов Ce³⁺ коррелирует с количеством кислородных вакансий. Стоит подчеркнуть, что радиус катионов Ti⁴⁺ (0,74 Å) и Nb⁵⁺ (0,74 Å) существенно меньше, по сравнению с радиусом Ce³⁺, поэтому их наличие не может способствовать росту значения параметра решетки флюорита.

Полученные результаты согласуются с данными РФЭС для рассматриваемой группы катализаторов (табл.19). Показано, что при допировании носителя катионами Ti и Nb, доля катионов Ce³⁺ возрастает.

Таблица 19 – Данные РФЭС о поверхностном соотношении элементов

<i>Образец</i>	<i>[Ce]*</i>	<i>[Ce³⁺]/[Ce], %</i>	<i>[Ni]*</i>	<i>[Ni²⁺]/[Ni], %</i>	<i>[Ti]*</i>	<i>[Nb]*</i>
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	0.81	50	0.15	10	-	-
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	0.79	60	0.15	10	0.10	-
Ni/Ce _{0.75} Nb _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	0.79	55	0.19	10	-	0.13
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	0.75	60	0.10	10	0.04	0.09

*Соотношения нормированы на [Ce+Zr+Ti+Nb]

В случае «one-pot» катализаторов, в том числе модифицированных титаном (табл.20) показано, что наблюдается увеличение параметра решетки с увеличением количества титана. Это связано с наличием катионов Ce^{3+} , поскольку ионный радиус катиона Ce^{3+} существенно выше, чем для катионов Ce^{4+} , Zr^{4+} (0.84 Å) и Ti^{4+} . Не исключено, что часть катионов титана также может находиться в состоянии $3+$, что приводит к большему катионному радиусу и увеличению параметра решетки.

Таблица 20 – Значения параметра решетки флюорита для носителей и «one-pot» Ni-содержащих катализаторов, полученных методом сверхкритического синтеза (Å)

<i>Образец</i>	<i>Нанесенный</i>	<i>One-pot</i>
$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	5.368	5.371
$\text{Ce}_{0.75}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$	5.378	5.376
$\text{Ce}_{0.75}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$	5.393	5.393

4.2.1.1. Варьирование условий восстановления

По результатам испытаний, представленным в разделе 4.2.1, было показано, что в группе катализаторов с модифицированным носителем, образец, модифицированный Ti и Nb, является наиболее активным и стабильным. Поскольку температура восстановления может значительным образом влиять на активность катализатора, то являлось необходимым провести сравнение условий на примере активного и стабильного катализатора по результатам скрининга нанесенных катализаторов с модифицированным носителем. Таким образом, на его примере было показано влияние условий восстановления на активность и стабильность изучаемых систем в процессе УКМ.

Восстановление проводили в потоке 5 об. % H_2/Ar [132] при различных температурах и времени: А) $T=600^\circ\text{C}$, 1 час (используется во всех экспериментах, кроме случаев, специально оговоренных), Б) $T=600^\circ\text{C}$, 2 часа, В) $T=450^\circ\text{C}$, 2 часа, Г) $T=700^\circ\text{C}$, 1 час.

На рисунке 32 представлены зависимости конверсий реагентов и выходов продуктов от времени протекания реакции на катализаторах, восстановленных в различных условиях.

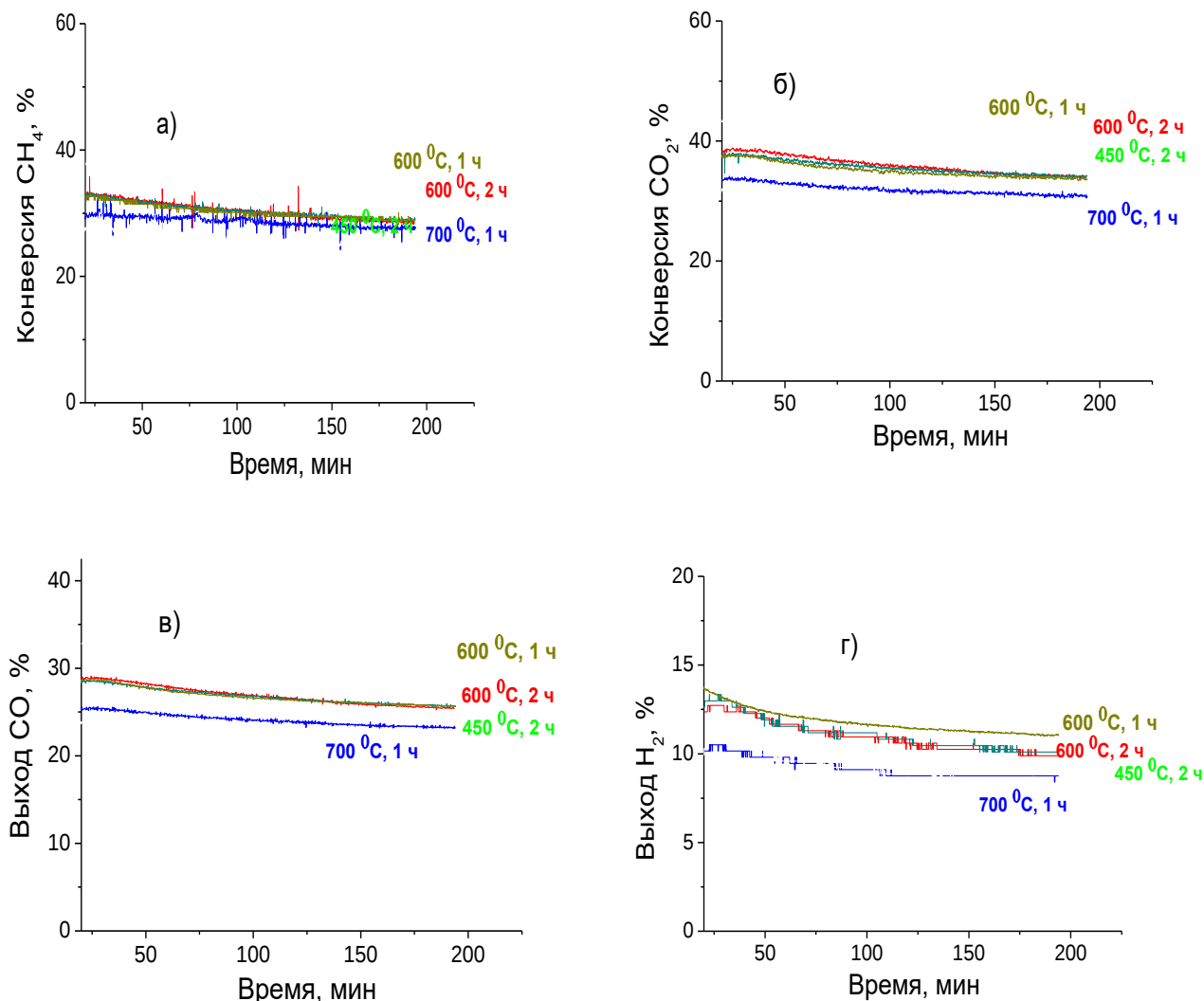


Рисунок 32 –Зависимости конверсий реагентов (а,б) и выходов продуктов (в,г) от времени протекания реакции

Таким образом, показано, что условия предварительного восстановления не оказывают существенного влияния на каталитическую активность и стабильность. Было показано, что восстановление даже при 450 °C позволяет достичь высокой каталитической активности. Как видно из данных H_2 -ТПВ (рис.18), при данной температуре наиболее вероятно происходит восстановление частиц никеля, ответственных за активацию молекул метана в процессе УКМ. Восстановление при 700

°C приводило к небольшому снижению каталитической активности, поэтому до проведения каталитических экспериментов все катализаторы прогревали в потоке водорода при 600 °C в течение 1 ч, что по данным H₂-ТПВ было достаточно для восстановления форм никеля в составе всех синтезированных катализаторов [132].

4.2.1.2. Расчет кинетических характеристик активных и стабильных катализаторов

По формулам, описанным в разделе 2.3.2, был проведен расчет энергии активации для нанесенных катализаторов - наиболее активного и стабильного образца 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂ и для немодифицированного образца состава 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂. Результаты представлены на рисунке 33 и в таблице 21.

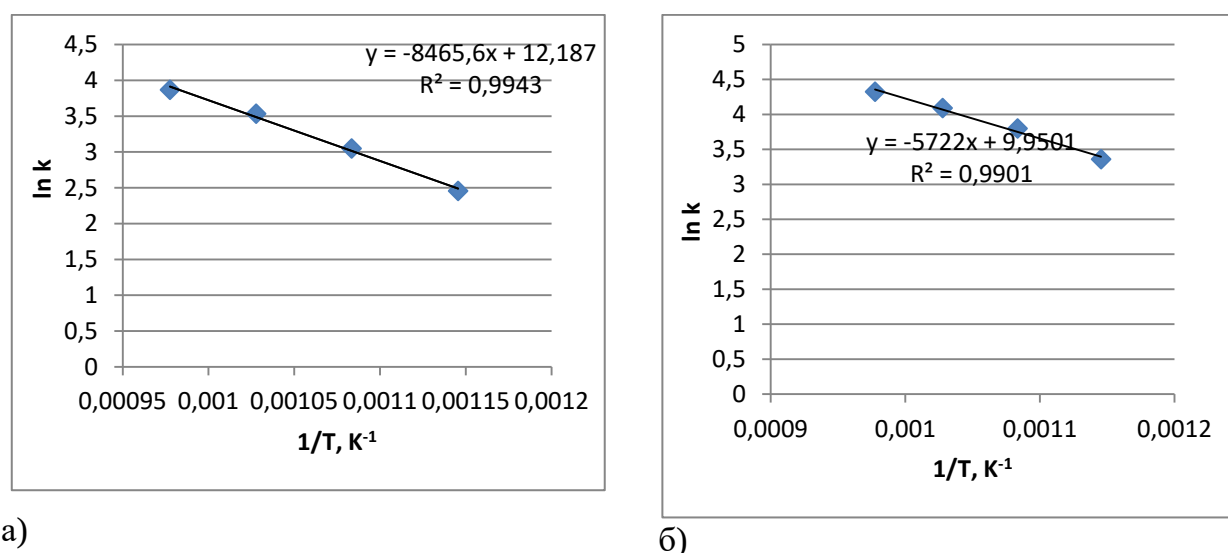


Рисунок 33 – Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры для катализаторов 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (а) и 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂ (б)

Таблица 21 – Рассчитанные значения констант скорости реакции и кажущейся энергии активации (нанесенные катализаторы), $\tau=10$ мс

Катализатор	k (700 °C), s^{-1}	$E_{a\text{ eff}}$ кДж/моль
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	35	70±4
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	60	47±3

Полученные значения кажущейся энергии активации реакции УКМ сопоставимы с литературными данными для похожих систем на основе Ce-Zr оксида. Так, для катализатора $\text{Ni/Pr}_{0.15}\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2/\text{YSZ}$ значение составило 114 кДж/моль [2]. Образец $\text{Ni-SiO}_2@\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ имеет значение 46 кДж/моль [109], а в работе [141] рассчитанная кажущаяся энергия активации для катализатора $\text{Ni/CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ составила 51 кДж/моль.

4.2.2. Скрининговые исследования в реакции углекислотной конверсии этанола: нанесенные системы (модифицирование носителя)

На рисунке 34 представлены зависимости конверсии этанола и CO_2 , выхода водорода и состава синтез-газа от температуры. Условия каталитического эксперимента описаны в разделе 2.3.1. Для всех исследованных катализаторов наблюдаются высокие конверсии этанола и CO_2 , а также выход водорода. При температуре 750 °С с полной конверсией этанола и конверсией CO_2 70-90% выход водорода составил ~ 60%. Уменьшение конверсии этанола и CO_2 при понижении температуры хорошо согласуется с известными термодинамическими зависимостями [24, 142, 143].

В работе [144] показано, что ряд активности образцов для всех температур соответствует увеличению величин поглощения водорода в экспериментах H_2 -ТПВ, тогда как для рассматриваемой линейки катализаторов этой закономерности не выявлено. При температурах выше 650 °С конверсия этанола увеличивается в следующем порядке: 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.1}Zr_{0.15}O₂ < 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ < 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Nb_{0.1}Zr_{0.15}O₂ < 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂. Как видно из графиков конверсии этанола и CO_2 , а также выхода водорода, при температуре ≥ 650 °С образец 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂ является наиболее активным [142].

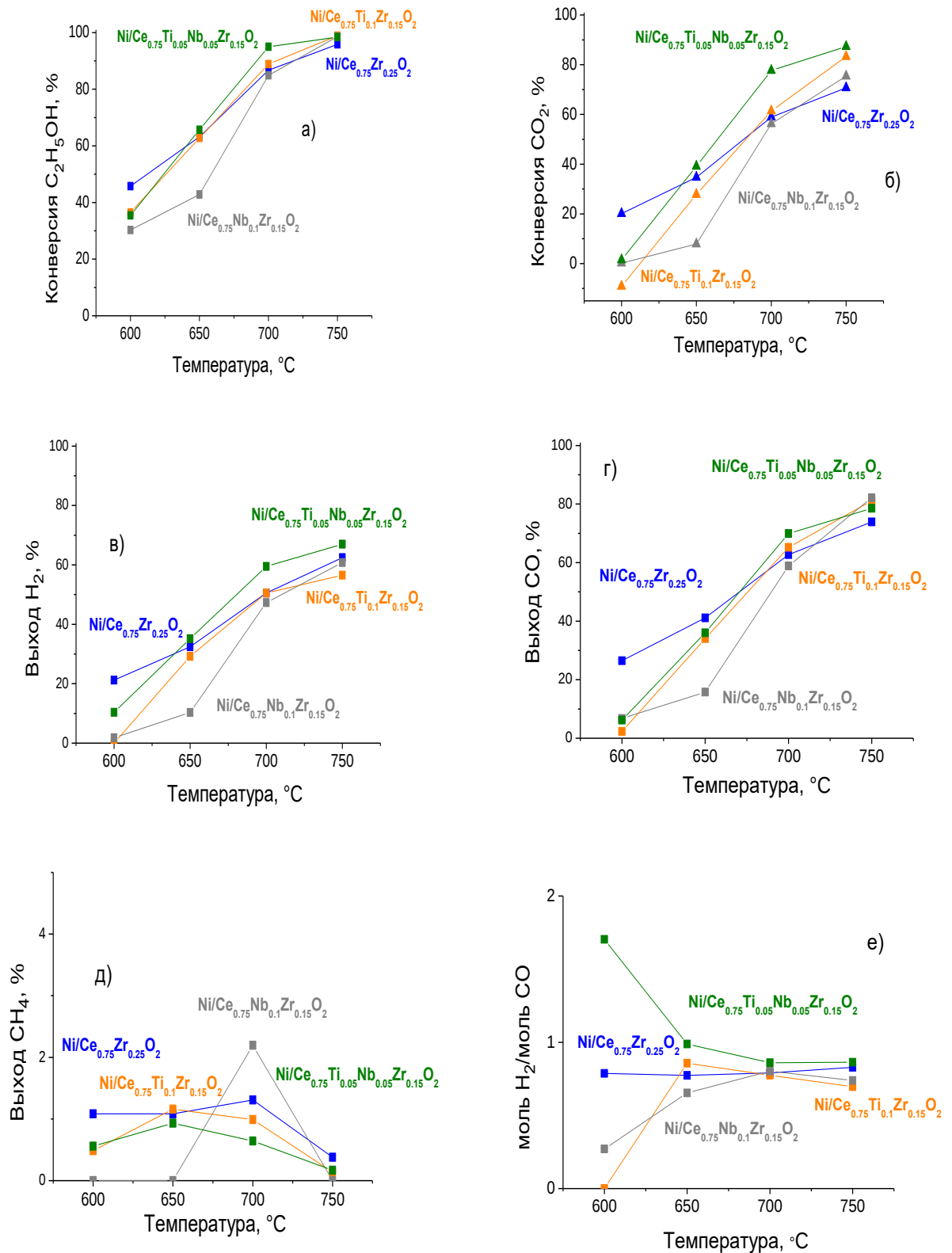


Рисунок 34 – Зависимости конверсий этанола и CO_2 (а,б), выхода водорода, CO и метана (в,г,д) и соотношения H_2/CO (е) от температуры реакции

При температуре 600 и 650 °C наблюдается значительное снижение активности всех катализаторов. В качестве примера на рисунке 35 представлена зависимость

концентраций CO_2 и продуктов от времени проведения реакции и температуры для Nb-содержащего катализатора. Это связано с тем, что титан и ниобий образуют кислотные центры Льюиса на поверхности катализаторов, которые при этой температуре могут ускорять побочную реакцию дегидратации этанола с образованием двойной связи $\text{C}=\text{C}$ с последующей полимеризацией и образованием углеродистых отложений. По данным H_2 -ТПВ (рис.18), введение ниобия значительно снижает процент восстановления никеля, уменьшая количество активных центров металлического никеля, чем можно объяснить снижение активности катализатора в реакции УКЭ [144]. Снижение отношения H_2/CO с ростом температуры указывает на протекание в системе побочного процесса – обратной паровой конверсии CO .

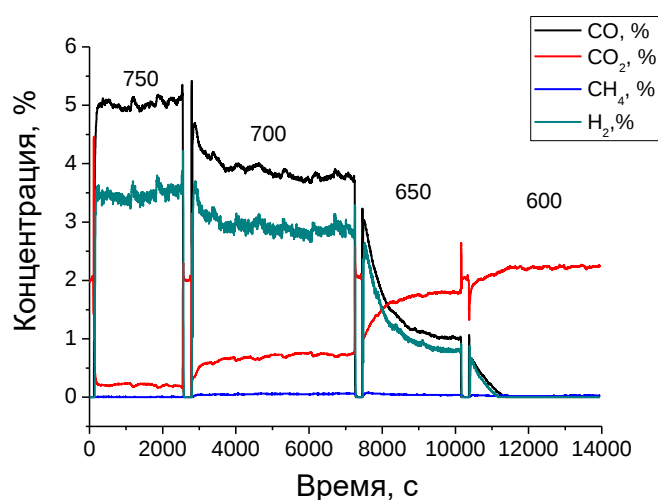


Рисунок 35 – Зависимости концентраций CO_2 и продуктов реакции от температуры и от времени проведения реакции

Стоит отметить, что качественные закономерности активности образцов схожи с результатами каталитических испытаний в реакции УКМ.

Для нанесенных катализаторов был произведен расчет начальной скорости реакции УКМ и УКЭ в приближении первого порядка реакции по метану и этанолу, соответственно.

В таблицах 22-23 приведены значения кинетических параметров для нанесенных катализаторов в процессах УКЭ и УКМ соответственно.

Таблица 22 – Расчет кинетических параметров при 700 °С для нанесенных катализаторов в УКЭ, $\tau=10$ мс

<i>Катализатор</i>	k_{eff}, c^{-1}	W_0, M^*c^{-1}
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	204	0.18
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	189	0.16
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	299	0.26

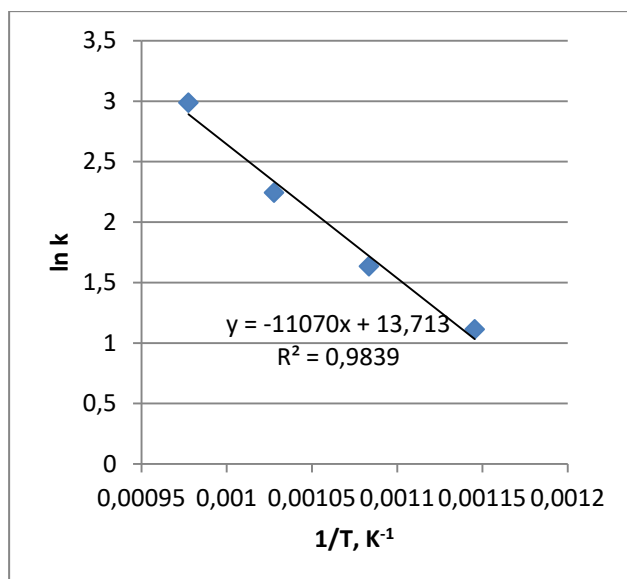
Таблица 23 – Расчет кинетических параметров при 700 °С для нанесенных катализаторов в УКМ, $\tau=7.5$ мс

<i>Катализатор</i>	k_{eff}, c^{-1}	W_0, M^*c^{-1}
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	45	0.29
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	38	0.24
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	63	0.40

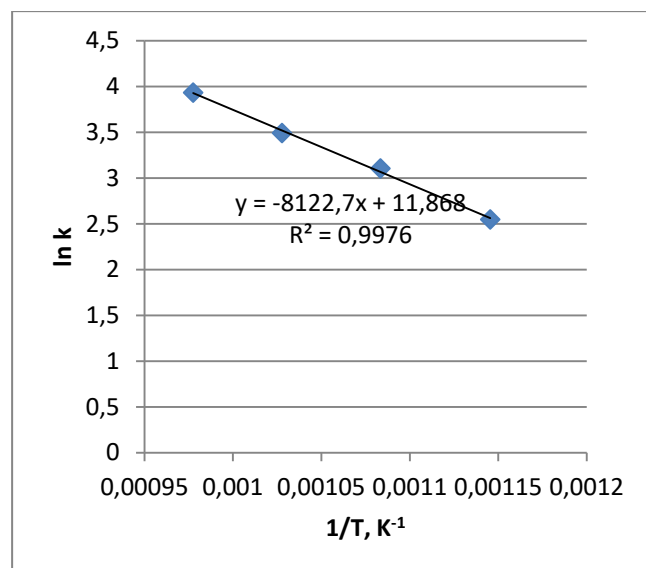
Таким образом, модифицирование сложного оксида церия-циркония приводит к росту каталитической активности, самым активным катализатором является образец, модифицированный совместно Ti и Nb.

4.2.3. «One-pot» системы (Пекини и сверхкритический синтез)

По формулам, приведенным в разделе 2.3.2, был проведен расчет энергии активации для «one-pot» образцов, полученных обоими методами синтеза (рис.36 и табл.24).



а)



б)

Рисунок 36 – Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры для 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (Пекини) (а) и 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (сверхкритический синтез) (б)

Таблица 24 – Рассчитанные значения констант скорости реакции УКМ и кажущейся энергии активации

<i>Катализатор</i>	<i>k (700 °C), с⁻¹</i>	<i>E_{a eff} кДж/моль</i>
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ (Пекини)	9	92±8
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ (Сверхкр.синтез)	33	67±2

Таблица 25 суммирует данные по катализаторам в линейке сверхкритического синтеза в зависимости от метода введения Ni.

Таблица 25 – Рассчитанные значения констант скорости реакции и кажущейся энергии активации

<i>Катализатор</i>	<i>Метод введения Ni</i>	<i>k (700 °C), c⁻¹</i>	<i>E_{a eff} кДж/моль</i>
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Нанесение	34	70±3
	«One-pot»	33	67±2
Ni/Ce _{0.75} Ti _{0.05} Nb _{0.05} Zr _{0.15} O ₂	Нанесение	60	47±3
	«One-pot»	5	60±8

4.2.4. Скрининговые исследования в реакции углекислотной конверсии метана: нанесенные и «one-pot» системы (биметаллические катализаторы)

В текущей части работы было проведено изучение Ni-содержащих катализаторов на основе сложного оксида церия-циркония с добавлением второго металла (Co, Cu). Выбор использования вышеуказанных металлов обусловлен тем, что кобальт и медь могут формировать наночастицы биметаллического сплава и разбавлять ансамбли никеля, тем самым уменьшая зауглероживание в ходе реакции УКМ (раздел 1.3.4).

На рисунке 37 представлены зависимости конверсий метана и CO₂ от температуры проведения реакции для нанесенных катализаторов, содержащих медь и кобальт, с различным соотношением Ce/Zr.

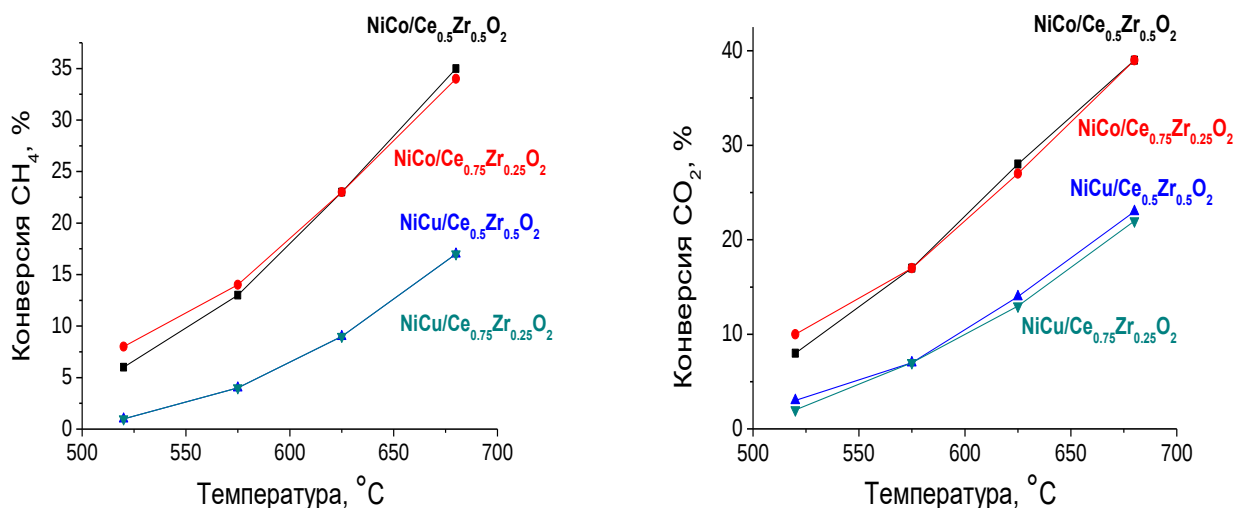


Рисунок 37 – Зависимости конверсий метана и CO_2 от температуры проведения реакции

Как видно из рисунка 37, соотношение Ce/Zr почти не влияет на активность соответствующих пар катализаторов. Стоит подчеркнуть, что никель-медный катализатор ($\text{Ni}:\text{Cu}=1:1$) малоактивен в УКМ. Это может быть связано с частичным блокированием атомов никеля в наночастицах сплавов атомами меди, существенно менее эффективными в активации $\text{C}-\text{H}$ связи молекулы метана.

Для $\text{Ni}-\text{Co}$ биметаллических катализаторов было изучено влияние соотношения Ce/Zr в носителе. На рисунке 38 показаны зависимости конверсий метана для нанесенных и «one-pot» катализаторов с соотношением $\text{Ce}/\text{Zr}=3$ и 1 в сложном оксиде $\text{Ce}-\text{Zr}$ соответственно, суммарное количество металлов составило 5 вес.%, $\text{Ni}:\text{Co}=1/1$.

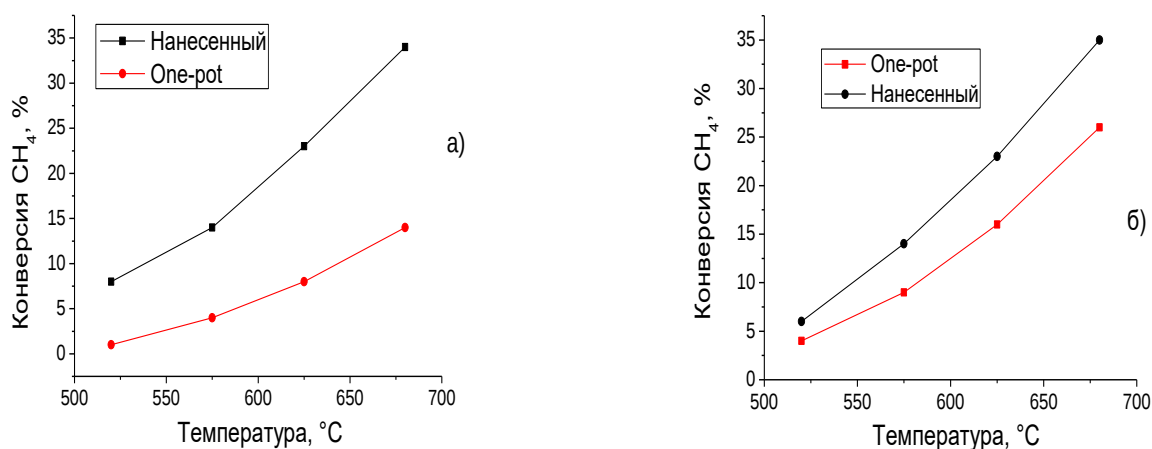


Рисунок 38 – Зависимости конверсий метана от температуры проведения реакции при $\text{Ce}/\text{Zr}=3$ (а) и $\text{Ce}/\text{Zr}=1$ (б)

В литературе [119] на примере никель-содержащих катализаторов было показано преимущество нанесения методом пропитки по влагеёмкости. Объясняется это тем, что при «one-pot» синтезе частицы металлов распределены в объёме катализатора, а не на его поверхности, тем самым активность снижается из-за ограниченной доступности металла. Поэтому для более детального исследования были выбраны более активные Ni-Co нанесенные катализаторы.

На рисунке 39 представлены данные по исследованию активности Ni и Ni-Co катализаторов на основе Ce-Zr носителей в реакции УКМ. При повышении температуры конверсии реагентов и выходы продуктов увеличиваются на всех образцах. Видно, что биметаллические катализаторы являются менее активными, чем монометаллические. Максимальная величина конверсии метана при 680°C составляет 45 и 41% для Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, соответственно, при этом величина конверсии CO₂ выше конверсии метана и практически одинакова для обоих катализаторов. Существенное различие конверсии CO₂ и CH₄ во всем диапазоне изучаемых температур связано с влиянием основной побочной реакции в системе – обратной паровой конверсии CO [63]. Водород реагирует с CO₂ с образованием CO и воды, что приводит к уменьшению соотношения H₂ к CO в продуктах реакции относительно теоретического (H₂/CO=1). Кроме того, наблюдается закономерность изменения каталитических свойств в зависимости от соотношения Ce:Zr в оксиде. Конверсии реагентов и выход продуктов выше для моно- и биметаллических катализаторов на носителе Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂. При этом оба биметаллических катализатора менее активны по сравнению с монометаллическими.

Поскольку реакция имеет нулевой порядок по CO₂, скорость реакции не должна зависеть от концентрации окислителя и, соответственно, от кислородной подвижности оксидного носителя. Кроме того, по данным H₂-ТПВ, глубина восстановления обоих носителей близка. Таким образом, разница в активностях катализаторов на основе носителей с различным соотношением церия к цирконию может быть связана с размером частиц нанесённого металла. Для биметаллических катализаторов ОКР частиц сплава составляет 20 нм для Ni-Co/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и 65 нм для Ni-Co/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, таким образом, можно предположить, что более высокая активность катализаторов на основе носителя Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ связана с большей дисперсностью частиц нанесённого

металла [145]. Так как каталитическая активность никеля в реакции УКМ выше, чем у кобальта [146], более низкая активность у биметаллических катализаторов связана с более низкой концентрацией никеля на поверхности.

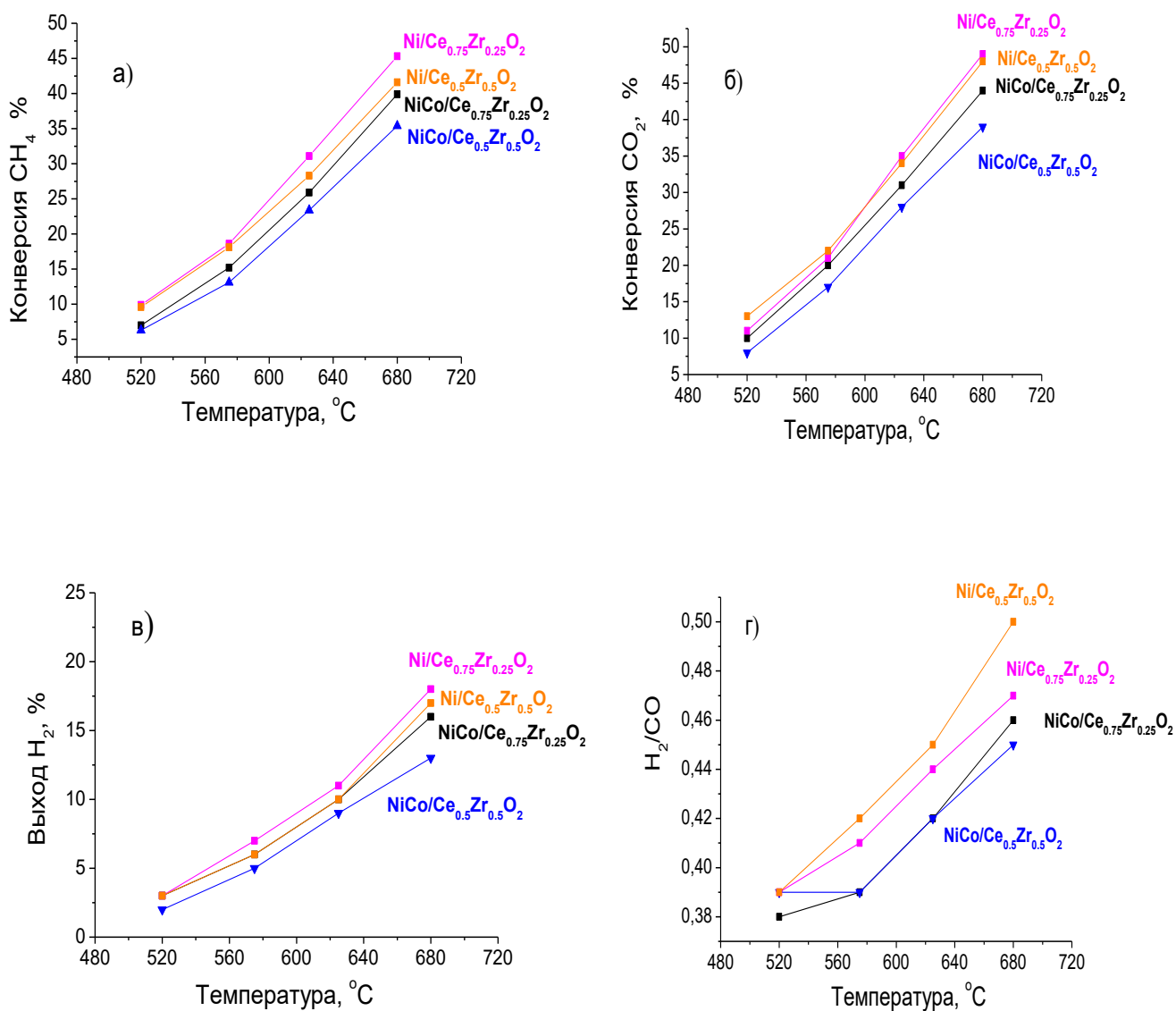


Рисунок 39 – Зависимости конверсии метана и CO_2 (а,б), выхода водорода (в) и соотношения H_2/CO (г) от температуры

При изучении стабильности проводилось варьирование содержания Ni и Co при суммарном их содержании в катализаторе 5 вес.%, носителем был выбран $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. На рисунке 40 представлены зависимости конверсий метана и CO_2 , а также соотношения H_2/CO при температуре 630 °C в течение 3 часов.

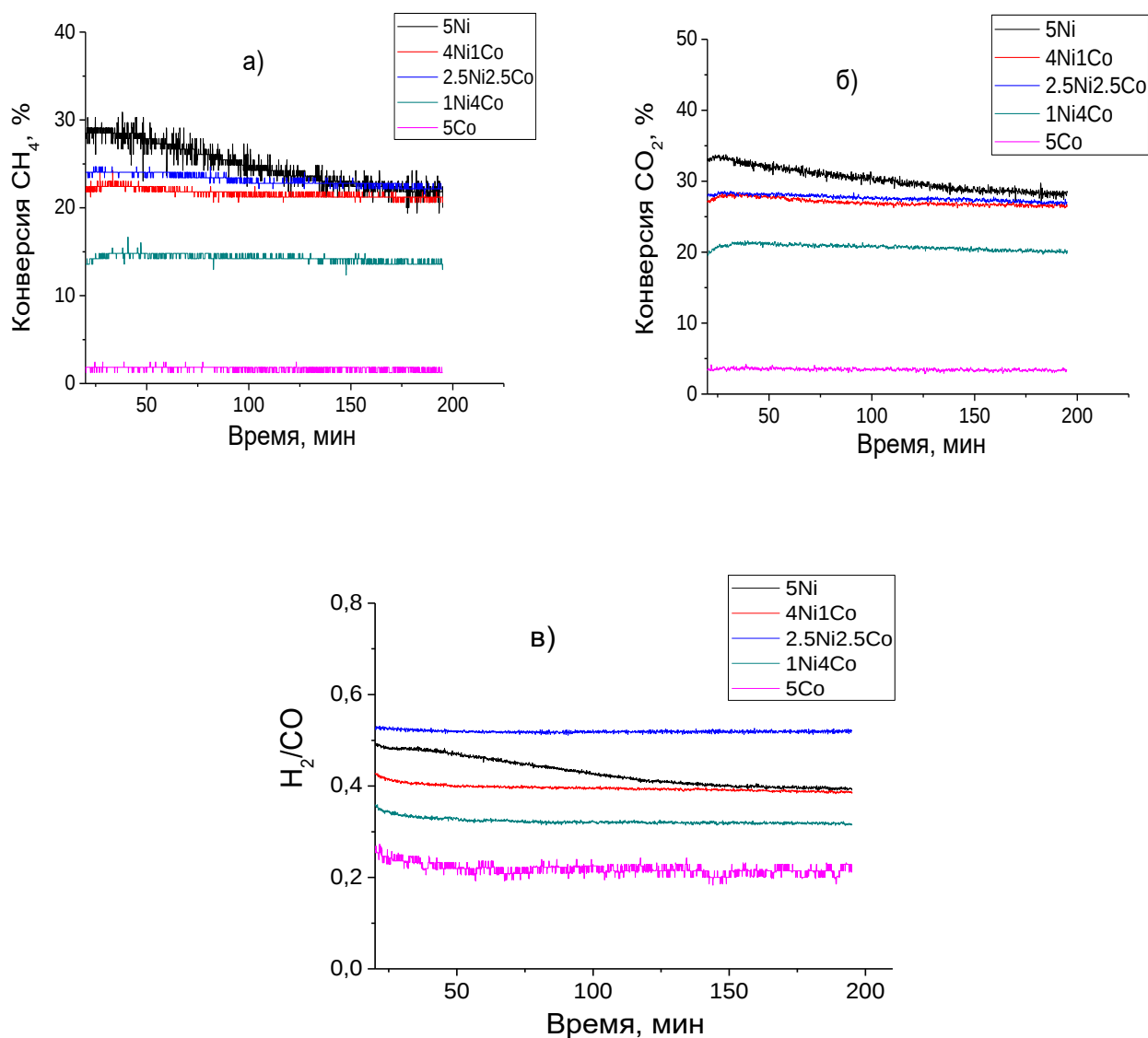


Рисунок 40 – Зависимости конверсий метана и CO_2 (а,б), и соотношения H_2/CO (в) от времени проведения реакции

Методом КР спектроскопии для носителя $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ показана высокая дефектность и наличие кислородных вакансий в структуре флюорита, что также может приводить к росту устойчивости к коксообразованию, как было показано ранее на носителях, полученных в сверхкритической среде [130]. Стоит подчеркнуть, что максимальные начальные значения кинетических параметров достигаются в случае Ni-содержащего монометаллического катализатора. Однако, в первый час реакции катализатор постепенно снижает свою активность. Кобальт-содержащий монометаллический катализатор наименее активен. Никель-кобальтовые биметаллические образцы занимают промежуточное положение по активности, но при этом остаются стабильными в течение 3 часов реакции УКМ.

Для этой группы катализаторов был произведен расчет констант и начальной скорости реакции (табл.26).

Таблица 26 – Расчет кинетических параметров для нанесенных катализаторов в УКМ при 630 °C, $\tau=7.5$ мс

<i>Катализатор</i>	$k_{eff} \text{ c}^{-1}$	$W_0, \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$
5 вес.%Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	19	0.19
5 вес.%Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	21	0.21
2.5 вес.%Co - 2.5 вес.%Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	13	0.17
2.5 вес.%Co - 2.5 вес.%Ni /Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	16	0.2

На рисунке 41 представлены снимки 2.5 вес.% Ni-2.5 вес.% Co/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ катализатора после УКМ. Данные ПЭМ с ЭДС указывают на образование углерода, при этом на поверхности носителя наблюдается Ni-Co сплав, что хорошо согласуется с данными РФА.

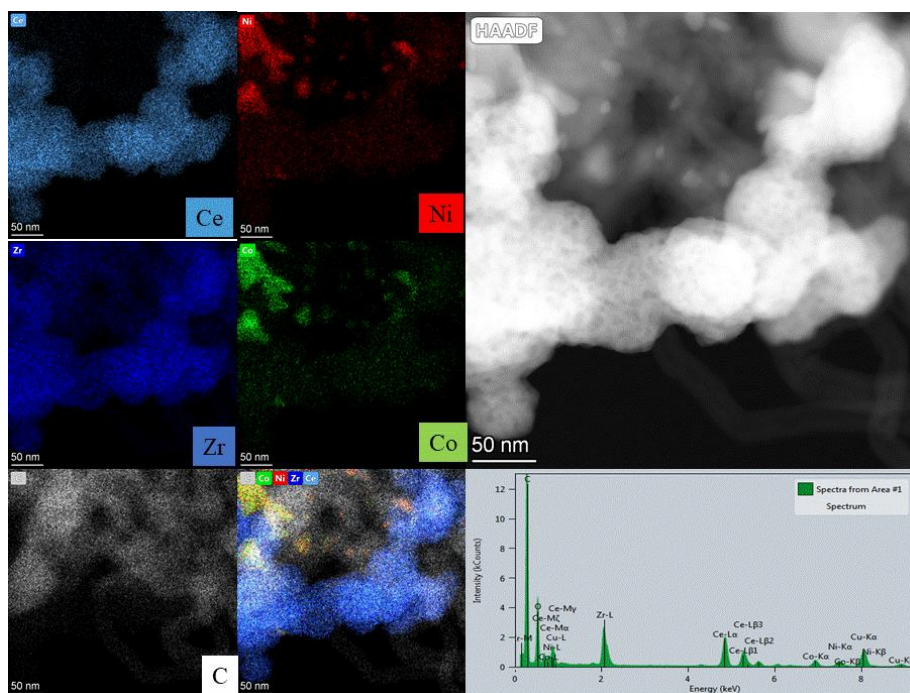


Рисунок 41 – HAADF-STEM изображения катализатора 2.5 вес.% Ni-2.5 вес.% Co/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ после УКМ

*4.2.5. Скрининговые исследования в реакции углекислотной конверсии этанола:
нанесенные системы (биметаллические катализаторы)*

На рисунке 42 представлены зависимости конверсии этанола и CO_2 , выхода водорода и состава синтез-газа от температуры на монометаллических и биметаллических (2.5 вес.%.Ni-2.5 вес.%.Co) катализаторах. Условия каталитического эксперимента описаны в разделе 2.3.1.

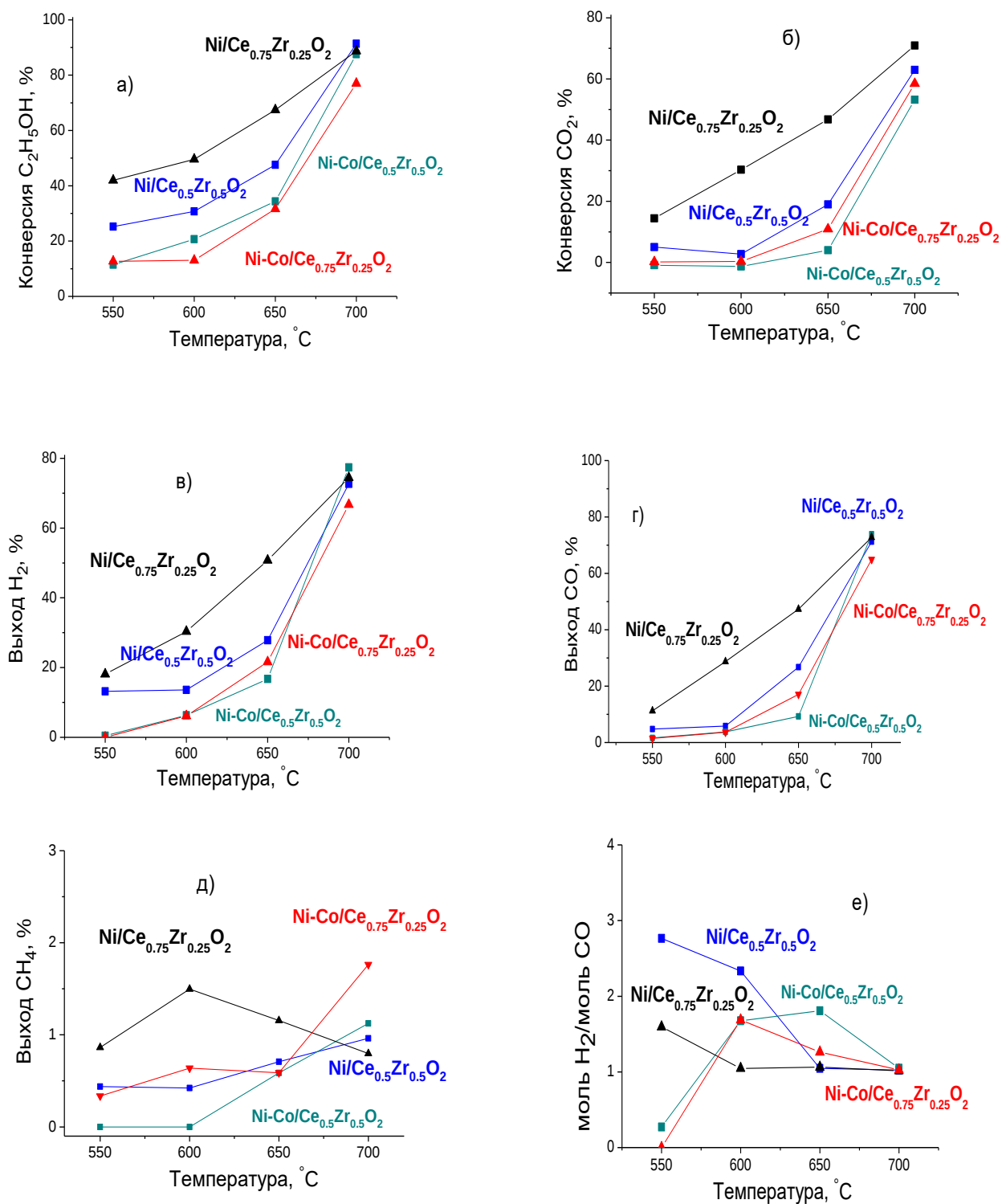


Рисунок 42 – Зависимости конверсий этанола и CO_2 (а,б), выходов водорода, CO и метана (в,г,д) и соотношения H_2/CO (е) от температуры реакции

Как видно из рисунка 42, максимальные значения конверсий этанола и CO_2 достигают 89% и 71% соответственно для катализатора $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$. Конверсия CO_2 в диапазоне температур до 600 °C была незначительной для всех катализаторов, кроме наиболее активного $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$. Более того, конверсия CO_2 всегда меньше

конверсии этанола, что может указывать на выделение CO_2 в ходе побочной реакции разложения этанола. Выход метана не зависит явно от температуры и состава катализатора и его значение составляет 1-2% [147].

Катализаторы $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Ni-Co/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ изначально имеют больше дефектов по сравнению с $\text{Ni/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, за счет чего катионы никеля и кобальта внедряются в носитель $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, что способствует образованию высокодисперсных частиц металла, прочно связанных с носителем. Введение кобальта также облегчает введение никеля в композицию носителя. Косвенно о включении никеля и кобальта свидетельствует более низкая восстановительная способность этих образцов $\text{Ni-Co/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (66%), что было показано по данным H_2 -ТПВ (рис.22 и табл.14).

Образование прочно связанных частиц нанесенных металлов определяет большую устойчивость таких катализаторов в условиях каталитической реакции при высоких температурах. Катализаторы на основе носителя $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ менее термически стабильны по сравнению с $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ из-за наличия различных фаз флюорита, тетрагональной и кубической, и меньшей концентрацией активного кислорода в таком носителе с большим содержанием циркония.

По данным H_2 -ТПВ на обоих носителях наблюдается близкая глубина восстановления, разница в активностях катализаторов на основе носителей с различным соотношением $\text{Ce}:\text{Zr}$ может быть связана с морфологией частиц нанесенного металла, что было показано в работе [145] и в разделе 4.2.4. Таким образом, можно предположить, что более высокая активность катализаторов в реакции УКЭ на основе носителя $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ связана с более высокой дисперсностью частиц нанесенного металла.

На рисунке 43 представлены результаты каталитических экспериментов, осуществленных в течение 10 часов реакции при 700 °С. Условия проведения каталитического эксперимента по стабильности описаны в разделе 2.3.1.

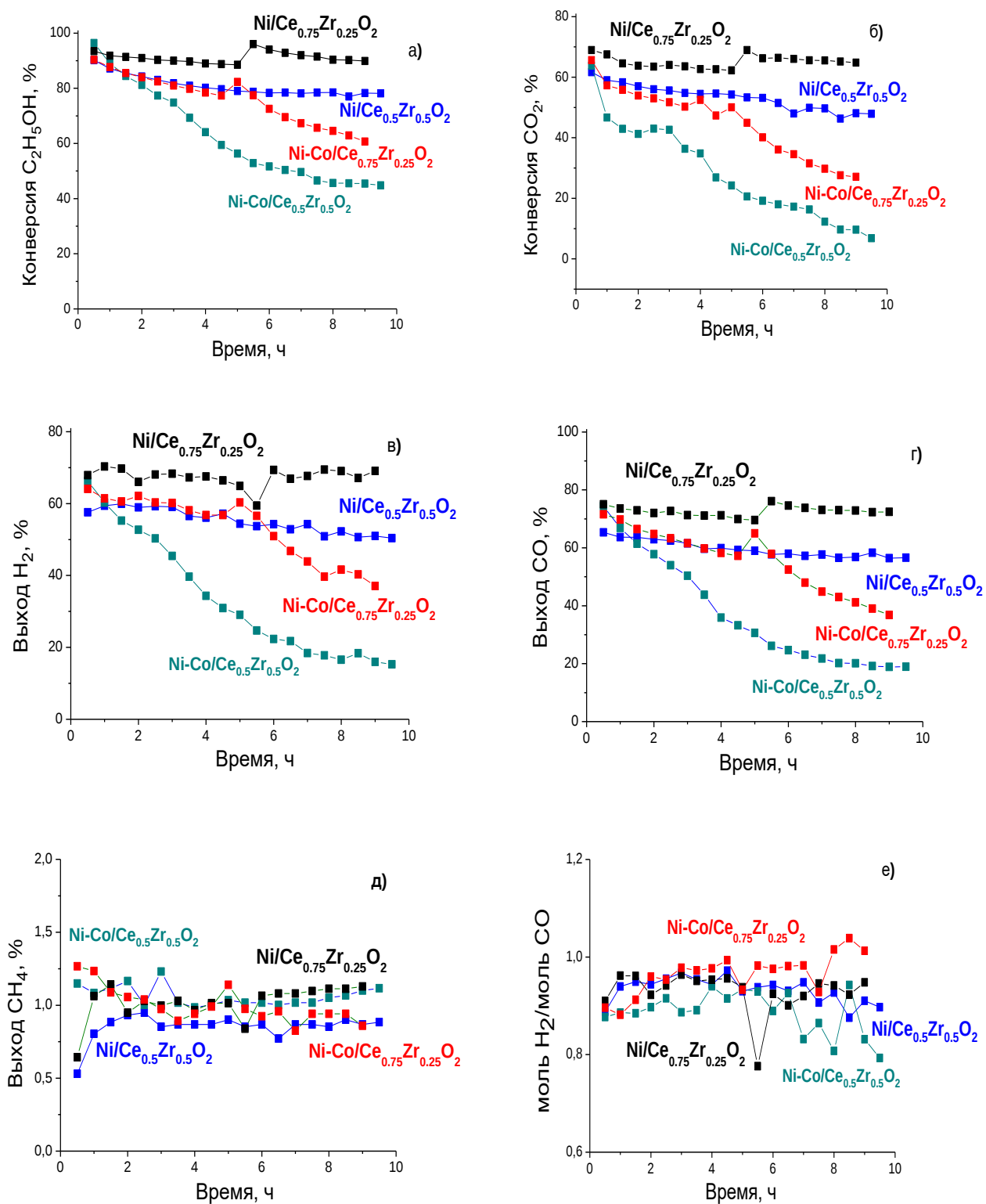


Рисунок 43 – Зависимости конверсий этанола и CO_2 (а,б), выходов водорода, CO и метана (в,г,д) и соотношения H_2/CO (е) от времени реакции

В случае испытаний на стабильность в течение 10 часов в реакции УКЭ наблюдается резкое снижение активности для Ni-Co содержащих катализаторов (90% и 96 % конверсия этанола в первый час реакции и 61% и 45% конверсия этанола в последний час реакции соответственно). В литературе [148] также показано, что 10 % Co/Al₂O₃ катализатор менее активен, чем 3% La-10% Co/Al₂O₃ аналог при 700 °С (конверсия этанола составила 40% и 60% соответственно после 70 часов реакции), что связано с меньшей дисперсностью металла и низкой удельной площади поверхности. В работе [149] показано, что после реакции УКЭ наблюдается образование графитоподобного углерода.

В обзоре [24] показано, что метан, как побочный продукт реакции УКЭ, может образоваться по нескольким маршрутам: путем разложения этанола с образованием метана, СО и водорода, путем дегидрирования этанола с образованием ацетальдегида и водорода и реакции гидрирования СО и СО₂ с образованием метана и воды. В свою очередь, углерод может образоваться в результате разложения метана, ацетальдегида или других интермедиатов. Анализируя полученные результаты и литературные данные, можно предположить, что, вероятно, в ходе УКЭ происходит инкапсулирование частиц металла на поверхности катализатора, тем самым, активность Ni-Co катализаторов снижается с течением времени.

Для этой группы катализаторов был произведен расчет констант и начальной скорости реакции (табл.27).

Таблица 27 – Расчет кинетических параметров для нанесенных катализаторов в УКЭ
при 700 °C, $\tau=10$ мс

<i>Катализатор</i>	k_{eff}, c^{-1}	$W_0, M \cdot c^{-1}$	$W_0/S_M,$ $M \cdot c^{-1} \cdot m^{-2},$ $\cdot 10^3$	$W_0/S_{БЭТ},$ $M \cdot c^{-1} \cdot m^{-2},$ $\cdot 10^3$
5 вес.%Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	151	0.13	4.7	9.3
5 вес.%Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	220	0.2	5	10
2.5 вес.%Co - 2.5 вес.%Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	59	0.05	2.1	4.2
2.5 вес.%Co - 2.5 вес.%Ni /Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	94	0.08	2	4

Значения начальной скорости реакции зависят от удельной площади поверхности как металла так и катализатора в целом. Результаты демонстрируют, что удельная скорость, нормированная на величину удельной поверхности катализатора, практически одинакова для обоих монометаллических образцов. Нормированные значения скорости для биметаллических образцов также между собой равны. Сравнивая моно- и биметаллические катализаторы между собой, можно увидеть, что нормированное значение скорости реакции почти в 2 раза ниже в случае биметаллических катализаторов. Аналогичные выводы можно сделать и при сравнении величин удельной скорости, нормированной на величину поверхности металлического никеля (и кобальта). Поскольку содержание никеля в биметаллических катализаторах в 2 раза ниже, то это может свидетельствовать о том, что вклад кобальта в каталитическую активность незначителен, таким образом, никель обеспечивает каталитическую активность в процессе УКЭ. Роль кобальта может заключаться в образовании сплавов с Ni, что показано методом РФА (рис.21) и, соответственно, в уменьшении размеров ансамблей никеля, что может способствовать предотвращению образования углерода [147].

4.2.6. Катализаторы состава $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Pr}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$. Каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии метана

В работе показано, что допирование сложного оксида церия-циркония катионами Ti и Nb приводит к росту активности и стабильности никельсодержащих катализаторов в реакциях УКМ и УКЭ. Введение переходных металлов с близким к катиону церия ионным радиусом является путем модификации свойств носителя. Pr способен замещать в решетке оксида катионы церия из-за схожего ионного радиуса ($0.97 \text{ \AA}$ для Ce^{4+} и Pr^{4+} , 1.28 для Ce^{3+} и 1.26 Pr^{3+} соответственно). Более того, катионы Pr^{4+} могут восстанавливаться до состояния Pr^{3+} , что может улучшить способность носителя к восстановлению. Нанесенный и «one-pot» катализаторы состава $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Pr}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$ и соответствующий носитель были исследованы методом РФА (рис.44). Показано, что носитель представляет собой флюоритоподобную фазу оксида церия-циркония, а индивидуальные фазы оксидов Ce, Zr и Pr отсутствуют. Размер кристаллитов частиц флюорита (ОКР) составляет 11-20 нм. По данным ПЭМ показано (рис.45), что оба катализатора характеризуются гомогенным распределением катионов в носителе. Размер кристаллитов частиц флюорита (ОКР) для нанесенного и «one-pot» катализаторов составляет 15 и 5 нм соответственно.

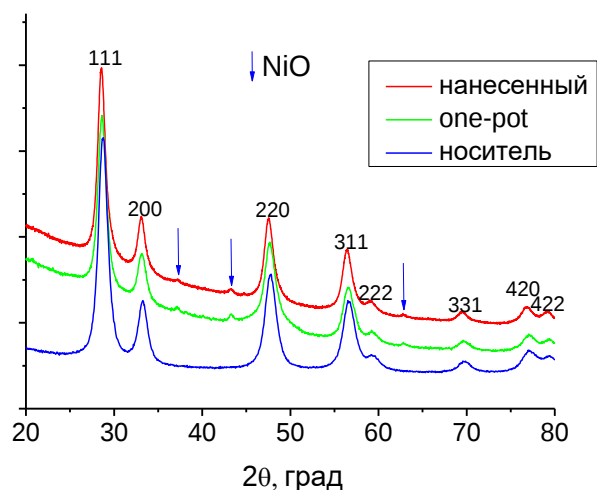


Рисунок 44 – Рентгенограммы $\text{Ce}_{0.75}\text{Pr}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$ носителя и $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Pr}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$ катализаторов

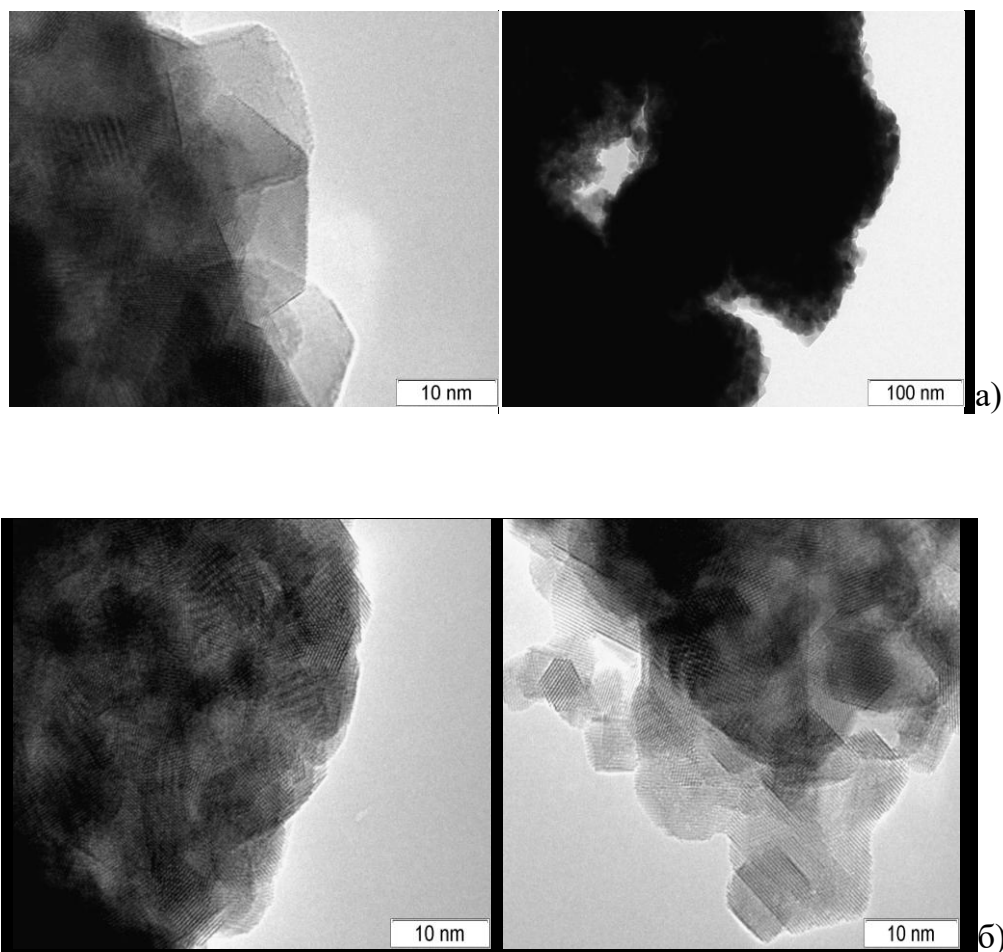


Рисунок 45 – ПЭМ снимки нанесенного (а) и «one-pot» (б) катализаторов



По данным H_2 -ТПВ (рис.46 и табл. 28) показано, что пик при температуре ниже $300\text{ }^\circ\text{C}$ для «one-pot» катализатора характеризуется восстановлением поверхностного кислорода [150]. Восстановление катионов Ni^{2+} для «one-pot» образца характеризуется сложной картиной из-за более сильного взаимодействия Ni с поверхностью носителя. В работе [130] методом РФА показано частичное включение частиц Ni в сложный оксид церия-циркония для «one-pot» катализатора. Введение частиц Ni на поверхность носителя, а также в его объем в случае «one-pot» катализатора сдвигает пики восстановления в область более высоких температур.

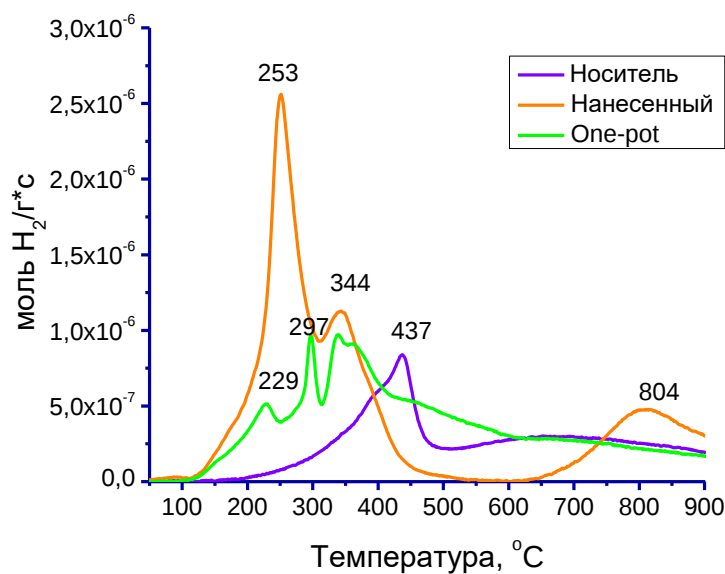


Рисунок 46 – Кривые восстановления H₂-ТПВ для носителя и катализаторов
Ni/Ce_{0.75}Pr_{0.1}Zr_{0.15}O₂

Таблица 28 – Поглощение водорода для носителя и катализаторов

<i>Образец</i>	<i>Поглощение H₂, ммоль H₂ г⁻¹_{кат}</i>	<i>Восстанавливаемость *, %</i>
Ce _{0.75} Pr _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	1.2	-
Ni/Ce _{0.75} Pr _{0.1} Zr _{0.15} O ₂ нанесенный	2.1	117
Ni/Ce _{0.75} Pr _{0.1} Zr _{0.15} O ₂ «one- pot»	1.8	81

*Рассчитано по сравнению с теоретическими значениями, исключая восстановление носителя

Испытания в реакции УКМ показали, что независимо от способа введения Ni, Pr-содержащий катализатор показал наиболее высокие значения конверсии реагентов (рис.47), что может быть связано с увеличением подвижности и реакционной

способности кислорода носителя, но также, возможно, и с увеличением дисперсности никеля [150].

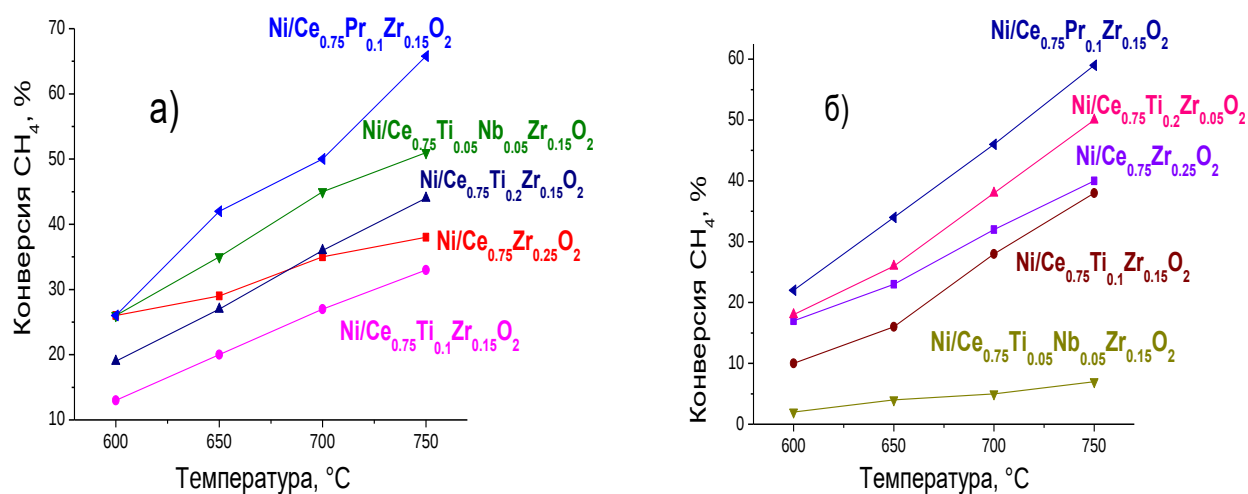


Рисунок 47 – Зависимости конверсий реагентов и выходов продуктов для нанесенных и «one-pot» катализаторов (а, б) от температуры

Тем не менее было показано, что нанесенный Pr-содержащий катализатор быстро зауглероживается в ходе реакции УКМ (рис.48). Поэтому в ходе длительных испытаний в течение 30 часов был изучен «one-pot» катализатор (рис.49).

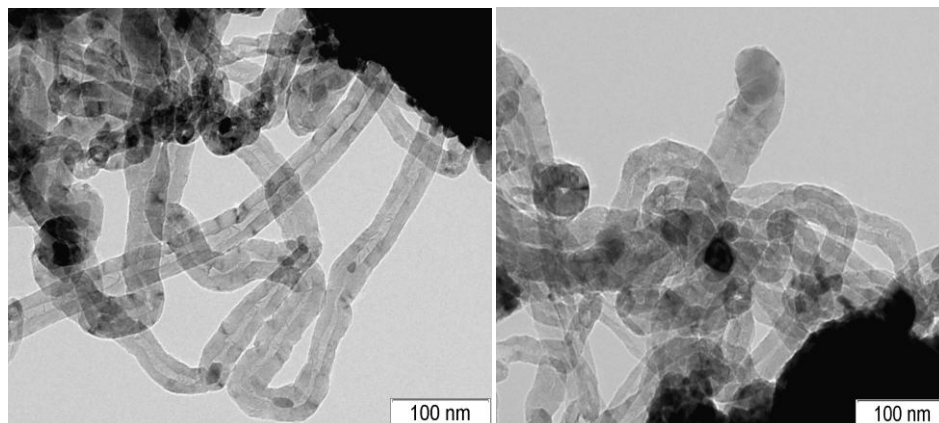


Рисунок 48 – ПЭМ снимки после УКМ для нанесенного катализатора $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Pr}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$

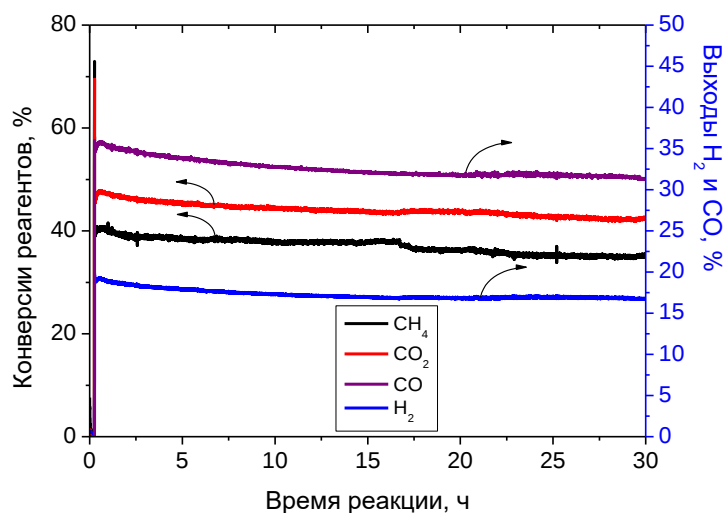


Рисунок 49 – Зависимости конверсий реагентов и выходов продуктов от времени реакции на катализаторе $Ni/Ce_{0.75}Pr_{0.1}Zr_{0.15}O_2$ «one-pot»

Как видно из рисунка 49, в течение 30 часов конверсии снижаются на 1-3% в первые часы работы катализатора, что свидетельствует о его стабильности. По результатам исследования отработанного образца методами ТПО с ТГА и ПЭМ углерода не было обнаружено, что показано на рисунках 50 и 51.

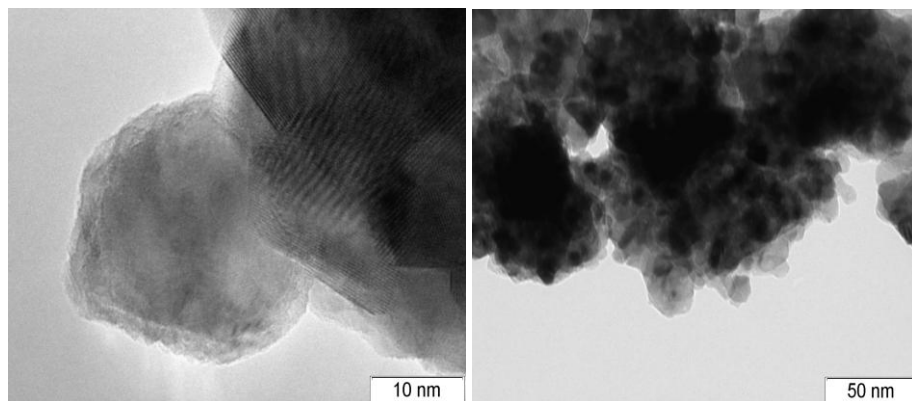


Рисунок 50 – ПЭМ снимки после УКМ для катализатора $Ni/Ce_{0.75}Pr_{0.1}Zr_{0.15}O_2$ «one-pot»

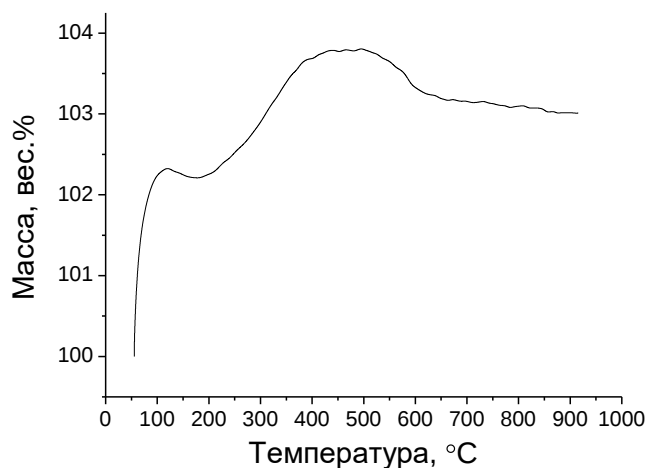
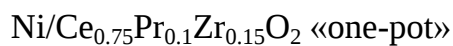


Рисунок 51 – Зависимость изменения массы от температуры для катализатора



В таблице 29 представлено сравнение изучаемых катализаторов в работе с литературными аналогами. Как видно из таблицы, допирование Pr приводит к максимальному из всех изученных в работе катализаторов значению конверсии метана (39% при 700 °C и времени контакта 10 мс), что превышает значение мировых аналогов.

Таблица 29 – Сравнение изучаемых катализаторов в реакции УКМ с литературными данными в реакции УКМ

<i>Катализатор</i>	<i>Метод синтеза носителя</i>	<i>Подготовка</i>	<i>ИРС</i>	<i>Температура, °C</i>	<i>Время контакта / скорость подачи ИРС</i>	<i>Конверсия метана при 700 °C, %</i>	<i>Ссылка</i>
5 вес.% $Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O_2$	Сверхкритический синтез	5 об.%H ₂ /He при 600 °C (1 час)	CH ₄ =15 об.% CO ₂ =15 об.% N ₂ =70 об.%	600-750	360000 ч ⁻¹ (10 мс)	30	[119]
15 вес.%Ni/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	Пекини	H ₂ /He при 900 °C (1 час)	CH ₄ :CO ₂ =1:1	700 - 900	25 000 ч ⁻¹	38	[151]
5 вес.%Ni/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	Золь-гель	H ₂ при 700 °C (2 часа)	CH ₄ =20 об.% CO ₂ =20 об.% He=60 об.%	550-750	30 000 мл/г*ч	15	[113]
5 вес.%Ni/Ce _{0.75} Pr _{0.1} Zr _{0.15} O ₂	Сверхкритический синтез	5 об.%H ₂ /He при 600 °C (1 час)	CH ₄ =15 об.% CO ₂ =15 об.% N ₂ =70 об.%	600-750	360000 ч ⁻¹ (10 мс)	39	[150]

Заключение к главе 4

В текущей главе подробно были рассмотрены Ni-катализаторы на основе сложных оксидов церия-циркония, полученные с помощью метода синтеза в сверхкритических флюидах. Все образцы носителей являются однофазными – кубический раствор сложного оксида церия-циркония, примесных фаз не обнаружено. Размер кристаллитов носителя составляет около 15 нм.

По результатам кинетических испытаний и расчетов характеристик (скорость реакции, константа скорости реакции) было показано, что активность катализатора связана с модифицированием сложного оксида. Наибольшая стабильность достигается в случае допирования Nb и Ti (для линейки нанесенных катализаторов). Наиболее активным в линейке one-pot катализаторов является Ti-содержащий образец состава 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.2}Zr_{0.05}O₂.

Катализаторы состава Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, как и титан-содержащие образцы проявляют схожую каталитическую активность независимо от способа введения никеля. Однако, при совместном допировании носителя титаном и ниобием, нанесенный катализатор существенно активнее «one-pot» образца.

Нанесение Co совместно с Ni в эквимольном соотношении способствует сохранению стабильности работы катализаторов на основе оксидов церия-циркония в реакции углекислотной конверсии метана. В реакции углекислотной конверсии этанола скорость реакции определяется количеством Ni в составе катализатора.

Найдено, что допирование Pr приводит к максимальному из всех изученных в работе катализаторов значению конверсии метана (39% при 700 °C и времени контакта 10 мс), что превышает значение мировых аналогов. Ni/Ce_{0.75}Pr_{0.1}Zr_{0.15}O₂ «one-pot» катализатор проявил стабильность в течение 30 часов, методами ПЭМ и ТПО с ТГА было показано отсутствие углерода после реакции.

Выводы

1. Проведены систематические исследования закономерностей реакции углекислотной конверсии метана и этанола на нанесенных и «one-pot» никельсодержащих катализаторах на основе модифицированного Ti, Nb, Ti+Nb и Pr оксида церия-циркония, а также би-металлических Ni-Co и Ni-Cu системах на основе оксида церия-циркония и установлено влияние текстурных, структурных и окислительно-восстановительных свойств на активность и стабильность катализаторов в рассматриваемых реакциях. Показано, что допирование носителя катионами Ti и/или Nb приводит к изменению параметра решетки оксида церия-циркония. Впервые продемонстрировано, что использование сверхкритической среды позволяет получить высокоэффективные никельсодержащие катализаторы на основе модифицированного оксида церия-циркония.
2. Найдено, что для нанесенных катализаторов, модифицирование носителя в случае синтеза с использованием полимерных предшественников не приводит к росту активности в реакции углекислотной конверсии метана, в то время как модифицирование совместно Ti и Nb в сверхкритическом синтезе приводит к увеличению конверсии метана и выхода водорода. Аналогичные закономерности наблюдаются в процессе углекислотной конверсии этанола на серии катализаторов, полученных в сверхкритических флюидах. В присутствии наиболее активного Ni-содержащего катализатора, допированного Ti+Nb, при 700 °C, исходной реакционной смеси, содержащей 2 об.% C₂H₅OH и 2 об.% CO₂, и времени контакта 10 мс значения конверсии этанола и выхода водорода составляют 95% и 60% соответственно.
3. Синтезированные в сверхкритических условиях катализаторы состава Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, как и титан-содержащие образцы, проявляют схожую каталитическую активность в реакции углекислотной конверсии метана независимо от способа введения никеля. Однако, при совместном допировании носителя Ti и Nb, нанесенный катализатор существенно активнее «one-pot» образца. Показано, что допирование Pr приводит к максимальному из всех изученных в работе катализаторов значению конверсии метана (39% при 700 °C, исходной реакционной смеси 15 об.%CH₄+15 об.%CO₂+70 об.%N₂ и времени контакта 10 мс), что превышает значение мировых аналогов. Ni/Ce_{0.75}Pr_{0.1}Zr_{0.15}O₂ «one-pot» катализатор проявил стабильную конверсию в течение 30 часов, методами ПЭМ и ТПО с ТГА было показано отсутствие углерода

после реакции углекислотной конверсии метана.

4. Нанесение Co совместно с Ni в эквимольном соотношении способствует сохранению стабильности работы катализаторов на основе оксидов церия-циркония в реакции углекислотной конверсии метана. В изученных биметаллических катализаторах соотношение церия к цирконию в носителе не оказывает влияния на величины конверсии реагентов. Найдено, что в реакции углекислотной конверсии этанола скорость реакции определяется количеством Ni в составе катализатора.

Список используемых обозначений и сокращений

DFT – метод функционала плотности

TOF – частота оборотов

АКМ – автотермическая конверсия метана

АЭС – атомные электростанции

БЭТ – адсорбция по Брунауэр-Эммет-Теллеру

ДТА – дифференциальный термический анализ

ЕС – Европейский союз

КР – комбинационное рассеяние

КЧ – координационное число

ЛК – лимонная кислота

ОКР – область когерентного рассеяния

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ПКМ – паровая конверсия метана

ПКЭ– паровая конверсия этанола

ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

H₂-ТПВ – температурно-программированное восстановление водородом

O₂-ТПО – температурно-программированное окисление кислородом

H₂-ТПД – температурно-программированная десорбция водорода

УКМ – углекислотная конверсия метана

УКЭ – углекислотная конверсия этанола

УНТ – углеродные нанотрубки

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

ЭГ – этиленгликоль

Список опубликованных по теме работ

1. Simonov M., Bespalko Y., Smal E., Valeev K., **Fedorova V.**, Krieger T., Sadykov V. Nickel-Containing Ceria-Zirconia Doped with Ti and Nb. Effect of Support Composition and Preparation Method on Catalytic Activity in Methane Dry Reforming // *Nanomaterials*. – 2020. – V.10. – N.1281.
2. Bespalko Y., Smal E., Simonov M., Valeev K., **Fedorova V.**, Krieger T., Cherepanova S., Ishchenko A., Rogov V., Sadykov V. Novel Ni/Ce(Ti)ZrO₂ Catalysts for Methane Dry Reforming Prepared in Supercritical Alcohol Media // *Energies*. – 2020. – V.13. – N.3365.
3. **Fedorova V.**, Simonov M., Valeev K., Bespalko Y., Smal E., Ereemeev N., Sadovskaya E., Krieger T., Ishchenko A., Sadykov V. Kinetic Regularities of Methane Dry Reforming Reaction on Nickel-Containing Modified Ceria-Zirconia // *Energies*. – 2021. – V.14. – N.2973.
4. Arapova M., Smal E., Bespalko Y., **Fedorova V.**, Valeev K., Cherepanova S., Ischenko A., Sadykov V., Simonov M. Ethanol Dry Reforming over Ni Supported on Modified Ceria-Zirconia Catalysts– the Effect of Ti and Nb Dopants // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V.46. – N79. – P.39236-39250.
5. Беспалко Ю.Н., **Федорова В.Е.**, Смаль Е.А., Арапова М.В., Валеев К.Р., Кригер Т.А., Ищенко А.В., Садыков В.А., Симонов М.Н. Ni и Ni-Co катализаторы углекислотной конверсии метана на основе смешанных Ce-Zr-оксидов, полученных в среде изопропанола при сверхкритических параметрах // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. – 2022. – Т.17. – №.2. – С.75-91.
6. Smal E., Bespalko Y., Arapova M., **Fedorova V.**, Valeev K., Ereemeev N., Sadovskaya E., Krieger T., Glazneva T., Sadykov V., Simonov M. Carbon Formation during Methane Dry Reforming over Ni-Containing Ceria-Zirconia Catalysts // *Nanomaterials*. – 2022. – V.12. – N. 20, № 3676.
7. **Fedorova V.**, Bespalko Y., Arapova M., Smal E., Valeev K., Prosvirin I., Sadykov V., Parkhomenko K., Roger A-C., Simonov M. Ethanol Dry Reforming over Bimetallic Ni-Containing Catalysts Based on Ceria-Zirconia for Hydrogen Production // *ChemCatChem*. – 2023. – 202201491 – P. 1-16.

8. Arapova M., Smal E., Bespalko Y., Valeev K., **Fedorova V.**, Hassan A., Bulavchenko O., Sadykov V., Simonov M. Methane Dry Reforming Catalysts Based on Pr-Doped Ceria-Zirconia Synthesized in Supercritical Propanol // *Energies*. – 2023. – V .16. – N. 12, № 4729.

Тезисы конференций

1. Симонов М.Н., **Федорова В.Е.**, Смирнова М.Ю., Садыков В.А. Исследование кинетики углекислотной конверсии метана на катализаторе Ni/CeZrO₂, полученного путем непрерывного синтеза в сверхкритических условиях // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». – 2017. – Нижний Новгород. – С. 372-373.

2. **Федорова В.Е.** Исследование кинетических закономерностей реакции углекислотной конверсии метана на катализаторе 5% Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ // VIII молодежная конференция "Инновации в химии: достижения и перспективы" . – 2017. – Москва. – С.28.

3. **Федорова В.Е.** Превращение метана и углекислого газа в реакции углекислотной конверсии метана на никель-содержащем катализаторе на основе оксида церия-циркония // Экология России и сопредельных территорий , XXII Международная студенческая конференция (МЭСК) . – 2017. – Новосибирск. – С.127.

4. **Федорова В.Е.**, Симонов М.Н. Исследование кинетических закономерностей реакции углекислотной конверсии метана с использованием никель-содержащих катализаторов на основе оксидов церия-циркония // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – 2018. – Томск. – С.337–339.

5. Simonov M.N., Bespalko Y.N., Smal E.A., **Fedorova V.E.**, Sadykov V.A. Synthesis and Investigation of Ni Supported on Ceria-Zirconia Doped With Nb, Ti and Nb+Ti for Dry Reforming of Methane // *Catalysis without Borders:14th European Congress on Catalysis*. – 2019. - Aachen, Germany.-P.154.

6. Bespalko Y.N., Simonov M.N., Smal E.A., **Fedorova V.E.**, Sadykov V.A. Synthesis of Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ} Complex Oxides in Supercritical Alcohols for Catalytic Hydrogen Production // *Catalysis without Borders:14th European Congress on Catalysis*. – 2019. - Aachen, Germany. – P.254.

7. Simonov M.N., Bepalko Y.N., Smal E.A., **Fedorova V.E.**, Valeev K.R., Krasnov A.V. Synthesis of Ti and Nb-doped Ce-Zr Single-Phase Oxides as Supports for Catalysts of Methane and Ethanol Dry Reforming // The European Materials Research Society 2019 Fall meeting. – 2019. – Warsaw, Poland. – P.1.
8. Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Смаль Е.А., **Федорова В.Е.**, Валеев К.Р., Краснов А.В. Никель-содержащие оксиды Ce-Zr, допированные Ti и Nb : каталитические свойства в реакциях конверсии метана и этанола // XXXI симпозиум «Современная химическая физика». – 2019. – Туапсе. – С.95.
9. **Федорова В.Е.**, Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Смаль Е.А., Садыков В.А. Исследование кинетических закономерностей реакции углекислотной конверсии метана с использованием никель-содержащих оксидов церия-циркония // X Научно-практическая конференция (с международным участием) «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». – 2019. – Ростов-на-Дону. – С.283-288.
10. **Федорова В.Е.**, Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Валеев К.Р., Смаль Е.А., Садыков В.А. Катализаторы на основе никель-содержащих оксидов церия-циркония, модифицированные титаном: каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии метана // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VI Всероссийская научная молодёжная школа-конференция. – 2020. – Омск. – С.130-131.
11. **Fedorova V.E.**, Simonov M.N., Bepalko Y.N., Valeev K.R., Smal E.A., Sadykov V.A. Synthesis and Catalytic Properties of Ni Supported on Ceria-Zirconia with Ti, Nb and Nb+Ti for Methane Dry Reforming // VI International School-Conference for Young Scientists "Catalysis: From Science to Industry". – 2020. – Tomsk. – P.26.
12. **Федорова В.Е.**, Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Валеев К.Р., Смаль Е.А., Садыков В.А. Получение синтез-газа путем углекислотной конверсии метана на никель-содержащих оксидах церия-циркония // IV Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». – 2020 . – Красноярск. – С.43.

13. Bepalko Y.N., Simonov M.N., Smal E.A., Valeev K.R., **Fedorova V.E.**, Sadykov V.A. Production of Ni/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ Doped with Nb, Ti Materials in Supercritical Alcohol Media for Catalytic Syngas Production // 44th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites.– 2020. – Daytona Beach, Florida, USA. – P.101.
14. **Fedorova V.E.**, Simonov M.N., Bepalko Y.N., Valeev K.R., Smal E.A., Sadykov V.A. Kinetic Regularities of Methane Dry Reforming Reaction over Bimetallic Catalysts Based on Ceria-Zirconia Prepared by Supercritical Synthesis // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level : 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists. – 2021. – Novosibirsk, Russia. – P.151.
15. Смаль Е.А., Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Валеев К.Р., **Федорова В.Е.**, Кригер Т.А., Черепанова С.В., Сараев А.А., Ищенко А.В., Садыков В.А. Влияние метода приготовления и добавок Ti и Nb на структурные особенности катализаторов на основе смешанных оксидов Ce-Zr и их активность в реакции УКМ // XI Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». – 2021. – Новосибирск, Россия. – С.244-247.
16. Симонов М.Н., Арапова М.В., Беспалко Ю.Н., Валеев К.Р., Смаль Е.А., **Федорова В.Е.**, Садыков В.А. Катализаторы углекислотной конверсии метана: синтез в сверхкритических спиртах и исследование каталитической активности // XI Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». – 2021. – Новосибирск, Россия. – С.67-70.
17. **Fedorova V.E.**, Simonov M.N., Parkhomenko K.V., Valeev K.R., Bepalko Yu.N., Smal E.A., Ereemeev N.F., Sadovskaya E.M., Sadykov V.A., Roger A.-C. Catalytic Methane Dry Reforming over Ni-Containing Ceria-Zirconia Synthesyzed under Supercritical Conditions // 12th International Conference on Hydrogen Production. – 2021, on-line.
18. Симонов М.Н., Арапова М.В., Беспалко Ю.Н., Валеев К.Р., Смаль Е.А., **Федорова В.Е.**, Садыков В.А. Катализаторы углекислотной конверсии метана и этанола: синтез в сверхкритических спиртах и исследование каталитической активности //

РОСКАТАЛИЗ. IV Российский конгресс по катализу. – 2021. – Казань, Россия. – С.171-172.

19. **Федорова В.Е.**, Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Валеев К.Р., Смаль Е.А., Садыков В.А. Катализаторы на основе сложного оксида церия-циркония, полученные в сверхкритической среде, для процесса углекислотной конверсии метана // РОСКАТАЛИЗ. IV Российский конгресс по катализу. – 2021. – Казань, Россия. – С.589-590.

20. Parkhomenko K., **Fedorova V.**, Smal E., Arapova M., Roger A.-C., Valeev K., Bsepalko Yu., Sadykov V., Simonov M. Bio-ethanol dry reforming over Ni-Co catalysts for hydrogen production // FCCat 2022 : French Conference on Catalysis. – 2022. – Ronce-les-Bains (France). – P. 139.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, к.х.н. **Симонову Михаилу Николаевичу** за чуткое руководство, отзывчивость, внимательность и терпение на протяжении всей моей работы в лаборатории, за постоянную и всестороннюю поддержку во всех начинаниях, за глубокие знания и обсуждение результатов работы.

Автор глубоко признательна своей **семье и друзьям** за веру, любовь, поддержку и заботу.

Автор благодарит д.х.н. **Садыкова Владислава Александровича** и научно-трудовой коллектив «Разработка наноматериалов для водородной энергетики» Отдела гетерогенного катализа ИК СО РАН за помощь в проведении исследования и обсуждение результатов работы: к.х.н. **Беспалко Ю.Н.**, к.х.н. **Валеева К.Р.**, к.х.н. **Арапову М.В.**, к.х.н. **Смаль Е.А.**, **Федорову Ю.Е.**

Автор выражает благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН за изучение катализаторов физико-химическими методами исследования: к.х.н. **Кригер Т.А.** (РФА), к.х.н. **Ищенко А.В.** (ПЭМ), к.х.н. **Чесалову Ю.А.** (КР), к.х.н. **Черепанову С.В.** (РФА), к.х.н. **Сараеву А.А.** (РФЭС), к.х.н. **Леоновой А.А.** (БЭТ), **Серковой А.Н.** (СЭМ), к.х.н. **Рогову В.А.** и **Бондаренко Г.В.** (H₂-ТПВ).

Особую благодарность автор выражает к.х.н. **Пархоменко Ксении Викторовне** (ICPEES, г.Страсбург, Франция) за помощь в осуществлении и руководстве стажировок, ценные советы и моральную поддержку при выполнении работы.

Список литературы

1. Sardar A., Mahmoud M.K., Mohammed J.A., Ahmed G.A. Ni-based nano-catalysts for the dry reforming of methane // *Catal. Today.* – 2020. – Special Assue. – P. 26-37.
2. Bobrova L.N., Bobin A.S., Mezentseva N.V., Sadykov V.A., Thubaut J.V., Marin G.B. Kinetic assessment of dry reforming of methane on Pt + Ni containing composite of fluorite-like structure // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2016. – N. 182. – P. 513-524.
3. Nikoo M.K., Amin N.A.S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation // *Fuel Process Technol.* – 2011. – № 92. – P. 678-691.
4. Jie Y., Odriozola J.A., Reina T.R. Dry Reforming of Ethanol and Glycerol: Mini-Review // *Catalysts.* – 2019. – № 9. – P. 1015.
5. Ocsachoque M.A., Russman J.I.E., Irigoyen B., Gazzoli D., Gonzalez M.G. Experimental and theoretical study about sulfur deactivation of Ni/CeO₂ and Rh/CeO₂ catalysts // *Mater Chem. Phys.* – 2016. – N. 172. – P. 69-76.
6. Lofberg A., Guerrero-Caballero J., Kane T., Rubbens A., Jalowiecki-Duhamel L. Ni/CeO₂ based catalysts as oxygen vectors for the chemical looping dry reforming of methane for syngas production // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2017. – N. 212. – P. 159-174.
7. Aziz M.A.A, Setiabudi H.D., Teh L.P., Annuar N.H.R., Jalil A.A. A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming // *J. Taiwan Inst. Chem. E.* – 2019. – № 101. – P. 139-158.
8. Zagaynov I.V., Loktev A.S., Arashanova A.L., Ivanov V.K., Dedov A.G., Moiseev I.I. Ni(Co)-Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O₂ mesoporous materials in partial oxidation and dry reforming of methane into synthesis gas // *Chem. Eng. J.* – 2016. – N. 290. – P. 193-200.
9. Митрова Т., Мельников Ю., Чугунов Д. Водородная экономика – путь к низкоуглеродному развитию // журнал центра энергетики Московской школы управления Сколково. – 2019. – с. 6-11.
10. Гришунин С., Гайнутдинова Ж., Подгорная С., Григорьева Т. Водородная лихорадка. [Электронный ресурс] – URL: [Hydrogen_0.pdf \(ra-national.ru\)](https://hydrogen.0.pdf(ra-national.ru)).
11. Derushkin D. Russian hydrogen energy industry. [Электронный ресурс] – URL: <https://unece.org/sites/default/files/2021-12/REA%20-%20Dec%208%2C%202021.pdf>.

12. Конопляник А.А. Чистый водород из природного газа — новое перспективное направление сотрудничества России и ЕС. // «Газпром». – 2020. – № 9. – С. 2-11.
13. Schaef H.T., Loganathan N., Bowers G.M., Kirkpatrick R.J., Yazaydin A.O., Burton S.D., Hoy D.W., Thanthiriwatte K.S., Dixon D.A., McGrail B.P., Rosso K.M., Ilton E.S., Loring J.S. Tipping point for expansion of layered aluminosilicates in weakly polar solvents: supercritical CO // ACS Appl. Mater Interfaces. – 2017. – № 9. – P. 36783-36791.
14. Cao L., Sahu S., Anilkumar P., Bunker C.E., Xu J., Fernando K.A.S., Wang P., Gulians E.A., Tackett K.N., Sun Y.P. Carbon nanoparticles as visible-light photocatalysts for efficient CO₂ conversion and beyond // J.Am.Chem.Soc. – 2011. – N.133. – P. 4754-4757.
15. Whipple D.T., Kenis P.J.A. Prospects of CO₂ utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction // J.Phys.Chem.Lett. – 2010. – № 1. – P. 3451-3458.
16. Álvarez A., Bansode A., Urakawa A., Bavykina A.V., Wezendonk T.A., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F. Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol, and DME by heterogeneously catalyzed CO hydrogenation processes // Chem. Rev. – 2017. – № 117. – P. 9804-9838.
17. Hou J., Li J.-S., Wu J. Recent development of light-mediated carboxylation using CO₂ as the feedstock // Asian J. Org. Chem. – 2018. – № 7. – P. 1439-1447.
18. Marxer D., Furler P., Takacs M., Steinfeld A. Solar thermochemical splitting of CO₂ into separate streams of CO and O₂ with high selectivity, stability, conversion, and efficiency // Energy Environ Sci. – 2017. – № 10. – P. 1142-1149.
19. Schakel W., Oreggioni G., Singh B., Strømman A., Ramírez A. Assessing the techno-environmental performance of CO₂ utilization via dry reforming of methane for the production of dimethyl ether // J. CO₂ Util. – 2016. – № 16. – P. 138-149.
20. Margossian T., Larmier K., Kim S.M., Krumeich F., Fedorov A., Chen P., Müller C.R., Copéret C. Molecularly tailored nickel precursor and support yield a stable methane dry reforming catalyst with superior metal utilization // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – № 139. – P. 6919-6927.
21. Bahari M.B., Goo B.C., Pham T.L.M., Siang T.J., Danh H.T., Ainirazali N., Vo D.-V.N. Hydrogen-rich syngas production from ethanol dry reforming on La-doped Ni/Al₂O₃ catalysts: effect of promoter loading // Procedia Eng. – 2016. – № 148. – P. 654-661.

22. Ross J.R.H. How does a catalyst work? // Elsevier: Heterogeneous Catalysis. – 2012. – P. 47-64.
23. Zawadzki A., Bellido J.D.A., Lucrédio A.F., Assaf E.M. Dry reforming of ethanol over supported Ni catalysts prepared by impregnation with methanolic solution // Fuel Process. Technol. – 2014. – № 128. – P. 432-440.
24. Wang W., Wang Y. Dry reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic investigation // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – № 34. – P. 5382-5389.
25. Hu X., Hu G. Syngas production by CO₂ reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ catalyst // Catal. Commun. – 2009. – № 10. – P. 1633-1637.
26. Won-Jun J., Jae-Oh S., Hak-Min K., Seong-Yeun Y., Hyun-Seog R. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties // Catal. Today. – 2019. – № 324. – P. 15-26.
27. Wang S., Lu G.Q. (Max), Millar G.J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art // Energ. Fuel. – 1996. – N. 10. – P. 896-904.
28. Teh L.P., Setiabudi H.D., Timmiati S.N., Aziz M.A.A., Annuar N.H.R., Ruslan N.N. Recent progress in ceria-based catalysts for the dry reforming of methane: A review // Chem.Eng.Science. – 2021. – N. 239. – № 116606.
29. Schulz L.A., Kahle Lea C.S., Delgado K. H., Schunk S.A., Jentys A., Deutschmann O., Lercher J.A. On the coke deposition in dry reforming of methane at elevated pressures // Appl.Catal.A:General. – 2015. – N. 504. – P. 599-607.
30. Carrara C., Munera J., Lombardo E.A., Cornaglia L.M. Kinetic and Stability Studies of Ru/La₂O₃ Used in the Dry Reforming of Methane// Top. Catal. – 2008. – N. 51. – P. 98-106.
31. Fujimoto K., Omata K., Nozaki T., Yamazaki O., Han Y. Selective synthesis of liquid hydrocarbons from carbon dioxide and methane // Energy Convers. Manage. – 1992 – № 33. – P. 529-536.
32. Charisiou N.D., Siakavelas G., Tzounis L., Sebastian V., Monzon A., Baker M.A., Hinder S.J., Polychronopoulou K., Yentekakis I.V., Goula M. A. An in depth investigation of deactivation through carbon formation during the biogas dry reforming reaction for Ni supported on modified with CeO₂ and La₂O₃ zirconia catalysts // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2018. – N. 43. – P. 18955-18976.

33. Rad S.J.H., Haghighi M., Eslami A.A., Rahmani F., Rahemi N. Sol-gel vs. impregnation preparation of MgO and CeO₂ doped Ni/Al₂O₃ nanocatalysts used in dry reforming of methane: Effect of process conditions, synthesis method and support composition // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2016. – N.41. – P.5335-5350.
34. Рогов В.А. Практикум по физической химии НГУ. Импульсная калориметрия метод. пособие // Новосиб. Гос. Ун-т. – Новосибирск.: РИЦ НГУ. – 2015.
35. Aramounia N.A.K., Toumab J. G., Tarbousha B.A., Zeaitera J., Ahmada M.N. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2018. – N. 82. – P. 2570-2585.
36. Bradford M.C.J., Vannice M.A. Dry reforming of methane // *J. Catal.* – 1998. – N.173. – P. 157-171.
37. Usman M., Wan Daud W.M.A., Abbas H.F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2015. – № 45. – P. 710-744.
38. Zhang G., Liu J., Xu Y., Sun Y. A review of CH₄-CO₂ reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010-2017) // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2018. – P. 1-25.
39. Son I.H., Lee S.G., Soon A., Roh H.-S., Lee H. Steam treatment on Ni/ γ -Al₂O₃ for enhanced carbon resistance in combined steam and carbon dioxide reforming of methane // *Appl/Catal.B.Environ.* – 2013. – N. 134-135. – P. 103-109.
40. Baudouin D., Rodemerck U., Krumeich F., de Mallmann A., Szeto K.C., Menard H. et al. Particle size effect in the low temperature reforming of methane by carbon dioxide on silica-supported Ni nanoparticles // *J. Catal.* – 2013. – N. 297. – P. 27-34.
41. Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Martinez Huerta M.V., Fierro J.L.G. The effect of CeO₂ on the surface and catalytic properties of Pt/CeO₂-ZrO₂ catalysts for methane dry reforming // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2009. – N. 89. – P. 149-159.
42. Cimino S., Lisi L., Mancino G. Effect of phosphorous addition to Rh-supported catalysts for the dry reforming of methane // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – P. 1-12.
43. Osman A.I., Meudal J., Laffir F., Thompson J., Rooney D. Enhanced catalytic activity of Ni on γ -Al₂O₃ and ZSM-5 on addition of ceria zirconia for the partial oxidation of methane // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2017. – N. 212. – P. 68-79.

44. Dai Y-M., Lu C-Y., Chang C-J. Catalytic activity of mesoporous Ni/CNT, Ni/SBA-15 and (Cu, Ca, Mg, Mn, Co)-Ni/SBA-15 catalysts for CO₂ reforming of CH₄ // RSC Adv. – 2016. – N. 6. – P. 73887-73896.
45. Tao W., Cheng H., Yao W., Lu X., Zhu Q., Li G, et al. Syngas production by CO₂ reforming of coke oven gas over Ni/La₂O₃-ZrO₂ catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – N. 39. – P. 18650-18658.
46. Zhang X., Zhang Q., Tsubaki N., Tan Y., Han Y. Carbon dioxide reforming of methane over Ni nanoparticles incorporated into mesoporous amorphous ZrO₂ matrix // Fuel. – 2015. – N. 147. – P. 243-252.
47. Sokolov S., Kondratenko E.V, Pohl M-M., Barkschat A., Rodemerck U. Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous La₂O₃-ZrO₂ supported Ni catalyst // Appl. Catal. B: Environ. – 2012. – N. 113-114. – P. 19-30.
48. Goula M.A., Charisiou N.D., Siakavelas G., Tzounis L., Tsiaoussis I., Panagiotopoulou P., Yentekakis I.V. Syngas production via the biogas dry reforming reaction over Ni supported on zirconia modified with CeO₂ or La₂O₃ catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. – 2017. – № 42. – P. 13724-13740.
49. Elsayed N.H., Roberts N.R.M., Joseph B., Kuhn J.N. Low temperature dry reforming of methane over Pt-Ni-Mg/ceria-zirconia catalysts // Appl. Catal. B: Environ. – 2015. –N. 179. – P. 213-219.
50. Bej B., Bepari S., Pradhan N.C., Neogi S. Production of hydrogen by dry reforming of ethanol over alumina supported nano-NiO/SiO₂ catalyst // Catal Today. – 2017. – № 291. – P. 58-66.
51. Cao D., Cai W., Li Y., Li C., Yu H., Zhang S., Qu F. Syngas Production from ethanol dry reforming over Cu/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst // Catal. Lett. – 2017. – № 147. – P. 2929-2939.
52. da Silva A.A.A., Bion N., Epron F., Baraka S., Fonseca F.C., Rabelo-Neto R.C., Mattos L.V., Noronha F.B. Effect of the type of ceria dopant on the performance of Ni/CeO₂ SOFC anode for ethanol internal reforming // Appl. Catal.B: Environ. – 2017. – N.206. – P. 626-641.
53. Weng X., Zhang J., Wu Z., Liu Y. Continuous hydrothermal flow syntheses of transition metal oxide doped Ce_xTiO₂ nanopowders for catalytic oxidation of toluene // Catal.Today. – 2011. – № 175. – P. 386-392.

54. Kim S.S., Lee S.M., Won J.M., Yang H.J., Hong S.C. Effect of Ce/Ti ratio on the catalytic activity and stability of Ni/CeO₂-TiO₂ catalyst for dry reforming of methane // Chem Eng J. – 2015. – № 280. – P. 433-440.
55. Azevedo I.R., da Silva A.A.A., Xing Yu.T., Rabelo-Neto R.C., Luchters N.T.J., Fletcher J.C.Q., Noronha F.B., Mattos L.V. Long-term stability of Pt/Ce_{0.8}Me_{0.2}O_{2-γ}/Al₂O₃ (Me = Gd, Nb, Pr, and Zr) catalysts for steam reforming of methane // Int. J. Hydrogen Energy. – 2022. – N. 47. – P. 15624-15640.
56. Wang Y., Zhang R., Yan B. Ni/Ce_{0.9}Eu_{0.1}O_{1.95} with enhanced coke resistance for dry reforming of methane // J.Catal. – 2022. – № 407. – P. 77-89.
57. Yahya E.A., Zabidi N.A.M., Kait C.F. A study on coke deposition in Ni-based catalysts for CO₂ reforming of methane // AIP Conf. Proc. – 2016. – № 1787. – P. 1-7.
58. Khani Y., Bahadoran F., Shariatnia Z., Varmazyari M., Safari N. Synthesis of highly efficient and stable Ni/Ce_xZr_{1-x}Gd_xO₄ and Ni/X-Al₂O₃ (X = Ce, Zr, Gd, Ce-Zr-Gd) nanocatalysts applied in methane reforming reactions // Ceram. Int. – 2020. – № 46. – Issue 16. – Part A. – P. 25122-25135.
59. Wan C., Song K., Pan J., Huang M., Luo R., Li D., Jiang L. Ni-Fe/Mg(Al)O alloy catalyst for carbon dioxide reforming of methane: Influence of reduction temperature and Ni-Fe alloying on coking // Int. J. Hydrogen Energy. – 2020. – № 45. – P. 33574-33585.
60. Bian Z., Sonali Das S., Wai M.H., Hongmanorom P., Kawi S. A review on bi-metallic Ni-based catalysts for CO₂ Reforming of Methane // ChemPhysChem. – 2017. – N. 18. – P. 3117-3134.
61. Wu Z., Yang B., Miao S., Liu W., Xie J., Lee S., Pellin M.J., Xiao D., Su D., Ma D. Lattice Strained Ni-Co alloy as a High-Performance Catalyst for Catalytic Dry Reforming of Methane // ACS Catal. – 2019. – N.9. – V.4. – P. 2693-2700.
62. Damaskinos C.M., Zavašnik J., Djinović P., Efstathiou A.M. Dry reforming of methane over Ni/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}: The effect of Ni particle size on the carbon pathways studied by transient and isotopic techniques // Appl. Catal. B: Environ. – 2021. – N. 296, № 120321.
63. Luisetto I., Tuti S., Di Bartolomeo E. Co and Ni supported on CeO₂ as selective bimetallic catalyst for dry reforming of methane // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – N. 37. – P. 15992-15999.

64. Zhang J., Wang H., Dalai A.K. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *J. Catal.* – 2007. – N. 249. – P. 300-310.
65. Aw M.S., Osojnik Črnivec I.G., Pintar A. Tunable ceria-zirconia support for nickel-cobalt catalyst in the enhancement of methane dry reforming with carbon dioxide // *Catal. Commun.* – 2014. – N. 52. – P. 10-15.
66. Zhang, J., Wang, H., Dalai, A.K. Effects of metal content on activity and stability of NiCo bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄ // *Appl. Catal. A: Gener.* – 2008. – N.339 (2) – P. 121-129.
67. Tu W., Ghoussoub M., Singh C.V., Chin Y.-H.C. Consequences of surface oxophilicity of Ni, Ni-Co, and Co clusters on methane activation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – N. 139. – P. 6928-6945.
68. Boualouache A., Boucenna A. Mechanistic details of methane dry reforming on copper-nickel bimetallic surfaces // *Chem. Phys. Lett.* – 2020. – N. 739. – P. 136995.
69. Han K., Wang S., Liu Q., Wang F. Optimizing the Ni/Cu Ratio in Ni–Cu Nanoparticle Catalysts for Methane Dry Reforming // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2021. – N. 4. – V. 5. – P. 5340-5348.
70. Еремин И.Е., Сычев М.С. Моделирование постоянной Маделунга кристаллов кубической сингонии // *Вестник ТОГУ.* – 2012. – № 2 (25). – С. 37-44.
71. Liu J., Zhao J., Xu C., Liu J. Structure, synthesis and catalytic properties of nanosize cerium-zirconium-based solutions in environmental catalysis // *Chinese J. Catal.* – 2019. – № 40. – P. 1438-1487.
72. Yashima M., Takashina H., Kakihana M., Yoshimura M. Low-Temperature Phase Equilibria by the Flux Method and the Metastable–Stable Phase Diagram in the ZrO₂–CeO₂ System // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1994. – N. 77. – P. 1869-1874.
73. Mastelaro V.R., Briois V., Souza D.P.F., Silva C.L. Structural studies of a ZrO₂-CeO₂ doped system // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2003. – V. 23. – Iss. 2. – P. 273-282.
74. Bozo C., Gaillard F., Guilhaume N. Characterisation of ceria-zirconia solid solutions after hydrothermal ageing // *Appl. Catal. A.* – 2001. – N. 220. – P. 69-77.
75. Kapoor M. P., Raj A., Matsumura Y. Methanol Decomposition Over Palladium Supported Mesoporous CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2001. – N. 44-45. – P. 565-572.

76. Харланов А.Н., Туракулова А.О., Леванов А.В., Лунин В.В. Зависимость физико-химических и каталитических свойств оксида $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ от метода синтеза // Журнал физ. химии. – 2018. – Т. 92. – № 4. – С. 678-688.
77. Thammachart M., Meeyoo V., Rirksomboon T., Osuwan S. Catalytic activity of CeO_2 - ZrO_2 mixed oxides catalysts via sol-gel technique: CO oxidation // Catal. Today. – 2001. – N. 68. – P. 53-61.
78. Liang H., Wu S., Hong Y., Li S., Chen Y., Yu X., Ye D. Influence of Alkali Metals with Different Ionic Radius Doping into $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ on the Active Oxygen // Catal. Lett. – 2014. – N. 144. – P. 685-690.
79. Laubender E., Tanvir N.B., Urban G., Yurchenko O. Ceria-zirconia mixed oxide prepared through a microwave-assisted synthesis for CO_2 sensing in low power work function sensors // Materials Today: Proceedings. – 2016. – N.3. – P. 429-433.
80. Zhao F., Li S., Chen Y. Enhanced thermal stability and oxygen storage capacity of ceria-zirconia prepared by flame spray pyrolysis under high temperature // J. Solid State Chem. – 2021. – N. 300, № 122216.
81. Zamar F., Trovarelli A., Leitenburg C., Dolcetti G. The direct room-temperature synthesis of CeO_2 -based solid solutions: a novel route to catalysts with a high oxygen storage/transport capacity // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1996. – V. 101. – P. 1283-1292.
82. Granger P., Tronc a S., Dacquin J.P., Trentesaux M., Parvulescu V.I. Support-induced effect on the catalytic properties of Pd particles in waterdenitrification: Impact of surface and structural features of mesoporous ceria-zirconia support // Appl. Catal. B: Environ. – 2018. – N. 224. – P. 648-659.
83. Xiang X., Zhao H., Yang J., Zhao J., Yan L., Song H., Chou L. Nickel based mesoporous silica-ceria-zirconia composite for carbon dioxide reforming of methane // Appl. Catal. A: Gener. – 2016. – N. 520 – P. 140-150.
84. Xu L., Song H., Chou L. Mesoporous nanocrystalline ceria-zirconia solid solutions supported nickel based catalysts for CO_2 reforming of CH_4 // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – № 37. – P. 18001-18020.
85. Yuan Q., Liu Q., Song W. G., Feng W., Pu W. L., Sun L. D., Zhang Y. W., Yan C. H. Ordered mesoporous $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ solid solution with crystalline walls // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – N. 129. – P. 6698-6699.

86. Abdollahzadeh-Ghom S., Zamani C., Andreu T., Epifani M., Morante J. R. Improvement of oxygen storage capacity using mesoporous ceria-zirconia solid solutions // *Appl. Catal.B: Environ.* – 2011. – N. 108-109. – P. 32-38.
87. Wei Y., Jiao J., Zhang X., Jin B., Zhao Z., Xiong J., Li Y., Liu J., Li J. Catalysts of self-assembled Pt@CeO_{2-δ} rich core-shell nanoparticles on 3D ordered macroporous Ce_{1-x}Zr_xO₂ for soot oxidation: nanostructure-dependent catalytic activity // *Nanoscale.* – 2017. – N. 9. – P. 4558-4571.
88. Hirano M., Kato E. Hydrothermal synthesis and sintering of fine powders in CeO₂-ZrO₂ system // *J.Ceram.Soc.Jpn.* – 1996. – N. 104. – P. 958-962.
89. Suslick K. S., Didenko Y., Fang M. M., Hyeon T., Kolbeck K. J., McNamara W. B., Mdleleni M. M., Wong M. Acoustic Cavitation and Its Chemical Consequences // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* – 1999. – N. 357 – P. 335-353.
90. Cau C., Guari Y., Chave T., Larionova J., Pochon P., Nikitenko S. I. Sonohydrothermal Synthesis of Nanostructured (Ce,Zr)O-2 Mixed Oxides with Enhanced Catalytic Performance // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – N. 117. –P. 22827-22833.
91. Chen W., Li F., Yu J., Liu L., Gao H. Rapid Synthesis of Mesoporous Ceria-Zirconia Solid via a Novel Salt-Assisted Combustion Process // *Mater. Res. Bull.* – 2006. – N.41. – P. 2318-2324.
92. Zhang Z., Zhang Y., Mu Z., Yu P., Ni X, Wang S., Zheng L. Synthesis and catalytic properties of Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ solid solutions in the oxidation of soluble organic fraction from diesel engines // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2007. – N. 76. – P. 335-347.
93. Mezentseva N.V, Sazonova N.N, Sadykov V.A, Patent RU 2453366 C1, 29.11.2010.
94. Osazuwa O.U., Sumaiya Z.A., Fan X., Amenaghawon N.A., Azizan M.T. An insight into the effects of synthesis methods on catalysts properties for methane reforming // *J. of Environ. Chem. Eng.* – 2021. – V. 9. – N. 2., № 105052.
95. Patent 3 330 697 U.S. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor / Pechini, M.P., – 08.1963, patented 11.07.1967.
96. Арапова М.В., Мезенцева Н.В., Усольцев В.В., Еремеев Н.Ф., Садыков В. А. Особенности синтеза материалов с высокой ионной – электронной проводимостью для

водородной энергетики Дополнение к курсу лекций "Катализ", метод.пособие // Новосиб. Гос. Ун-т. – Новосибирск.: Институт катализа им Г.К.Борескова. – 2013.

97. Depner S., Kort K., Jaye C., Fischer D., Banerjee S. Nonhydrolytic synthesis and electronic structure of ligand-capped CeO₂-delta and CeOCl nanocrystals // J. Phys. Chem. – 2009. – N. 113. – P. 14126-14134.

98. Slostowski C., Marre S., Bassat J. Synthesis of cerium oxide-based nanostructures in near and supercritical fluids // J.Supercrit. Fluids. – 2013. – N. 84. – P. 89-97.

99. Zhang J., Ohara S., Umetsu M., Naka T., Hatakeyama Y., Adschiri T. Colloidal ceria nanocrystals: a tailor-made crystal morphology in supercritical water // Adv. Mater. – 2007. – N. 19. – P. 203-206.

100. Slostowski C., Marre S., Babot O., Toupance T., Aymonier C. Near- and super-critical alcohols as solvents and surface modifiers for the continuous synthesis of cerium oxide nanoparticles // Langmuir. – 2012. – N. 28. – P. 16656-16663.

101. Marre S., Erriguible A., Perdomo A., Cansell, F., Marias F., Aymonier C. Kinetically Controlled Formation of Supported Nanoparticles in Low Temperature Supercritical Media for the Development of Advanced Nanostructured Materials // J. Phys. Chem. – 2009. – N. 113. – P. 5096-5104.

102. Hakuta Y., Onai S., Terayama H., Adschiri T., Arai K. Production of Ultra-fine Ceria Particles by Hydrothermal Synthesis under Supercritical Conditions // J. Mater. Sci. Lett. – 1998. – N. 17. – P. 1211-1213.

103. Adschiri T., Kanazawa K., Arai K. Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. – V. 75 –N. 4.– P. 1019-1022.

104. Kim J.-R., Myeong, W.-J., Ihm S.-K. Characteristics in Oxygen Storage Capacity of Ceria-zirconia Mixed Oxides Prepared by Continuous Hydrothermal Synthesis in Supercritical Water // Appl. Catal. B. – 2007. – N. 71. – P. 57-63.

105. Akiya N., Savage P. Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water // Chem. Rev. – 2002. – N. 102. – P. 2725-2750.

106. Shafqah M-N N., Siang T.J., Kumar P.S., Ahmad Z., Jalil A.A., Bahari M.B., Le Q.V., Xiao L., Mofjur M., Xia C., Ahmed S.F., N. Vo D-V. Advanced catalysts and effect

of operating parameters in ethanol dry reforming for hydrogen generation. A review // *Environ. Chem. Letters*. – 2022. – V. 20. – P. 1695-1718.

107. Abdulrasheed A., Jalil A.A., Gambo Y., Ibrahim M., Hambali H.U., Hamid M.Y.S. A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: recent advances // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2019. – N. 108. – P. 175-193.

108. Kathiraser Y., Oemar U., Saw E.T., Li Z., Kawi S. Kinetic and mechanistic aspects for CO₂ reforming of methane over Ni based catalysts // *Chem. Eng. J.* – 2015. – № 278. – P. 62-78.

109. Das S., Jangam A., Jayaprakash S., Xi S., Hidajat K., Tomishige K., Kawi S. Role of lattice oxygen in methane activation on Ni-phyllsilicate@Ce_{1-x}Zr_xO₂ core-shell catalyst for methane dry reforming: Zr doping effect, mechanism, and kinetic study // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2021. – N. 290, № 119998.

110. Erdohelyi A., Cserenyi J., Solymosi F. Activation of CH₄ and Its Reaction with CO₂ over Supported Rh Catalysts // *J. Catal.* – 1993. – N. 141. – P. 287-299.

111. Vasiliades M.A., Djino'c P., Pintar A., Kova'c J., Efstathiou A.M. The effect of CeO₂–ZrO₂ structural differences on the origin and reactivity of carbon formed during methane dry reforming over NiCo/CeO₂–ZrO₂ catalysts studied by transient techniques // *Catal. Sci. Technol.* – 2017. – N. 7. – P. 5422-5434.

112. Yentekakis I.V., Goula G., Hatzisymeon M., Betsi-Argyropoulou I., Botzolaki G., Kousi K., Kondarides D.I., Taylor M.J., Parlett C.M.A., Osatiashtiani A., Kyriakou G., Holgado J.P., Lambert R.M. Effect of support oxygen storage capacity on the catalytic performance of Rh nanoparticles for CO₂ reforming of methane // *Appl. Catal. B.* – 2019. – N. 243. – P. 490-501.

113. Makri M.M., Vasiliades M.A., Petallidou K.C., Efstathiou A.M. Effect of support composition on the origin and reactivity of carbon formed during dry reforming of methane over 5wt% Ni/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M=Zr⁴⁺, Pr³⁺) catalysts // *Catal. Today.* – 2016. – N. 259. – P. 150-164.

114. Vasiliades M.A., Damaskinos C.M., Djino'c P., Pintar A., Efstathiou A.M. Dry reforming of CH₄ over NiCo/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}: The effect of Co on the site activity and carbon pathways studied by transient techniques // *Catal. Commun.* – 2021. – N.149, № 106237.

115. Dehimi L., Benguerba Y., Virginie M., Hijazi H. Microkinetic modelling of methane dry reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2017. – № 1. – P. 1-11.

116. Sadykov V., Simonov M., Ereemeev N., Mezentseva N. Modern Trends in Design of Catalysts for Transformation of Biofuels into Syngas and Hydrogen: From Fundamental Bases to Performance in Real Feeds // *Energies*. – 2021. – V. 14. – N. 19, № 6334.
117. Naurzkulova S.M., Arapova M.V., Ishchenko A.V., Krieger T.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Rogov V.A., Krasnov A.V., Massalimova B.K., Sadykov V.A. Ni–Ru-Containing Mixed Oxide-Based Composites as Precursors for Ethanol Steam Reforming Catalysts: Effect of the Synthesis Methods on the Structural and Catalytic Properties // *Open Chemistry*. – 2021. – V. 19. – N. 1. P. 696-708.
118. Velu S., Gangwal S.K. Synthesis of alumina supported nickel nanoparticle catalysts and evaluation of nickel metal dispersions by temperature programmed desorption // *Solid State Ionics*. – 2006. – N. 177. – P. 803-811.
119. Simonov M., Bespalko Yu., Smal E., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Sadykov V. Nickel-containing ceria-zirconia doped with Ti and Nb. Effect of support composition and preparation method on catalytic activity in methane dry reforming // *Nanomaterials*. – 2020. – N. 7, № 1281.
120. López J.M., Gilbank A.L., García T., Solsona B., Agouram S., Torrente-Murciano L. The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation // *Appl. Catal. B Environ.* – 2015. – N. 174–175. – P. 403-412.
121. Montoya J.A., Romero-Pascual E., Gimon C., Del Angel P., Monzón A. Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel // *Catal. Today*. – 2000. – N. 63. – P. 71-85.
122. Romero-Núñez A., Díaz G. High oxygen storage capacity and enhanced catalytic performance of NiO/Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ} nanorods: Synergy between Ni-doping and 1D morphology // *RSC Adv.* – 2015. – N. 5. – P. 54571-54579.
123. Chang J.-S., Hong D.-Y., Li X., Park S.-E. Thermogravimetric analyses and catalytic behaviors of zirconia-supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *Catal. Today*. – 2006. – N. 115. – P. 186-190.
124. Arslan A., Dogu T. Effect of calcination/reduction temperature of Ni impregnated CeO₂-ZrO₂ catalysts on hydrogen yield and coke minimization in low temperature reforming of ethanol // *Int.J.Hydrogen Energy*. – 2016. – N. 41. – V. 48. – P. 16752-16761.

125. Biswas P., Kunzru D. Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst: Effect of support and metal loading // Int.J.Hydrogen Energy. – 2007. – N. 32. – V. 8. – P. 969-980.
126. Bian Z., Zhong W., Yu Y., Wang Z., Jiang B., Kawi S. Dry reforming of methane on Ni/mesoporous-Al₂O₃ catalysts: Effect of calcination temperature // Int.J.Hydrogen Energy. – 2021. – N. 46. – V. 60. – P. 31041-31053.
127. Luisetto I., Tuti S., Romano C., Boaro M., Di Bartolomeo E., Kesavan J.K., Kumar S.S., Selvakumar K. Dry reforming of methane over Ni supported on doped CeO₂: New insight on the role of dopants for CO₂ activation // J. CO₂ Util. –2019. – № 30. – P. 63-78.
128. Smal E., Bespalko Y., Arapova M., Fedorova V., Valeev K., Ereemeev N., Sadovskaya E., Krieger T., Glazneva T., Sadykov V., Simonov M. Carbon Formation during Methane Dry Reforming over Ni-Containing Ceria-Zirconia Catalysts // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – N. 20, № 3676.
129. Wolfbeisser A., Sophiphun O., Bernardi J., Wittayakun J., Föttinger K., Rupprechter G. Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts // Catal. Today. – 2016. – № 277. – P. 234-245.
130. Bespalko Yu., Smal E., Simonov M., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Cherepanova S., Ishchenko A., Rogov V., Sadykov V., Novel Ni/Ce(Ti)ZrO₂ catalysts for methane dry reforming prepared in supercritical alcohol media // Energies. – 2020. – N. 13, № 3365.
131. Jang W.-J., Shim J.-O., Kim H.-M., Yoo S.-Y., Roh H.-S. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties // Catal. Today. – 2019. – N. 324. – P. 15-26.
132. Fedorova V., Simonov M., Valeev K., Bespalko Y., Smal E., Ereemeev N., Sadovskaya E., Krieger T., Ishchenko A., Sadykov V. Kinetic Regularities of Methane Dry Reforming Reaction on Nickel-Containing Modified Ceria-Zirconia // Energies. – 2021. – V. 14. – N. 10, № 2973.
133. Horváth A., Stefler G., Geszti O., Kienneman A., Pietraszek A., Guczi L. Methane dry reforming with CO₂ on CeZr-oxide supported Ni, NiRh and NiCo catalysts prepared by sol-gel technique: Relationship between activity and coke formation // Catal. Today. – 2011. – N. 169. – P. 102-111.

134. Wang J., Shen M., Wang J., Gao J., Ma J., Liu S. CeO₂-CoO_x mixed oxides: structural characteristics and dynamic storage/ release capacity // *Catal Today*. – 2011. – N. 175. – P. 65-71.
135. Wang P., Ueno K., Takigawa H., Kobihiro K. Versatility of one-pot, single-step synthetic approach for spherical porous (metal) oxide nanoparticles using supercritical alcohols // *J. Supercrit. Fluids*. – 2013. – N. 78. – P. 124-131.
136. Lin J-H., Biswas P., Gulians V.V., Misture S. Hydrogen production by water–gas shift reaction over bimetallic Cu–Ni catalysts supported on La-doped mesoporous ceria // *Appl. Catal. A: General*. – 2010. – N. 387. – P. 87-94.
137. Pavlova S., Smirnova M., Bobin A., Cherepanova S., Kaichev V., Ishchenko A., Selivanova A., Rogov V., Roger A-C., Sadykov V. Structural, Textural, and Catalytic Properties of Ni-Ce_xZr_{1-x}O₂ Catalysts for Methane Dry Reforming Prepared by Continuous Synthesis in Supercritical Isopropanol // *Energies*. – 2020. – V. 13. – N. 14, № 3728.
138. Matte L.P., Kilian A.S., Luza L., Alves M.C.M., Morais J., Baptista D. L., Dupont J., Bernardi F. Influence of the CeO₂ Support on the Reduction Properties of Cu/CeO₂ and Ni/CeO₂ Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – N. 119 (47). – P. 26459-26470.
139. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta. Crystallogr. Sect. A Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr.* – 1976. – N. 32. – P. 751-767.
140. Farmer J.A., Campbell C.T. Ceria Maintains Smaller Metal Catalyst Particles by Strong Metal-Support Bonding // *Science*. – 2010. – V. 329. – P. 933-936.
141. Wang S., Lu, G.Q. Chapter 8 – Reaction kinetics and deactivation of Ni-based catalysts in CO₂ reforming of methane // *React. Eng. Pollut. Prev.* – 2000. – P. 75-84.
142. Arapova M., Smal E., Besspalko Y., Fedorova V., Valeev K., Cherepanova S., Ischenko A., Sadykov V., Simonov M. Ethanol Dry Reforming over Ni Supported on Modified Ceria-Zirconia Catalysts– the Effect of Ti and Nb Dopants // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – N. 79. – P. 39236-39250.
143. Kumar A., Bhosale R.R., Malik S.S., Abusrafa A.E., Saleh M.A.H., Ghosh U.K., Al-Marri M.J., Almomani F.A., Khader M.M., Abu-Reesh I.M. Thermodynamic investigation of hydrogen enrichment and carbon suppression using chemical additives in ethanol dry reforming // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2016. – N. 41. – P. 15149-15157.

144. Shafiqah M.N.N., Tran H.N., Nguyen T.D., Phuong P.T.T., Abdullah B., Lam S.S., Nguyen-Tri P., Kumar R., Nanda S., N. Vo. D-V. Ethanol CO₂ reforming on La₂O₃ and CeO₂-promoted Cu/Al₂O₃ catalysts for enhanced hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2020. – N. 45. – P. 18398-18410.
145. Беспалко Ю.Н., Федорова В.Е., Смаль Е.А., Арапова М.В., Валеев К.Р., Кригер Т.А., Ищенко А.В., Садыков В.А., Симонов М.Н. Ni и Ni-Co катализаторы углекислотной конверсии метана на основе смешанных Ce-Zr-оксидов, полученных в среде изопропанола при сверхкритических параметрах // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. – 2022. – Т. 17. – №. 2. – С. 75-91.
146. Sharifianjazi F., Esmaeilkhanian A., LeilaBazli L., Eskandarinezhad S., Khaksar S., Shafiee P., Yusuf M., Abdullah B., Salahshour P., Sadeghi F. A review on recent advances in dry reforming of methane over Ni- and Co-based nanocatalysts // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2022. – V. 47. – Issue 100. – P. 42213-42233.
147. Fedorova V., Bepalko Y., Arapova M., Smal E., Valeev K., Prosvirin I., Sadykov V., Parkhomenko K., Roger A-C., Simonov M. Ethanol Dry Reforming over Bimetallic Ni-Containing Catalysts Based on Ceria-Zirconia for Hydrogen Production // *ChemCatChem*. – 2023. – 202201491 – P. 1-16.
148. Fayaz F., Bach L.G., Bahari M.B., Nguyen T.D., Vu K.B., Kanthasamy R., Samart C., Nguyen-Huy C., Vo D-V.N. Stability evaluation of ethanol dry reforming on Lanthania-doped cobalt-based catalysts for hydrogen-rich syngas generation // *Int. J. Energ. Res.* – 2018. – P. 1-12.
149. Fayaz F., Danh H.T., Nguyen-Huy C., Khanh B.Vu., Abdullah B., Vo D-V.N. Promotional Effect of Ce-dopant on Al₂O₃-supported Co Catalysts for Syngas Production via CO₂ Reforming of Ethanol // *Procedia Eng.* – 2016. – № 148. – P. 646-653.
150. Arapova M., Smal E., Bepalko Y., Valeev K., Fedorova V., Hassan A., Bulavchenko O., Sadykov V., Simonov M. Methane Dry Reforming Catalysts Based on Pr-Doped Ceria–Zirconia Synthesized in Supercritical Propanol // *Energies*. – 2023. – V. 16. – N. 12, № 4729.
151. Shin S.A., Noh Y.S., Hong G.H., Park J.I., Song H.T., Lee K.-Y., Moon D.J. Dry reforming of methane over Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Effect of preparation methods // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2018. – V. 90. – P.25-32.