

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»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

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

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Симонов Михаил Николаевич

Официальные оппоненты:

Либерман Елена Юрьевна
доктор химических наук, доцент,
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, профессор кафедры
технологии неорганических веществ и
электрохимических процессов

Грабченко Мария Владимировна
кандидат химических наук,
Национальный исследовательский Томский
государственный университет, доцент кафедры
физической и коллоидной химии

Ведущая организация:

ФГБУН Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Защита состоится "07" февраля 2024 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета
Д 003.012.01 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

"20" ноября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

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 биокомпонентов, получают биоспирты, в частности этанол и глицерин, которые уже возможно использовать в качестве топлива и источника для получения водорода.

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. Стоит отметить, что синтез-газ также рассматривают как альтернативу ископаемому топливу, 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.

Важно отметить, что существует огромный пласт исследований катализаторов, носители которых характеризуются высокой подвижностью кислорода, в частности, сложный оксид церия-циркония со структурой флюорита. Использование Ni-содержащих оксидов церия-циркония позволяет получить активные и устойчивые к зауглероживанию катализаторы. 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).

Степень разработанности темы исследования

Известно, что катализаторы реакции углекислотной конверсии метана и этанола представляют собой металл-оксидные системы, где в качестве активного металла может быть использован широкий ряд переходных элементов: от представителей благородных металлов (Pt, Pd, Rh) до экономически привлекательных Ni, Co, Fe. В литературе широко представлены работы, в которых рассматриваются никельсодержащие катализаторы, и исследования направлены на решение проблемы дезактивации из-за спекания никеля и образования углерода. Таким образом, на основании многочисленных исследований можно выделить два эффективных подхода стабилизации рассматриваемых систем: создание катализаторов с сильным взаимодействием металл-носитель, где в качестве носителя используется оксид, способствующий стабилизации частиц металла и газификации кокса и модификация состава нанесенного металла, например, получение биметаллических катализаторов.

Стоит подчеркнуть, что метод получения сложных оксидов существенно влияет на их фазовый состав и текстурные характеристики. В литературе широко рассмотрены методы приготовления сложных оксидов церия-циркония, такие как гидротермальный синтез, золь-гель технология, твердофазный синтез, соосаждение. Несмотря на многочисленные исследования, вопрос об особенностях формирования структуры смешанных оксидов церия-циркония в ходе приготовления и ее влияние на

свойства катализаторов в процессах углекислотной конверсии метана и этанола остается актуальным.

Целью данной работы является разработка активных и стабильных к зауглероживанию катализаторов на основе Ni-содержащих оксидов CeO₂-ZrO₂ для процессов углекислотной конверсии метана и этанола.

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

1. Синтез сложных оксидов CeO₂-ZrO₂, модифицированных Ti, Nb и Nb+Ti с использованием полимерных предшественников (Пекини);
2. Синтез сложных оксидов CeO₂-ZrO₂, 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 H₂ 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 введением катионов 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 биметаллических 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* приведена информация об актуальности изучения процессов углекислотной конверсии метана (УКМ) и этанола (УКЭ). Рассматривается актуальность использования никельсодержащих катализаторов на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Сформулирована цель и задачи работы, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту. Представлены личный вклад автора, апробация результатов исследования и структура диссертации.

Глава 1 является литературным обзором, которая состоит из 5 частей. В первой и во второй части рассматривается важность получения продукта переработки биомассы и природного газа – водорода и представлена общая информация о процессах УКЭ и УКМ. Третья часть обзора представлена описанием катализаторов для изучаемых реакций – рассмотрено влияние природы металла, окислительно-восстановительных свойств носителя, модифицирование носителя и допирование вторым металлом (биметаллические катализаторы). В четвертой части рассматриваются особенности оксидов со структурой флюорита и способы синтеза сложного оксида церия-циркония. Пятая часть содержит информацию о механизмах процессов УКЭ и УКМ.

В *главе 2* описаны методики синтеза носителей и катализаторов. **Носители** $\text{Ce}_x\text{MZr}_{1-x}\text{O}_2$ получали 2 способами. Метод с использованием полимерных предшественников заключался в получении сложных оксидов церия-циркония из лимонной кислоты, этиленгликоля/воды (в случае цитратного способа) и соответствующих солей металлов с последующим прокаливанием при 700 °С.

Второй способ представлял собой синтез с использованием сверхкритических флюидов. Приготовление носителей осуществляли в проточной установке, в которой при $T=400$ °С и $p=120$ атм осуществляли алкоголиз нитратов металлов в сверхкритическом изопропанол. Далее полученный сложный оксид декантировали, сушили при 100 °С и прокаливали при 700 °С.

Катализаторы, приготовленные с использованием полимерных предшественников $\text{Ni/Ce}_x\text{MZr}_{1-x}\text{O}_2$ ($M=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ti+Nb}$) и с использованием сверхкритических флюидов $\text{Ni/Ce}_x\text{MZr}_{1-x}\text{O}_2$ ($M=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ti+Nb}, \text{Pr}$) и $\text{Ni-M}^*/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($M^*=\text{Co}, \text{Cu}$), синтезировали двумя способами: 1) методом пропитки носителей по влагоемкости раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, с последующей сушкой образцов при 100°С и

прокаливанием при 700°C; 2) введение соли никеля в ходе приготовления носителя – так называемый «one-pot» синтез.

Глава содержит *описание физико-химических методов исследования*: рентгенофазовый анализ (РФА), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), температурно-программированное восстановление водородом (H₂-ТПВ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), низкотемпературная адсорбция N₂, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), измерение металлической площади поверхности с помощью адсорбции водорода и термогравиметрический анализ с синхронным анализом газовой фазы.

В главе представлены *методики проведения каталитических испытаний*. Процесс углекислотной конверсии этанола осуществляли в диапазоне температур 550-750 °С, при времени контакта 10 мс, исходная реакционная смесь: 2 об.% C₂H₅OH + 2 об.% CO₂, He баланс. Перед реакцией катализаторы восстанавливали в смеси 5 об.% H₂/He при 650 °С в течение 1 часа. При проведении испытаний на стабильность катализаторов реакцию УКЭ осуществляли при 700 °С в течение 10 часов.

Изучение реакции углекислотной конверсии метана проводили по двум методикам: А) T=700 °С (или 630 °С), время контакта 7.5 мс, время проведения реакции 3 часа; Б) T=600-750 °С с интервалом в 50 °С, время контакта 5-11.5 мс с шагом 1.5 мс. Исходная смесь: 15 об.% CH₄ + 15 об.% CO₂, N₂ баланс,. Перед реакцией проводили тренировку в смеси 10 об.% O₂/N₂ в течение 30 минут при 600 °С (или 520 °С) и восстановление в 5 об.% H₂/He при 600 °С (или 520 °С) в течение 60 минут.

Глава 3 содержит результаты изучения никельсодержащих катализаторов на основе сложного оксида-церия циркония Ni/Ce_xMZr_{1-x}O₂ (M=Ti, Nb, Ti+Nb), полученных с использованием полимерных предшественников.

Удельная площадь поверхности катализаторов варьируется от 14 до 35 м²/г. Методом РФА показано, что все образцы носителей являются преимущественно однофазными – твердый раствор CeO₂-ZrO₂ с кубической структурой флюорита. В носителе Ce_{0.75}Ti_{0.1}Zr_{0.15}O₂ в незначительных количествах присутствуют оксиды циркония ZrO₂ – тетрагональной и моноклинной структур. При совместном допировании катионами титана и ниобия, в образце Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂ присутствует незначительно количество тетрагональной фазы оксида циркония ZrO₂.

Катализаторы после окислительной обработки при 700°C содержат частицы NiO со средним размером кристаллитов NiO, оцененным по уравнению Селякова-Шеррера, около 19 нм.

По данным H₂-ТПВ 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. Высокотемпературная область соответствует восстановлению катионов оксида церия в объеме, причем интенсивность пика снижается в случае введения в оксид катионов Nb для Nb-содержащего носителя. Для катализатора 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ появляется 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. Второй пик более высокой интенсивности с максимумом при 455 °C связан с восстановлением кристаллитов NiO, взаимодействующих с носителем. Для Ti-Nb содержащего катализатора появляется дополнительный пик при более низкой температуре, свидетельствующий об увеличении окислительно-восстановительной способности носителя за счет добавления Nb.

Все катализаторы были изучены в реакции углекислотной конверсии метана. Изначально процесс осуществляли без предварительного восстановления, и в случае проведения стадии восстановления в смеси 5 об.% H₂/Ar был найден рост каталитической активности. В таблице 1 в качестве примера представлены значения конверсии CH₄ и CO₂ в зависимости от температуры.

Таблица 1 – 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

Температура, °C	Конверсия CH ₄ , %		Конверсия CO ₂ , %	
	Прокалённый на воздухе	Восстановл.	Прокалённый на воздухе	Восстановл.
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, стадия восстановления перед проведением реакции существенно увеличивает активность систем. Поэтому далее по умолчанию все катализаторы предварительно восстанавливали. На рисунке 1 изображены снимки ПЭМ ВР после реакции. Показано, что происходит образование углеродных нанотрубок, вследствие чего центры Ni становятся недоступными для реагентов.

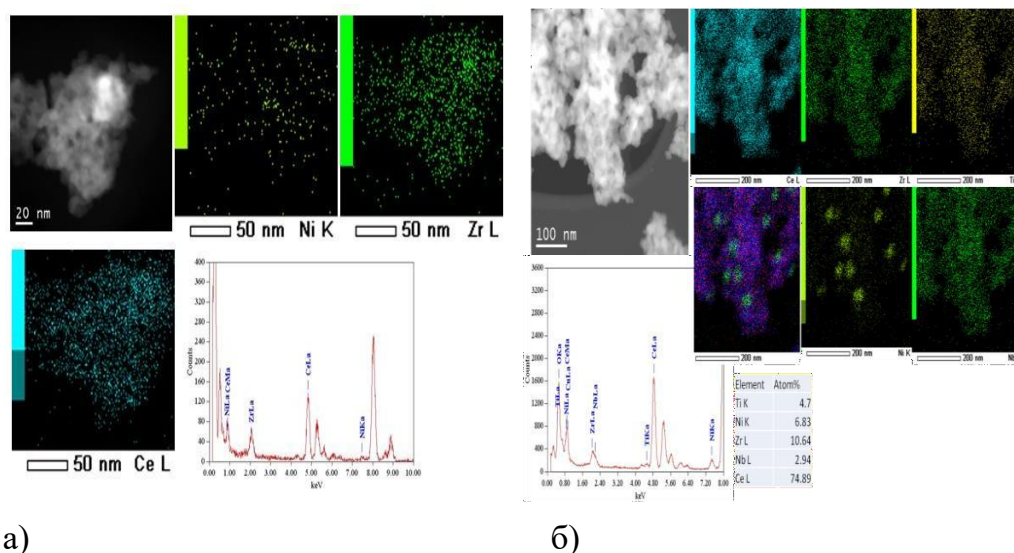


Рисунок 1 – ПЭМ снимки с ЭДС после реакции УКМ а) 5 вес.% Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и б) 5 вес.% Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂

Следующим этапом работы стал анализ влияния метода введения Ni. Для этого были проведены каталитические испытания в УКМ с варьированием температуры. Нанесенный катализатор Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ является более активным (конверсия метана составила 39% при 700 °C) ввиду того, что в процессе нанесения частицы Ni находятся преимущественно на поверхности катализатора, а в случае «one-pot» могут находиться и на поверхности, и в объеме, тем самым, активность снижается из-за уменьшения концентрации доступного металлического никеля.

Глава 4 посвящена никелевым катализаторам на основе оксида церия-циркония Ni/Ce_xMZr_{1-x}O₂ (M=Ti, Nb, Ti+Nb, Pr) и Ni-M'/Ce_xZr_{1-x}O₂ (M'=Co, Cu), синтезированным в сверхкритической среде.

Удельная площадь поверхности катализаторов варьируется от 11 до 33 м²/г. Методом РФА было показано, что все образцы носителей являются однофазными – твердый раствор CeO₂-ZrO₂ с кубической структурой флюорита, в отличие от систем, полученных с использованием полимерных предшественников. Кроме того, примесных фаз не наблюдалось. Для нанесенных катализаторов размер кристаллитов частиц оксида никеля (ОКР) составляет 20-30 нм. Для «one-pot» катализаторов 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.

Методом H₂-ТПВ продемонстрировано, что 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 °C с меньшей интенсивностью. Такой сдвиг пика восстановления указывает на то, что сверхкритический синтез позволяет получать смешанные оксиды церия-циркония с лучшей реакционной способностью.

Для «one-pot» систем было найдено, что после добавления Ti пик восстановления NiO смещается в сторону более высоких температур, что указывает на более сильное взаимодействие между NiO и носителем. Форма профилей H₂-ТПВ (рис.2) указывает, что существуют формы оксида никеля с широким диапазоном размеров частиц, взаимодействующих с носителем с разной силой.

Отсюда можно сделать вывод, что на способность к восстановлению влияет не только химический состав носителя, но и способ приготовления.

Были приготовлены и изучены нанесенные биметаллические Ni-Co и Ni-Cu катализаторы на основе сложного оксида церия-циркония. Удельная площадь поверхности образцов варьируется от 12 до 14 м²/г. Для биметаллических Ni-Co катализаторов дополнительно идентифицирована фаза Co₃O₄; размер ОКР оксида кобальта в образцах Ni-Co/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и Ni-Co/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ составил 55 и 50 нм, соответственно. С помощью РФА были также исследованы Ni-Co биметаллические катализаторы после восстановления в водороде, аналогичного предобработке катализаторов перед проведением реакции. Для восстановленных катализаторов наблюдается образование никель-кобальтового сплава, на что указывают рефлексы при 44° и 51,7°. Размер кристаллитов никель-кобальтового сплава, по данным РФА, составляет 20 и 65 нм для составов Ni-Co/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и Ni-Co/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, соответственно.

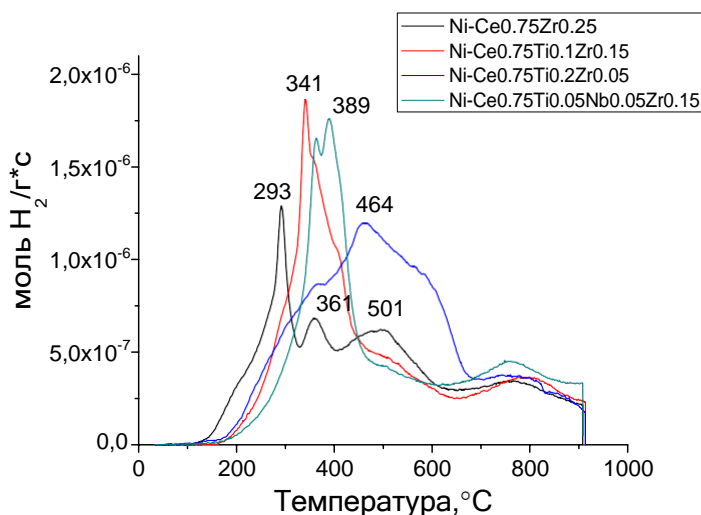


Рисунок 2 – Кривые восстановления H₂-ТПВ для «one-pot» катализаторов

По данным H₂-ТПВ для Ni-Co образцов наблюдаются характерные пики в районе 355-407 °С и при 760-770 °С. Самый высокотемпературный пик соответствует частичному восстановлению Ce⁴⁺ до Ce³⁺, что может быть связано с образованием кислородных вакансий. Пик самой высокой интенсивности характеризует синергетическое взаимодействие между Ni и Co.

Катализаторы состава Ni/Ce_xMZr_{1-x}O₂ (M=Ti, Nb, Ti+Nb) были изучены в

реакции углекислотной конверсии метана. На рисунке 3 представлены зависимости конверсии метана и CO_2 от температуры для нанесенных катализаторов. Найдено, что модифицирование сложного оксида приводит к увеличению активности нанесенных катализаторов. Методом ПЭМ ВР показано образование углеродных нитей и нанотрубок, внутри которых находятся инкапсулированные частицы никеля.

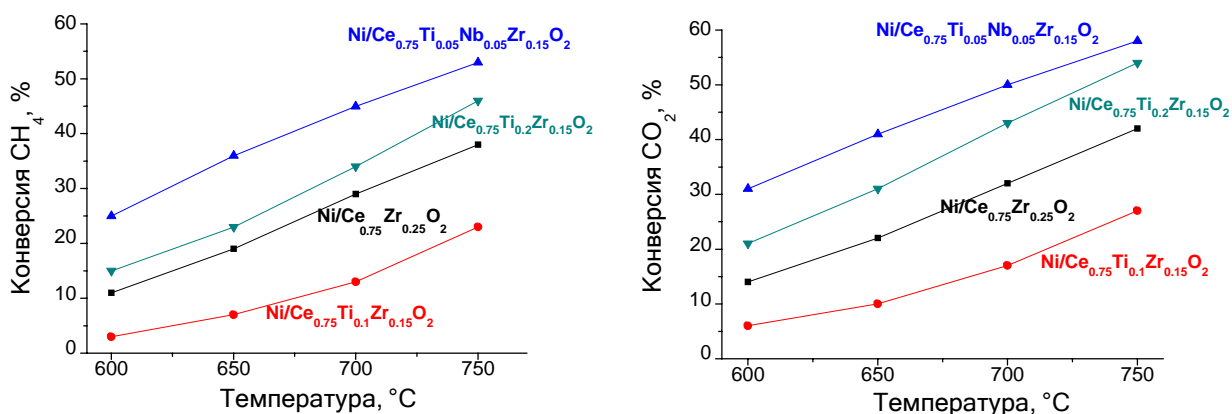


Рисунок 3 – Зависимости конверсии реагентов от температуры реакции

Отдельной частью работы стало изучение «one-pot» систем. Были получены «one-pot» системы на основе немодифицированного сложного оксида, совместно модифицированного Ti и Nb, и модифицированного Ti с варьированием соотношения Ce:Ti (рис.4).

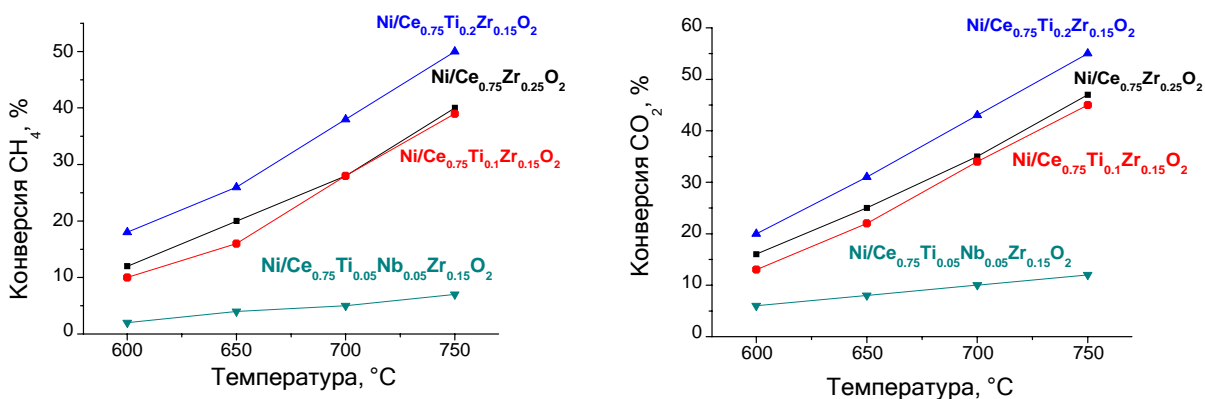


Рисунок 4 – Зависимости конверсии реагентов от температуры реакции

Дальнейшим этапом работы стало детальное изучение кинетики для рассматриваемых систем. Так, на рисунке 5 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. Более того, результаты ПЭМ ВР после реакции УКМ показывают, что в отличие от серии нанесенных катализаторов, не происходит образование углеродных нанотрубок. Наблюдаются металлические частицы никеля, покрытые пленкой оксида никеля (рис.6).

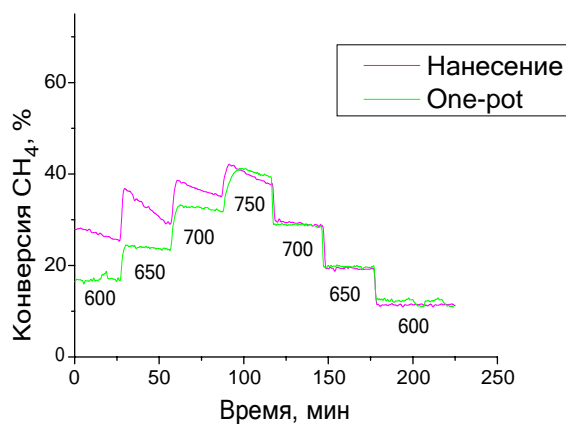


Рисунок 5 – Зависимость конверсии метана от времени и температуры реакции (образец 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂)

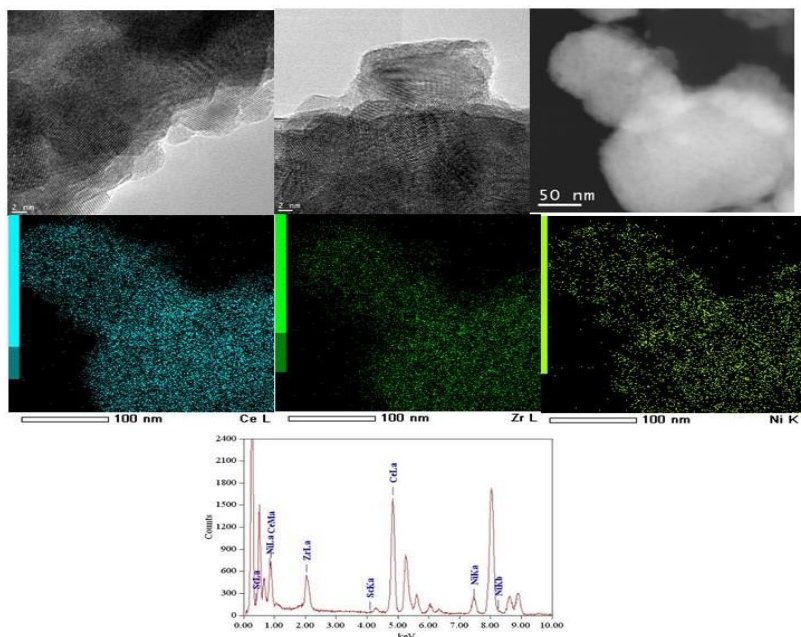


Рисунок 6 – Снимки ПЭМ с ЭДС после реакции УКМ для 5 вес.%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ («one-pot»)

По данным РФА обнаружено, что происходит увеличение параметра решетки модифицированных носителей по сравнению с церий-циркониевым оксидом для

каждой из групп носителей (таблица 2). 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 Ce^{3+} , так как его радиус (1,14 Å) больше, чем у Ce^{4+} (0,97 Å). Стоит подчеркнуть, что радиус катионов Ti^{4+} (0,74 Å) и Nb^{5+} (0,74 Å) существенно меньше, по сравнению с радиусом Ce^{3+} , поэтому их наличие также не может способствовать росту значения параметра решетки флюорита. Полученные результаты согласуются с данными РФЭС. Показано, что при допировании носителя катионами Ti и Nb, доля катионов Ce^{3+} возрастает.

Таблица 2 – 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

В случае «one-pot» катализаторов, в том числе модифицированных титаном, 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

Катализаторы состава Ni/Ce_xMZr_{1-x}O₂ (M=Ti, Nb, Ti+Nb) были исследованы в реакции углекислотной конверсии этанола. Для всех исследованных катализаторов при температуре от 700°C наблюдаются высокие конверсии этанола и CO₂ (рис.7).

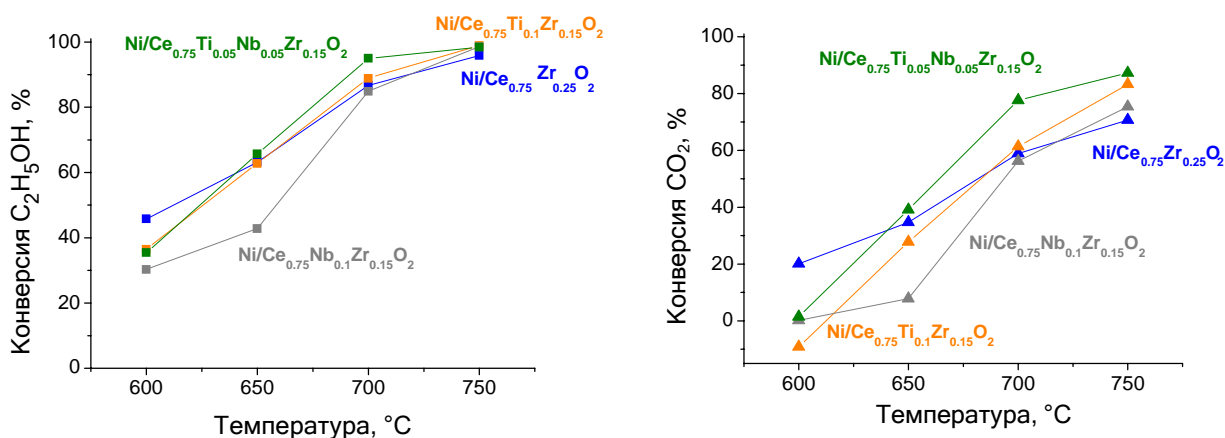


Рисунок 7 – Зависимости конверсии реагентов от температуры реакции

При температуре 750 °С с полной конверсией этанола и конверсией CO₂ 70-90% выход водорода составил ~ 60%. Уменьшение конверсии этанола и CO₂ при понижении температуры хорошо согласуется термодинамикой и связано с эндотермичностью реакции. Стоит отметить, что качественные закономерности активности образцов схожи с результатами каталитических испытаний в реакции УКМ. На рисунке 8 представлены данные по исследованию активности Ni и Ni-Co катализаторов на основе Ce-Zr носителей в реакции УКМ. Для всех образцов при повышении температуры конверсии реагентов и выходы продуктов увеличиваются.

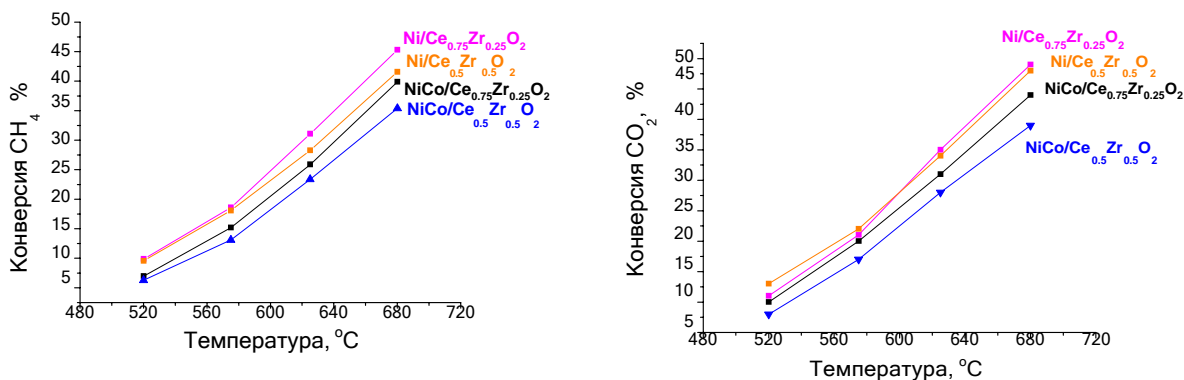


Рисунок 8 – Зависимости конверсии реагентов от температуры реакции

Видно, что биметаллические катализаторы являются менее активными, чем монометаллические. Максимальная величина конверсии метана при 680 °С 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 CO_2 и CH_4 во всем диапазоне изучаемых температур связано с влиянием побочной реакции обратной паровой конверсии CO . Необходимо отметить, что биметаллические катализаторы более стабильны по сравнению с монометаллическими, предположительно из-за разбавления ансамблей никеля кобальтом и снижения скорости образования углерода. На рисунке 9 представлены снимки 2.5 вес.% Ni- 2.5 вес.% Co/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ катализатора после УКМ. Данные ПЭМ с ЭДС указывают на образование углерода, при этом на поверхности носителя наблюдается Ni-Co сплав, что согласуется с данными РФА.

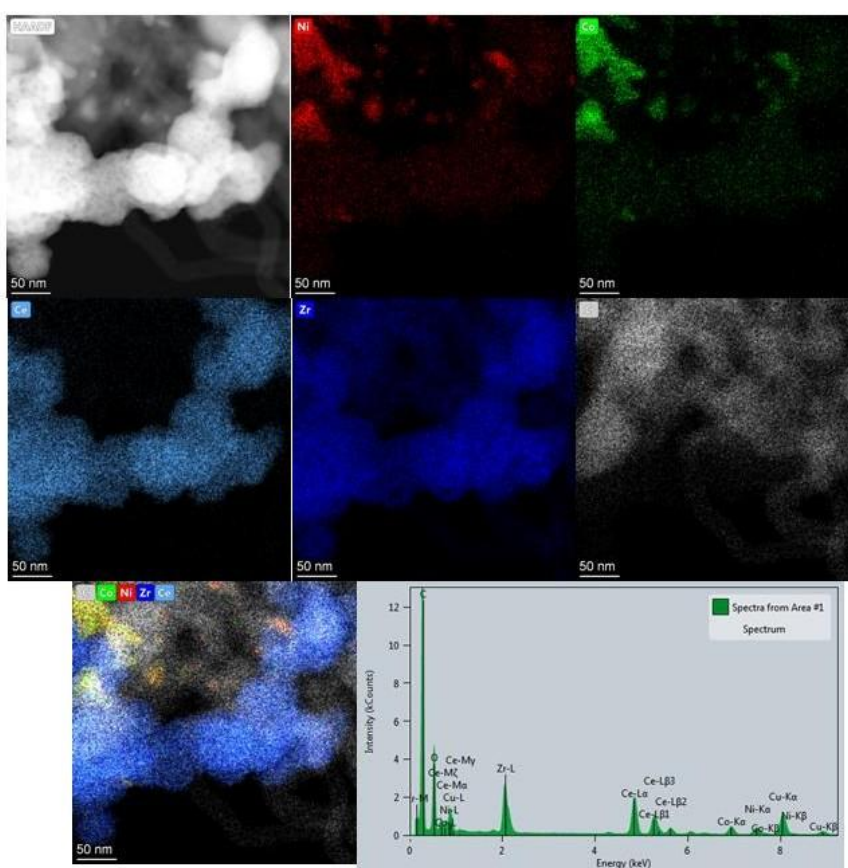


Рисунок 9 – HAADF-STEM изображения катализатора 2.5 вес.% Ni-2.5 вес.% Co/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ после УКМ

Результаты УКЭ показали, что со снижением температуры активность катализаторов снижается (рис.10). Конверсия CO_2 ниже конверсии этанола из-за побочной реакции разложения этанола. Был произведен расчет констант и начальной скорости реакции (таблица 3), нормированная на удельную поверхность скорость реакции практически одинакова для монометаллических образцов. Нормированные

значения скорости для биметаллических образцов также равны между собой. При сравнении моно- и биметаллических образцов между собой становится ясно, что нормированное значение скорости реакции почти в 2 раза ниже в случае биметаллических катализаторов. А поскольку содержание никеля в биметаллических катализаторах было в 2 раза ниже, это может свидетельствовать о том, что вклад кобальта в каталитическую активность пренебрежимо мал, а основным металлом, обеспечивающим каталитическую активность в реакции УКЭ, является никель. Кривые конверсии от времени приведены на рис. 11. Монометаллические образцы в реакции УКЭ стабильнее биметаллических, что не совпадает с результатами изучения реакции УКМ. Причина может заключаться в том, что реакция УКЭ проводилась в других условиях, а этанол является более реакционноспособным, чем метан, и это в большей степени влияет на состояние катализатора.

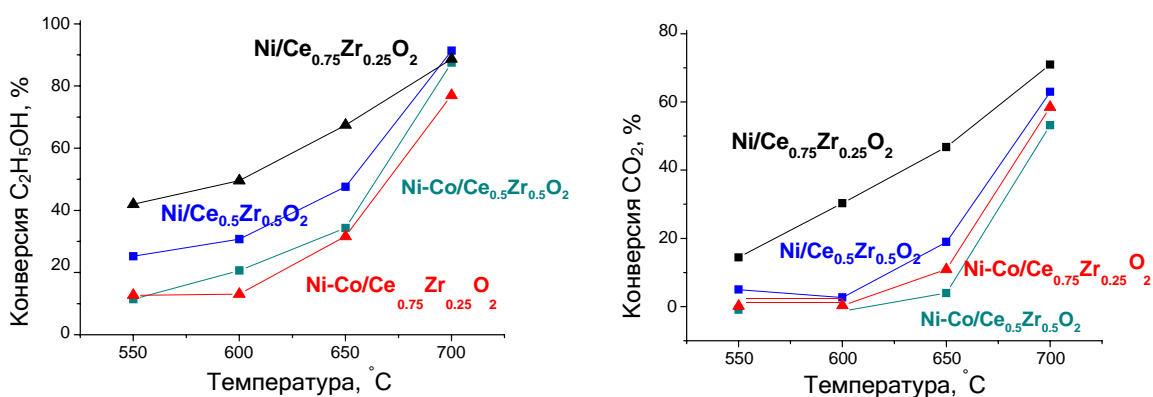


Рисунок 10 – Зависимости конверсии реагентов от температуры реакции

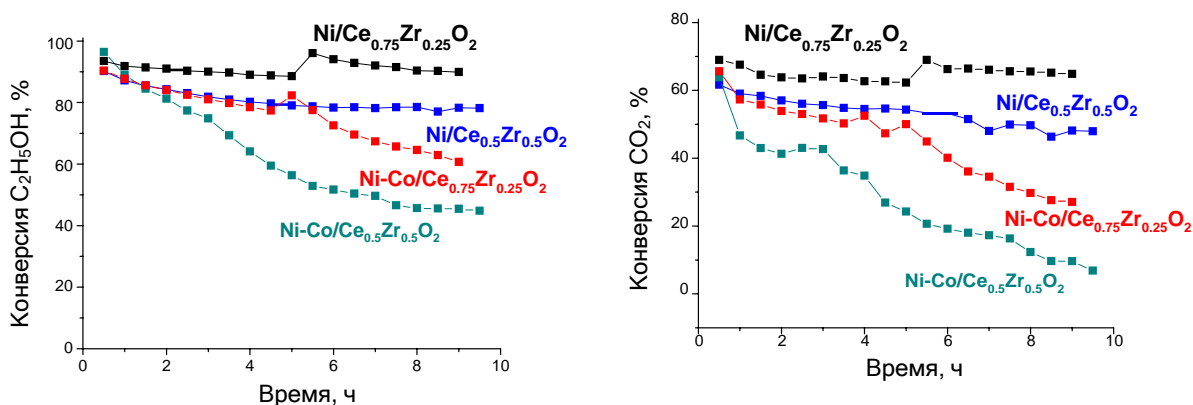


Рисунок 11 – Зависимости конверсии реагентов от температуры реакции

По данным H_2 -ТПВ на обоих носителях наблюдается близкая глубина

восстановления, разница в активностях катализаторов на основе носителей с различным соотношением Ce:Zr может быть связана с морфологией частиц нанесенного металла.

Таблица 3 – Расчет кинетических параметров для нанесенных катализаторов в УКЭ при 700 °С, $\tau=10$ мс

Катализатор	k_{eff}, c^{-1}	$W_0, M \cdot c^{-1}$	$W_{y0}, M \cdot c^{-1} \cdot m^{-2} \cdot z \cdot 10^3$
5 вес.% Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	151	0,13	9,3
5 вес.% Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	220	0,2	10,0
2.5 вес.% Co - 2.5 вес.% Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	59	0,05	4,2
2.5 вес.% Co - 2.5 вес.% Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	94	0,08	4,0

Выше было 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 путём модификации свойств носителя. Катион Pr⁴⁺ может иметь различные степени окисления и, в отличие от Ti, Pr может восстанавливаться до состояния Pr³⁺. Обнаружено, что вне зависимости от способа ввода Ni в систему, Pr-содержащий катализатор показал высокие значения конверсий реагентов (рис.12), что может быть связано с увеличением подвижности и реакционной способности кислорода носителя.

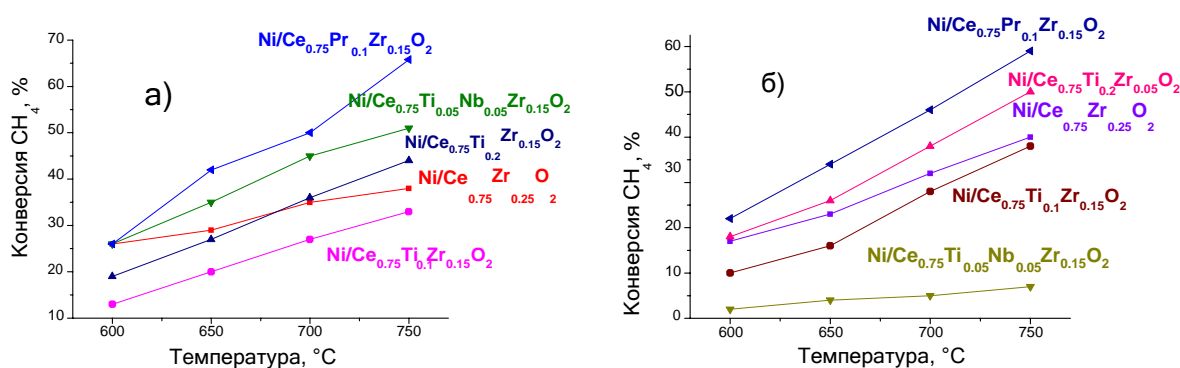


Рисунок 12 – Зависимости конверсии метана для нанесенных и «one-pot» катализаторов (а,б) от температуры

Тем не менее, было показано, что нанесенный Pr-содержащий катализатор быстро зауглероживается в ходе реакции УКМ. Поэтому в ходе длительных испытаний в течение 30 часов был изучен «one-pot» катализатор (рис.13).

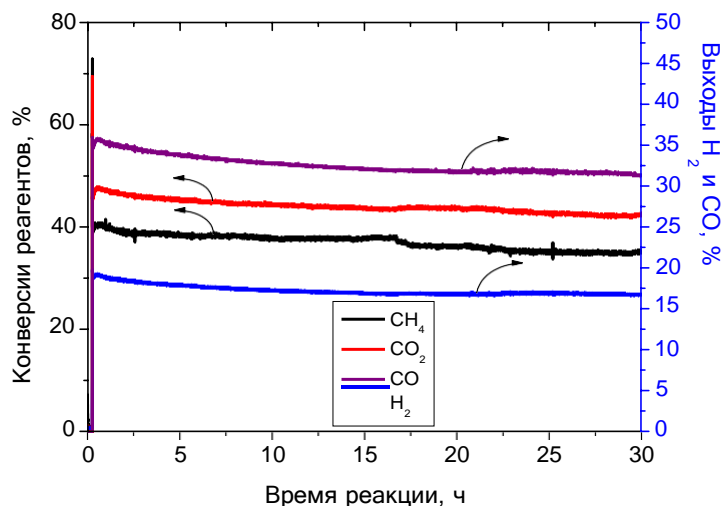


Рисунок 13 – Зависимости конверсий реагентов и выходов продуктов от времени реакции на катализаторе Ni/Ce_{0.75}Pr_{0.1}Zr_{0.15}O₂ one-pot

Как видно из рисунка 13, в течение 30 часов, конверсии реагентов снижаются на 1-3% в первые часы работы катализатора, что говорит о его стабильности. По результатам исследования отработанного образца методами ПЭМ и ТГА углерода не было обнаружено после 30 часов реакции УКМ.

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 °С, 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 °С, 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 эквимолярном 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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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. Bepalko 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., Bepalko Y., Smal E., Eremeev 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., Bepalko 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., Bepalko Y., Arapova M., **Fedorova V.**, Valeev K., Eremeev 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.**, 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.

8. 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.

ФЕДОРОВА Валерия Евгеньевна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДА ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ ДЛЯ
ПРОЦЕССОВ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА И ЭТАНОЛА**

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

Подписано в печать 24.10.2023. Заказ №.58 Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН 630090,
Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5