

На правах рукописи



СМАЛЬ Екатерина Андреевна

**Синтез и исследование катализаторов на основе хром-
марганцевых оксидов со структурой шпинели для процесса
паровой конверсии этанола**

1.4.14 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: Симонов Михаил Николаевич
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: Бакина Ольга Владимировна
доктор технических наук, старший научный
сотрудник ФГБУН Института физики
прочности и материаловедения СО РАН

Шубникова Елена Викторовна
кандидат химических наук, научный
сотрудник ФГБУН Института химии
твердого тела и механохимии СО РАН

Ведущая организация: ФГБУН Федеральный исследовательский
центр химической физики им. Н.Н.
Семенова Российской академии наук

Защита состоится "16" ноября 2022 г. в 16 часов

на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"30" сентября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние десятилетия рост населения, промышленный прогресс и развитие транспортной отрасли привели к значительному увеличению мирового потребления энергии и загрязнению окружающей среды продуктами сгорания топлив. В связи с этим всё более актуальным становится вопрос получения энергии из возобновляемых источников. Одно из направлений развития энергетики на их основе - трансформация биотоплив в водород и синтез-газ.

Водород является экологически чистым и высокоэффективным энергоносителем, который может быть использован для выработки электроэнергии с помощью топливных элементов. Это поможет сократить выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, так как единственным продуктом при его окислении является вода. Среди биотоплив самым распространённым видом является биоэтанол, он отличается высоким содержанием водорода, доступностью, нетоксичностью, простотой получения и хранения.

Для получения водорода из этанола используют различные процессы, среди которых паровая конверсия этанола позволяет получать наибольший выход водорода. Основной проблемой катализаторов паровой конверсии является образование углерода на их поверхности, что приводит к снижению активности.

Высокая активность и стабильность к зауглероживанию могут быть достигнуты, когда частицы нанесенного металла стабилизированы на поверхности оксидов с высокой кислородной подвижностью. В данном случае разрыв С-С связи в молекуле этанола происходит на поверхности металлических частиц, а активация молекулы воды протекает на поверхности оксидного носителя. Важную роль также играет кислород оксидного носителя, который участвует в газификации предшественников кокса, обеспечивая, таким образом, высокую устойчивость к зауглероживанию.

Оксиды со структурой шпинели обладают высокой кислородной подвижностью и широко исследуются в качестве носителей и катализаторов в различных процессах, включая паровую конверсию этанола. В отличие от флюоритов и перовскитов, они не содержат в своём составе редкоземельные элементы, что делает их использование более привлекательным с точки зрения экономической выгоды и доступности.

Целью данной работы является разработка активных и стабильных к зауглероживанию катализаторов на основе Mn-Cr оксидов со структурой шпинели для процесса паровой конверсии этанола.

Для достижения данной цели были поставлены **следующие задачи**:

1. Выбор методики синтеза и синтез смешанных оксидов $Mn_xCr_{3-x}O_4$, в том числе допированных Zn, Mg и Fe. Приготовление катализаторов на их основе с нанесёнными активными компонентами (Ni, Ru, Pt).
2. Исследование их структурных и текстурных характеристик и кислородной подвижности и установление взаимосвязи между свойствами и составами приготовленных систем.
3. Исследование катализаторов в реакции паровой конверсии этанола и установление взаимосвязи между каталитической активностью и физико-химическими свойствами приготовленных систем.
4. Изучение механизма парциального окисления этанола для избранных составов катализаторов с использованием изотопного обмена.

Методы и методология исследования. Для исследования приготовленных оксидов и катализаторов на их основе использовали различные физико-химические методы: низкотемпературная адсорбция аргона, рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), ИК-Фурье-спектроскопия адсорбированного СО (ИКС СО). Изучение кислородной подвижности катализаторов проводили методом температурно-программированного восстановления (ТПВ)

водородом и с помощью изотопного обмена с $C^{18}O_2$. Изучение каталитических свойств образцов в реакции паровой конверсии этанола проводили в проточном реакторе на фракции катализатора с хроматографическим анализом продуктов. Избранные составы катализаторов были испытаны в реакции парциального окисления этанола с использованием изотопного обмена.

Последовательность работы включала в себя приготовление смешанных оксидов и катализаторов на их основе, изучение их структурных и текстурных свойств и кислородной подвижности, исследование каталитической активности и установление взаимосвязи между каталитической активностью и свойствами приготовленных систем.

Научная новизна. В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Смешанные Mn-Cr оксиды со структурой шпинели впервые были использованы в качестве носителей катализаторов для процесса паровой конверсии этанола. Изучено влияние химического состава на свойства катализаторов. Определены коэффициенты диффузии кислорода. Наиболее активный катализатор обеспечивал выход водорода $\sim 60\%$ при температуре $650^\circ C$ в течение 7 часов.

2. Изучено влияние добавок Zn, Mg и Fe на структурные и каталитические свойства $MnCr_2O_4$. Показано, что добавление железа позволяет получить однофазные оксиды со структурой шпинели и снижает селективность по побочному продукту - метану - в ходе испытаний в паровой конверсии этанола.

3. С использованием метода изотопного обмена изучен механизм парциального окисления этанола на катализаторах с нанесёнными рутением и платиной $Ru(Pt)/MnCr_2O_4$.

Практическая значимость. Данная работа является продолжением исследований по созданию активных и стабильных к зауглероживанию катализаторов паровой конверсии топлив, проводимых в лаборатории

катализаторов глубокого окисления, а затем в отделе гетерогенного катализа Института катализа СО РАН.

Разработанные в ходе исследования катализаторы обладают высокой активностью в реакции паровой конверсии этанола и при температуре 650°C обеспечивают полное превращение этанола, выход водорода ~ 60% при стабильной работе в течение по меньшей мере 7 часов.

Установленные зависимости между химическим составом, структурными и текстурными характеристиками образцов и каталитической активностью, а также сведения о механизме реакции, полученные с помощью изотопного обмена, могут быть использованы для дальнейших исследований, направленных на совершенствование катализаторов паровой конверсии топлив.

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние химического состава смешанных оксидов $Mn_xCr_{3-x}O_4$ на текстурные, структурные свойства и кислородную подвижность катализаторов на их основе и на их активность в реакции паровой конверсии этанола.

2. Влияние природы нанесенного металла на активность катализаторов на основе $MnCr_2O_4$ в реакции паровой конверсии этанола.

3. Влияние введения допирующих катионов Zn, Mg и Fe на текстурные, структурные свойства и кислородную подвижность катализаторов на основе $MnCr_2O_4$ и на их активность в реакции паровой конверсии этанола.

4. Основные кинетические закономерности и маршруты превращения этанола в ходе парциального окисления на катализаторах $Ru(Pt)/MnCr_2O_4$.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых изданиях и одна глава в монографии, результаты работы представлены на 13 российских и зарубежных научных конференциях.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были представлены автором на российских и международных конференциях: IV

Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021), III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2017), 13th European Congress on Catalysis «EuropaCat-XIII» (Florence, Italy, 2017), 8th World Congress on Oxidation Catalysis (8WCOC) (Krakow, Poland, 2017), X International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (MCR-X) (Светлогорск, 2016), Fourth German-Russian Seminar on Catalysis «Bridging the Gap between Model and Real Catalysis» (Kloster Banz, Germany, 2016), 16th International Congress on Catalysis (ICC 16) (Beijing, China, 2016), 12th European Congress on Catalysis «EuropaCat-XII» (Казань, 2015), 53-я Международная научная студенческая конференция (МНСК-2015) (Новосибирск, 2015), III International Scientific School-Conference for Young Scientists «Catalysis: from Science to Industry» (Томск, 2014), IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: Исследования, Инновации, Технологии» (Омск, 2014), II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 148 страницах, содержит 21 таблицу, 62 рисунка и список использованной литературы из 270 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации и сформулирована цель работы. В **первой главе**, которая является литературным обзором, обосновывается перспективность получения водорода из биотоплив в соответствии с современной концепцией перехода на возобновляемые источники энергии. Рассмотрены основные процессы получения водорода из этанола, термодинамическая возможность и оптимальные условия проведения реакции его паровой конверсии. Проведен анализ существующих данных о катализаторах процесса паровой конверсии этанола, рассмотрено использование оксидов со структурой шпинели в качестве катализаторов и способы их получения.

Во **второй главе** описаны методы приготовления и исследования полученных образцов. Основным методом синтеза являлся модифицированный метод Пекини с последующим прокаливанием образцов при 500-900°C. Были приготовлены смешанные оксиды с варьированием содержания марганца и хрома $Mn_xCr_{3-x}O_4$ ($x = 0.3, 1, 2, 2.7$) (шифр $MnxCr_{3-x}$). Также были синтезированы оксиды на основе состава $MnCr_2O_4$, допированные катионами Mg, Zn ($Mn_{0.8}(Mg/Zn)_{0.2}Cr_2O_4$) и Fe ($MnCr_{2-y}Fe_yO_4$, $y = 0.4-2$). Нанесение 2 вес.% активных компонентов (Ni, Ru, Pt) проводили пропиткой оксидов по влагеёмкости.

В главе даны описания использованных физико-химических методов исследования, таких как низкотемпературная адсорбция аргона, РФА, ПЭМВР, РФЭС, ЭСДО, ИКС CO, ТПВ H_2 и изотопный обмен с $C^{18}O_2$.

Приведены условия проведения каталитических испытаний в реакции паровой конверсии этанола (ПКЭ). Испытания проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении на фракции катализатора 0.25-0.5 мм в диапазоне температур 500-700°C при времени контакта 0.07 с, реакционная смесь содержала 10% C_2H_5OH + 40% H_2O + 40% N_2 .

Изучение реакции парциального окисления этанола (ПОЭ) проводили в стационарном состоянии и с использованием изотопного обмена кислорода. Реакционная смесь содержала 1.6% C_2H_5OH + 0.58% O_2 в He. Эксперименты проводили при температурах 400 и 550°C.

Третья глава посвящена изучению катализаторов на основе смешанных оксидов $Mn_xCr_{3-x}O_4$. Удельная поверхность $Mn_xCr_{3-x}O_4$, прокаленных при 500°C, составляет 39-80 м²/г. По данным РФА, образец $Mn_{0.3}Cr_{2.7}$ состоит из гексагонального Cr_2O_3 (Рисунок 1). Оксид $MnCr_2$ содержит фазу кубической шпинели $MnCr_2O_4$ (~ 60 вес.%) и Cr_2O_3 , а образец Mn_2Cr - однофазную кубическую Mn-Cr шпинель. После прокаливания при 900°C основной фазой Mn_2Cr становится тетрагональная шпинель Mn_2CrO_4 (не приведено для краткости). Оксид $Mn_{2.7}Cr_{0.3}$ состоит из оксидов марганца – тетрагональной шпинели Mn_3O_4 и кубического Mn_2O_3 . Параметры решетки фазы кубической

шпинели для образцов $MnCr_2$ и Mn_2Cr , составляют 8.435 и 8.469, соответственно.

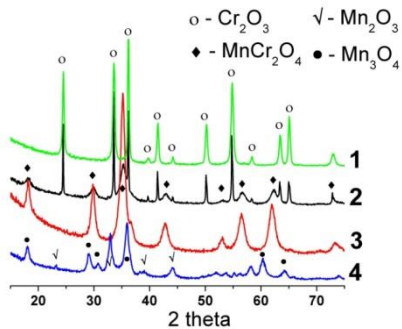


Рис.1. Дифрактограммы смешанных оксидов $Mn_xCr_{3-x}O_4$, прокаленных при $500^\circ C$: 1 – $Mn_{0.3}Cr_{2.7}$, 2 – $MnCr_2$, 3 – Mn_2Cr , 4 – $Mn_{2.7}Cr_{0.3}$.

Таким образом, для образцов, прокаленных при $500^\circ C$, фаза шпинели появляется при содержании марганца более 30 ат.%, с увеличением содержания марганца увеличивается степень тетрагонального искажения структуры шпинели.

Стабильность фазы шпинели в восстановительных условиях была исследована в ходе *in situ* РФА экспериментов. При повышении температуры в восстановительной атмосфере происходит увеличение содержания фазы шпинели $MnCr_2O_4$. Шпинель состава Mn_2CrO_4 перестраивается с образованием MnO и, предположительно, $MnCr_2O_4$.

По результатам ТПВ H_2 , восстановление образцов $Mn_{0.3}Cr_{2.7}$ и $MnCr_2$ происходит в области $\sim 300^\circ C$, что соответствует восстановлению катионов Mn и Cr с более высокой валентностью (Cr^{6+} , Mn^{3+}), присутствие которых было подтверждено данными РФЭС. Восстановление оксидов Mn_2Cr и $Mn_{2.7}Cr_{0.3}$ происходит в два этапа - $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ и $Mn_3O_4 \rightarrow MnO$. Количество поглощенного водорода увеличивается с увеличением содержания марганца.

Нанесение активных компонентов Ni и Ru с последующим прокаливанием при $500^\circ C$ приводит к тому, что нанесённые металлы встраиваются в структуру шпинели, о чём можно судить по изменению параметра решётки (Таблица 1). По данным ПЭМ, катализатор $NiRu-MnCr_2$ состоит из крупных, хорошо окристаллизованных (более 100 нм) частиц Cr_2O_3 и нанокристаллических (~ 10 нм) частиц фазы кубической шпинели.

В ходе ТПВ-Н₂ пик восстановления образцов с нанесенным Ru смещён в сторону меньших температур на 40-80° в зависимости от типа носителя.

Образец	MnCr2	Mn2Cr
индивидуальный оксид	8.435	8.469
2%Ni/оксид	8.411	8.451
2%Ru/оксид	8.439	8.472
(2%Ni+2%Ru)/оксид	8.422	8.454

Кислородная подвижность катализаторов с нанесёнными (Ni+Ru) была исследована с помощью изотопного обмена с C¹⁸O₂. Объёмная подвижность кислорода увеличивается с увеличением содержания марганца, что коррелирует с

данными ТПВ-Н₂. Коэффициент диффузии возрастает с $3.69 \cdot 10^{-18}$ см²/с для NiRu-Mn_{0.3}Cr_{2.7} до $3 \cdot 10^{-14}$ см²/с для NiRu-Mn_{2.7}Cr_{0.3} при 500°С.

Катализаторы на основе Mn_xCr_{3-x}O₄ с нанесёнными (Ni+Ru) были испытаны в реакции ПКЭ. Основными продуктами являлись H₂, CO, CO₂ и CH₄, также наблюдались небольшие количества ацетальдегида и этилена при низкой температуре. При максимальной температуре 700°С все образцы показали близкую активность, однако с понижением температуры активность катализаторов на основе оксидов с высоким содержанием марганца сильно падала (Рисунок 2).

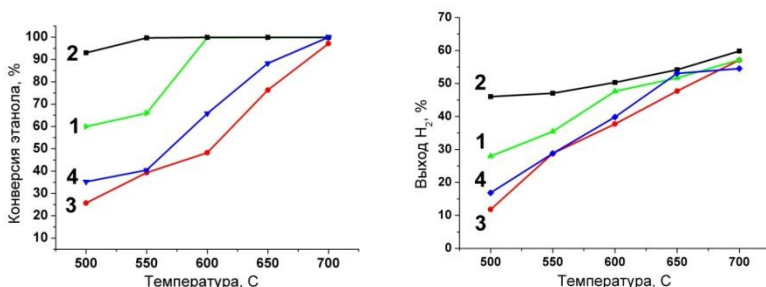


Рис.2. Конверсия этанола и выход H₂ в реакции ПКЭ для образцов: 1 - NiRu-Mn_{0.3}Cr_{2.7}, 2 - NiRu-MnCr₂, 3 - NiRu-Mn₂Cr, 4 - NiRu-Mn_{2.7}Cr_{0.3}, τ = 70 мс.

Образец NiRu-MnCr₂ продемонстрировал наилучшую активность, обеспечив высокую конверсию этанола уже при 500°С, и самый высокий

выход H_2 - 60% при $700^\circ C$. В ходе испытаний на длительность в течение 7 часов при $650^\circ C$ катализатор также продемонстрировал высокую активность, обеспечив полную конверсию и стабильный выход водорода, который увеличился в ходе испытаний с 57% до 60%.

Катализаторы на основе $MnCr_2$ с нанесёнными металлами также были испытаны в реакции ПКЭ. Носитель $MnCr_2O_4$ и образец с Ni не обеспечивали полной конверсии этанола даже при $700^\circ C$. Конверсия этанола и выход водорода возрастали в ряду: $MnCr_2O_4 < Ni/\text{оксид} < Ru/\text{оксид} < (Ni+Ru)/\text{оксид}$. Этот ряд активности хорошо согласуется с количеством металлических центров, оцененным по данным ИКС CO (не приведено для краткости).

Результаты РФА и ПЭМ для $NiRu-MnCr_2$ после реакции показали, что происходит восстановление Ni и Ru с образованием наночастиц металлов и $Ni-Ru$ сплава с типичными размерами < 10 нм. Большинство металлических частиц находится в контакте с поверхностью, что подтверждает сильное взаимодействие металл-носитель, которое предотвращает спекание частиц и обеспечивает стабильную работу катализатора.

Четвертая глава посвящена катализаторам на основе смешанного оксида $MnCr_2O_4$, модифицированного катионами Mg , Zn и Fe . Введение допирующих катионов позволило увеличить удельную поверхность до $76-121$ m^2/g . Результаты РФА показали, что образцы с Mg и Zn представляют собой смесь Cr_2O_3 и кубической шпинели. Содержание фазы шпинели увеличилось по сравнению с исходным $MnCr_2O_4$ - 63 вес.% для $MnMgCr_2$ и 85 вес.% для $MnZnCr_2$. Уменьшение параметра решётки свидетельствует о том, что катионы Mg и Zn встраиваются в структуру шпинели.

Замещение хрома на Fe позволяет получить однофазные оксиды со структурой шпинели (Рисунок 3). При содержании железа $y=0.4$ наблюдается небольшая примесь Cr_2O_3 (~2 вес.%). При изменении y от 0.8 до 1.2 все смешанные оксиды представляют собой однофазную кубическую шпинель. Параметр решетки уменьшается с увеличением содержания Fe .

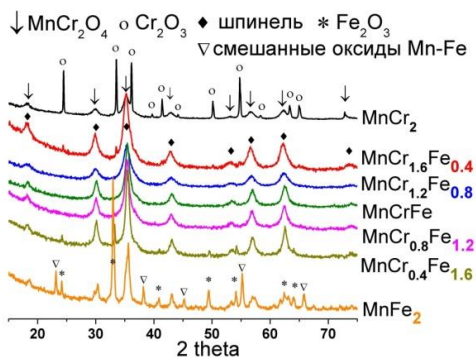


Рис.3. Дифрактограммы смешанных оксидов $MnCr_{2-y}Fe_yO_4$, прокаленных при $500^\circ C$.

восстановления возрастает с увеличением содержания железа.

На основе допированных оксидов были приготовлены катализаторы с нанесёнными (Ni+Ru). По результатам ПЭМ, NiRu-MnZnCr2 состоит из частиц разного размера - крупных (более 100 нм) частиц Cr_2O_3 и мелкодисперсных (~ 10 нм) частиц фазы шпинели. NiRu-MnCr1.6Fe0.4 имеет более однородную морфологию, он состоит из мелкодисперсных частиц фазы шпинели близкого размера (~ 10 нм), что хорошо согласуется с данными РФА.

In situ РФА эксперименты для катализатора NiRu-MnCr1.6Fe0.4 показали, что в ходе восстановительной обработки происходит восстановление Fe из структуры шпинели, которое сопровождается перераспределением катионов в решетке шпинели с образованием MnO и сохранением фазы кубической шпинели. Происходит восстановление нанесённых активных компонентов с образованием Ni-Fe сплава.

По результатам ТПВ- H_2 , после нанесения (Ni+Ru) происходит сдвиг пиков восстановления в область меньших температур. Коэффициенты диффузии кислорода, рассчитанные из данных изотопного обмена с $C^{18}O_2$,

По результатам ТПВ- H_2 , MnMgCr2 и MnZnCr2 имеют один пик восстановления при $\sim 285^\circ C$. Профили восстановления $MnCr_{2-y}Fe_yO_4$ имеют тройной пик в области $250-450^\circ C$, который соответствует восстановлению катионов Mn, Cr и Fe с большей валентностью. Высокотемпературный пик отвечает восстановлению Fe^{2+} до металлического Fe. Глубина

уменьшились по сравнению с $4.42 \cdot 10^{-17}$ см²/с для NiRu-MnCr2 до $3.05 \cdot 10^{-19}$ см²/с для NiRu-MnZnCr2 и $1.73 \cdot 10^{-18}$ см²/с для NiRu-MnCr1.6Fe0.4 при 500°C.

Испытания катализаторов в ПКЭ показали, что добавление Zn приводит к снижению конверсии этанола при низких температурах. При увеличении содержания Fe уменьшается селективность по СН₄ во всём диапазоне температур, однако вместе с этим снижается конверсия этанола при низких температурах и возрастает селективность по ацетальдегиду (Рисунок 4).

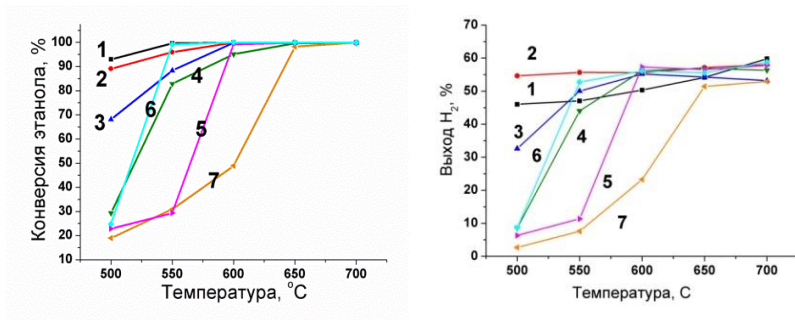


Рис. 4. Конверсия этанола и выход H₂ в реакции ПКЭ для катализаторов (2%Ni+2%Ru)/MnCr_{2-y}Fe_yO₄: 1 - MnCr₂, 2 – MnCr1.6Fe0.4, 3 – MnCr1.2Fe0.8, 4 - MnCrFe, 5 – MnCr0.8Fe1.2, 6 – MnCr0.4Fe1.6, 7 - MnFe2 τ = 70 мс.

Наибольший выход водорода был получен для состава NiRu-MnCr1.6Fe0.4, он увеличился с 55 до 58% при изменении температуры от 500 до 700°C. Катализаторы NiRu-MnCr1.6Fe0.4 и NiRu-MnZnCr2 были испытаны в ПКЭ в течение 7 часов при 650°C и показали высокую активность и стабильность в ходе испытаний. Они обеспечивали полную конверсию и выход водорода 54-61%.

В **пятой главе** представлены результаты испытаний катализаторов Ru(Pt)/MnCr₂O₄ в реакции ПКЭ, ПОЭ в стационарном состоянии и результаты экспериментов по изотопному обмену кислорода в ходе реакции ПОЭ.

Испытания катализаторов в ПКЭ показали, что катализатор 2%Pt/MnCr₂O₄ обладает низкой активностью, близкой к активности носителя без активного компонента MnCr₂O₄. При температуре 700°C он обеспечивал конверсию этанола 42% и выход водорода 28%. В то время как катализатор

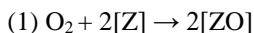
2%Ru/MnCr₂O₄ обеспечивал полную конверсию этанола уже при 600°C и выход водорода 58% при 700°C.

Таблица 2. Результаты испытаний образцов MnCr₂O₄, 2%Pt/MnCr₂O₄ и 2%Ru/MnCr₂O₄ в ПОЭ.

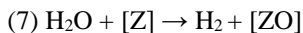
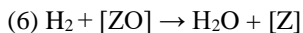
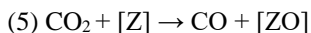
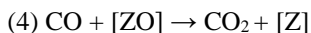
Образец	MnCr2		Pt-MnCr2		Ru-MnCr2	
	400	550	400	550	400	550
T, °C						
X _{C₂H₅OH} , %	31	45	32	45	32	48
S _{CH₃CHO} , %	68	63	68	66	44	14
S _{CO+CO₂} , %	32	37	32	34	54	86
CO/CO ₂	0.45	1.0	0.7	1.1	0.84	2.7
H ₂ /H ₂ O	0	1.0	0.04	1.5	0.7	10

Результаты испытаний в ПОЭ представлены в Таблице 2. Для всех образцов наблюдаются близкие значения конверсии этанола. Селективность по ацетальдегиду уменьшается, а селективность по оксидам углерода растёт вместе с температурой. Для катализатора с Pt и носителя без активного компонента MnCr₂O₄ наблюдаются близкие значения селективностей по ацетальдегиду и по оксидам углерода, т.е. платина не оказывает существенного влияния на протекание реакции. Образец с Ru показал более высокую селективность по оксидам углерода и значительное уменьшение количества воды с ростом температуры.

На основании данных изотопного обмена был предложен механизм реакции, согласно которому CO и CO₂ образуются напрямую из ацетальдегида, а их соотношение определяется протеканием прямой и обратной реакций паровой конверсии CO. При этом кислород в CO поступает из ацетальдегида, тогда как CO₂ образуется с участием кислорода катализатора. Ниже представлены стадии реакции, положенные в основу математической модели:



Окислительно-восстановительный механизм реакции паровой конверсии CO:



[ZO] и [Z] соответствуют окисленным и восстановленным центрам на поверхности катализатора, соответственно.

Были рассчитаны константы скоростей реакций (Таблица 3). Для всех стадий, кроме превращения этанола в ацетальдегид, скорости реакций для Ru значительно выше, чем для Pt. При этом скорости прямой и обратной реакций паровой конверсии CO сильнее возрастают с температурой, чем стадии превращения этанола и ацетальдегида. Протекание прямой и обратной реакций паровой конверсии CO определяет соотношения CO/CO₂ и H₂/H₂O. Протекание паровой конверсии CO по окислительно-восстановительному механизму обеспечивает дополнительное реокисление активных центров поверхности с участием CO₂ и H₂O. На основании анализа констант k₄-k₇ можно сказать, что такое реокисление эффективно происходит в случае с Ru, но плохо реализуется для Pt, вероятно, поскольку образующиеся в таком случае PtO_x термодинамически нестабильны при температуре реакции.

Таблица 3. Константы скорости реакций (k₂-k₇), константа скорости обмена C₂H₄O с поверхностью (k_{ex}), коэффициент диффузии кислорода в объеме (D/h²), [с⁻¹].

T, °C		k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	k _{ex}	D/h ² , 10 ⁻⁶
400	Pt-MnCr2	10	17	4	0.2	10	1.3	25	0.5
	Ru-MnCr2	12	55	32	3.3	34	14.3	110	0.2
500	Pt-MnCr2	38	45	27.5	2.75	26	7.8	90	2
	Ru-MnCr2	35	220	680	103	550	412	300	3

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. При синтезе смешанных оксидов $Mn_xCr_{3-x}O_4$ с использованием модифицированного метода Пекини с последующим прокаливанием при 500°C фаза шпинели появляется при содержании марганца более 30 ат.%, с увеличением содержания марганца увеличивается степень тетрагонального искажения структуры шпинели. При повышении температуры в восстановительной атмосфере происходит увеличение содержания фазы шпинели $MnCr_2O_4$. Глубина восстановления и объёмная подвижность кислорода увеличиваются с увеличением содержания марганца.

2. Нанесение активных компонентов Ni и Ru приводит к тому, что нанесённые металлы встраиваются в структуру шпинели. В восстановительных условиях происходит их сегрегация из структуры шпинели с образованием металлических частиц никеля, рутения, а также их сплава с размерами <10 нм. Нанесение рутения приводит к уменьшению температуры восстановления катализаторов на $40-80^\circ\text{C}$ в зависимости от типа носителя. Испытания в ПКЭ показали, что наиболее активным является катализатор на основе носителя $MnCr_2O_4$ с нанесёнными никелем и рутением, при времени контакта 70 мс он обеспечивает полную конверсию этанола при температуре 550°C и выход водорода 60% при 700°C .

3. Модифицирование составов на основе $MnCr_2O_4$ магнием и цинком не оказывает значительного влияния на структуру образца. Допирование железом $MnCr_{2-y}Fe_yO_4$ в количестве от 0.4 до 1.2 позволяет получить однофазные оксиды со структурой шпинели. В восстановительных условиях происходит восстановление железа из структуры шпинели. Испытания в ПКЭ показали, что при увеличении содержания железа уменьшается селективность по метану на всём диапазоне температур, но при этом падает конверсия этанола при низких температурах и возрастает селективность по ацетальдегиду. Оптимальным является состав с наименьшим содержанием Fe ($y = 0.4$), для которого наблюдается максимальный выход водорода, который увеличился с 55 до 58% при изменении температуры от 500 до 700°C .

4. На основе данных парциального окисления этанола с использованием меченых атомов на образцах Ru(Pt)/MnCr₂O₄ был предложен механизм реакции, согласно которому превращение этанола в ацетальдегид протекает на центрах оксидного носителя. CO и CO₂ образуются из ацетальдегида, их соотношение определяется протеканием прямой и обратной реакций паровой конверсии CO. Все стадии, помимо изначального превращения этанола в ацетальдегид, более активно протекают на катализаторе с нанесённым рутением, за счёт чего также происходит активное реокисление поверхностных центров носителя с участием CO₂ и H₂O.

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. **Smal, E.A.**, Simonov, M.N., Mezentseva, N.V., Krieger, T.A., Larina, T.V., Saraev, A.A., Glazneva, T.S., Ishchenko, A.V., Rogov, V.A., Ereemeev, N.F., Sadovskaya, E.M., Sadykov, V.A. Spinel-type Mn_xCr_{3-x}O₄-based catalysts for ethanol steam reforming // Appl. Catal., B – 2021. – V. 283. – P. 119656.

2. Sadykov, V.A., Simonov, M.N., Bepalko, Yu.N., Bobrova, L.N., Ereemeev, N.F., Arapova, M.V., **Smal, E.A.**, Mezentseva, N.V., Pavlova, S.N. Design and Characterization of Nanocomposite Catalysts for Biofuel Conversion into Syngas and Hydrogen in Structured Reactors and Membranes // Kinet. Catal. – 2019. – V.60. – P.582–605.

3. Sadykov, V.A., Arapova, M.V., **Smal, E.A.**, Pavlova, S.N., Bobrova, L.N., Ereemeev, N.F., Mezentseva, N.V., Simonov, M.N., Nanocomposite Catalysts for Transformation of Biofuels into Syngas and Hydrogen: Fundamentals of Design and Performance, Application in Structured Reactors and Catalytic Membranes // Catalysis: Volume 31.–RSC Publishing, 2019.–P.216–241.

4. Pinaeva, L.G., Sadovskaya, E.M., **Smal, E.A.**, Bobin, A.S., Sadykov, V.A. Mechanism and kinetics of ethanol oxidation over Ru(Pt) supported onto Mn-Cr-O mixed oxides // Chem. Eng. J. – 2018. – V. 333. – P. 101–110.

5. Sadykov, V., Pavlova, S., **Smal, E.**, Arapova, M., Simonov, M., Mezentseva, N., Rogov, V., Glazneva, T., Lukashevich, A., Roger, A.-C., Parkhomenko, K., van Veen, A., Smorygo, O. Structured catalysts for biofuels transformation into syngas with active components based on perovskite and spinel oxides supported on Mg-doped alumina // Catal. Today – 2017. – V. 293-294. – P. 176–185.

6. Sadykov, V., Mezentseva, N., Simonov, M., **Smal, E.**, Arapova, M., Pavlova, S., Fedorova, Y., Chub, O., Bobrova, L., Kuzmin, V., Ishchenko, A., Krieger, T., Roger, A.-C., Parkhomenko, K., Mirodatos, C., Smorygo, O., Ross, J. Structured nanocomposite catalysts of biofuels transformation into syngas and hydrogen: Design and performance // Int. J. Hydrogen Energy – 2015. – V. 40. – P. 7511–7522.

Тезисы докладов

1. Смаль, Е.А., Симонов, М.Н., Кригер, Т.А., Рогов, В.А., Глазнева, Т.С., Сараев, А.А., Ищенко, А.В., Еремеев, Н.Ф., Садовская, Е.М., Садыков, В.А. Катализаторы на основе смешанных $Mn_xCr_{3-x}O_4$ оксидов для паровой конверсии этанола // IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». – Казань. – 2021. – С. 173–174.
2. Смаль, Е.А., Симонов, М.Н., Кригер, Т.А., Рогов, В.А., Глазнева, Т.С., Сараев, А.А., Ищенко, А.В., Еремеев, Н.Ф., Садовская, Е.М., Садыков, В.А. Катализаторы на основе смешанных $Mn_xCr_{3-x}O_4$ оксидов для паровой конверсии этанола // Современная химическая физика: XXXII симпозиум. Сборник тезисов. – 2020. – С. 69.
3. Садыков, В.А., Смаль, Е.А., Пинаева, Л.Г., Симонов, М.Н., Садовская, Е.М., Рогов, В.А., Авдеев, В.И., Бобин, А.С., Чесалов, Ю.А., Краснов, А.В., van Veen, A.C. Механизм трансформации этанола в синтез-газ на шпинели $MnCr_2O_4$, промотированной Pt, Ru, Ni+Ru: исследования in situ и квантово-химический анализ // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». – Нижний Новгород. – 2017. – С. 65–66.
4. Simonov, M.N., Smal, E.A., Rogov, V.A., Sadykov, V.A., Pinaeva, L.G., Sadovskaya, E.M., Ereemeev, N.F. Ethanol and Methane Selective Oxidation into Syngas over Nickel and Ruthenium Containing $MnCr_{2-x}Fe_xO_4$ Spinel Catalyst // EuropaCat-XIII: 13th European Congress on Catalysis. – Florence, Italy. – 2017. – P. 480–481.P3.247
5. Sadykov, V.A., Simonov, M.N., Rogov, V.A., Smal, E.A., Bobin, A.S., Sadovskaya, E.M., Pinaeva, L.G., Avdeev, V.I., Chesalov, Y.A., van Veen, A.C. Mechanism of Ethanol Selective Oxidation into Syngas on $MnCr_2O_4$ Spinel Promoted by Pt/Ni+Ru // 8th World Congress on Oxidation Catalysis (8WCOC). – Krakow, Poland. – 2017. – P. 157.
6. Sadykov, V.A., Simonov, M.N., Rogov, V.A., Mezentseva, N.V., Chub, O.V., Chesalov, Y.A., Sadovskaya, E.M., Pavlova, S.N., Arapova, M.V., Smal, E.A., Lukashevich, A.I., Roger, A., van Veen, A.C. Mechanism of Ethanol Reforming into Syngas on Complex Oxides Promoted by Pt/Ni+Ru // X International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (MCR-X). – Светлогорск. – 2016. – С. 31.
7. Sadykov, V.A., Simonov, M.N., Rogov, V.A., Mezentseva, N.V., Pinaeva, L.G., Sadovskaya, E.M., Pavlova, S.N., Arapova, M.V., Smal, E.A., Chesalov, Y.A., Roger, A.-C., van Veen, A.C. Mechanism of Ethanol Transformation into Syngas on Complex Oxides Promoted by Pt/Ni+Ru: In Situ Transient Studies // Bridging the Gap between Model and Real Catalysis: Fourth German-Russian Seminar on Catalysis. – Kloster Banz, Germany. – 2016. – P. 62.
8. Smal, E.A., Mezentseva, N.V., Sadykov, V.A., Simonov, M.N., Krieger, T.A., Rogov, V.A., Ishchenko, A.V., Larina, T.V., Avdeev, V.I., Parkhomenko, K.V., Roger, A. Ethanol Steam Reforming over $MnCr_2O_4$ -Based Catalysts // 16th International Congress on Catalysis (ICC 16). – Beijing, China. – 2016. – P. PF050.
9. Smal, E.A., Mezentseva, N.V., Sadykov, V.A., Krieger, T.A., Rogov, V.A., Simonov, M.N., Larina, T.V. Ethanol Steam Reforming over $Mn_xCr_{3-x}O_4$ -based

Spinel-Type Oxide // EuropaCat-XII: 12th European Congress on Catalysis. – Kazan. – 2015. – P. 1120–1121.

10. Смаль, Е.А. Исследование катализаторов на основе структуры шпинели $Mn_xCr_{3-x}O_4$ для реакции паровой конверсии этанола // 53-я Международная научная студенческая конференция (МНСК-2015). – Новосибирск. – 2015. – С. 24.

11. Smal, E.A., Mezentseva, N.V., Krieger, T.A., Rogov, V.A., Simonov, M.N., Larina, T.V., Sadykov, V.A. Ni-Containing Spinel Catalysts $Mn_xCr_{3-x}O_4$ for Steam Reforming of Ethanol // III International Scientific School-Conference for Young Scientists "Catalysis: from Science to Industry". – Tomsk. – 2014. – P. 92.

12. Смаль, Е.А., Мезенцева, Н.В., Кригер, Т.А., Рогов, В.А., Симонов, М.Н., Ларина, Т.В., Садыков, В.А. Никельсодержащие оксидные катализаторы на основе структуры шпинели для конверсии этанола в синтез-газ // Химия под знаком СИГМА: Исследования, Инновации, Технологии: IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция. – Омск. – 2014. – С. 203–204.

13. Мезенцева, Н.В., Смаль, Е.А., Кригер, Т.А., Ищенко, А.В., Ларина, Т.В., Глазнева, Т.С., Симонов, М.Н., Рогов, В.А., Каичев, В.В., Садыков, В.А. Паровая конверсия этанола в синтез-газ и водород на $Ni-Ru/Mn_{3-x}Cr_xO_4$ катализаторах // II Российский конгресс по катализу «РОСКТАЛИЗ». – Самара. – 2014. – С. 69.С2 СД-19

СМАЛЬ Екатерина Андреевна

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ХРОМ-МАРГАНЦЕВЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 12.09.2022. Заказ № 58 Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в Издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5

<http://www.catalysis.ru>