

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения  
Российской академии наук

На правах рукописи

Арапова Марина Васильевна

**Синтез и свойства Ni-содержащих катализаторов на основе сложных оксидов для  
процессов паровой конверсии этанола и глицерина**

02.00.15 - Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель  
доктор химических наук, профессор  
Садыков Владислав Александрович

Новосибирск – 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

Список принятых обозначений и использованных сокращений.....	6
Введение.....	7
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>11</b>
1.1. Водородная энергетика и топливные элементы.....	13
1.2. Жидкие продукты переработки биомассы: бионефть этанол, глицерин.....	15
1.3. Процессы получения водорода из кислородсодержащих углеводородов.....	16
1.3.1. Паровая конверсия кислородсодержащих углеводородов.....	18
1.3.1.1. Паровая конверсия этанола.....	19
1.3.1.2 Паровая конверсия глицерина.....	23
1.3.2. Образование кокса в процессе реакции паровой конверсии как основной маршрут дезактивации катализаторов.....	26
1.4. Катализаторы процесса паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов.....	26
1.4.1. Активность металлов различной природы в катализаторах паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов.....	27
1.4.2. Размерный эффект и подходы к повышению стабильности для никельсодержащих катализаторов паровой конверсии.....	28
1.4.3. Влияние свойств носителя на активность и селективность никельсодержащих катализаторов паровой конверсии.....	30
1.5. Сложные оксиды со структурой перовскита.....	32
1.5.1. Структурные особенности.....	32
1.5.2. Перовскиты в качестве предшественников катализаторов конверсии топлив.....	33
1.5.3. Методы синтеза перовскитов.....	35
1.6. Структурированные катализаторы: дополнительные требования и используемые носители.....	36
1.7. Заключение к литературному обзору.....	38
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>40</b>
2.1. Методы приготовления.....	40
2.1.1. Реактивы и материалы.....	40
2.1.2. Синтез ферритов лантаноидов $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Ru}_y\text{O}_3$ и $5\%\text{M}/\text{PrFeO}_3$ .....	40
2.1.3. Синтез нанесенных образцов $m\text{Ln}(\text{Fe})_x\text{Ni}_{0.9-x}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/n\%\text{Mg}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	41
2.1.4. Синтез структурированных катализаторов.....	42
2.2. Используемые физико-химические методы исследования.....	43
2.2.1. Измерение удельной поверхности.....	43
2.2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА).....	43
2.2.3. Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ- $\text{H}_2$ ).....	43
2.2.4. Инфракрасная спектроскопия адсорбированного СО (ИКС адс. СО).....	43
2.2.5. Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО).....	44
2.2.6. Рентгенфотозлектронная спектроскопия (РФЭС).....	45
2.2.7. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР).....	45

2.2.8. Температурно-программированное восстановление этанолом (ТПВ-С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН) .....	45
2.3. Каталитические испытания .....	46
2.3.1. Каталитические испытания в реакции паровой конверсии этанола .....	46
2.3.2. . Каталитические испытания в реакциях паровой/парокислородной конверсии глицерина	47
2.3.3. Каталитические испытания в реакции паровой конверсии этанола на структурированном носителе в пилотном реакторе .....	48
ГЛАВА 3. Массивные катализаторы на основе ферритов редкоземельных элементов со структурой перовскита: физико-химические свойства и каталитическая активность в реакциях паровой конверсии этанола и паровой/парокислородной конверсии глицерина. ....	50
3.1. Структурные и текстурные свойства исходных перовскитов .....	50
3.1.1. Влияние химического состава и метода приготовления на структурные и текстурные свойства исходных образцов.....	51
3.1.2. Влияние химического состава и метода приготовления на формирование активной фазы катализатора при восстановлении перовскитных предшественников.....	55
3.1.3. Заключение к разделу 3.1 .....	59
3.2. Изучение свойств катализаторов на основе перовскитов в реакциях паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов.....	60
3.2.1. Температурно-программированное восстановление этанолом (ТПВ-С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН) .....	60
3.2.2. Каталитическая активность и стабильность к зауглероживанию в реакции паровой конверсии этанола.....	62
3.2.3. Влияние состава перовскита и метода формирования активной фазы на стабильность катализаторов в реакции паровой конверсии этанола.....	66
3.2.4. Каталитическая активность и стабильность к зауглероживанию в реакциях паровой/парокислородной конверсии глицерина. ....	68
Заключение к главе 3 .....	74
ГЛАВА 4. Серия катализаторов на основе перовскитов, нанесенных на модифицированный магнием оксид алюминия .....	76
4.1. Исследование ф/х свойств .....	76
4.1.1. Влияние способа введения магния и его содержания на свойства носителя.....	77
4.1.2. Влияние содержания магния на состояние никеля в предшественниках и активированных катализаторах.....	80
4.1.3. Влияние содержание магния на поверхностный состав исходных катализаторов .....	83
4.1.4. Влияние содержания магния на кислотность поверхности носителя и катализаторов .....	85
4.1.5. Влияние способа введения и содержания магния на способность к восстановлению никеля из предшественников катализаторов.....	87
4.1.6. Заключение к разделу 4.1 .....	89
4.2. Каталитическая активность и стабильность к зауглероживанию в реакции паровой конверсии этанола .....	90
4.3. Каталитическая активность и стабильность к зауглероживанию в реакциях паровой/парокислородной конверсии глицерина. ....	94

Заключение к главе 4 .....	98
ГЛАВА 5. Структурированные каталитические системы на основе $\text{LnNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\eta\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , нанесенных на различные пеноносители: оценка каталитических свойств и стабильности в реакциях паровой и парокислородной конверсии этанола в концентрированных смесях .....	99
Основные выводы и результаты работы .....	101
Список опубликованных по теме диссертации работ .....	103
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	106

**Список принятых обозначений и использованных сокращений**

Бионефть, или пиролизное масло - жидкие продукты быстрого пиролиза биомассы

ВИЭ - возобновляемые источники энергии

ИКС адс. СО – инфракрасная спектроскопия адсорбированного СО

Метод БЭТ – метод определения удельной поверхности Брунауэра- Эммета-Теллера

НВИЭ – нетрадиционные возобновляемые источники энергии

ПК – паровая конверсия

ПКГ – паровая конверсия глицерина

ПККГ – парокислородная конверсия глицерина

ПКЭ – паровая конверсия этанола

ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СП – сродство к протону

СТ-ТОТЭ - среднетемпературные твердооксидные топливные элементы

ТПВ – температурно-программированное восстановление

ЭСДО – электронная спектроскопия диффузионного рассеяния

## Введение

Растущие потребности общества в энергии, глобальное потепление, изменения климата и необходимость рационального использования природных ресурсов определяет растущий во всем мире интерес к возобновляемым источникам энергии. Для снижения зависимости от ископаемых ресурсов, таких как уголь, нефть, газ, и улучшения экологической обстановки в мире, необходим поиск новых высокоэффективных процессов с использованием альтернативных источников энергии. Биомасса, как возобновляемое, CO<sub>2</sub>-нейтральное сырье не только является предметом многочисленных научных исследований, но и, в некоторых странах, в значительной мере заменяет традиционные ископаемые источники энергии. На сегодняшний день, одним из самых перспективных методов трансформации биомассы в топливо и энергию является каталитическая паровая конверсия жидких продуктов переработки биомассы, так называемой бионефти, в водород и синтез-газ. Известно, что водород является самым экологически чистым топливом для различных генераторов энергии и тепла (топливные элементы, двигатели внутреннего сгорания, мобильные электростанции), тогда как био-синтез-газ может служить сырьем для синтеза различных химических продуктов и жидкого топлива в процессе Фишера-Тропша. Однако, широкое применение этой технологии сдерживают недостатки существующих катализаторов: несмотря на интенсивные исследования, основная проблема, связанная с низкой стабильностью известных катализаторов вследствие зауглероживания, до настоящего момента остается нерешенной.

Известно, что наиболее активные и дешевые никельсодержащие катализаторы на традиционных носителях с высокой поверхностью (оксид алюминия, алюмосиликаты и др.) быстро дезактивируются вследствие спекания никеля и зауглероживания, которому способствуют кислые центры на поверхности носителя. Применение в качестве носителей основных оксидов (MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) увеличивает стабильность катализаторов, однако они имеют относительно низкую активность из-за низкой поверхности. Использование в качестве предшественников катализаторов допированных никелем сложных оксидов редкоземельных элементов со структурой перовскита позволяет получать высокоактивные, устойчивые к зауглероживанию катализаторы благодаря образованию в восстановительной реакционной среде высокодисперсного металлического никеля, прочно связанного с оксидной матрицей, и окислению предшественников кокса кислородом оксида с высокой подвижностью. Перовскиты как предшественники катализаторов, в основном, исследованы в многочисленных работах, посвященных реакциям конверсии метана, и мало изучены в приложении к реакциям паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов. Несмотря на высокую активность и стабильность, низкая удельная поверхность перовскитов и высокая стоимость редкоземельных

элементов ограничивают их практическое применение. Таким образом, на сегодняшний день не существует стабильных дешевых катализаторов трансформации биотоплив в синтез-газ и водород.

Перспективным подходом для увеличения активности и стабильности катализаторов паровой конверсии компонентов бионефти представляется нанесение слоев никельсодержащих сложных оксидов со структурой перовскита на носители с высокой удельной поверхностью и основными свойствами. Такие катализаторы показывают высокую активность и стабильность к зауглероживанию за счет высокой поверхности и термостабильности дисперсных частиц никеля, а также и вследствие снижения кислотности носителя и высокой подвижности и реакционной способности кислорода смешанного оксида. Известно также, что сплавы никеля, например, с кобальтом, рутением, железом, более устойчивы к зауглероживанию, вследствие разбавления ансамблей никеля. Бионефть представляет собой смесь кислородсодержащих углеводородов, таких как спирты, кислоты, альдегиды, кетоны и др. Фундаментальные исследования с целью установления взаимосвязи свойств катализатора с его активностью и стабильностью в реакциях паровой конверсии бионефти обычно проводят с использованием модельных соединений, входящих в ее состав, например, этанола и глицерина. Отметим также, что реализация процессов конверсии биотоплив при низких временах контакта в присутствии структурированных катализаторов, нанесенных на теплопроводные носители, обеспечивает высокий выход водорода и синтез-газа, что очень важно при практическом использовании.

**Целью данной работы** является разработка активных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов на основе предшественников - никельсодержащих сложных оксидов, для процессов паровой и парокислородной конверсии этанола и глицерина - модельных компонентов биотоплив.

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

1. Синтез массивных и нанесенных на оксид алюминия, модифицированный магнием, Ni-, Co-, Ru-содержащих катализаторов на основе сложных оксидов редкоземельных металлов со структурой перовскита с использованием различных методов.

2. Исследование влияния химического состава и метода синтеза на структурные, текстурные и окислительно-восстановительные свойства оксидных предшественников и их взаимосвязь с активностью и стабильностью катализаторов на их основе в реакциях паровой конверсии этанола (ПКЭ), паровой (ПКГ) и парокислородной (ПККГ) конверсии глицерина.

3. Приготовление и исследование структурированных катализаторов на основе  $\text{LnNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{nMg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , нанесенных на различные пористые пеноносители, оценка их

активности и стабильности в реакциях паровой и парокислородной конверсии этанола в концентрированных смесях.

### **Научная новизна**

В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Изучено влияние химического состава и метода синтеза ферритов редкоземельных элементов  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Ru}_y\text{O}_3$  и  $\text{MO}_x/\text{PrFeO}_3$  на свойства катализаторов на их основе в реакциях паровой конверсии этанола, паровой и парокислородной конверсии глицерина.

2. Впервые синтезированы и исследованы нанесенные катализаторы  $m\text{LnNi}_{0.9-x}\text{Fe}_x\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/n\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Установлено, что кислотные свойства поверхности носителя и состояние активного компонента, влияющие на каталитическую активность образцов в исследованных реакциях, определяются количеством и методом введения магния наряду с количеством и химическим составом наносимого перовскита..

3. Получены катализаторы оптимального состава, обеспечивающие высокий выход водорода 88-90 % в реакциях паровой конверсии этанола и глицерина при температуре 650 °С в течение по меньшей мере 7 часов.

4. Впервые синтезированы структурированные каталитические системы на основе разработанных катализаторов и пеноносителей различного состава. Полученный катализатор на основе металлического Ni-Al носителя обеспечивает выход водорода 80-87% в реакциях парокислородной и паровой конверсии этанола в реальных смесях (концентрация этанола 30%) в пилотном реакторе в течение 40 часов ( $T = 850$  °С, время контакта 1 с.).

### **Практическая значимость работы**

Представленная работа является частью исследования, направленного на создание рентабельных активных и стабильных к спеканию и зауглероживанию катализаторов процессов паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов – компонентов биотоплив.

Детальный анализ экспериментальных данных показал рациональность предложенных подходов к выбору состава и методу синтеза использованных материалов. Разработанные в ходе исследования катализаторы обладают высокой активностью в реакциях паровой конверсии этанола и глицерина при температуре 650 °С с высоким выходом водорода 88-90 %, значениях конверсии кислородсодержащих углеводородов выше 96% при стабильной работе в течение по меньшей мере 7 часов. Установленные зависимости каталитических свойств от химического состава, текстурных и кислотных свойств материалов могут быть использованы для дальнейших исследований, направленных на совершенствование катализаторов процессов конверсии кислородсодержащих углеводородов.

Предложенные в работе катализаторы на основе структурированных носителей могут



быть использованы для создания высокоэффективных реакторов получения водорода и синтез-газа, а также среднетемпературных топливных элементов. Полученные данные о стабильности структурированных образцов на пенометаллическом Ni-Al носителе в пилотном реакторе в течение 40 часов подтверждают перспективность использования таких систем для внедрения процессов трансформации биотоплив в синтез-газ и водород в современную энергетику.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты исследования влияния химического состава и метода синтеза на физико-химические свойства сложнооксидных предшественников  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Ru}_y\text{O}_3$  и  $5\% \text{MO}_x/\text{PrFeO}_3$ , и катализаторов, полученных при их восстановлении, и их взаимосвязь с активностью и стабильностью в реакциях паровой конверсии этанола (ПКЭ), паровой (ПКГ) и парокислородной (ПККГ) конверсии глицерина.

2. Результаты исследования влияния способа введения и содержания магния, а также химического состава предшественников  $m\text{Ln}(\text{Fe})_x\text{Ni}_{0.9-x}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$  нанесенных на оксид алюминия, модифицированный магнием, на структурные и текстурные свойства окисленных и восстановленных катализаторов, и их взаимосвязь с активностью и стабильностью катализаторов в реакциях паровой конверсии этанола (ПКЭ), паровой (ПКГ) и парокислородной (ПККГ) конверсии глицерина.

3. Данные о каталитической активности структурированных катализаторов на основе  $\text{LnNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/n\text{Mg}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , нанесенных на различные пеноносители, и оценка их стабильности в реакциях паровой и парокислородной конверсии этанола в концентрированных смесях.

#### **Личный вклад автора**

Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач, решаемых в рамках представляемой работы, проводил синтез катализаторов и каталитические эксперименты в реакции паровой и парокислородной конверсии глицерина, обрабатывал и анализировал результаты экспериментов в реакции паровой конверсии этанола. Участвовал в обработке и обсуждении данных, полученных физико-химическими методами, осуществлял необходимые подготовительные и вспомогательные операции. Принимал участие в написании статей, представлял полученные данные на конференциях, а также осуществлял сбор и обработку литературных данных в соответствии с темой исследований.

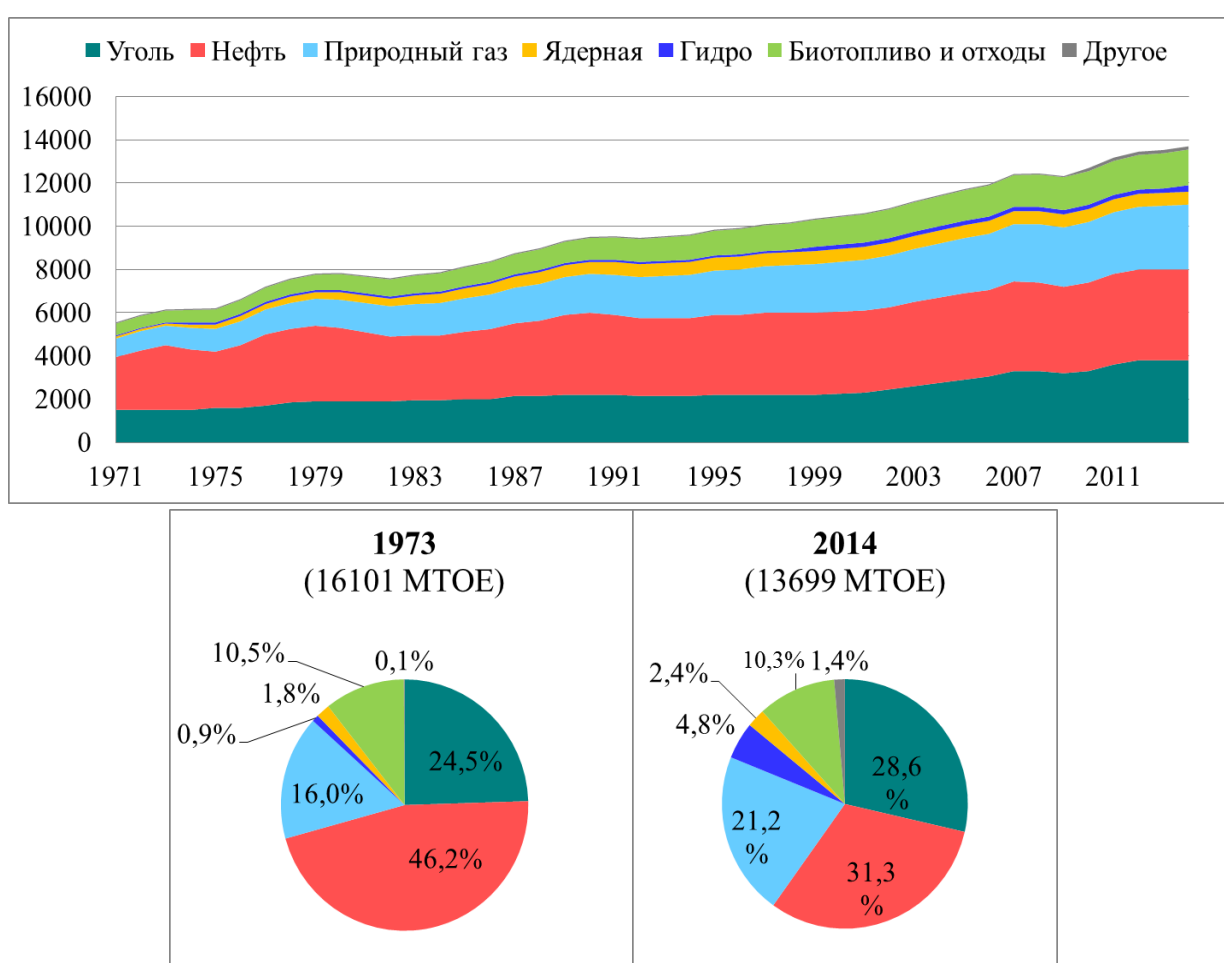
#### **Апробация результатов исследования**

Результаты исследования были доложены на 15 российских и международных конференциях, среди которых конференции для молодых ученых, международные конференции с презентациями на русском и на английском языках. По результатам диссертации опубликовано 5 статей, в рецензируемых изданиях, а также 15 тезисов конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 125 страницах, содержит 8 таблиц, 57 рисунков и список использованной литературы из 271 наименований.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

XXI век характеризуется высокими темпами интенсификации производства, роста населения и повышения уровня жизни. На фоне динамического развития цивилизации растут энергетические потребности в таких ключевых сферах как промышленность, транспортный и жилищно-коммунальный комплексы. По данным Международного Энергетического Агенства, мировое потребление энергоресурсов с 1970 г. по 2008 года увеличилось в полтора раза, а к 2030 году прогнозируется рост мирового спроса на энергоресурсы на 65-70 % по сравнению с уровнем 2007 года (Рисунок 1.1) [1, 2].



**Рисунок 1.1.** Общемировой объем потребления и распределение первичных источников энергии (МТОЕ) с 1971 по 2014 гг.

Как видно из диаграммы (Рисунок 1.1), на 2014 год 85% всех мировых энергетических потребностей покрывались за счет ископаемых источников сырья (нефть, газ, уголь) [3]. На сегодняшний день, существуют серьезные опасения, связанные с исчерпаемостью запасов ископаемых источников. Более того, по мере освоения наиболее доступных месторождений,

разработка менее энергоемких и труднодоступных видов сырья приведет к росту стоимости добычи и переработки таких энергоносителей. Вместе с тем, в мире растет обеспокоенность в связи с неэкологичностью переработки ископаемых источников, являющихся основной причиной загрязнения окружающей среды и повышения концентрации парниковых газов в атмосфере. В этой ситуации, для устойчивого развития мировой энергетики требуется трансформация существующих технологий, при которой производство и потребление не будет сопровождаться ростом дефицита невозобновляемых природных ресурсов и приводить к деструктивным экологическим процессам. Это означает освоение новых эффективных технологий получения электрической и тепловой энергии, а также постепенный переход от традиционного топлива к нетрадиционным возобновляемым источникам энергии (НВИЭ), который реализуется уже сегодня. В 2008 году доля возобновляемых источников энергии в мировом потреблении первичных источников энергии составила около 19%, основными сегментами которой стали биотопливо, получаемое из биомассы, солнечная и ветряная энергетика [2, 4].

Биомасса, как возобновляемый, CO<sub>2</sub>-нейтральный ресурс, не только активно подвергается всесторонним научным исследованиям, но уже успешно используется в некоторых странах, в значительной доле заменяя традиционное ископаемое сырье [5, 6]. При использовании биомассы сохраняются природные ресурсы, кардинально решается проблема выбросов парникового газа CO<sub>2</sub>, уменьшается загрязнение атмосферы выбросами SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, золы, а также снижается стоимость вырабатываемой энергии. [7, 8]. В 2014 году, топливо первого и второго поколения, получаемое из биомассы, покрывало 14% мирового потребления энергии [9]. Россия, которая по запасам растительного и других видов возобновляемого энергосырья занимает одно из ведущих мест в мире, находится лишь на первой ступени формирования биотопливной индустрии [10, 34]. Основная причина – относительно низкие цены на традиционные энергоресурсы и обеспеченность собственными запасами нефти и газа. Согласно указу Президента РФ № 889 от 4 июня 2008 г. «О некоторых мерах по повышению энергетической и экологической эффективности российской экономики», повышение энергоэффективности экономики и развитие возобновляемых источников энергии (ВИЭ) с целью снижения энергоемкости ВВП РФ не менее чем на 40% по сравнению с 2007 годом, является стратегическим приоритетом российского государства [11].

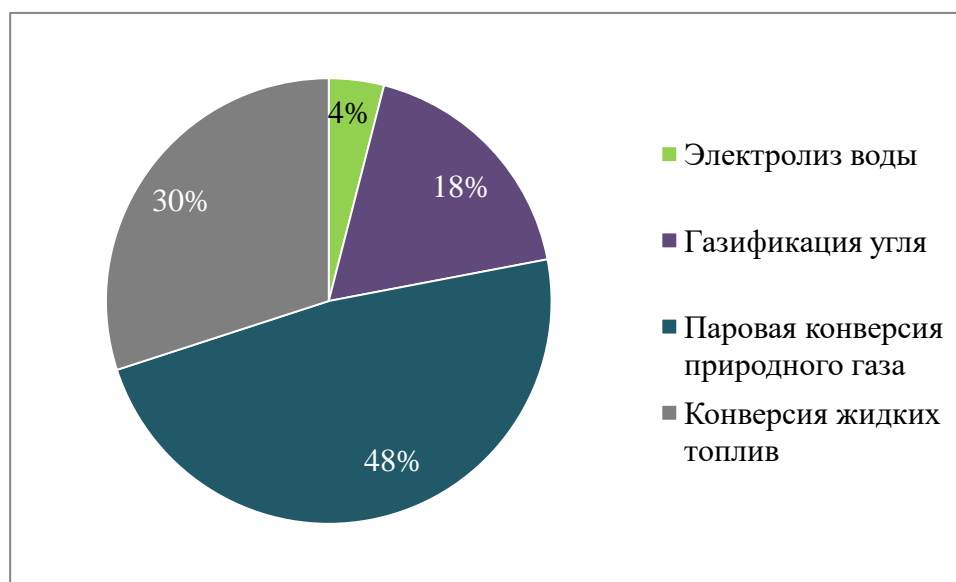
Перспективным направлением в решении экологических проблем энергообеспечения в последние годы признана водородная энергетика. Особый интерес к использованию водорода в качестве топлива возник в связи со стремительным прогрессом в разработке технологии топливных элементов [12]. В настоящее время, водородная энергетика находится на начальном

этапе развития, и ее будущее напрямую зависит от эффективности решения существующих проблем получения и применения водорода, поэтому исследования в этом направлении активно ведутся во всех развитых странах мира [13, 14].

### 1.1. Водородная энергетика и топливные элементы

Водородная энергетика отвечает всем требованиям «зеленой» энергетики будущего. Водород в качестве топлива выгодно отличается от традиционных энергоносителей высокой энергетической емкостью и абсолютной экологичностью сгорания [15, 16]. Кроме того, применение прогрессивных технологий его конвертации в энергию позволяет повысить энергоэффективность процесса по сравнению с существующими устаревшими технологиями двигателей сгорания [17].

Важно отметить, что водород не существует в природе в чистом виде в достаточных количествах, поэтому является не ресурсом, а вторичным топливом, которое необходимо произвести. Активное развитие водородной энергетики сдерживается отсутствием развитой инфраструктуры, а также высокой стоимостью и неэкологичностью функционирующих сегодня методов получения водорода. Это обусловлено, в первую очередь, тем, что 96 % всего водорода получают в промышленности из ископаемых источников (Рисунок 1.2) [18].

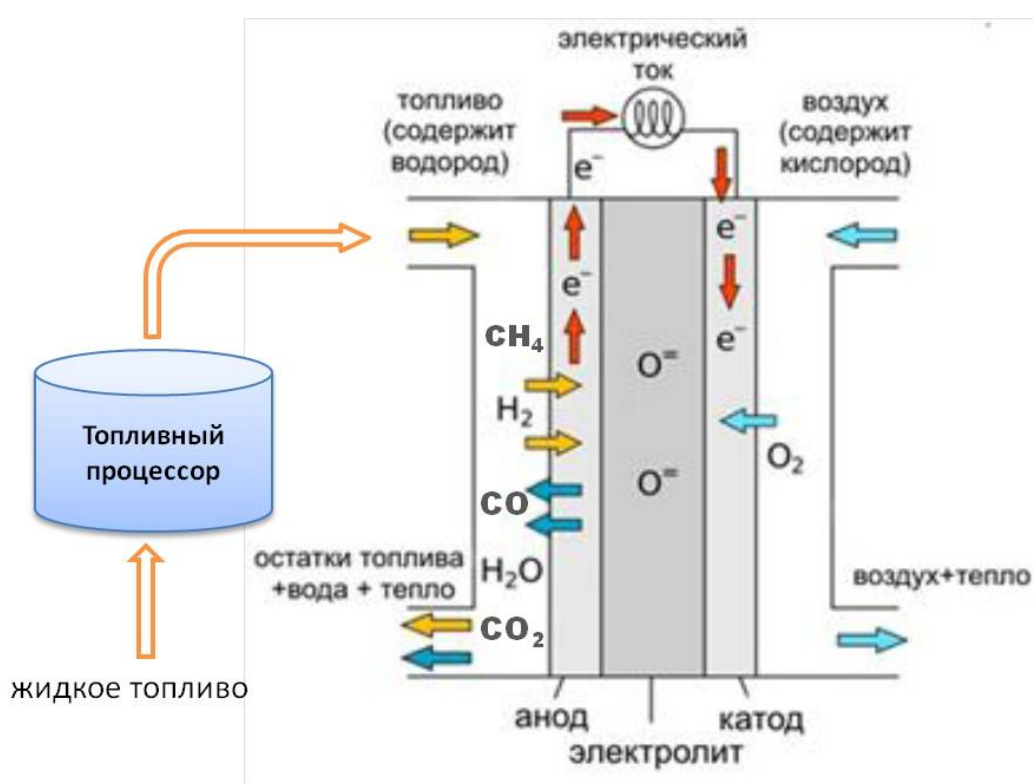


**Рисунок 1.2.** Распределение процессов получения водорода в мире на 2007 год.

Поэтому получаемый сегодня водород используется только в отраслях, которые не могут обходиться без него - для производства аммиака, в нефтяной и пищевой промышленности. Разработка методов получения водорода из экологически чистых и недорогих источников

способна кардинальным образом изменить ситуацию в этой области, и является важнейшим стратегическим вектором исследований во всем мире [13].

Перспективным направлением разработок является создание энергоустановок - электрохимических генераторов - на основе топливных элементов с использованием недорогого возобновляемого ресурса – биотоплива. [19]. Технология основана на преобразовании топлива в синтез-газ, которое происходит во внешнем топливном процессоре на структурированных блочных катализаторах [20, 21], или - при использовании твердооксидного топливного элемента с внутренним реформером - непосредственно на аноде топливного элемента с одновременной генерацией электричества [22, 23, 24] (Рисунок 1.3).



**Рисунок 1.3.** Устройство СТ-ТОТЭ, с внешним или внутренним реформингом биотоплив.

Энергоустановки на основе топливных элементов становятся крайне перспективными за счет компактности, высокой эффективности, отсутствия движущихся, а значит и трущихся частей, тихой работы и практического отсутствия вредных выбросов в окружающую среду [25]. Помимо получения электроэнергии на стационарных установках, такие устройства могут стать основой следующего поколения двигателей для легковых автомобилей [26, 27]

Таким образом, использование возобновляемого биосырья для получения водорода, особенно с применением высокоэффективной технологии топливных элементов с внутренним

или внешним реформером топлив, является важнейшим перспективным направлением зеленой энергетики сочетающим в себе высокую экологичность и энергоэффективность [28, 29]

## **1.2. Жидкие продукты переработки биомассы: бионефть этанол, глицерин.**

Получение водорода и синтез-газа из биомассы возможно как напрямую в процессах газификации [30, 31], так и последовательным преобразованием «биомасса → жидкое биотопливо → водород/синтез-газ». Второй маршрут энергетически выгоднее первого и позволяет снижать расходы на хранение и транспортировку исходного сырья [32].

Состав и свойства жидких продуктов переработки биомассы зависят от метода и условий получения. На сегодняшний день, в мире растет интерес к бионефти, получаемой в процессе быстрого пиролиза биомассы. Основные параметры проведения процесса быстрого пиролиза включают умеренную температуру (450-650°C), высокие скорости нагрева (103-105 °C/с), короткое время контакта (<2 сек), а также резкое охлаждение пиролизных паров для подавления вторичных реакций [33]. В таком процессе выход жидких продуктов достигает 75%, а состав получаемой бионефти варьируется в зависимости от используемого сырья и конкретных условий. Типичная бионефть представляет собой темно-коричневую жидкость, состоящую из значительного количества воды (от 15% до 35%) и широкого набора органических соединений, таких как кислоты, спирты, кетоны, альдегиды, фенолы, эфиры, сахара, а также ароматические углеводороды [34]. Однако, ее использование напрямую затруднено, в первую очередь за счет нестабильности при хранении и высокой коррозионной активности [35].

Этанол и глицерин часто рассматривают как модельные компоненты бионефти, более того, оба соединения являются самыми распространенными биотопливами, и производятся ежегодно в промышленных масштабах. На 2014 год, около 90% мирового потребления биотоплива приходилось на биоэтанол и биодизель [36, 37].

Этанол получают главным образом ферментацией сахарного тростника, зерен кукурузы и других растительных культур с высоким содержанием крахмала (успешно выращиваются для этой цели в Бразилии, Африке и в южных регионах России) [38]. Последние исследования направлены на получение биоэтанола из лигноцеллюлозной биомассы (так называемый биоэтанол второго поколения). Эта технология позволит использовать в качестве сырья разнообразные дешевые виды биомассы, такие, например, как отходы сельского и деревообрабатывающего хозяйства, сделав получение этанола в качестве топлива не конкурирующим за ресурс с пищевой промышленностью [39]. Этанол имеет несколько существенных достоинств – благодаря низким токсичности и летучести, его легко хранить,

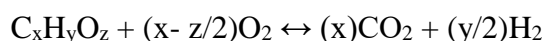
транспортировать и использовать. В 2008 году в России мощности по производству этанола из пищевого сырья составляли около 1,5 млрд. литров, его ежегодное потребление находится на уровне 0,7-0,8 млрд. литров, 80% из которых используется для производства алкогольных напитков [10].

Глицерин является основным побочным продуктом реакции переэтерификации при производстве биодизеля и составляет 10 массовых процентов получаемого целевого топлива [40, 41]. В 2009 г. производство биодизеля в мире составило 16,6 млрд. литров. Использование глицерина для получения водорода является привлекательным не только из соображений возобновляемости, но и в первую очередь потому, что это позволит существенно снизить стоимость производимого биодизеля и сделать его конкурентоспособным на рынке современных топлив [42]. В России не существует единой государственной программы развития биодизельного топлива, но создаются региональные программы, например Алтайская краевая целевая программа «Рапс — биодизель». В Липецкой области создана Ассоциация Производителей Рапсового Масла.

### 1.3. Процессы получения водорода из кислородсодержащих углеводов

Существуют различные технологии получения водорода из жидких биотоплив [43, 44, 45], особый интерес среди которых представляют парциальное окисление, паровая и автотермическая конверсия [46, 47, 48, 49].

Парциальное окисление – это экзотермический процесс, уравнение которого для кислородсодержащих углеводов в общем виде записывают следующим образом:

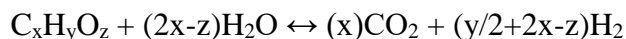


Реакция инициируется за счет реакции сгорания кислородсодержащего углеводорода при относительно низких температурах и по достижении стационарного состояния не требует дополнительного подведения тепла [50]. Рентабельность процесса обеспечивается также за счет использования кислорода воздуха в качестве окислителя. Процесс характеризуется низкими выходами побочных продуктов, включая метан и монооксид углерода, что очень важно для установок, питающих топливные элементы, для которых последний является ядом. Установки для проведения процесса парциального окисления относительно компактны, мобильны и имеют быстрый старт, поэтому именно они используются, например, в гибридных двигателях [26]. Главным недостатком парциального окисления по сравнению со всеми существующими методами является самый низкий выход по водороду даже при оптимальном соотношении C/O и температуре [47]. Кроме того, образование горячих зон в слое катализатора может приводить к его спеканию и дезактивации [51].



Высокий выход водорода характерен для реакции паровой конверсии, благодаря чему сегодня более 90% водорода, получаемого в промышленности, производится в процессе паровой конверсии углеводородов, главным образом, природного газа [14].

Реакцию паровой конверсии оксигенатов [52] описывает уравнение:



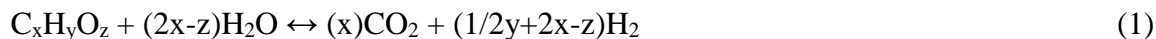
Благодаря тому, что окислителем в реакции является вода, для проведения процесса паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов не требуется стадия предварительной дорогостоящей сепарации водной фракции, содержание которой в биотопливе может составлять до 35%, и обычно является ограничением для его использования, например, в двигателях внутреннего сгорания [52]. Однако, процесс имеет ряд существенных недостатков. В первую очередь, высокая эндотермичность требует больших энергетических затрат на поддержание высоких (600-800°C) температур. Другой проблемой является сложность самого процесса, в котором, в зависимости от условий и катализатора, может параллельно или последовательно реализоваться набор побочных реакций, снижающих выход водорода и синтез-газа и загрязняющих их побочными продуктами [45]. К тому же, реакция термодинамически лимитирована, поэтому реальный выход продуктов на практике всегда ниже теоретического [49]. Наконец, существующие катализаторы паровой конверсии демонстрируют недостаточную стабильность вследствие их сильного зауглероживания, а при попытках увеличения стабильности возникают проблемы снижения селективности или повышения стоимости катализатора [53].

Для уменьшения углеродистых отложений, в реакционную смесь, используемую при паровой конверсии, добавляют кислород (парокислородная конверсия) [54, 46]. Для каждой отдельно взятой системы можно оценить такое соотношение  $O_2/H_2O$ , при котором сумма всех тепловых эффектов экзо- и эндотермических реакций близка к нулю. Такой процесс называют автотермическим [55, 56], а его основным преимуществом является существенное снижение количества кокса и энергозатрат по сравнению с процессом паровой конверсии [57]. Селективность по водороду зависит от концентрации кислорода в смеси.

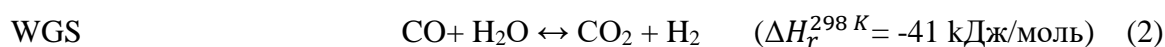
Существуют технологии, позволяющие повышать эффективность вышеперечисленных процессов, например, улавливание  $CO_2$  или водорода непосредственно из реакционной смеси или на выходе из реактора. В таких случаях, выход водорода может достигать 99% [58, 59]. Однако, это шаг будет рациональным только после оптимизации работы катализатора, активность и стабильность которого являются ключевыми параметрами эффективного проведения процесса.

### 1.3.1. Паровая конверсия кислородсодержащих углеводородов

Реакция паровой конверсии кислородсодержащего углеводорода описывается брутто-уравнением:



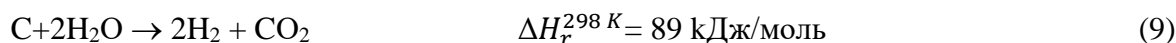
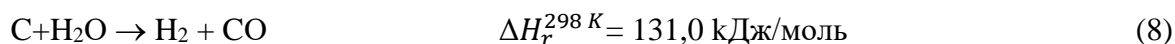
Это эндотермический процесс, протекающий при высоких ( $\geq 500^\circ C$ ) температурах и атмосферном давлении, и в данных условиях необратимый для большинства используемых реагентов и катализаторов. Процесс паровой конверсии осложняется наличием в системе конкурирующих реакций, таких как термическое разложение, паровая конверсия CO, метанирование и прочие, в зависимости от кислородсодержащего углеводорода:



Образование углерода происходит в соответствии со следующими общими реакциями:



В условиях высокого парциального давления воды, в процессе реакции возможна паровая газификация кокса:



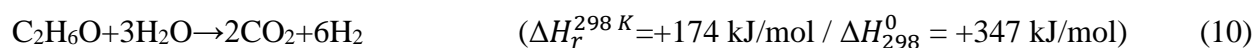
Основными факторами, определяющими состав продуктов и глубину превращения реагентов, являются природа катализатора и условия проведения реакции: температура, давление, соотношение  $H_2O/C$ , время контакта, присутствие кислорода. В целом, для паровой конверсии всех кислородсодержащих углеводородов существуют схожие тенденции. Согласно термодинамическим расчетам, повышение температуры увеличивает соотношение  $CO/H_2$ , сдвигая равновесие в сторону образования CO и  $H_2O$ , понижая тем самым концентрацию водорода, а также облегчает реакцию паровой конверсии образующегося метана. Высокая температура требуется также для полной конверсии кислородсодержащего углеводорода [49]. Теоретические расчеты и экспериментальные данные показывают, что чем ниже давление, тем выше выход газовых продуктов и конверсия кислородсодержащего углеводорода [85]. Также снижается тенденция к образованию углеродистых отложений вследствие ослабления связи адсорбированных предшественников кокса с поверхностью катализатора [69]. Оптимальным для проведения реакции паровой конверсии признают давление в 1-2 атмосферы, т.к. создание в

реакционной системе пониженного давления (<1 атм) экономически нецелесообразно. Понижение парциального давления реагентов возможно за счет разбавления реакционной смеси инертном [85]. Соотношение H<sub>2</sub>O/C также является определяющим параметром: при фиксированной температуре с ростом H<sub>2</sub>O/C выше стехиометрического, растет конверсия кислородсодержащего углеводорода, понижается соотношение CO/H<sub>2</sub> и снижается количество углеродных отложений. Это связано с тем, что в условиях высокого парциального давления паров воды увеличивается вклад реакций паровой конверсии кислородсодержащего углеводорода и паровой конверсии CO (WGS), возможна реакция паровой газификации углерода [60]. Однако, количество сверхстехиометрической воды строго лимитировано технологическими затратами – стоимость испарения разбавленной смеси резко возрастает по сравнению с неразбавленной. Для эффективной работы катализатора важен подбор оптимального времени контакта. В целом, для всех кислородсодержащих углеводородов, низкие времена контакта приводят не только к снижению конверсии субстрата и выходов по H<sub>2</sub> и CO, но и увеличению селективности по побочным продуктам, включая кокс [69].

Добавление кислорода в реакционную среду является распространенной мерой, применяемой для уменьшения количества углеродистых отложений. В случае катализаторов на основе переходных металлов, оптимальное соотношение O/C позволяет избежать образования нитевидного углерода. Исследования показывают, что количество аморфного углерода также снижается. В зависимости от соотношения O/C, может происходить частичное или полное окисление как самого кислородсодержащего углеводорода, так и всех промежуточных и конечных соединений, включая водород. Добавление кислорода увеличивает начальную конверсию кислородсодержащего углеводорода, снижает выход по водороду и увеличивает выход CO<sub>2</sub> для всех катализаторов [46].

### 1.3.1.1. Паровая конверсия этанола

Суммарное уравнение реакции паровой конверсии этанола можно записать в виде:



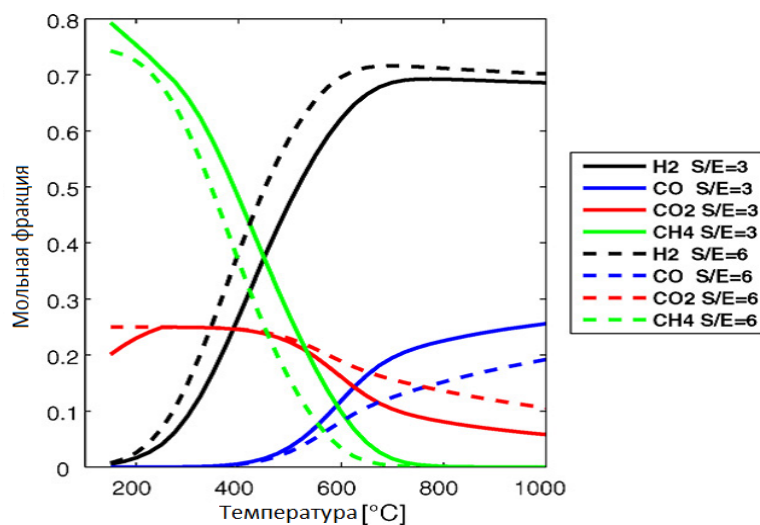
В настоящее время, получение водорода в процессе паровой конверсии этанола интенсивно исследуется в литературе. Последние достижения в данной области суммированы в обзорах [61, 62, 14, 63], в частности, посвященных изучению механизма реакции [64, 65, 66]. Основные реакции, сопровождающие процесс паровой конверсии этанола перечислены в Таблице 1.

**Таблица 1.1.** Реакции, сопровождающие процесс паровой конверсии этанола.

Реакция	Брутто-уравнение
ПКЭ при достаточном кол-ве воды	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$

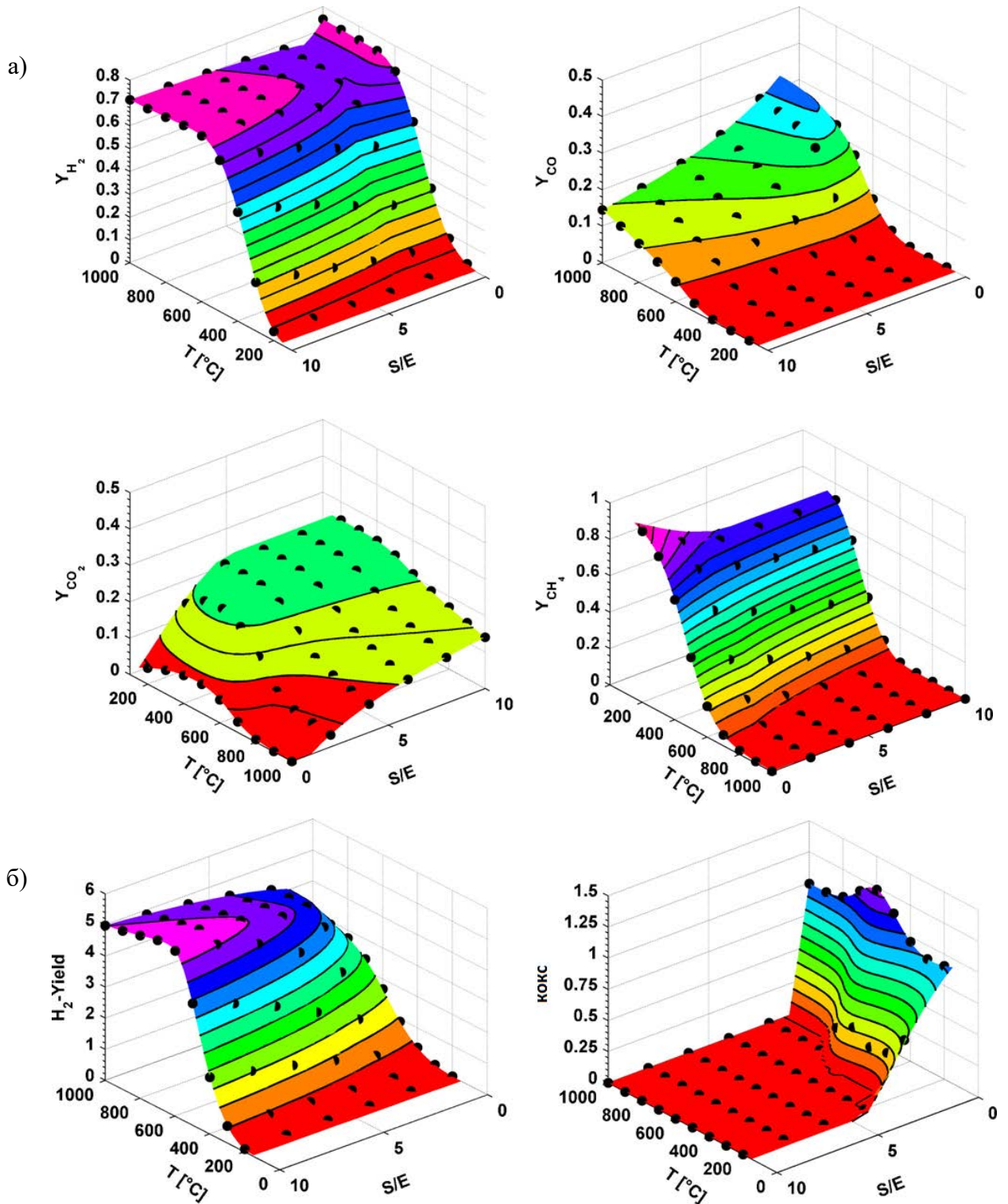
ПКЭ при недостатке воды	$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$
Дегидрирование	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$
Разложение ацетальдегида	$C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$
ПК ацетальдегида	$C_2H_4O + H_2O \rightarrow 3H_2 + 2CO$
Дегидратация	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$
Паровая конверсия СО	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
Паровая конверсия метана	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
Углекислотная конверсия метана	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$
Термическое разложение	$C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$
	$2C_2H_5OH \rightarrow C_3H_6O + CO + 3H_2$
	$2C_2H_5OH \rightarrow CO_2 + 3CH_4$
Образование ацетона	$2C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + 4H_2$
Метанирование	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$
	$C_2H_5OH + 2H_2 \rightarrow 2CH_4 + H_2O$
Полимеризация этилена	$C_2H_4 \rightarrow$ полимеризованные отложения
Разложение метана	$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$
Реакция Будуара	$2CO \rightarrow CO_2 + C$

Большое количество работ посвящено термодинамическому анализу реакции паровой конверсии этанола [67, 68, 69]. На Рисунке 1.4 представлен график распределения продуктов паровой конверсии этанола при фиксированном стехиометрическом соотношении вода:этанол = 3 и 6, и давлении 1 атм. в зависимости от температуры проведения процесса.



**Рисунок 1.4.** Зависимость концентрации продуктов от температуры в паровой конверсии этанола в термодинамическом равновесии при соотношении вода:этанол (S/E) = 3 и 6.

Конверсия этанола во всем диапазоне температур составляет 100%, а водород, CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> являются единственными продуктами реакции в температурном диапазоне 200-1000 °C. С ростом температуры, концентрации метана и CO<sub>2</sub> падают, а H<sub>2</sub> и CO растут, и при температуре выше 700 °C водород, CO и CO<sub>2</sub> являются единственными продуктами реакции. Это связано с увеличением вклада реакций паровой конверсии CO и метана. Концентрация водорода имеет максимум в районе 650-700 °C.



**Рисунок 1.5.** Распределение продуктов реакции в паровой конверсии этанола (а) и селективность по водороду и углеродным отложениям (б) в термодинамическом равновесии в зависимости от температуры и соотношения вода:этанол (S/E).

Зависимость распределения продуктов реакции от содержания воды представлена на Рисунке 1.5. В целом, добавление сверхстехиометрической воды приводит к повышению селективности по водороду, а при повышении соотношения вода:этанол выше 4, углерод

больше не присутствует среди продуктов реакции. Таким образом, с точки зрения термодинамики, оптимальными условиями для проведения процесса паровой конверсии этанола являются температурный диапазон 550-650 °С и отношение вода:этанол  $\geq 4$ . В таких условиях, теоретический выход водорода превышает 4 моль  $H_2$ /моль  $EtOH$ , а образование кокса термодинамически невыгодно [67]. Многочисленные экспериментальные данные для этих условий показывают, что конверсия этанола и селективности по продуктам реакции в большой степени зависят от используемого катализатора (см. раздел «Катализаторы процесса паровой конверсии»).

Механизм реакции паровой конверсии этанола до сих пор не определен однозначно. Как и для большинства гетерогенных каталитических реакций, ключ к пониманию механизма лежит в определении интермедиатов, образующихся на активных центрах катализатора. Однако, спектроскопические методы, позволяющие изучать интермедиаты, образующиеся на поверхности катализаторов, сложно использовать в реальных условиях реакции при высоких температурах. На основе анализа кинетических данных распределения продуктов на выходе из реактора, в литературе были предложены возможные маршруты преобразования этанола и его производных [70, 71, 72, 73, 74]. Комбинация таких исследований, теоретических расчетов и спектроскопических исследований в условиях, отличающихся от условий реакции, позволили предложить различные возможные механизмы реакции [64, 65, 66]. В целом, ученые сходятся в основных закономерностях, присущих процессу паровой конверсии этанола. Так, на первой стадии этанол диссоциативно адсорбируется на поверхности катализатора, причем, в зависимости от природы активного металла, происходит разрыв связи O-H (переходные и благородные металлы), либо C-H (благородные металлы). Несмотря на то, что в газовой фазе энергия связи C-O ниже, чем для связи O-H, перенос электронной пары с кислорода на поверхность катализатора позволяет образовать энергетически выгодную этокси-частицу с сохранением связи C-O [64]. Превращение данного этокси-интермедиата может происходить по двум конкурирующим маршрутам – дегидрирования и дегидратации. В первом случае, образуется ацетальдегид, и его дальнейшие преобразования приводят к последовательному отрыву водорода и образованию поверхностных форм  $C_xH_yO_z$ . Разрыв связи C-C становится энергетически выгодным на последних стадиях процесса, и приводит к образованию частиц  $*CH_x$ , которые могут быть гидрированы с образованием метана, либо дегидрированы с последующим окислением частиц  $*C$  до CO и  $CO_2$ . Дегидратация этанола происходит в случае наличия в катализаторе кислых Льюисовских центров, снижающих активационный барьер реакции разрыва связи C-O, что приводит к образованию двойной связи C=C, т.е. этилена.

Этилен является основным предшественником образования углеродистых отложений, полимеризуясь на металлических центрах катализатора [75].

### 1.3.1.2 Паровая конверсия глицерина

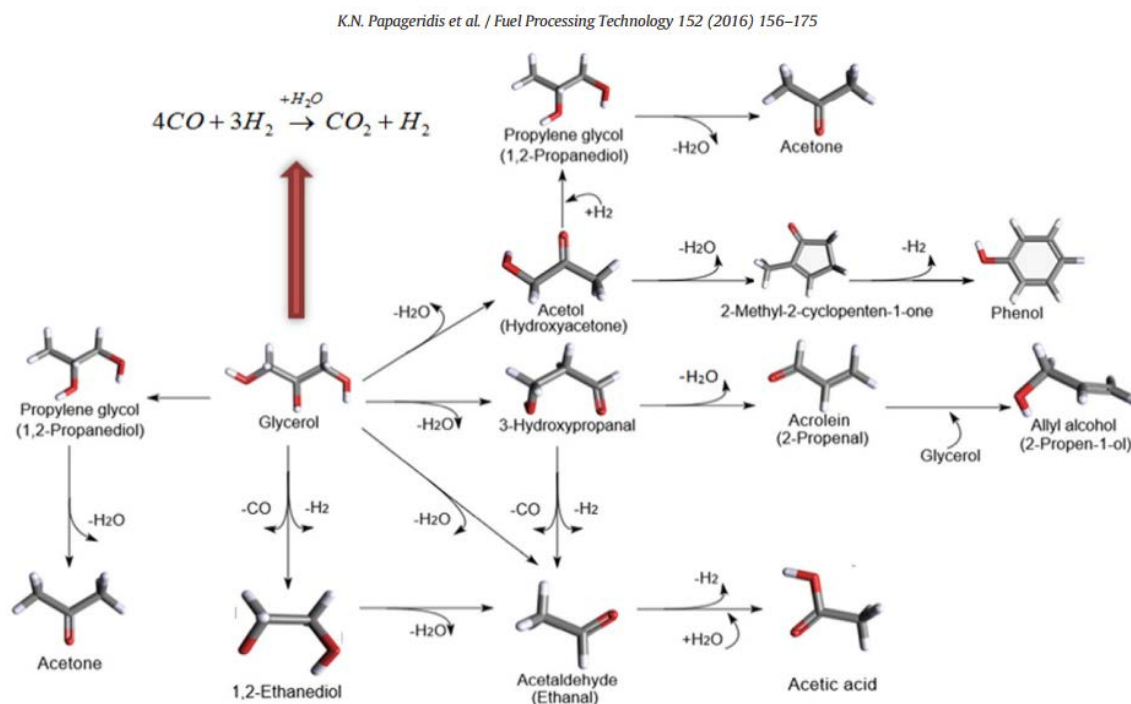
Суммарное уравнение реакции паровой конверсии глицерина можно записать в виде:



Значительный прогресс в изучении паровой конверсии глицерина за последние годы суммирован в обзорах [76, 77, 78, 79]. Помимо реакции термического разложения, и, в случае добавления кислорода, парциального окисления глицерина



в системе протекает множество параллельных реакций, основные из которых представлены на Рисунке 1.6 [80]. Как видно из схемы, процесс может включать в себя образование жидких побочных продуктов, таких как ацетальдигед, метанол, акролеин [81, 82], ацетон, гидроксиацетон, уксусная кислота, аллиловый спирт и другие [83]. Дальнейшие преобразования данных соединений зависят от свойств катализатора и условий проведения процесса.

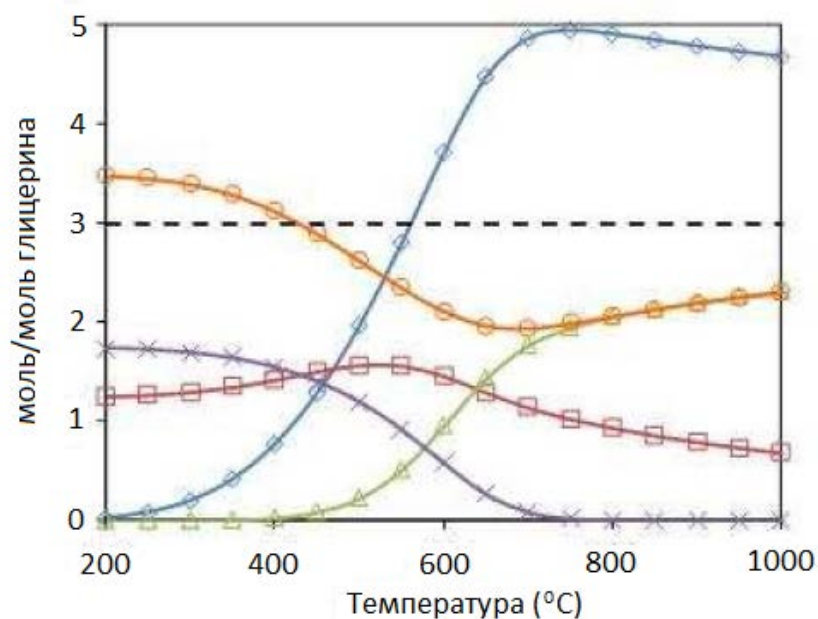


**Рисунок 1.6.** Схема основных превращений в реакции паровой конверсии глицерина.

Реакция термодинамически лимитирована [84, 85, 86]. Подробные расчеты также были ранее проведены в лаборатории Страсбурга и отражены в диссертации М. Араго [87]. На Рисунке 1.7 представлена зависимость селективности продуктов паровой конверсии глицерина



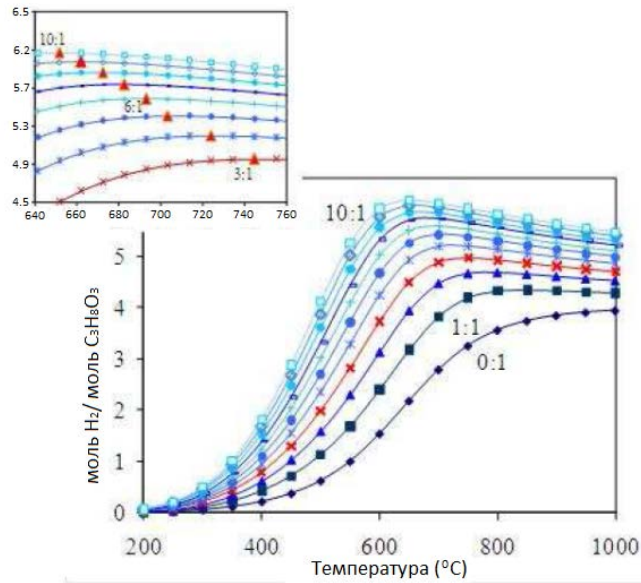
от температуры при фиксированном стехиометрическом соотношении вода/глицерин = 3 и давлении 1 атм. [87]. Наблюдается три основных температурных диапазона: до 400 °С вода не является реагентом, а ее роль заключается только в сдвиге равновесия реакций паровой конверсии метана и монооксида углерода. В диапазоне температур 300-800 °С образование водорода и диоксида углерода увеличивается с максимумом в районе 700 °С, и при температурах выше 800 °С  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  являются основными продуктами реакции.



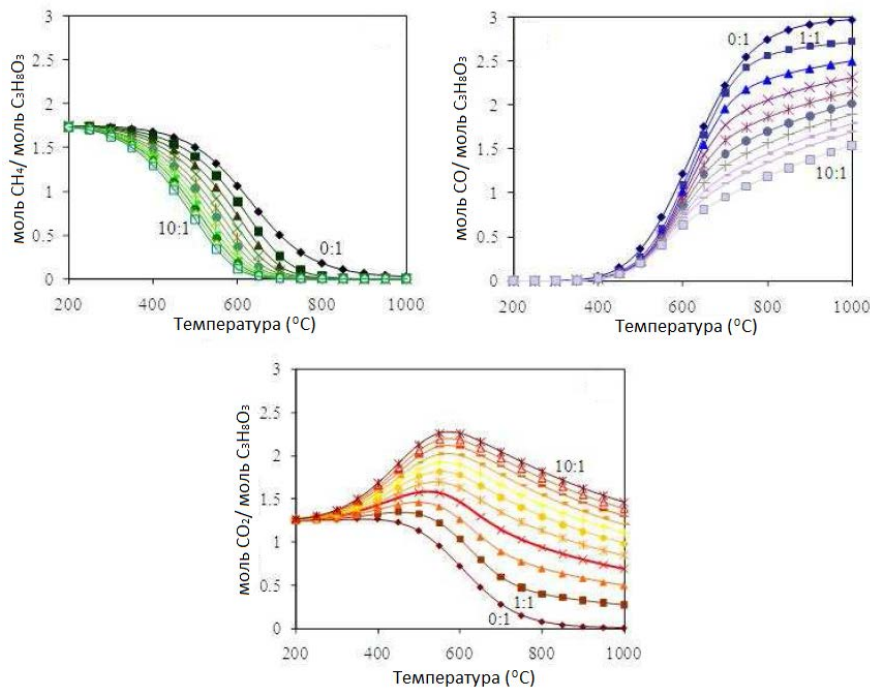
**Рисунок 1.7.** Распределение селективностей продуктов реакции в паровой конверсии глицерина в термодинамическом равновесии в зависимости от температуры при соотношения вода:этанол = 3:  $\diamond$  -  $\text{H}_2$ ,  $\square$  -  $\text{CO}_2$ ,  $\triangle$  -  $\text{CO}$ ,  $\times$  -  $\text{CH}_4$ ,  $\circ$  -  $\text{H}_2\text{O}$ .

Изучение влияния содержания воды в реакционной смеси на распределение продуктов (Рисунок 1.8) показало, что максимальный выход водорода наблюдается при 600-700 °С и растет с увеличением соотношения вода/глицерин [87]. Wang и соавторы также изучили влияние добавления в реакционную среду кислорода и пришли к выводу, что при повышении содержания кислорода выше значения  $\text{O}/\text{глицерин} = 0.4$  приводит к снижению выхода по водороду [88]. Суммируя все перечисленные данные, оптимальными условиями проведения процесса являются: температура 580-700 °С, соотношение вода/глицерин 9-12, атмосферное давление [88, 84, 85, 87, 89].





а)



б)

**Рисунок 1.8.** Селективность по водороду (а) и распределение основных продуктов реакции (б) в паровой конверсии глицерина в термодинамическом равновесии в зависимости от температуры и соотношения вода/глицерин.

В случае паровой конверсии глицерина, установление детального механизма реакции осложняется большим количеством интермедиатов и сильно зависит от условий проведения процесса и используемого катализатора [90, 91, 92]. На сегодняшний день, показано влияние природы адсорбционных центров на основные стадии превращения глицерина в целом [93], и предложены возможные механизмы реакции для платиносодержащих катализаторов [94].

### ***1.3.2. Образование кокса в процессе реакции паровой конверсии как основной маршрут дезактивации катализаторов***

Образующийся в реакции паровой конверсии углерод делят на два основных типа – аморфный и нитевидный. Аморфный углерод относят к устойчивым формам отложений, сгорание которых происходит при температурах, выше 800 °С. Образование аморфного углерода происходит по двум принципиально различным маршрутам: в результате дегидратации и циклизации алкенов на кислых центрах оксидного носителя [94, 126], а также при разложении адсорбированных частиц  $C_nH_x$ , образующихся на металлических центрах [128]. Такой углерод покрывает как металлические частицы, так и поверхность носителя, блокируя активные центры, что приводит к дезактивации катализаторов паровой конверсии. В случае переходных металлов, образующийся углерод способен растворяться в металле с последующим ростом углеродных волокон. Формирующийся нитевидный углерод характеризуется меньшей устойчивостью и способен окисляться уже при температурах реакции (<700 °С) [120, 121]. Потеря активности катализатора при образовании данного типа углеродистых отложений происходит в результате отрыва частицы металла от поверхности носителя в процессе роста волокон («интрузионный» механизм) [95]. Изолированная металлическая частица все еще активна в реакции паровой конверсии, однако после регенерации активность катализатора не восстанавливается и количество рабочих циклов для него резко сокращается.

### **1.4. Катализаторы процесса паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов**

В последние 15 лет проведены многочисленные исследования, посвященные изучению реакций паровой конверсии этанола и глицерина. В обзорах [61, 62, 96, 97] приведены результаты исследований активности и стабильности катализаторов различного химического состава, а также методов их синтеза, которые показывают некоторый прогресс в этой области. Однако, до сих пор не решена проблема дезактивации высокоактивных катализаторов процесса паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов вследствие их зауглероживания при длительных испытаниях, и дизайн недорогих активных и стабильных катализаторов все еще является актуальной задачей.

Типичный катализатор паровой конверсии представляет собой активный металл, нанесенный на оксидный носитель, чаще всего с различными модифицирующими добавками. Ключевыми факторами, определяющими активность и стабильность таких катализаторов в реакциях паровой конверсии, являются природа, дисперсность металла, его взаимодействие с носителем и промоторами, а также величина удельной поверхности и кислотность носителя.

#### ***1.4.1. Активность металлов различной природы в катализаторах паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов***

Высокой активностью в реакции паровой конверсии обладают благородные и переходные металлы. Среди благородных металлов, наиболее активными в реакции паровой конверсии являются Rh [98, 99, 100, 101], Pt [94, 102, 103, 104], Pd [72, 105, 106, 107, 108] и Ru [109, 110, 111] в температурном диапазоне 300-750 °С при содержании металла в катализаторе 0,5-5% вес. Исследования показывают, что эти металлы обладают высокой активностью в реакции разрыва связи С-С благодаря своему электронному строению [112, 113, 114]. Это приводит к тому, что полная конверсия этанола достигается уже при температуре 400 °С независимо от носителя. Для таких катализаторов характерны высокие выходы по водороду и синтез-газу, а также низкие скорости образования углеродистых отложений [115]. Несмотря на эффективность, высокая стоимость благородных металлов не позволяет использовать их в промышленных масштабах. Из всех благородных металлов, активных в реакции паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов, рутений является самым доступным, однако чаще используется в катализаторах паровой конверсии в качестве промотора, а не как основная активная фаза. В нескольких исследованиях было отмечено, что, при синтезе в одинаковых условиях, дисперсность нанесенного рутения может быть значительно ниже по сравнению с другими благородными металлами. Это приводит к существенному снижению активности из-за быстрой дезактивации вследствие как зауглероживания, так и дальнейшего укрупнения частиц в результате спекания в ходе реакции [116, 117]. Тем не менее, при стабилизации высокодисперсных частиц рутения на поверхности такая добавка, например, к переходным металлам, существенно улучшает каталитическую активность [118].

Среди переходных элементов наибольшее распространение получили Ni и Co, а также Fe и Cu. Содержание этих металлов в катализаторах составляет от 1 до 25% вес, температурный рабочий диапазон в реакции паровой конверсии - 500-800 °С, а каталитическая активность снижается в ряду: Ni → Co → Fe → Cu [80]. Такая зависимость объясняется тем, что никель и кобальт способны разрывать как связи С-С, так и связи С-Н, в то время как железо в основном активно в реакции разрыва только С-С связи, а медь – только С-Н связи [80, 119]. Никель и кобальт не уступают благородным металлам по активности, однако их основным недостатком является быстрое зауглероживание [120]. Хорошо известно, что на благородных металлах образуется только аморфный кокс, тогда как для катализаторов на основе переходных металлов характерно образование как аморфного, так и нитевидного углерода, существенно снижающего их стабильность при длительных испытаниях [95, 121]. Однако, низкая стоимость переходных

металлов привлекает к таким катализаторам повышенный интерес и заставляет исследователей искать пути решения этой проблемы.

Для катализаторов на основе кобальта была показана высокая активность в разбавленных смесях в реакциях паровой конверсии как этанола [122], так и глицерина [123], наряду с быстрой дезактивацией вследствие сильного зауглероживания. Помимо коксообразования, существенным недостатком кобальтсодержащих катализаторов является дезактивация в условиях реакции вследствие окисления металлических активных частиц [124]. На сегодняшний день, наиболее изученным, недорогим и перспективным компонентом катализаторов паровой конверсии является никель. Высокая активность катализаторов на его основе была показана во множестве исследований, также как и их сильное зауглероживание [125, 126, 127, 128].

#### ***1.4.2. Размерный эффект и подходы к повышению стабильности для никельсодержащих катализаторов паровой конверсии***

Для никельсодержащих катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана было установлено влияние размера частиц металла на стабильность к зауглероживанию [129]. Авторы показали, что диссоциация метана с образованием углерода осуществляется на ансамблях из 7 и более атомов никеля. Если ансамбли меньше критического размера, диссоциация не происходит и образование кокса не наблюдается [130]. Нитевидный углерод образуется на частицах, крупнее 6 нм в диаметре [131], причем, чем крупнее металлические частицы, тем активнее протекает эта реакция [132, 128]. Эффект снижения или ингибирования коксообразования при повышении дисперсности никеля был показан во многих работах, в том числе для катализаторов паровой конверсии как этанола [133], так и глицерина [134].

Размер частиц металла и сила их взаимодействия с носителем определяются состоянием никеля в окисленном предшественнике катализатора. Информацию о силе взаимодействия можно получить по положению и интенсивности пиков поглощения водорода при изучении восстановления никельсодержащих предшественников методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ-Н<sub>2</sub>). Так, восстановление никеля из массивного оксида NiO происходит при температуре 300-400 °С [153]. Для нанесенных катализаторов (NiO/TiO<sub>2</sub>, NiO/ZnO, NiO/CeO<sub>2</sub>, NiO/SiO<sub>2</sub>, NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), приготовленных пропиткой, характерно слабое взаимодействие с носителем. Частицы никеля, образующиеся в этом случае при температурах 300-600 °С, обычно имеют размер более 100 нм и проявляют тенденцию к дальнейшему спеканию в ходе реакции [80, 134, 135, 140, 142, 136]. Никель может встраиваться в структуру носителя с образованием твердых растворов (например, NiO-MgO) и

смешанных оксидов, что приводит к образованию высокодисперсных частиц металлического никеля вследствие сильного взаимодействия с носителем [137]. Для наиболее популярного носителя  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  хорошо известно образование шпинели  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . В этом случае, для формирования активных металлических частиц, восстановление необходимо проводить при высоких температурах (порядка 900 °C). Модифицирование поверхности оксида алюминия щелочноземельными или редкоземельными элементами приводит к снижению силы взаимодействия и увеличению дисперсности получаемых частиц [138]. Существенное понижение температуры восстановления никеля при сильном взаимодействии наблюдается для мезопористых структур, а размер получаемых частиц обычно не превышает 6 нм [139]. В работе [157] было показано, что в мезопористых  $\text{Ca}(\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$  шпинелях никель находится в нестехиометричных высокодисперсных оксидах, для которых восстановление происходит при 600-650°C. Получаемые таким образом частицы никеля имеют средний размер 3-5 нм после восстановления при 800°C и не спекаются (6-8 нм) после 40 часов работы в реакции парокислотной конверсии метана при 800°C.

Добиться значительного уменьшения размера металлических частиц позволяет также метод получения катализаторов из перовскитных предшественников [140, 141]. В работах [193, 195] показано, что после восстановления при температурах выше 400 °C, катализаторы, в качестве предшественников которых использовали перовскит  $\text{LaNiO}_3$ , состоят из металлических частиц никеля размером 15-20 нм, закрепленных на поверхности оксида лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Устойчивость к спеканию для таких систем определяется химическим составом начального перовскита. Например, для катализатора  $\text{CeNiO}_3$  сравнение размера частиц никеля до и после реакции показали значительное спекание (30 → 109 нм), тогда как для образца на основе  $\text{LaNiO}_3$ , укрупнения частиц практически не наблюдалось (20 → 21 нм) [198]. Подобную стабильность к спеканию, полученную в реакции парокислородной конверсии этанола для  $\text{LaNiO}_3$ , в работе [196] объясняют сильным взаимодействием никеля с образующейся в процессе реакции фазой  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Железосодержащие перовскиты типа  $\text{AFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$  способны сохранять структуру после восстановления до 900 °C. Тем не менее, при температурах порядка 650 °C, в восстановительных условиях происходит частичная сегрегация катионов никеля и железа с образованием высокодисперсного (6-30 нм) сплава Ni-Fe. В некоторых случаях процесс является обратимым, и такие перовскиты способны восстанавливать структуру после реокисления [199].

Высокоэффективным приемом повышения стабильности никельсодержащих катализаторов является разбавление ансамблей активного компонента при использовании биметаллических систем, в которых возможно образование сплава: Ni-Co [142, 143], Ni-Cu [26],

Ni-Fe [144] или Co-Fe [145]. В случае добавления железа также наблюдается синергетический эффект, благодаря которому железо способствует реакции паровой конверсии монооксида углерода, повышая селективность по водороду.

Промотирование благородными металлами, например рутением, способствует уменьшению образования нитевидного углерода благодаря разбавлению атомов никеля и стабилизации высокодисперсных частиц в процессе длительных испытаний [146, 147], а также снижению температуры восстановления никеля за счет спилловера водорода [118]. Некоторые исследователи отмечают значительное снижение количества углеродистых отложений при промотировании никельсодержащих катализаторов молибденом [148, 149, 150]. В работе [151] существенное снижение скорости образования углерода связывают с тем, что молибден способен активировать воду с последующим окислением Ni-C и Ni-CH<sub>x</sub> частиц, адсорбированных на поверхности металлического никеля.

#### ***1.4.3. Влияние свойств носителя на активность и селективность никельсодержащих катализаторов паровой конверсии***

Для эффективного распределения и закрепления активного металла на поверхности в первую очередь необходимо использовать носители с высокой удельной поверхностью, способные обеспечить сильное взаимодействие металл-носитель, чтобы исключить спекание и зауглероживание металлических частиц в процессе реакции. Под «высокой» чаще всего подразумевается удельная поверхность выше 100 м<sup>2</sup>/г, которая способствует высокой дисперсности активного компонента и снижает тенденцию к спеканию частиц. В литературе описаны носители на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [119], SiO<sub>2</sub> [152], CeO<sub>2</sub> [172, 181, 182], ZrO<sub>2</sub> [136], TiO<sub>2</sub> [153], редко - углерода [154], а также мезопористых оксидов [155, 156, 157].

Оксид алюминия наиболее часто выбирают в качестве носителя благодаря низкой стоимости, высокой удельной поверхности и термической стабильности. Однако его применение в немодифицированном виде неприемлемо за счет высокой концентрации на поверхности кислых центров. Координация Al к атому кислорода относится к Льюисовским кислотно-основным взаимодействиям, и чем сильнее взаимодействие, тем больше кислотность протона. Установлено, что такие центры катализируют реакцию дегидратации кислородсодержащего углеводорода, что приводит к образованию соединений C<sub>2+</sub> с двойной C=C связью, которые далее полимеризуются на металлических центрах с образованием устойчивых углеродистых отложений, приводя к дезактивации катализатора [94, 126]. Взаимосвязь кислотности поверхности и каталитической активности в реакциях коксообразования широко изучена в литературе. Кислотность поверхности анализируют

методами температурно-программированной адсорбции/десорбции аммиака, пиридина, муравьиной кислоты, а также методами ИК спектроскопии [158, 159, 160, 161, 162, 163]. Исследования показывают, что снижение силы и концентрации Льюисовских кислотных центров позволяет избежать нежелательного маршрута реакции и значительно снизить количество образующегося в реакции углерода. В связи с этим, широкое распространение получил подход, основанный на промотировании носителя элементами, оксиды которых обладают основными свойствами. Модифицирование поверхности щелочноземельными элементами, в первую очередь магнием и кальцием, не только снижает кислотность поверхности [164, 165, 166, 167], но и способствует стабилизации никеля на поверхности [168, 169, 170]. Повышение стабильности и селективности по водороду при добавлении щелочных металлов также было отмечено в литературе. Так, была показана высокая способность калия [171, 172] и натрия [173] ингибировать реакцию метанирования, что резко снижает количество наблюдаемого кокса и повышает селективность по водороду. Промотирование поверхности носителя редкоземельными элементами подавляет рост кристаллитов никеля, препятствуя образованию крупных частиц, необходимых для образования кокса, а также затрудняет реокисление металлического никеля в процессе реакции [174, 175, 176, 177, 128]

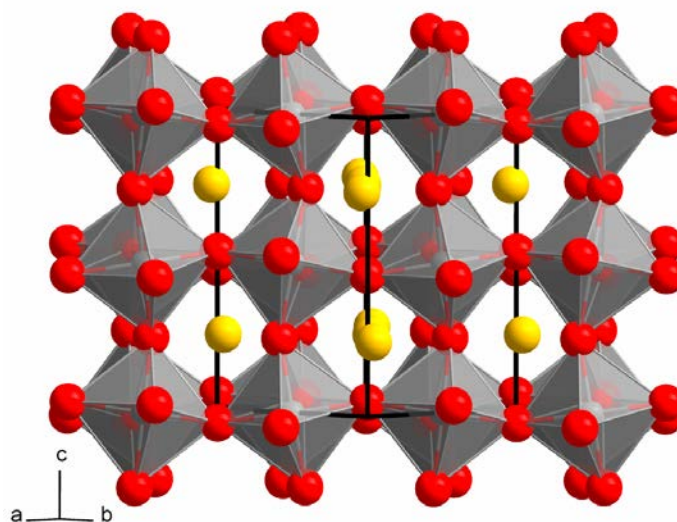
Существенного улучшения стабильности к зауглероживанию удается добиться при использовании в качестве носителей оксидов с высокой кислородной подвижностью. Это смешанные оксиды со структурой шпинели, флюорита и перовскита, а также некоторые оксиды редкоземельных элементов, самым популярным из которых является  $\text{CeO}_2$ . Оксид церия используется как в качестве носителя, так и как промотор более дешевых носителей [178].  $\text{CeO}_2$  минимизирует отложения кокса за счет активного кислорода [179], способствует высокой дисперсности никеля, а также позволяет повысить селективность по водороду, так как способствует протеканию реакций паровой конверсии метана и монооксида углерода – основных интермедиатов, образующихся в процессе паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов [46, 180, 181, 182].

Сложные оксиды со структурой перовскита, помимо высокой кислородной подвижности, обладают рядом дополнительных уникальных свойств, за счет чего в литературе их иногда называют «заменой благородных металлов» в приложении к катализу [183].

## 1.5. Сложные оксиды со структурой перовскита

### 1.5.1. Структурные особенности

Оксиды со структурой перовскита давно известны и находят широкое применение в катализе благодаря уникальному набору физико-химических свойств [183]. К перовскитоподобным оксидам относится многочисленный ряд смешанных оксидов общей формулы  $ABO_3$ , где в качестве катионов А и В могут выступать катионы металлов, которые удовлетворяют условию электронейтральности (суммарный заряд  $+6$ ) и определенным стерическим соотношениям. Катионы А обычно имеют ионные радиусы, близкие к кислородному, и могут быть представлены редкоземельными (La, Pr, Sm, Ce), щелочноземельными (Ca, Mg, Ba, Sr) либо щелочными (Na, K) металлами. Катионы в положении В должны иметь значительно меньший ионный радиус, и в этом качестве могут выступать большинство переходных металлов (Fe, Ni, Co, Cu, Ti, Cr, Ru, Mn и др.).



**Рисунок 1.9.** Структура идеального перовскита  $ABO_3$  в виде полиэдров. Красные шары – атомы кислорода, желтые – катионы подрешетки А, серые – катионы подрешетки В.

Структура перовскита представляет собой каркас, состоящий из октаэдров  $BO_6$ , сочлененных по всем вершинам-атомам кислорода, и образующихся между ними кубоктаэдров  $AO_{12}$ , где атомы А и В лежат в центрах этих полиэдров, соответственно (Рисунок 1.9).

Перовскиты имеют гибкую структуру и способны претерпевать значительные изменения с возможным понижением симметрии или формированием дефектов, оставаясь при этом в рамках перовскитного структурного типа. К искажениям могут приводить поливалентность как редкоземельных, так и переходных металлов, а также замещение атомов в положениях А и/или В, которые компенсируются изменением длины связей, взаимным смещением октаэдров, а



также образованием кислородных и катионных вакансий. Такая гибкость обеспечивает перовскитам следующие нетривиальные свойства:

1. Благодаря способности переходного металла находится в нескольких степенях окисления, в зависимости от внешних условий перовскиты способны аккумулировать кислородную нестехиометрию. Строго говоря, формулу перовскита корректнее записывать в виде  $ABO_{3-\delta}$ , где дельта указывает на отклонение от идеального состава в реальных образцах и теоретически может варьироваться в интервале  $0 \leq \delta \leq 1$  [184]. В результате, такие дефектные структуры обладают кислородной подвижностью и способны генерировать активный кислород на поверхности. В приложении к реакциям конверсии биотоплив, это приводит к сжиганию предшественников кокса, образующихся в процессе реакции на границе металл-оксид, и существенно повышает стабильность катализаторов [185].

2. Под действием восстановительной атмосферы может происходить частичная сегрегация катионов с образованием дефектной структуры и прочно связанных с ее поверхностью высокодисперсных металлических частиц [188].

3. Состав перовскита можно модифицировать путем частичного замещения катионов как в позиции А, так и в позиции В. В таком случае, формулу перовскита записывают в виде  $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_{3-\delta}$ , а устойчивость получаемой структуры и пределы замещения теоретически оценивают с помощью полученной Гольдшмидтом формулы фактора толерантности:  $t = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2}(r_b + r_o)}$ , где  $r_i$  - ионные радиусы катионов А, В и иона кислорода, соответственно. Геометрия решетки определяет допустимые искажения в пределах изменения фактора толерантности от 0,8 до 1 [186]. За счет разницы свойств катионов В и В'/А и А', в замещенном перовските количество кислородных вакансий может увеличиваться в несколько раз. Как следствие, такие системы обладают значительно более высокой кислородной подвижностью, по сравнению с незамещенными перовскитами [187].

### ***1.5.2. Перовскиты в качестве предшественников катализаторов конверсии топлив***

Перечисленные свойства делают перовскиты исключительно перспективными для применения в катализе [188]. Впервые, эффективность использования катализаторов на основе перовскитов в окислительных реакциях была показана для парциального окисления и углекислотной конверсии метана, для которых образование кокса является основной причиной дезактивации [189]. Как было показано ранее, катализаторы на основе перовскитов требуют предварительной активации, и металл-оксидная активная фаза формируется в восстановительной среде с частичным или полным выходом катионов из решетки. Стабильность к образованию кокса для катализаторов, получаемых из перовскитных

предшественников, объясняется высокой дисперсностью металлических частиц, приводящей к снижению или ингибированию коксообразования в соответствии с теорией об ансамблях, а также кислородной подвижностью, способствующей окислению предшественников кокса [190, 191].

Значительное количество работ посвящено исследованию оксида  $\text{LaNiO}_3$  в качестве перовскитного предшественника для катализаторов паровой и парокислородной конверсии этанола [192, 193, 194, 195, 196, 197, 198]. Сравнение стабильности двух катализаторов - полученного восстановлением перовскита  $\text{LaNiO}_3$  и синтезированного методом пропитки оксида лантана раствором нитрата никеля с последующим прокаливанием  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  - показало, что в случае нанесенного образца количество углеродистых отложений после реакции паровой конверсии этанола оказалось в 6 раз больше [193]. Значительное снижение количества кокса на образцах  $\text{LaNiO}_3$ , в сравнении с  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  было также показано в исследовании [196]. Для серии катализаторов  $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{NiO}_3$  была показана прямая зависимость между размером частиц никеля и количеством углеродистых отложений [198].

Высокая активность катализаторов на основе замещенных предшественников была показана в реакции паровой конверсии этанола для перовскитов  $\text{LaFeNiO}_3$  [199],  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ . ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) [200, 201],  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  [202],  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  [203] и  $\text{LaXCoO}_3$  ( $\text{X} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce}$ ) [204]. Образование сплава Ni-Fe значительно повышает стабильность катализаторов в длительных испытаниях, а также позволяет получать высокие выходы по водороду за счет ускорения реакции паровой конверсии CO [205]. Внедрение в состав перовскита благородных металлов способствует еще большему увеличению стабильности. Ранее, в нашей лаборатории были получены результаты для катализаторов на основе  $\text{LnFe}_{1-y}\text{Ni}(\text{M})_y\text{O}_3$ . ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Ce}, \text{Sm}$ ;  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ru}$ ) в углекислотной конверсии метана, где была показана их высокая стабильность, особенно при добавлении в состав рутения, в результате образования наночастиц интерметаллидов, прочно закрепленных на поверхности оксидного носителя [206, 207, 208, 209, 210, 211, 212].

Перовскиты также могут быть использованы в качестве носителей с высокой кислородной подвижностью, при этом активный металл (Ni/Co, Pt) наносят на сформированный оксид ( $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  [213],  $\text{CaTiO}_3$  [214],  $\text{LaFeO}_3$  [215]) классическими методами. В целом, для таких катализаторов характерны более крупные частицы металла, проявляющие тенденцию к спеканию в условиях реакции.

Перовскиты в качестве предшественников катализаторов были изучены в реакциях паровой конверсии и автотермического риформинга глицерина [216, 217], бионефти ( $\text{La}_1$ -

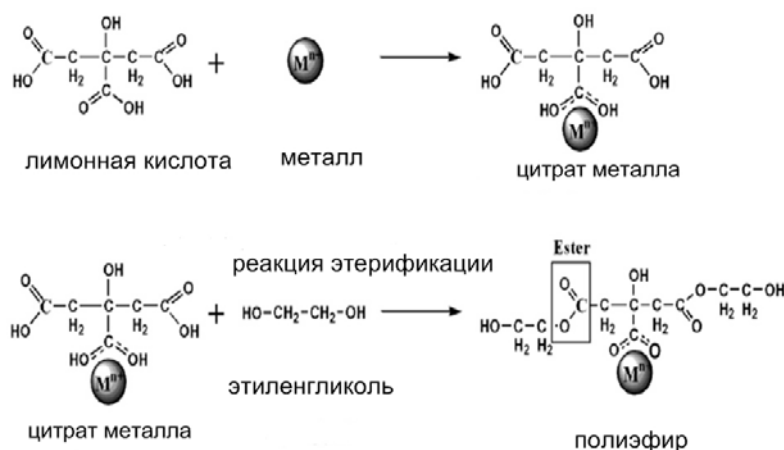
$x\text{K}_x\text{MnO}_3$ ) [218] и более тяжелых кислородсодержащих углеводородов [219], где была показана их высокая активность.

Несмотря на все вышеперечисленные достоинства, помимо высокой стоимости входящих в их состав компонентов, перовскиты имеют существенный недостаток – стандартные значения удельной поверхности для таких систем обычно не превышают 10-20 м<sup>2</sup>/г [220]. Относительно недавно в литературе предложен перспективный подход, позволяющий не только снизить процентное содержание перовскита в катализаторе, существенно снижая его себестоимость, но и повысить удельную поверхность получаемого катализатора. Метод заключается в нанесении перовскита на оксиды с высокой удельной поверхностью. В качестве носителей могут выступать Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [221, 222, 223], SiO<sub>2</sub> [196], ZrO<sub>2</sub> [224, 225, 226], кордиерит [227] и т.д. На сегодняшний день, в литературе упоминается всего несколько работ, в которых нанесенные перовскиты используются в реакциях конверсии кислородсодержащих углеводородов; при этом, оптимальные результаты были получены в тех случаях, когда поверхность была предварительно модифицирована с целью снижения кислотности [197, 228].

### ***1.5.3. Методы синтеза перовскитов***

Первые перовскиты для приложений катализа были синтезированы методом твердофазного спекания, или керамическим методом, требующим высоких температур и длительного времени синтеза. Получаемые таким образом перовскиты обладали неразвитой удельной поверхностью (~0.5 м<sup>2</sup>/г), а в случае многокомпонентных систем - неоднородностью распределения катионов по объему оксида [229]. На сегодняшний день, существует множество методов, позволяющих оптимизировать как структурные, так и текстурные характеристики получаемых перовскитов. В литературе описаны методики синтеза, основанные на соосаждении [193], комплексообразовании [192, 199, 200, 201, 230], механоактивации [231], лиофильной сушке [232], а также золь-гель методы в неорганических [233] и органических [185, 198, 216, 234] средах. Для достижения максимальных значений удельной поверхности возможна комбинация этих методов с использованием твердых мезопористых темплатов [235, 236, 237, 238].

Эффективный подход к синтезу сложных поликатионных перовскитов был предложен американским химиком Пекини (Pechini) [239]. Метод Пекини, или метод сложных полимерных предшественников, является частным случаем золь-гель метода и его суть заключается в постепенном формировании в процессе синтеза полимерной органической матрицы, в узлах которой могут располагаться атомы металла (Рисунок 1.10).



**Рисунок 1.10.** Схема процесса образования сложного эфира катиона, лимонной кислоты и этиленгликоля.

В качестве полимеробразующих предшественников используют лимонную кислоту (ЛК) и этиленгликоль (ЭГ), в качестве источника металлов - нитраты, которые легко удаляются при отжиге. Процесс происходит при интенсивном длительном перемешивании, что позволяет катионам максимально равномерно распределиться по всему объему реакционной смеси. Проведение синтеза не требует большого количества лабораторных приспособлений и сложных установок, а также дорогостоящих реагентов.

Нанесенные перовскиты синтезируют нанесением предшественников активных металлов из водных или органических растворов на предварительно сформированные оксидные носители [197, 240].

### 1.6. Структурированные катализаторы: дополнительные требования и используемые носители

Относительно недавно было показано, что максимальная эффективность проведения различных промышленных каталитических процессов достигается при использовании структурированных каталитических систем [241, 242, 243]. Основное преимущество структурированных катализаторов в сравнении с гранулированными заключается в высокой эффективности массообмена при низком гидравлическом сопротивлении, что позволяет проводить процесс при коротких временах контакта. В связи с этим, возможно уменьшение габаритов реактора и снижение необходимого количества катализатора без уменьшения производительности.

Подобные технологии активно разрабатываются и для реакций трансформации биотоплив в синтез-газ и водород [20, 21, 244, 245, 246, 247]. Помимо высокой активности в искомой реакции, катализаторы для таких процессов должны обладать совместимостью с материалами структурированного носителя (либо анода топливного элемента) и прочно закрепляться на их поверхности. В качестве основы блочных катализаторов трансформации биотоплива могут быть использованы различные структурированные носители: керамические [20, 21, 244-247] металлические [248, 249] и керамометаллические [250]. В последние годы появились технологии изготовления объемно-структурированных пеноносителей на основе углерода, в которых поверхность защищена нанесением слоя металла и/или оксида, устойчивого в рабочих условиях. Такие носители обладают высокой теплопроводностью, электропроводностью, уникальными прочностными характеристиками, низким удельным весом и совместимостью с различными типами материалов (металлами, оксидами и др.). В качестве металлов, совместимых с углеродом, наиболее перспективно использование никеля, а в качестве защитного оксида – корунда [251].

Изготовление и испытания в пилотных реакторах структурированных блоков на основе катализаторов, предварительно показавших хорошие результаты в разбавленных смесях в виде фракций, являются следующим шагом на пути к промышленному внедрению технологии и позволяют определить совместимость и оценить эффективность и стабильность каталитической системы при работе в реальных условиях.

## 1.7. Заключение к литературному обзору

Анализ литературных данных показал повышенный интерес исследователей к изучению процессов трансформации жидких продуктов биомассы в водород и синтез-газ, в том числе, паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов. Типичный катализатор паровой конверсии представляет собой активный металл, нанесенный на оксидный носитель, чаще всего с различными модифицирующими добавками. Активность в реакции способны обеспечивать благородные (Pt, Pd, Rh, Ru и пр.) и переходные (Ni, Co, Fe, Cu) металлы. Хорошо известно, что на благородных металлах образуется только аморфный кокс, тогда как для катализаторов на основе переходных металлов характерно образование как аморфного, так и нитевидного углерода, существенно снижающего их стабильность при длительных испытаниях. Тем не менее, с экономической точки зрения использование катализаторов на основе благородных металлов нецелесообразно. В связи с этим, наиболее изученным, недорогим и перспективным компонентом катализаторов паровой конверсии представляется никель. Высокая активность катализаторов на его основе была показана во множестве исследований, также, как и их сильное зауглероживание.

Из анализа литературы следует, что для формирования стабильного и селективного никельсодержащего катализатора паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов, необходимо в первую очередь оптимизировать совокупность параметров, определяющих поведение катализатора в процессах образования углерода. Углерод в процессе реакции паровой конверсии образуется по двум принципиально различным маршрутам: при разложении адсорбированных частиц  $C_nH_x$ , образующихся на металлических центрах, а также в результате дегидратации и циклизации алкенов на кислых центрах оксидного носителя, и далее способен растворяться в металле с последующим ростом углеродных волокон.

В первом случае, для подавления процесса коксообразования необходимо обеспечить стабилизацию частиц никеля в высокодисперсном состоянии. Высокоэффективными подходами к синтезу таких систем являются использование в качестве предшественников катализаторов смешанных оксидов, например перовскитов или шпинелей, а также разбавление атомов никеля и стабилизация высокодисперсных частиц активного компонента при использовании биметаллических систем (Ni-Fe, Ni-Co, Ni-Ru), в которых возможно образование сплава [252, 253]. Также, для эффективного распределения и закрепления активного металла на поверхности, необходимо использовать носители с высокой удельной поверхностью, способные обеспечить сильное взаимодействие металл-носитель, чтобы исключить как зауглероживание, так и спекание металлических частиц в процессе реакции.

Избежать нежелательного маршрута дегидратации и значительно снизить количество образующегося в реакции углерода позволяет снижение силы и концентрации Льюисовских кислотных центров носителя, в связи с чем, обязательным этапом оптимизации катализатора является его модифицирование с целью получения основной поверхности носителя. Оксид алюминия наиболее часто выбирают в качестве носителя благодаря низкой стоимости, высокой удельной поверхности и термической стабильности, а его модифицирование проводят путем нанесения основных оксидов щелочных и щелочноземельных элементов, наиболее популярным из которых является оксид магния.

Таким образом, рассмотренные в Главе 1 литературные данные доказывают актуальность темы диссертации и свидетельствуют о возможности успешной реализации поставленной в работе цели: разработки активных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов для процессов паровой и парокислородной конверсии этанола и глицерина - модельных компонентов биотоплив, на основе предшественников - никельсодержащих сложных оксидов.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Методы приготовления

#### 2.1.1. Реактивы и материалы

В качестве предшественников и реагентов для приготовления растворов были использованы реактивы, перечисленные в Таблице 2.1:

**Таблица 2.1.** Реактивы, использованные в работе для синтеза катализаторов

Реактив	Химическая чистота	Производитель
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	чда	Реахим
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	чда	Реахим
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	чда	Реахим
$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	хч	Вектон
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	хч	Вектон
$\text{RuOCl}_3$	хч	Реахим
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	хч	Реахим
AlOOH Disperal	hp	Sasol
Лимонная кислота (ЛК)	хч	Реахим
Этиленгликоль (ЭГ)	чда	Лаверна

#### 2.1.2. Синтез ферритов лантаноидов $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Ru}_y\text{O}_3$ и $5\% \text{M}/\text{PrFeO}_3$

Синтез предшественников катализаторов – замещенных ферритов редкоземельных элементов общей формулы  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{La}$ ,  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ,  $x = 0.3; 0.4$   $y = 0; 0.1$ ) был проведен методом полимерных органических предшественников, который является модифицированным методом Пекини [239]. Для синтеза использовали кристаллогидраты нитратов соответствующих катионов, лимонную кислоту (ЛК, хч), этиленгликоль (ЭГ, ч). Точные молярные массы нитратов определялись методом термического анализа. Этиленгликоль и лимонную кислоту использовали как комплексообразователи. Реагенты были взяты в мольных соотношениях ЛК:ЭГ:  $\Sigma \nu(\text{металлов}) = 3.75:11.25:1$ . Лимонную кислоту растворяли в этиленгликоле при интенсивном перемешивании и слабом нагревании (60-80 °С). В охлажденный до комнатной температуры полученный раствор при интенсивном перемешивании прибавляли кристаллогидраты нитратов металлов в необходимом количестве. Дожидались полной гомогенизации (~2 ч). Полученную смесь упаривали при перемешивании



до получения густого полимера, прокаливали в муфельной печи до 700 или 900 °С в течение 5 часов.

Нанесенные катализаторы сравнения 5%Ni(Co)/PrFeO<sub>3</sub> готовили пропиткой полученного модифицированным методом Пекини перовскита PrFeO<sub>3</sub>, прокаленного при 700 или 900°С, водными растворами нитрата кобальта или никеля, с последующей сушкой под инфракрасной лампой и прокаливанием при 500°С.

Образцы сравнения на основе Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> оксидов с нанесенным никелем были синтезированы сольвотермальным методом в проточном реакторе в среде этанола и изопропанола в сверхкритическом состоянии [254] с последующим нанесением никеля пропиткой по влагоемкости из водного раствора нитрата никеля. После пропитки образцы сушили в микроволновой печи и прокаливали на воздухе 2 часа при 600 °С.

### 2.1.3. Синтез нанесенных образцов $mLn(Fe)_xNi_{0.9-x}Ru_{0.1}O_3/n\%Mg-\gamma-Al_2O_3$

Катализаторы  $mLn(Fe)_xNi_{0.9-x}Ru_{0.1}O_3/n\%Mg-\gamma-Al_2O_3$  (Ln = La, Pr, x = 0; 0.6, m=10; 20, n = 6; 10; 15) получали пропиткой оксида алюминия, предварительно модифицированного оксидом магния, совместным водным раствором солей La, Ni, Ru, взятых в заданном соотношении, с последующим прокаливанием при 700 °С в течение 2 часов.

Модифицирование носителя магнием осуществлялось различными способами:

1. Пропиткой сформированного гамма-оксида алюминия водным раствором нитрата магния (обозначен в тексте  $[Mg-\gamma-Al_2O_3]$ ). Гидроксид алюминия марки Disperal прокаливали в муфельной печи при 500 °С в течение 4 часов. Полученный  $\gamma-Al_2O_3$  пропитывали водным раствором нитрата магния, взятым в заданном количестве, с последующей сушкой под инфракрасной лампой и прокаливанием в муфельной печи при 700°С в течение 1 часа.

2. Пропиткой сформированного гамма-оксида алюминия органическим раствором нитрата магния (обозначен в тексте  $[Mg-\gamma-Al_2O_3^P]$ ). Гидроксид алюминия марки Disperal прокаливали в муфельной печи при 500 °С в течение 4 часов. Отдельно готовили раствор лимонной кислоты в этиленгликоле, добавляли к нему нитрат магния из расчета ЛК:ЭГ: v(Mg) = 3.75:11.25:1 и гомогенизировали полученный раствор при комнатной температуре в течение 2 часов. В полученный гель добавляли  $\gamma-Al_2O_3$  и интенсивно перемешивали еще 2 часа с последующим нагреванием при перемешивании на песчаной бане до образования твердого полимерного предшественника и прокаливанием в муфельной печи до 500 °С в течение 2 часов.

3. Введение магния пропиткой из водного раствора на стадии гидроксида алюминия (обозначен в тексте  $[Mg-\gamma-Al_2O_3^D]$ ). Гидроксид алюминия марки Disperal пропитывали водным

раствором нитрата магния, взятого в стехиометрическом количестве, с последующей сушкой под инфракрасной лампой и прокаливанием в муфельной печи при 700°C в течение 4 часов.

Также, была синтезирована шпинель  $MgAl_2O_4$  модифицированным методом Пекини из нитратов Mg и Al (обозначена в тексте  $MgAl_2O_4$ ). Реагенты были взяты в мольных соотношениях ЛК:ЭГ:Σν(металлов) = 3.75:11.25:1. Лимонную кислоту растворяли в этиленгликоле при интенсивном перемешивании и слабом нагревании (60-80 °C). В охлажденный до комнатной температуры полученный раствор при интенсивном перемешивании прибавляли кристаллогидраты нитратов металлов в необходимом количестве. Дожидались полной гомогенизации (~2ч). Полученную смесь упаривали при перемешивании до получения густого полимера, прокаливали в муфельной печи до 700 в течение 4 часов.

#### **2.1.4. Синтез структурированных катализаторов**

Представленные на Рисунке 2.1. пористые пластины были предоставлены коллегами из Института порошковой металлургии НАН Беларуси в рамках совместного проекта и имеют следующие характеристики:

1. Пластины из никель-алюминиевого пеносплава низкой плотности (0,5 г/см<sup>3</sup>);
2. Пластины из SiC/Al-Si-O пенокомпозита (плотность 0,5 г/см<sup>3</sup>);
3. Пластины из керамического композита корунд/Al-Si-O (плотность 0,5 г/см<sup>3</sup>).



**Рисунок 2.1.** Фотография пеноносителей, использованных для приготовления структурированных каталитических систем.

Нанесение активного компонента  $mLnNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/n\%Mg-\gamma-Al_2O_3$  осуществлялось из суспензии порошка катализатора в поливинилбутирале+изопропиловом спирте. Суспензию готовили путем ультразвукового диспергирования 7.5% вес. порошка оксида в 70 мл. изопропанола с добавлением 1.5 мл. поливинилбутирала. Пеноноситель погружали в суспензию, продували потоком воздуха, сушили под инфракрасной лампой и прокаливали в

муфельной печи при 800 °С в течение 2 часов. Процедуру повторяли до нанесения 10 вес.% активного компонента.

## **2.2. Использованные физико-химические методы исследования**

### ***2.2.1. Измерение удельной поверхности***

Измерения текстурных характеристик восстановленных катализаторов проводились по физической адсорбции N<sub>2</sub> при температуре жидкого азота с использованием автоматизированной волюметрической адсорбционной установки ASAP-2400 (Micromeritics Instrument. Corp., Norcross, GA, USA). Перед анализом образцы дегазировались при температуре 150 °С в течение 4 ч при давлении  $1 \cdot 10^{-3}$  мм. рт. ст. Время анализа варьировалось в зависимости от конкретного образца. Полученные изотермы адсорбции использовались для расчета удельной поверхности  $S_{уд}$ .

Измерения удельной поверхности проведены Ефименко Т.Я. в лаборатории исследования текстуры катализаторов.

### ***2.2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА)***

Дифракционные картины были получены с использованием дифрактометра Bruker Advance D8 с CuK $\alpha$  излучением. Сканирование проведено в интервале углов 15 - 90 (2 $\Theta$ ) с шагом сканирования 0.05 (2 $\Theta$ ). Идентификацию полученных фаз и количественные расчеты были получены с использованием картотеки рентгенографических данных ICDD.

Данные РФА получены Кригер Т.А. в лаборатории структурных методов исследования.

### ***2.2.3. Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-H<sub>2</sub>)***

Исследования свойств материалов в восстановительных условиях были проведены на проточной кинетической установке с кварцевым U-образным реактором, оборудованной хроматографом Цвет-500 с детектором по теплопроводности. Все измерения проводили на фракции катализатора 0.25-0.5. Перед восстановлением образцы подвергали тренировке в токе кислорода при 500 в течение 30 минут, с последующим охлаждением до комнатной температуры. Восстановление проводили до 900 °С при скорости нагрева 10 °С/мин в токе 10 % водорода в аргоне со скоростью потока 2.5 л/час.

Данные ТПВ-H<sub>2</sub> получены Бондаренко Г.В. и Роговым В.А. в лаборатории исследования механизмов каталитических реакций.

### ***2.2.4. Инфракрасная спектроскопия адсорбированного СО (ИКС адс. СО)***

Свойства поверхности образцов были исследованы методом низкотемпературной ИК-Фурье-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода. Для регистрации ИК-спектров образец прессовали в таблетку площадью  $2 \text{ см}^2$ , общим весом 30-35 мг. Таблетку помещали в ИК-кювету и производили предобработку в вакууме, в атмосфере кислорода или водорода. Исследования с разными предобработками проводили последовательно на одной и той же таблетке. Вакуумная предобработка предусматривала прокаливание образца в вакууме при  $500^\circ\text{C}$ . В ходе предобработки в атмосфере водорода в кювету напускали 100 торр  $\text{H}_2$  и прокаливали образец в атмосфере водорода в течение 1 часа при температуре  $500^\circ\text{C}$ , далее образец откачивали до давления остаточных газов не менее  $10^{-3}$  торр и охлаждали до комнатной температуры. При предобработке в атмосфере кислорода в кювету напускали 100 торр  $\text{O}_2$  и прокаливали образец в атмосфере кислорода в течение 1 часа при температуре  $500^\circ\text{C}$ , далее образец охлаждали в атмосфере кислорода до комнатной температуры и откачивали до давления остаточных газов не менее  $10^{-3}$  торр. После предобработки производили напуск 60 торр CO в дозатор с использованием блока напуска газа. ИК-спектры исходного образца и образца после напуска CO регистрировали при температуре жидкого азота на спектрометре Shimadzu FTIR-8300 в области  $400\text{-}6000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  и накоплением 100 сканов. После регистрации спектров при температуре жидкого азота образец нагревали до комнатной температуры и регистрировали спектр. Полученные спектры в шкале поглощения нормировали на оптическую толщину таблеток. Все приведенные ИК-спектры являются разностными.

Данные по ИК спектроскопии адсорбированного CO получены Глазневой Т.С. в лаборатории спектральных методов.

### ***2.2.5. Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО)***

Электронное состояние носителя и всех нанесенных образцов исследовали методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы "Shimadzu" с приставкой диффузного отражения ISR-240 A. Образцы в виде порошка помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 2 мм и регистрировали спектры диффузного отражения образцов относительно стандарта отражения –  $\text{BaSO}_4$  в диапазоне длин волн 190-900 нм ( $11\ 000\text{-}53\ 000 \text{ см}^{-1}$ ). Полученные коэффициенты диффузного отражения преобразовывали в коэффициенты поглощения с помощью функции Кубелки – Мунка,  $F(R)=(1-R)^2/2R$ , а длины волн переводили в волновые числа. Все данные ЭСДО представлены в координатах: функция Кубелки – Мунка  $F(R)$  – волновое число.

Данные ЭСДО получены Лариной Т.В. в лаборатории спектральных методов.

### **2.2.6. Рентгенфотозлектронная спектроскопия (РФЭС)**

Исследования проводились с использованием фотоэлектронного спектрометра KRATOS ES 300. Перед загрузкой в спектрометр, образцы были размолоты в агатовой ступке и нанесены на проводящий углеродный скотч. После достижения уровня вакуума  $1 \cdot 10^{-8}$  торр была произведена регистрация фотоэлектронных спектров. Для оценки качественного состава поверхности и определения наличия примесей, были получены обзорные спектры в диапазоне 0 – 1100 эВ с шагом по энергии 1 эВ, при энергии пропускания анализатора  $HV = 50$  эВ (рис.1). Количественный состав поверхности и зарядовые состояния элементов определялись путем получения прецизионных спектров отдельных фотоэлектронных линий с шагом 0.1 эВ, при энергии пропускания анализатора  $HV = 25$  эВ. Калибровка анализатора спектрометра производилась по  $Au^{4f}$  и  $Cu^{2p}$  линиям металлических золота и меди, с соответствующими положениями 84,0 и 932,7 эВ. Калибровка полученных спектров производилась по  $Al_{2p}$  линии, энергия связи которой принималась равной 74,5 эВ. В качестве первичного излучения использовалась  $K\alpha$ -линия магния ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Глубина зоны анализа РФЭС составляет около 30 - 40 Å.

Данные РФЭС получены Гуляевым Р.В. в группе исследования нанесенных металл-оксидных катализаторов.

### **2.2.7. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР)**

Электронно-микроскопические снимки были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 (Jeol, Япония). Локальный анализ элементного состава образцов проводили с использованием энерго-дисперсионного EDX спектрометра «Phoenix» с Si(Li) детектором и разрешением по энергии не более 130 эВ.

Данные ПЭМ ВР получены Ищенко А.В. в лаборатории структурных методов исследования.

### **2.2.8. Температурно-программированное восстановление этанолом (ТПВ- $C_2H_5OH$ )**

Исследования зависимости взаимодействия материалов с этанолом от температуры были проведены на проточной кинетической установке с кварцевым реактором, оборудованной хроматографом Цвет-500 с детектором по теплопроводности.

Все измерения проводили на фракции катализатора 0.25-0.5 мм. Перед восстановлением образцы подвергали тренировке в токе.

Последовательно проводили ТПВ-С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН (с предварительной тренировкой в кислороде при 500 °С и быстрым охлаждением после окончания опыта), ТП- реокисление парами воды и паровую конверсию этанола (ПК-этанола). В опытах по паровой конверсии этанола сначала доводили до стационарной активности в реакционной смеси при температуре 800 °С, а затем при снижении температуры с интервалом ~ 50-100 °С достигали стационарного состояния образца при каждой выбранной температуре.

Данные ТПВ-С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН с последующим ТПО-Н<sub>2</sub>О получены Аликиной Г.М. в лаборатории катализаторов глубокого окисления.

## 2.3. Каталитические испытания

### 2.3.1. Каталитические испытания в реакции паровой конверсии этанола

Каталитические исследования в реакции паровой конверсии этанола (ПКЭ) проводили в проточном U-образном реакторе при атмосферном давлении, соотношении реагентов этанол:вода = 1:4, времени контакта 0.07 с. в диапазоне температур 500-800 °С. Навеску 0.18 г. фракции катализатора 0.25-0.5 мм. разбавляли кварцем в соотношении 1:10 по массе. Восстановительную предобработку катализаторов проводили в токе водорода 10%Н<sub>2</sub>/Ar при 800 или 500 °С в течение 1 часа. Газовые продукты анализировали с помощью газового хроматографа “ЛХМ-8” с детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором.

Каталитические данные получены Сапутиной Н.Ф. в группе испытания катализаторов.

Конверсия этанола, селективность по углеродсодержащим продуктам и выход водорода были рассчитаны в соответствии со следующими формулами:

$$x_{EtOH} = \frac{МОЛЬ_{EtOH}^{вход} - МОЛЬ_{EtOH}^{выход}}{МОЛЬ_{EtOH}^{вход}} \times 100\%$$

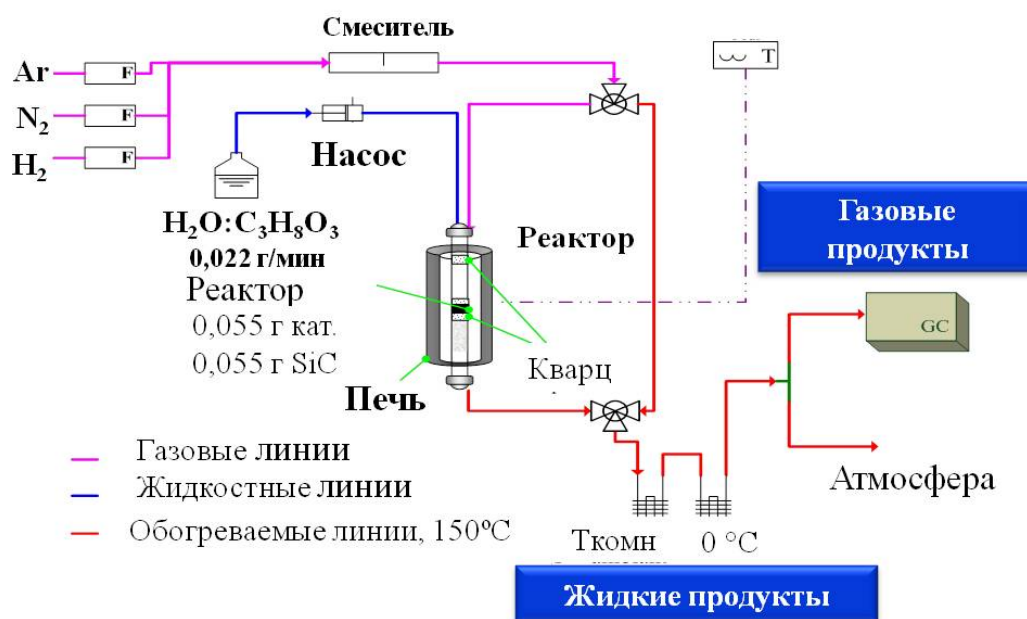
$$S_i = \frac{V_i \cdot МОЛЬ_i}{\sum_i^n V_i \cdot МОЛЬ_i} \times 100\%$$

$$Y_{H_2} = \frac{МОЛЬ_{H_2}}{6 \cdot МОЛЬ_{EtOH}^{вход}} \times 100\%$$

Где  $\text{моль}_{\text{EtOH}}^{\text{выход}}$  и  $\text{моль}_{\text{EtOH}}^{\text{вход}}$  количество молей этанола, поданного в реактор и на выходе из реактора, соответственно,  $\text{моль}_i$  – количество молей  $i$ -го продукта,  $n_i$  – число атомов углерода в  $i$ -том продукте.

### 2.3.2. . Каталитические испытания в реакциях паровой/парокислородной конверсии глицерина

Реакции паровой и парокислородной конверсии глицерина проводили в проточном реакторе, при входной концентрации глицерина 3.8%, соотношении глицерин:вода = 1:9, объемной скорости потока 0.022 г/мин ( $28000 \text{ час}^{-1}$ ) и  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  на фракции катализатора 0.25-0.5 мм. в течение 24 часов. В случае парокислородной конверсии глицерина, концентрация  $\text{O}_2$  составляла 3%, другие параметры оставались без изменения. Восстановительную предобработку катализаторов проводили в потоке  $10\% \text{H}_2/\text{Ar}$ , скорость потока 40 мл/мин, скорость нагрева  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $T=500 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1,5 часа удерживания.



**Рисунок 2.2.** Схема установки для проведения реакции паровой конверсии глицерина.

Катализатор смешивали в соотношении 1:1 по массе с SiC, [ $m(\text{cat}) = m(\text{SiC})=0.055 \text{ г}$ ]. В трубчатый реактор диаметром 0.5 см на 1/3 высоты печи помещали крупную фракцию кварца, фиксированную с двух сторон кварцевой ватой. Разбавленный катализатор, фиксированный кварцевой ватой, размещали в середине реактора. На входе в реактор помещали кварцевую вату высотой около 2 см для лучшего рассеяния реакционной смеси в потоке. Газовые продукты -  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  - анализировали онлайн с помощью газового хроматографа каждые 30

минут реакции. Жидкие продукты (метанол, уксусная кислота, этиленгликоль, ацетон, акролеин, гидроксиацетон, пропандиолы, пропионовая кислота) собирали двумя ловушками  $T_1=T_{\text{комн}}$  и  $T_2= 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  и анализировали после 8 и 24 часов на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Каталитические данные получены соискателем совместно с французскими коллегами в Институте химии процессов для Энергетики, Окружающей среды и Здоровья (ICPEES), Страсбург.

В процессе реакции паровой конверсии глицерина возможно образование широкого ряда побочных жидких продуктов, количественная идентификация которых затруднена. В связи с этим, для сравнения каталитической активности различных образцов были введены величины конверсии глицерина в газовую фазу  $X_G$  и продуктивности  $P_i$  для газовых продуктов. Конверсия глицерина в газовую фазу рассчитывается как отношение суммы газовых продуктов, умноженных на число атомов углерода в молекуле, к количеству глицерина, поданного в реактор. Продуктивность  $P_i$  рассчитывается в единицах (моль/моль  $\Gamma_{\text{конв}}^{\text{газ}}$ ), где (моль  $\Gamma_{\text{конв}}^{\text{газ}}$ ) - количество молей глицерина, превратившегося в газовые продукты.

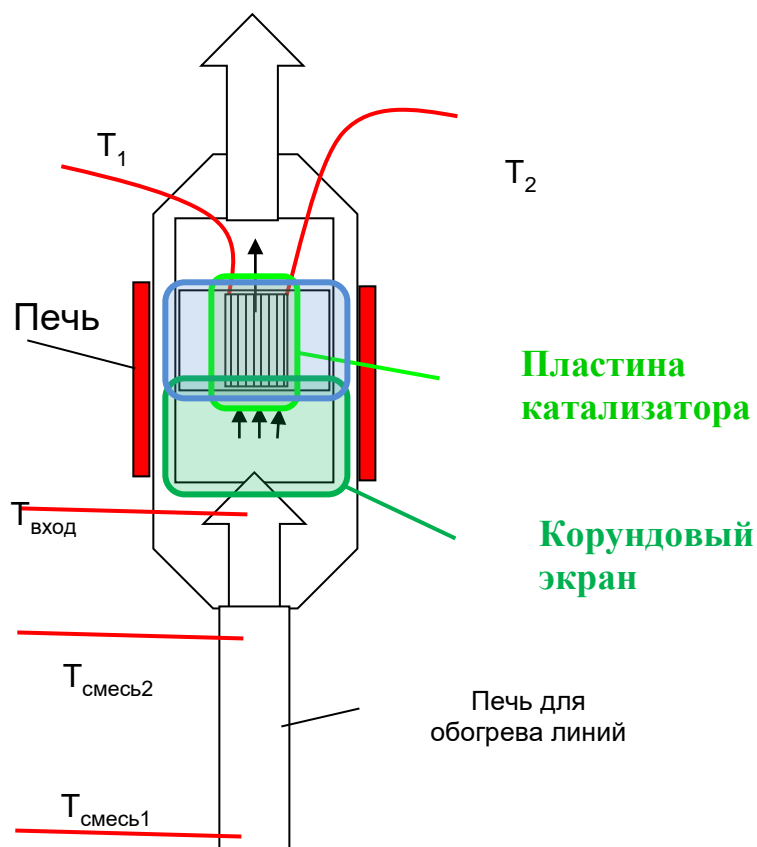
$$x_G = \frac{\sum_i^n v_i \cdot \text{mol}_i^{\text{газ}}}{\text{mol}_G^{\text{in}}} \times 100\%$$

$$P_i = \frac{v_i \cdot \text{mol}_i^{\text{газ}}}{\sum_i^n v_i \cdot \text{mol}_i^{\text{газ}}} \times 100\%$$

### ***2.3.3. Каталитические испытания в реакции паровой конверсии этанола на структурированном носителе в пилотном реакторе***

Для проведения испытаний структурированных катализаторов в реакциях паровой и парокислородной конверсии этанола в концентрированных смесях использовали специальный плоский реактор, схема которого представлена на Рисунке 2.3. В испытаниях использовали пластины 1\*0.5\*0.2 см. Между стенками и катализатором помещали уплотнитель, измерение температуры проводили на входе и выходе реактора в нескольких точках.





**Рисунок 2.3.** Схема реактора пилотной установки для проведения реакций конверсии кислородсодержащих углеводородов в концентрированных смесях.

Сравнение каталитической активности для различных пеноносителей проводили в проточном реакторе при времени контакта 150 мс, температуре 800 °С и составе реакционной смеси 10%  $C_2H_5OH$  + 40%  $H_2O$  + 50%  $N_2$ .

Каталитические исследования на стабильность в реакции паровой и парокислородной конверсии этанола проводили при времени контакта 150 мс ( $GHSV = 3600 \text{ ч}^{-1}$ ) при постоянной температуре 850 °С последовательно с использованием реакционной смеси 3%  $O_2$  + 57%  $H_2O$  + 29%  $C_2H_5OH$  + 10%  $N_2$  в течение 20 часов, затем с использованием смеси 10%  $C_2H_5OH$  + 40%  $H_2O$  + 50%  $N_2$ .

Каталитические данные получены Востриковым З.Ю. в лаборатории катализаторов глубокого окисления.

### ГЛАВА 3. Массивные катализаторы на основе ферритов редкоземельных элементов со структурой перовскита: физико-химические свойства и каталитическая активность в реакциях паровой конверсии этанола и паровой/парокислородной конверсии глицерина.

#### 3.1. Структурные и текстурные свойства исходных перовскитов

Серия катализаторов общей формулы  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{La}, \text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, x = 0.3; 0.4$   $y = 0; 0.1$ ) была синтезирована модифицированным методом Пекини. Для исследования влияния метода формирования активного компонента на активность и селективность катализаторов, была приготовлена серия пропиточных катализаторов сравнения 5 %  $\text{M}/\text{PrFeO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ). В Таблице 3.1. приведены некоторые данные о составе, методе и условиях синтеза, а также свойствах синтезированных сложных перовскитных предшественников. Как видно из таблицы, значения удельной поверхности образцов составляют 3-10  $\text{m}^2/\text{г}$ , что является типичными значениями для перовскитов [183, 190, 255].

**Таблица 3.1.** Синтезированные составы, их некоторые физико-химические свойства и значения фактора толерантности  $t$

Состав	Метод приготовления	$T_{\text{прок}}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}, \frac{\text{m}^2}{\text{г}}$	$a^*, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$t$
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	Пекини	900	7	5,511	7,808	5,537	238.25	0,97
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	Пекини	900	9	5,529	7,787	5,495	236.58	0,97
$\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	Пекини	900	7	5,522	7,742	5,462	233.5	0,84
$\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	Пекини	900	10	5,534	7,750	5,470	234.60	0,84
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$	Пекини	900	4	5,509	7,746	5,465	233.24	0,97
$\text{PrFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	Пекини	900	3	5.494	7.730	5.454	231.6	0,84
$\text{PrFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$	Пекини	900	3	5.474	7.694	5.438	229.0	0,84
$\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	Пекини	900	4	5,53	7,74	5,46	237.4	0,93
$\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$	Пекини	900	4	5.584	7.777	5.478	237.6	0,97
$\text{PrFeO}_3^{[700]}$	Пекини	700	7	5.567	7.790	5.491	237.9	0,82
$\text{PrFeO}_3^{[900]}$	Пекини	900	4	5,575	7,787	5,483	237.2	0,82
5 % $\text{Ni}/\text{PrFeO}_3^{[700]}$	пропитка по вл-ти	500**	7	5.566	7.788	5.488	237.9	—
5 % $\text{Ni}/\text{PrFeO}_3^{[900]}$	пропитка по вл-ти	500**	4	5.572	7.784	5.482	237.9	—
5 % $\text{Co}/\text{PrFeO}_3^{[700]}$	пропитка по вл-ти	500**	7	5.571	7.791	5.489	238.2	—

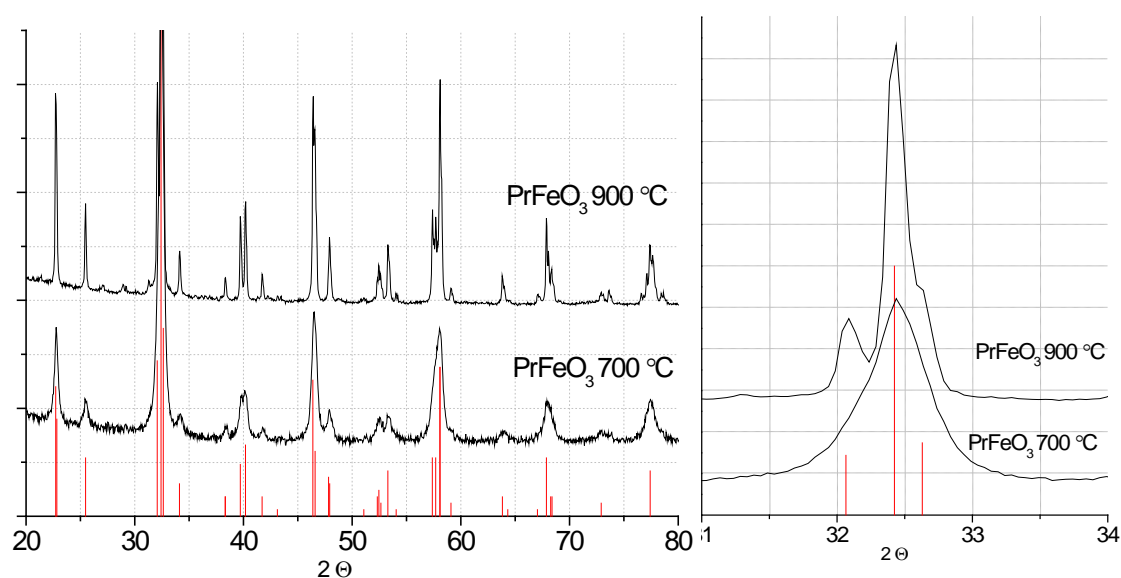
\*табличные значения параметров решетки для  $\text{PrFeO}_3$   $a = 5.48 \text{ Å}$ ,  $b = 5.59 \text{ Å}$ ,  $c = 7.78 \text{ Å}$ ,  $V = 238.7$ .

\*\*указана  $T_{\text{прок}}$  после нанесения активного компонента методом пропитки

### 3.1.1. Влияние химического состава и метода приготовления на структурные и текстурные свойства исходных образцов

#### Замещенные $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Ru}_y\text{O}_3$

Представленные на Рисунке 3.1.1 рентгенограммы незамещенного образца  $\text{PrFeO}_3$ , показывают, что прокаливание при температурах 700 и 900 °С приводит к образованию однофазного орторомбического перовскита  $\text{PrFeO}_3$  [JCPDF 47-0065]. Литературные данные подтверждают, что образование структуры железосодержащего  $\text{AFe}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_3$  перовскита возможно при температурах, выше 650 °С [205]. Для прокаленного при 700 °С образца уширенные пики на рентгенограмме (Рисунок 3.1.1, б) коррелируют с большей величиной удельной поверхности (Таблица 3.1) по сравнению с  $\text{PrFeO}_3^{[900]}$ , что свидетельствует о большей дисперсности в случае образца  $\text{PrFeO}_3^{[700]}$  (размер кристаллитов фазы перовскита для этих образцов составляет 35-40 и >100 нм., соответственно).



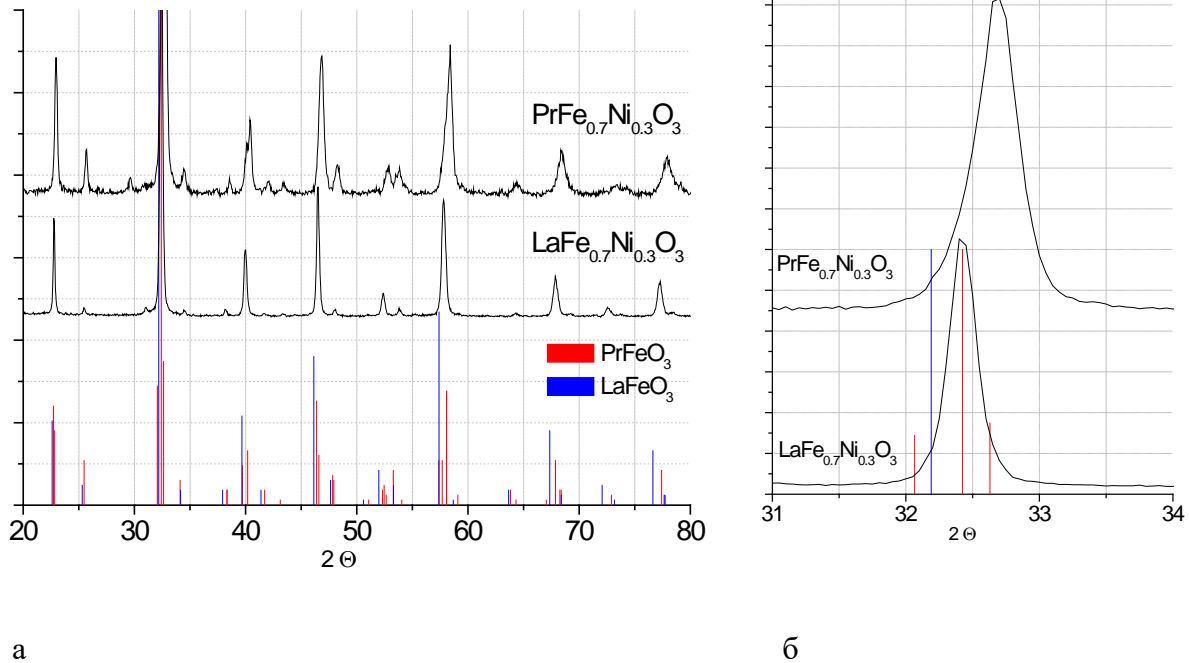
а)

б)

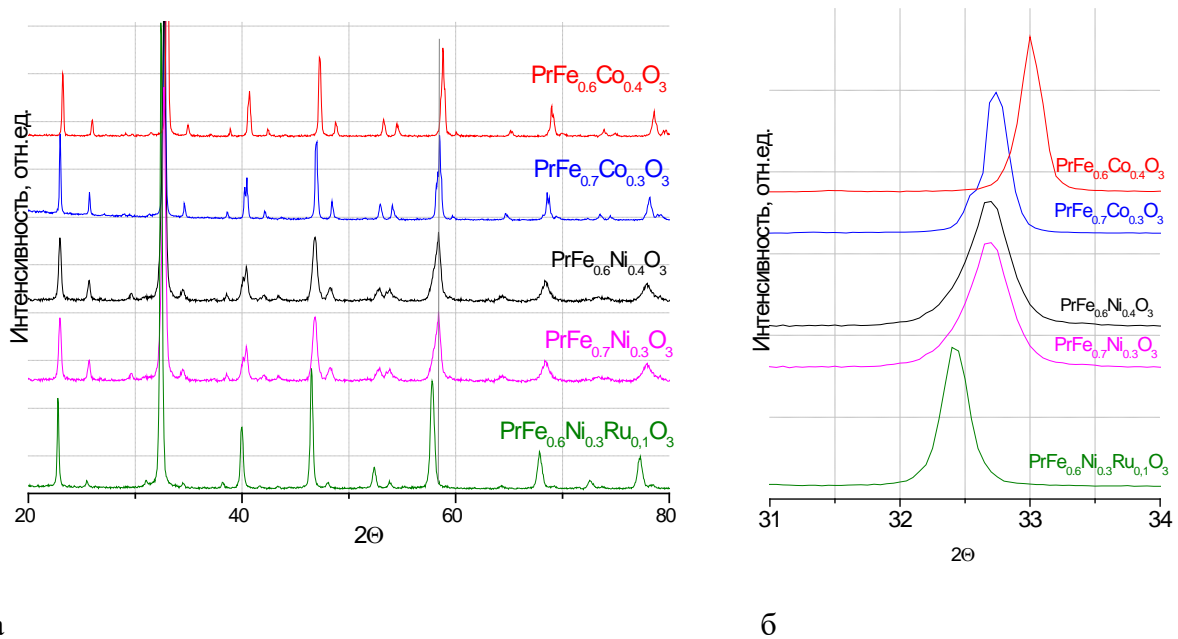
**Рисунок 3.1.1.** Рентгенограммы  $\text{PrFeO}_3$ , прокаленного при температурах 700 и 900 °С в диапазоне углов  $2\theta$  **а)** 20-80° и **б)** 31-34°. Гистограмма соответствует фазе  $\text{PrFeO}_3$  [JCPDF 47-0065].

Согласно данным рентгенофазового анализа (Рисунки 3.1.1-3.1.3), все исходные замещенные образцы  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_3$ , прокаленные при 900 °С, кристаллизуются в структурном типе перовскита с орторомбической симметрией и параметрами решетки, близкими к описанным в литературе [256]. Теоретическая возможность существования перовскитов такого состава была подтверждена расчетом фактора толерантности для всех композиций (Таблица 3.1). При этом для образцов, содержащих лантан, радиус катиона

которого больше радиуса катиона празеодима ( $r(\text{La}^{3+}) = 1.36^\circ\text{A}$ ,  $r(\text{Pr}^{3+}) = 1.179^\circ\text{A}$ ), все пики смещены в область малых углов, что свидетельствует об увеличении параметра решетки по сравнению с празеодимсодержащими перовскитами (Рисунок 3.1.2, Таблица 3.1). Аналогичные закономерности были показаны в работах [190, 257, 258], а также в более ранних работах нашей лаборатории [206, 209].

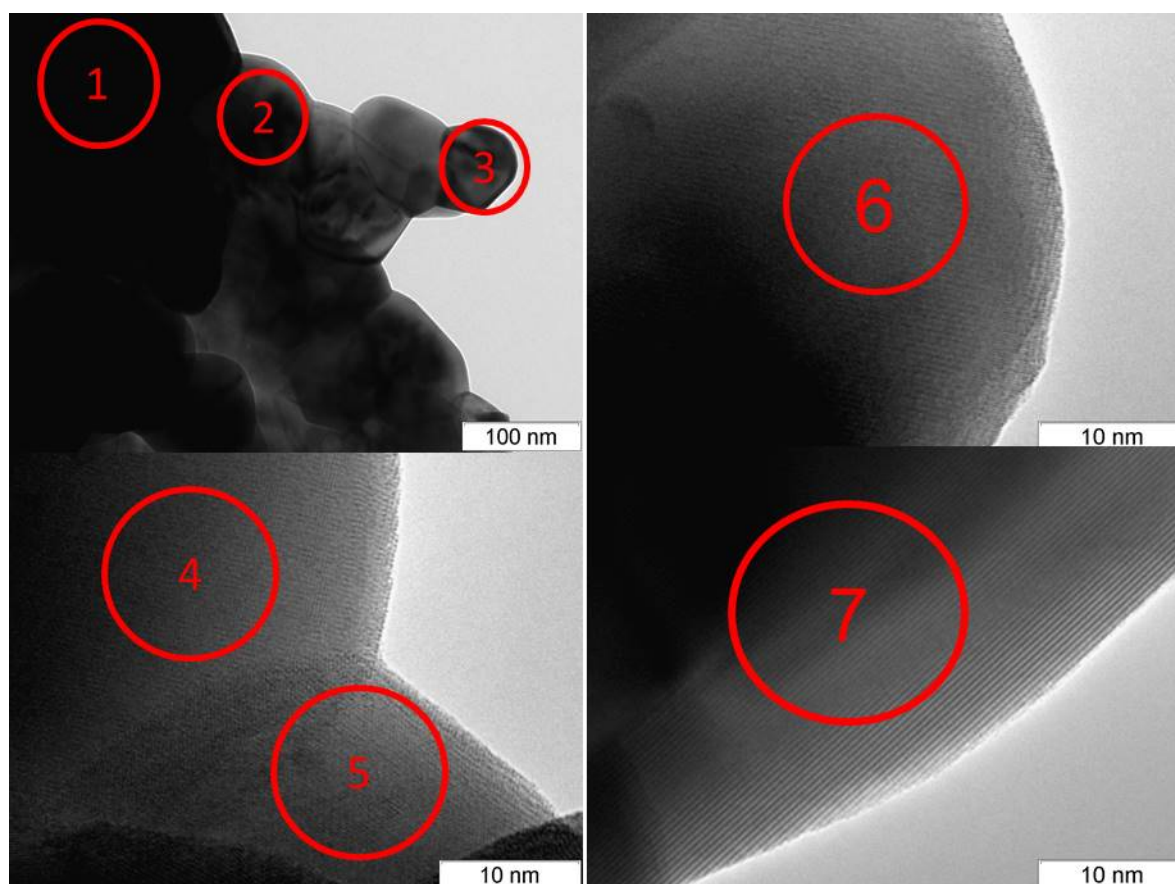


**Рисунок 3.1.2.** Рентгенограммы  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  в диапазоне углов  $2\theta$  а)  $20-80^\circ$  и б)  $31-34^\circ$ .



**Рисунок 3.1.3.** Рентгенограммы  $\text{LnFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}(\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$ : влияние природы и содержания активного компонента (Ni, Co, Ru) в диапазоне углов  $2\theta$  а)  $20-80^\circ$  и б)  $31-34^\circ$

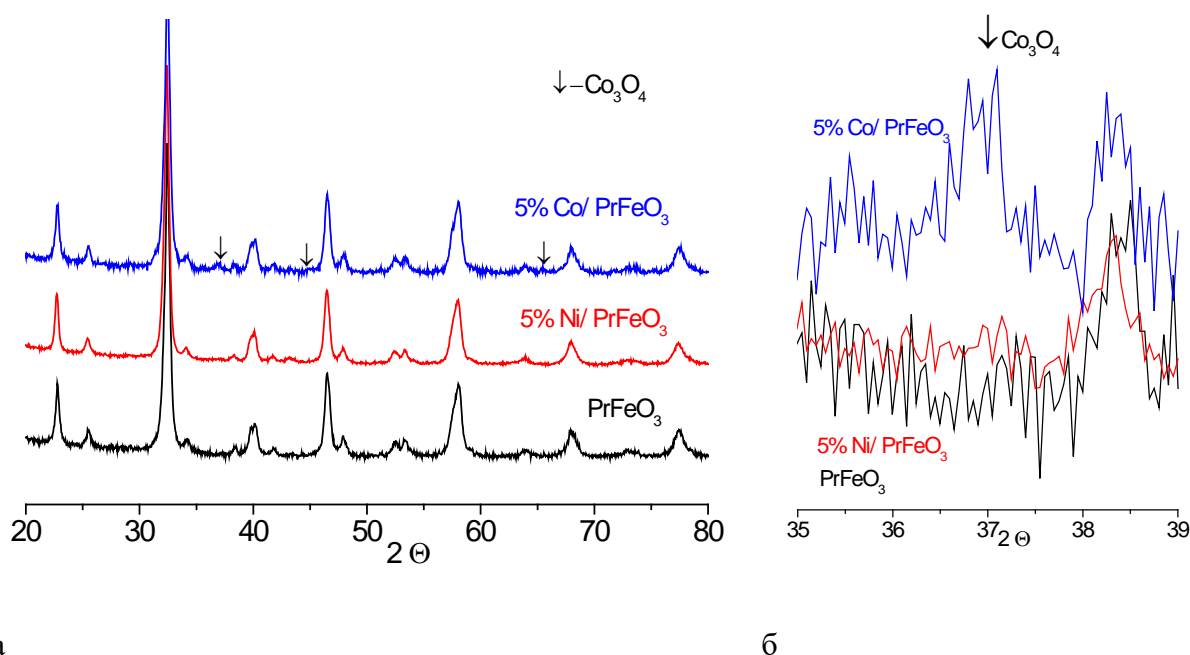
На Рисунке 3.1.3 представлены рентгенограммы перовскитов  $\text{PrFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_3$  с различными катионами в положении железа. При замещении железа на никель и кобальт, катионы которых имеют меньший радиус ( $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ni}^{3+}) = 0.60 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Co}^{3+}) = 0.61 \text{ \AA}$ ), происходит уменьшение параметров решетки (Таблица 3.1), о чем свидетельствует сдвиг пиков перовскитной фазы в область бóльших углов. Полученные закономерности согласуются с описанными в литературе данными для подобных систем [259]. Введение в состав перовскита рутения, размер катионов которого  $r(\text{Ru}^{3+}) = 0.68 \text{ \AA}$ , приводит к увеличению параметров решетки (Таблица 3.1), а также к появлению на рентгенограмме слабых рефлексов фазы оксида никеля и оксихлорида празеодима. Появление на рентгенограмме пиков, соответствующих следовым количествам оксихлорида празеодима  $\text{PrOCl}$ , происходит вследствие использования в качестве предшественника рутения хлорсодержащего  $\text{RuOCl}_3$  [211].



	1	2	3	4	5	6	7
Pr	64,57	66,60	62,94	63,45	67,01	66,11	64,77
Fe	24,09	24,51	29,62	26,80	24,36	23,09	26,54
Ni	11,34	8,88	7,45	9,76	8,63	10,80	8,69

**Рисунок 3.1.4.** Электронно-микроскопические снимки и данные EDX для образца  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$

Наличие примесных фаз для исходных перовскитов  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_3$ , определяется природой и содержанием катиона, замещающего Fe. Данные РФА для некоторых составов представлены на Рисунке 3.1.3. Образцы с содержанием никеля и кобальта, равным 0.3, не содержат примесных фаз. При повышении содержания никеля до  $x=0.4$  появляется примесь  $\text{NiO}$  [JCPDF 47-1049], тогда как все образцы, содержащие Co, являются однофазными. Гомогенное распределение элементов в однофазных образцах было подтверждено данными электронной микроскопии с EDX анализом (Рисунок 3.1.4).

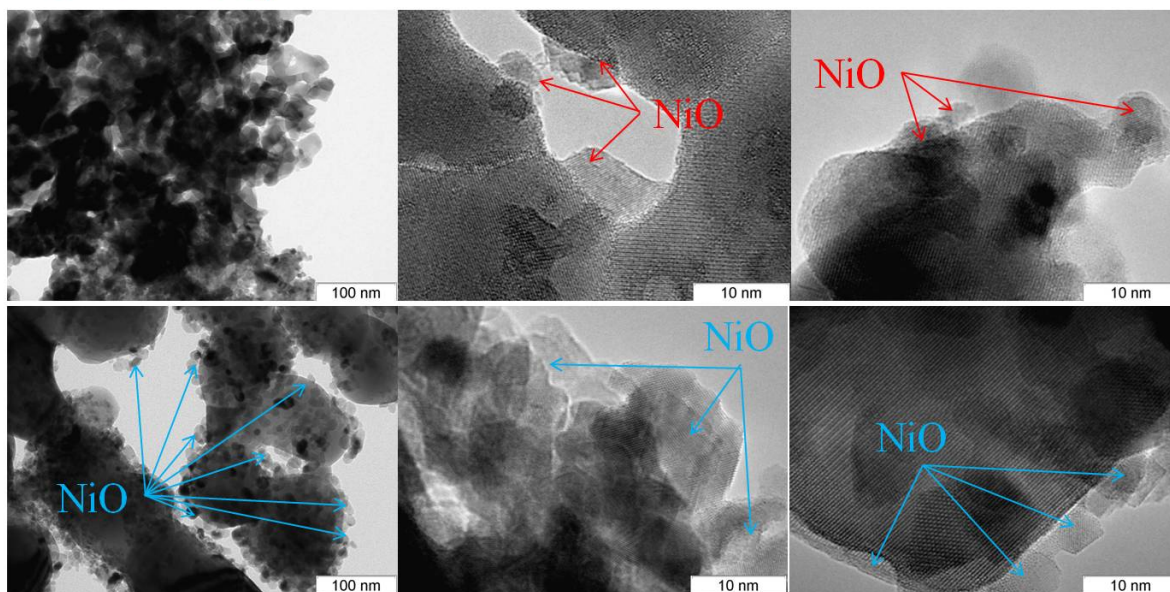


**Рисунок 3.1.5.** Рентгенограммы нанесенных 5%Ni(Co)/PrFeO<sub>3</sub> в диапазоне углов  $2\theta$  а) 20-80° и б) 31-34: влияние природы активного компонента (Ni, Co) на фазовый состав носителя °

### *Нанесенные 5%Ni(Co)/PrFeO<sub>3</sub>*

На рентгенограммах образцов (Рисунок 3.1.5), полученных нанесением металлов Ni и Co на перовскит  $\text{PrFeO}_3^{[700]}$ , наблюдаются пики орторомбического перовскита, пики фазы оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [JCPDF 80-1541] для образца 5% Co/PrFeO<sub>3</sub><sup>[700]</sup> и отсутствие пиков оксида никеля NiO для 5%Ni/PrFeO<sub>3</sub><sup>[700]</sup>. Представленные на Рисунке 3.1.6 электронно-микроскопические снимки образцов 5%Ni/PrFeO<sub>3</sub><sup>[700]</sup> и 5%Ni/PrFeO<sub>3</sub><sup>[900]</sup> свидетельствуют об образовании на поверхности фазы оксида никеля, причем значительно размер которых зависит от температуры прокаливания носителя и значительно более крупных частицах оксида никеля в случае 5%Ni /PrFeO<sub>3</sub><sup>[900]</sup>, образующих агломераты на поверхности.



5% Ni/ PrFeO<sub>3</sub><sup>[700]</sup>5% Ni/ PrFeO<sub>3</sub><sup>[900]</sup>

**Рисунок 3.1.6.** Электронно-микроскопические снимки и данные EDX для 5%Ni/PrFeO<sub>3</sub><sup>[700]</sup> (сверху) и 5%Ni/PrFeO<sub>3</sub><sup>[900]</sup> (снизу).

Полученные данные согласуются с результатами изучения текстурных свойств носителей: в результате того, что носитель, прокаленный при 700 °С имеет более развитую поверхность (Таблица 3.1.1), дисперсность фазы образующегося после нанесения NiO значительно выше и частицы более равномерно распределены по поверхности носителя.

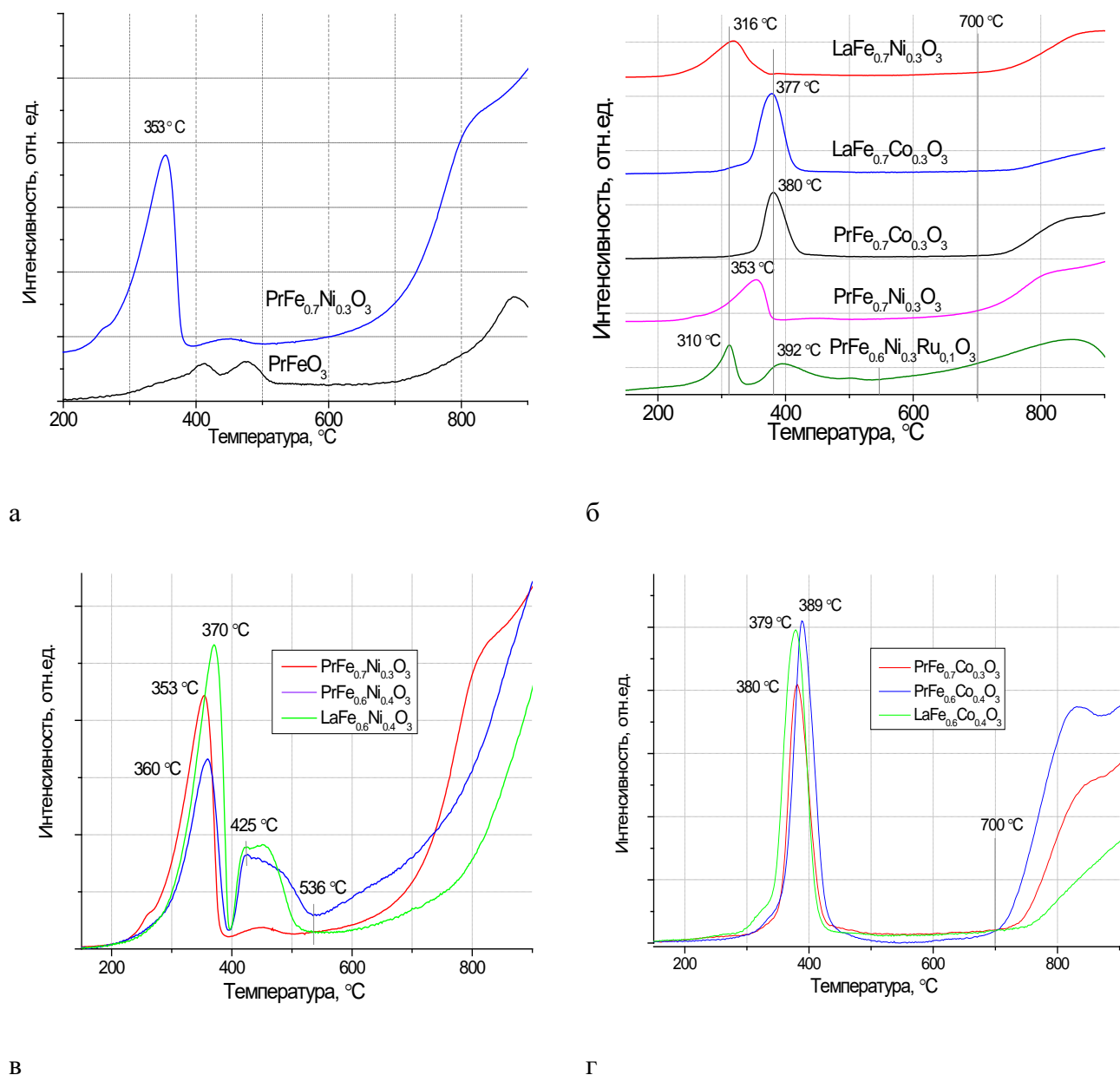
### 3.1.2. Влияние химического состава и метода приготовления на формирование активной фазы катализатора при восстановлении перовскитных предшественников

Способность к восстановлению исходных перовскитов была изучена методом температурно-программированного восстановления водородом ТПВ-Н<sub>2</sub>. Полученные результаты приведены на Рисунках 3.1.7, а-г.

#### Массивные LnFe<sub>1-x-y</sub>M<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub>.

На кривой восстановления незамещенного образца PrFeO<sub>3</sub><sup>[900]</sup> (Рисунок 3.1.7, а) наблюдается два слабоинтенсивных широких пика с максимумами при 412 и 480 °С, характерными для восстановления Fe<sup>4+</sup> в Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в Fe<sup>2+</sup> в структуре перовскита без изменения фазового состава [220, 260]. Поглощение водорода при температурах выше 600 °С соответствует дальнейшему частичному восстановлению катионов железа до состояния Fe<sup>0</sup>

[260]. Для замещенных перовскитов  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_3$  температура восстановления активного металла Ni или Co зависит от химического состава перовскита (Рисунки 3.1.7 б-г).



**Рисунок 3.1.7.** Кривые восстановления ТПВ- $\text{H}_2$  для исходных перовскитов  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_3$ , прокаленных при  $900^\circ\text{C}$ .

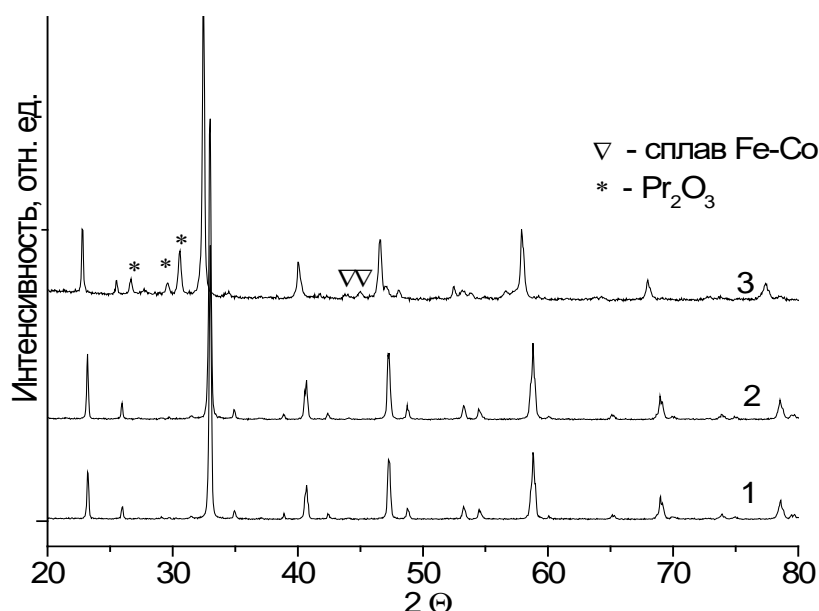
Для перовскитов  $\text{LnFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{LnFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ , ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ), не содержащих рутений, на спектрах  $\text{H}_2$ -ТПВ характерно наличие двух пиков поглощения водорода (рис 3.1.7, б). Слабоинтенсивный пик в температурной области ниже  $500^\circ\text{C}$  соответствует восстановлению катионов  $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$  ( $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ ) и  $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в структуре перовскита, причем восстановление кобальта происходит при более высоких температурах ( $380\text{--}390^\circ\text{C}$ ) по сравнению с никелем ( $350\text{--}360^\circ\text{C}$ ) [255, 256]. Неразрешенный интенсивный пик при температурах, выше  $600^\circ\text{C}$ ,



относится к дальнейшему восстановлению катионов никеля/кобальта до металлов  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$  ( $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ ), а также частичному восстановлению железа  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$  [205]. При этом высокотемпературный пик восстановления для Pr-содержащих образцов сдвинут в область низких температур относительно La-содержащих (рис 3.1.7, б), что можно объяснить меньшей устойчивостью структуры вследствие сжатия решетки перовскита, показанного методом РФА, что также подтверждается значениями фактора толерантности для этих составов [Таблица 3.1].

Введение рутения в состав перовскита  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$  (Рисунок 3.1.7, б) приводит к появлению двух среднеинтенсивных пиков поглощения водорода в низкотемпературной области (310 и 392 °С), наиболее вероятно соответствующих восстановлению катионов  $\text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^0$  и  $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$  в структуре перовскита, соответственно [206]. Высокотемпературный пик восстановления при этом становится значительно шире, начинается уже при температурах порядка 550 °С и имеет максимум при 850 °С, что свидетельствует о более легком восстановлении никеля из структуры.

Данные ТПВ- $\text{H}_2$  для образцов с различным содержанием никеля и кобальта представлены на Рисунках 3.1.7, в), г). С увеличением содержания никеля до  $x=0.4$  как в La-, так и в Pr-содержащих перовскитах, на кривой восстановления (Рисунок 3.1.7, в) появляется пик в области 420-500 °С, соответствующий восстановлению индивидуального оксида NiO, присутствие которого показано методом РФА (Рисунок 3.1.3).

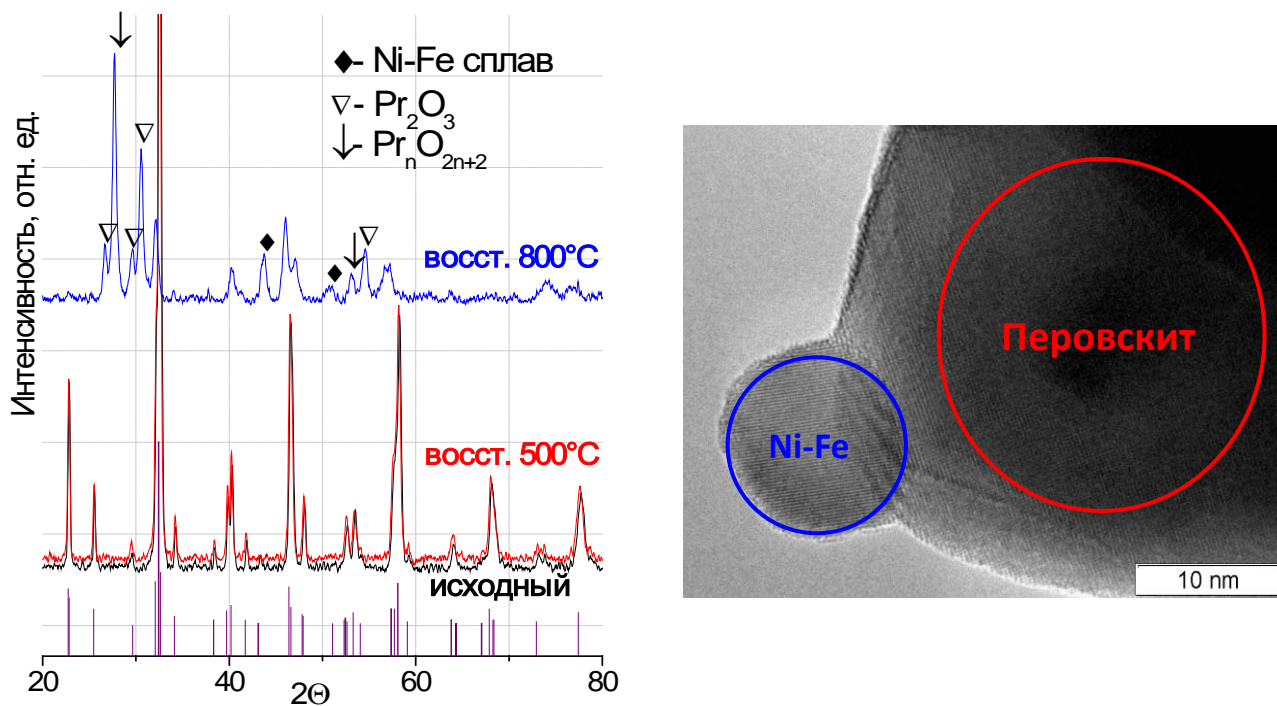


**Рисунок 3.1.8.** Рентгенограммы образца  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ : исходного (1) и восстановленного при (2) 600 и (3) 800 °С.

В случае кобальтсодержащих перовскитов, соответствующее увеличение содержания кобальта не приводит к изменениям в строении и способности к восстановлению (Рисунок

3.1.7, г). Для всех составов кобальтсодержащих перовскитов наблюдается устойчивость в восстановительных условиях при температурах ниже 600 °С. Образование сплава Co-Fe для этих систем было показано методом РФА (Рисунок 3.1.8) после восстановления при температурах, выше 700 °С.

Образование активной фазы металлического никеля при восстановлении никельсодержащих предшественников  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_3$  было подробно изучено методами РФА и ПЭМ. На Рисунке 3.1.9 приведены рентгенограммы и данные просвечивающей электронной микроскопии для восстановленного образца  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ . Как видно из данных рентгенофазового анализа, после восстановления образца в токе водорода при 500 °С пиков, соответствующих образованию новых фаз, обнаружено не было. Однако восстановление при 800 °С приводит к частичному разрушению структуры перовскита с образованием металлических частиц Ni и Ni-Fe и соответствующих оксидов празеодима [211].



а

б

**Рисунок 3.1.9, а** – Рентгенограммы образца  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ : свежего (1) и восстановленного при (2) 600 и (3) 800 °С. Гистограмма соответствует фазе  $\text{PrFeO}_3$  [JCPDF 47-0065].

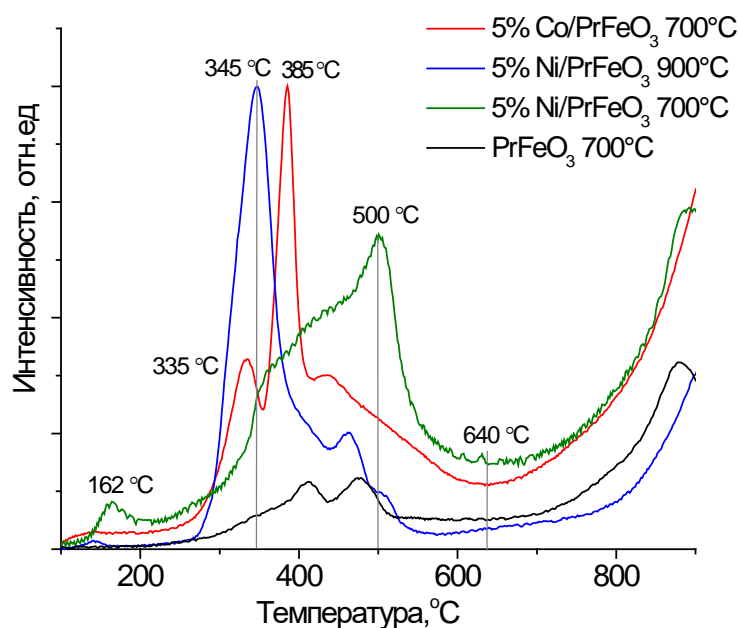
**б** - Электронно-микроскопический снимок для образца  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  после восстановления при 800 °С.

#### ***Нанесенные 5%Ni(Co)/PrFeO<sub>3</sub>***

На Рисунке 3.1.10 приведены спектры  $\text{H}_2$ -ТПВ для  $\text{PrFeO}_3$ <sup>[700]</sup> и образцов 5%Ni(Co)/PrFeO<sub>3</sub>, полученных пропиткой PrFeO<sub>3</sub>, прокаленного при 700 и 900 °С. Профили

спектров для образцов  $5\%Ni/PrFeO_3^{[700]}$  и  $5\%Ni/PrFeO_3^{[900]}$  показывают существенные различия в положении пика восстановления, соответствующего переходу никеля в металлическое состояние. Полученные результаты хорошо согласуются с данными РФА и ПЭМ о размере частиц фазы оксида никеля для этих образцов (Рисунок 3.1.4). Так, в спектре  $5\%Ni/PrFeO_3^{[900]}$  с низкой поверхностью наблюдается достаточно узкий интенсивный пик при  $345\text{ }^\circ\text{C}$  с плечом при  $463\text{ }^\circ\text{C}$ , относящийся к восстановлению крупных частиц оксида NiO [261], в то время как для образца  $5\%Ni/PrFeO_3^{[700]}$  характерен широкий пик поглощения водорода с максимумом при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , соответствующий восстановлению прочносвязанных с поверхностью перовскита форм окисленного никеля. Пики с максимумом выше  $650\text{ }^\circ\text{C}$  относятся к восстановлению железа в перовските.

В спектре  $5\%Co/PrFeO_3^{[700]}$  два пика с максимумами при  $335$  и  $385\text{ }^\circ\text{C}$  соответствуют восстановлению кобальта из смешанного оксида  $Co_3O_4$ , плечо при  $345\text{ }^\circ\text{C}$  относится к восстановлению  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$  в структуре перовскита-носителя [262].



**Рисунок 3.1.10.** Кривые восстановления ТПВ-Н<sub>2</sub> для носителя  $PrFeO_3^{[700]}$  и нанесенных образцов  $5\%Ni(Co)/PrFeO_3$ .

### 3.1.3. Заключение к разделу 3.1

С использованием комплекса физико-химических методов (БЭТ, РФА, ПЭМ с EDX анализом и ТПВ - Н<sub>2</sub>) изучены свойства катализаторов на основе смешанных ферритов со структурой перовскита общей формулы  $LnFe_{1-x-y}Ni_xM_yO_3$  (M=Co, Ru, Ln=Pr, La),

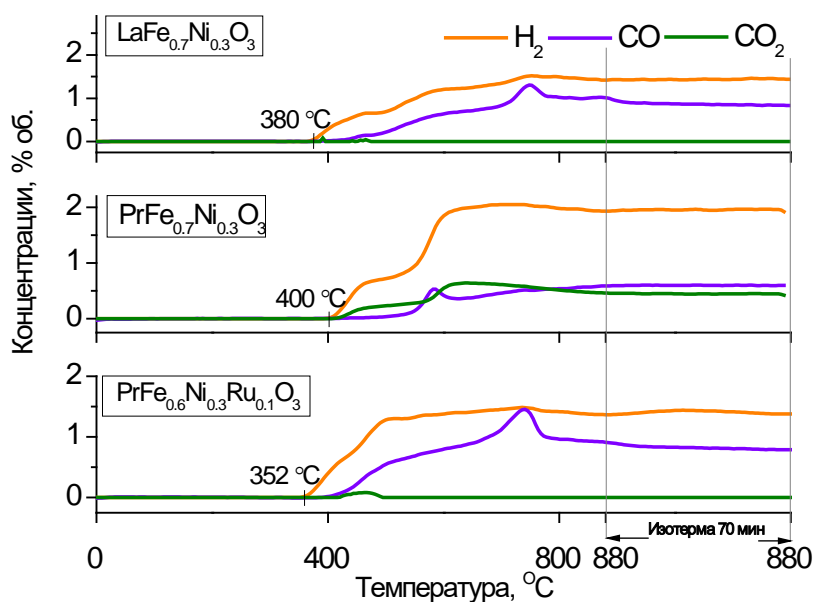
синтезированных модифицированным методом Пекини, и пропиточных образцов сравнения, полученных нанесением активных металлов на сформированный перовскит  $5\% \text{Co}(\text{Ni})/\text{PrFeO}_3$ . Анализ данных показал, что структурные и окислительно-восстановительные свойства катализаторов определяются как природой лантаноида и переходного металла, так и методом получения и модифицирования катализатора. Удельная поверхность исходных перовскитов составляет  $4\text{--}10 \text{ м}^2/\text{г}$ . По данным РФА, образцы содержат фазу орторомбического перовскита и, в некоторых случаях, следовые количества  $\text{NiO}$  и оксидов лантаноидов. Перовскиты сохраняют структуру после восстановления при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  и частично разлагаются с образованием сплава  $\text{Ni}(\text{Co})\text{--}\text{Fe}(\text{Ru})$  и оксидов лантаноидов при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Согласно данным  $\text{H}_2$ -ТПВ восстановление перовскита зависит как от природы лантаноида, так и переходного металла: так, Pr-содержащие образцы восстанавливаются легче, чем La-содержащие, а Ni-содержащие легче, чем Co-содержащие. В случае нанесенных образцов  $5\% \text{Co}(\text{Ni})/\text{PrFeO}_3$ , размер кристаллитов фазы индивидуальных оксидов никеля и кобальта определяется температурой прокаливания носителя. Так, для  $\text{PrFeO}_3^{[700]}$ , прокаленного при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , пики оксидных фаз шире, чем в случае  $\text{PrFeO}_3^{[900]}$ , что свидетельствует об их более высокой дисперсности. Данные ПЭМ для никельсодержащих  $5\% \text{Ni}/\text{PrFeO}_3$  подтверждают, что при использовании в качестве носителя перовскита, прокаленного при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , размер частиц оксида  $\text{NiO}$  не превышает  $10 \text{ нм}$ . В то же время, в случае  $5\% \text{Ni}/\text{PrFeO}_3^{[900]}$ , электронно-микроскопические снимки свидетельствуют о значительно более крупных частицах оксида никеля.

### ***3.2. Изучение свойств катализаторов на основе перовскитов в реакциях паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов.***

#### ***3.2.1. Температурно-программированное восстановление этанолом (ТПВ- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )***

Представленные на Рисунке 3.2.1 результаты испытаний наиболее перспективных никельсодержащих образцов методом ТПВ- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  позволяют получить важную информацию о маршруте превращения этанола и активности катализаторов в зависимости от их состава.

В целом, для всех исследованных образцов взаимодействие этанола с исходными перовскитами имеет схожие закономерности. Образование основных продуктов – водорода,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  начинается при температурах  $350\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$  и их концентрация растет по мере увеличения температуры.

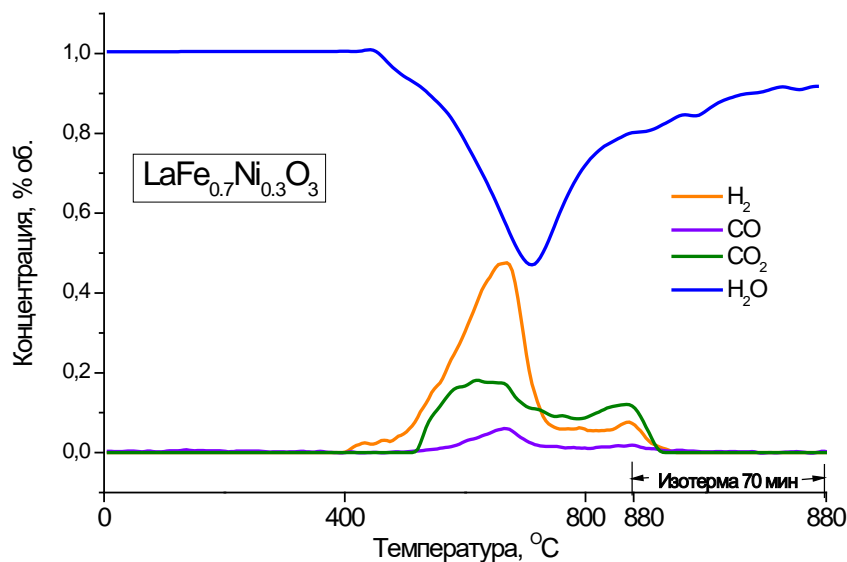


**Рисунок 3.2.1.** Кривые ТПВ- $C_2H_5OH$  изменения концентраций  $H_2$ ,  $CO$  и  $CO_2$  в зависимости от температуры для исходных Ni-содержащих перовскитов.

Температура начала выделения продуктов соответствует данным, ТПВ- $H_2$  (Рисунок 3.1.7, б) и растет в ряду  $PrFe_{0.6}Ni_{0.3}Ru_{0.1}O_3 < LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3 < PrFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ . Следует отметить, что в случае образца  $PrFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ , в отличие от  $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ , во всем температурном диапазоне наблюдается образование большого количества диоксида углерода, что связано с высокой окислительной способностью пары  $Pr^{4+} - Pr^{3+}$  в оксиде празеодима [263, 264]. Введение рутения приводит к снижению температуры начала взаимодействия и одновременному снижению концентраций водорода и  $CO_2$  и повышению концентрации  $CO$ , что говорит о протекании обратной реакции паровой конверсии  $CO$ . Для всех катализаторов выделение  $H_2$ ,  $CO$  и  $CO_2$  продолжается в изотермическом режиме при  $880\text{ }^\circ\text{C}$ , после формирования активной металлической фазы Ni-Fe(Ru), образование которой показано методами ТПВ- $H_2$ , электронной микроскопии и РФА и подробно описано в предыдущем разделе. Разложение этанола и стабильная работа катализаторов в изотермическом режиме, несмотря на то, что, без сомнения, одновременно протекает образование поверхностных углеродистых отложений, свидетельствует об их слабой связи с поверхностью [265, 266]. Это подтверждают данные температурно-программированного окисления водой (ТПО- $H_2O$ ) на образцах после восстановления этанолом.

Типичное распределение продуктов при проведении ТПО- $H_2O$ , показано на Рисунке 3.2.2 на примере образца  $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ . Одновременное поглощение воды и образование водорода при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  свидетельствует о начале процесса окисления восстановленного перовскита. При

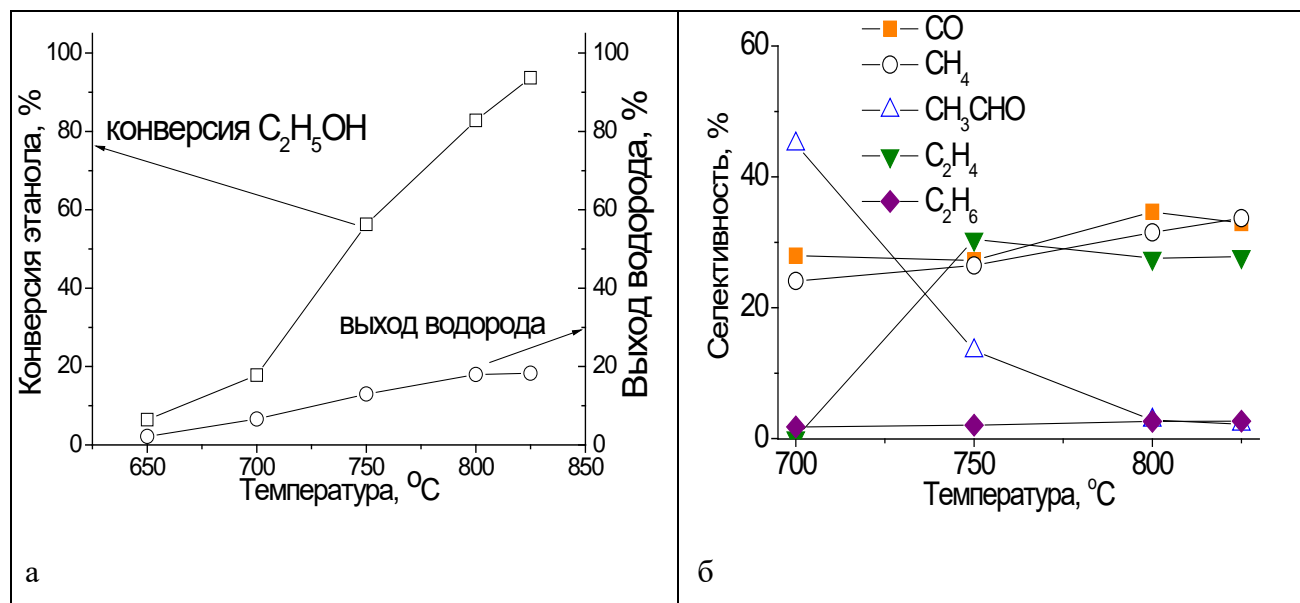
достижении определенной поверхностной концентрации, образующиеся реакционноспособные частицы кислорода начинают взаимодействовать с углеродистыми отложениями с выделением CO и CO<sub>2</sub>. Для всех катализаторов, процесс окисления углерода в основном завершается при температуре ниже 800 °С, что указывает на высокую реакционную способность слабосвязанных углеродистых отложений.



**Рисунок 3.2.2.** Кривые температурно-программированного реокисления водой ТПО-H<sub>2</sub>O после ТПВ-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН для катализатора LaFe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>.

### ***3.2.2. Каталитическая активность и стабильность к зауглероживанию в реакции паровой конверсии этанола***

На Рисунке 3.2.3 представлены данные конверсии этанола, выхода водорода и распределение продуктов, полученные в холостом опыте с реактором, заполненным кварцем, при времени контакта 70 мс, составе реакционной смеси C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН:H<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub>= 1:4:5 в интервале температур 650 – 825 °С. Как видно из графиков, конверсия этанола при температуре ниже 700 °С не превышает 20% и растет с ростом температуры, достигая максимального значения 94% при 825 °С. Выход водорода остается низким и не превышает 20% на всем промежутке температур. Основными продуктами реакции являются монооксид углерода, метан и этилен; селективность по CO<sub>2</sub> равна нулю во всем диапазоне температур.

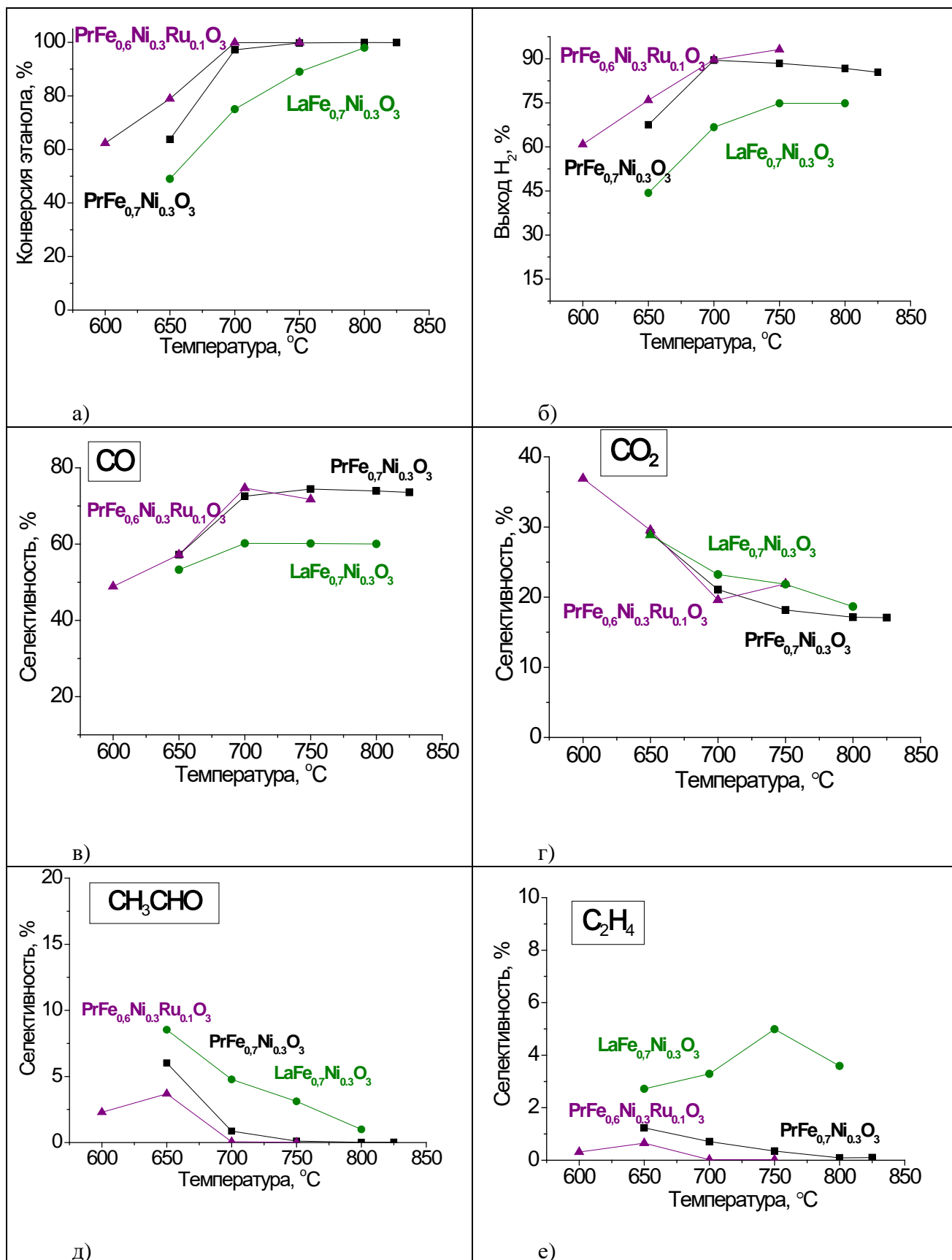


**Рисунок 3.2.3.** Температурная зависимость конверсии этанола, выхода водорода и селективностей по основным продуктам в холостом опыте.

Все катализаторы на основе перовскитов  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_3$  были испытаны в реакции паровой конверсии этанола в условиях, соответствующих холостому опыту. С учетом данных ТПВ- $\text{H}_2$ , для формирования активной фазы исходные перовскиты были предварительно восстановлены в токе водорода при 800 °C.

Температурные зависимости степени превращения этанола, выхода водорода и селективностей по основным и побочным продуктам приведены на Рисунках 3.2.4 – 3.2.6.

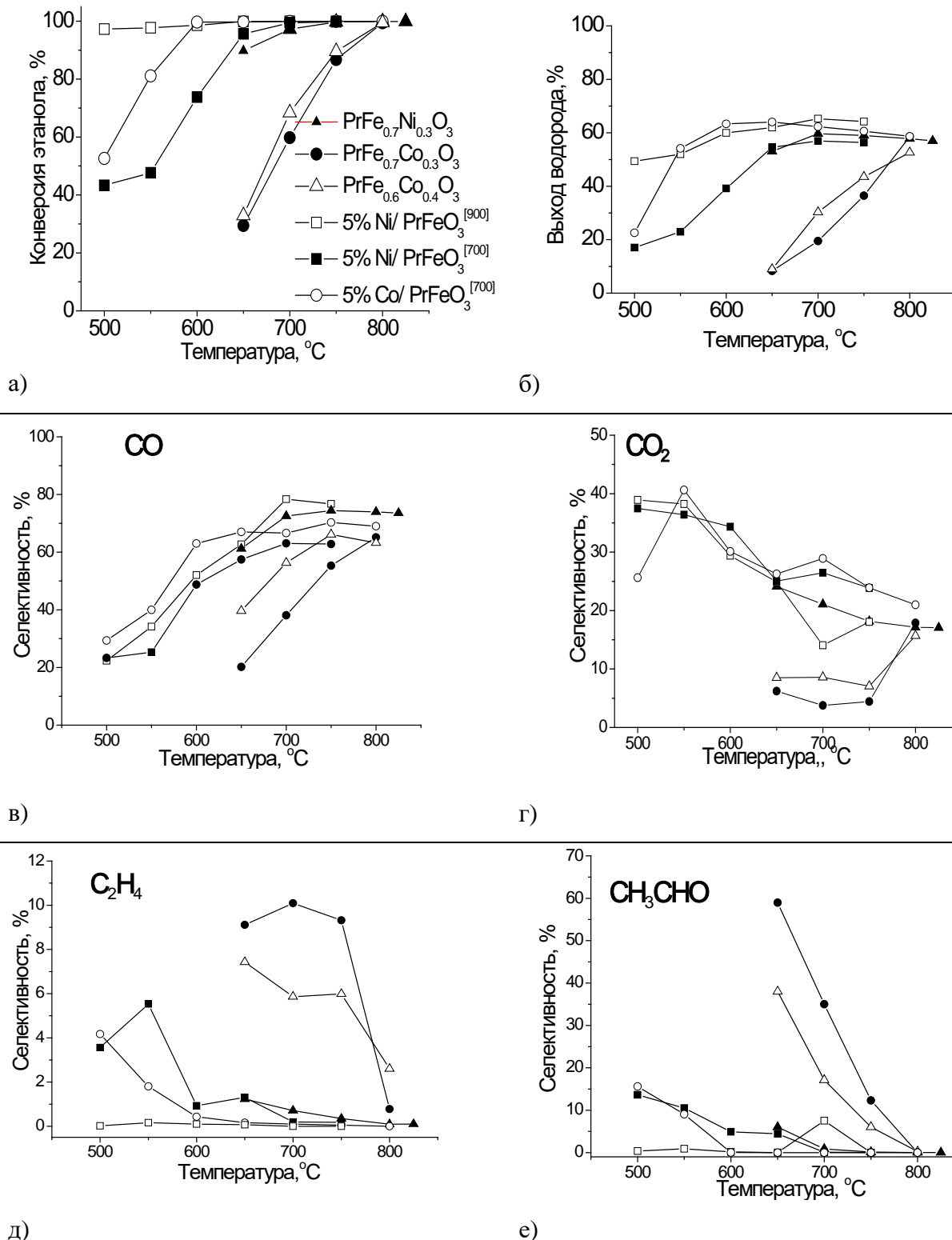
На Рисунке 3.2.4 представлены результаты испытаний никельсодержащих образцов. В целом, для всех образцов  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Ru}_y\text{O}_3$  наблюдаются схожие зависимости – высокие значения конверсии этанола достигаются уже при температуре 700 °C, а основными продуктами реакции являются водород, CO и  $\text{CO}_2$ . При этом образцы, содержащие празеодим, демонстрируют более высокую активность. Как видно из Рисунков 3.2.4 а), б), для образца  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  при 700 °C конверсии этанола достигает 100%, а значение выхода водорода - 90 %, тогда как для образца  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  в этих условиях данные значения составляют 75% и 60%, соответственно. Присутствие рутения в составе катализатора способствует снижению температуры начала реакции, что согласуется с данными ТПВ- $\text{H}_2$  и ТПВ- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  для образца  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ . Низкая селективность по этилену (<10%) и наличие ацетальдегида (селективность 15- 60%) наблюдается для всех массивных катализаторов на основе перовскитов, что указывает на реакцию дегидрирования этанола как основной маршрут его паровой конверсии.



**Рисунок 3.2.4.** Температурная зависимость конверсии этанола, выхода водорода и селективностей по основным продуктам в реакции паровой конверсии этанола для Ni-содержащих образцов.



Активность катализаторов на основе кобальта значительно ниже, чем для никельсодержащих аналогов.



**Рисунок 3.2.4.** Температурная зависимость конверсии этанола, выхода водорода и селективностей по основным продуктам в реакции паровой конверсии этанола. Сравнение образцов с различным активным металлом (Ni/Co), а также синтезированных различным методами (массивные/нанесенные)

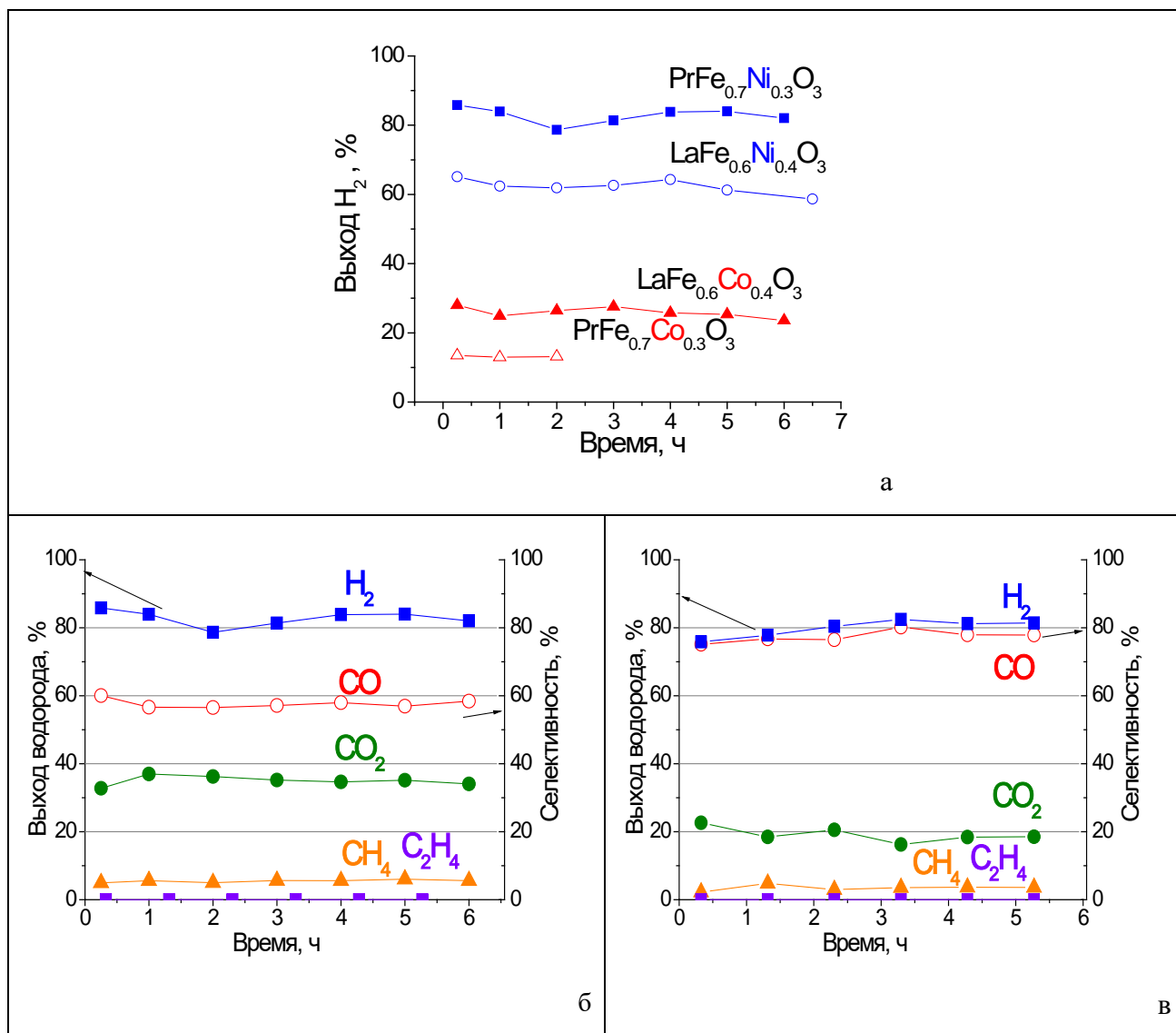
Представленные на Рисунке 3.2.5 данные о конверсии этанола и выходе водорода для  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$  свидетельствуют о низкой активности кобальтсодержащих образцов даже при высокой температуре. Высокие выходы по ацетальдегиду и этилену подтверждают низкую скорость протекания процесса дальнейшего преобразования этих интермедиатов до  $\text{C}_1$  продуктов и  $\text{H}_2$ . Повышение содержания кобальта до  $x = 0.4$  не приводит к существенным улучшениям каталитической активности. Наиболее вероятно, это связано с трудностью восстановления кобальта из структуры перовскита, показанной методом ТПВ- $\text{H}_2$ .

Сравнение каталитической активности массивных и нанесенных катализаторов представлено на Рисунке 3.2.4. В целом, нанесенные катализаторы более активны при низких температурах. Среди катализаторов, нанесенных на  $\text{PrFeO}_3$ , конверсия этанола растет в ряду  $5\% \text{Ni}/\text{PrFeO}_3^{[700]} < 5\% \text{Co}/\text{PrFeO}_3^{[700]} < 5\% \text{Ni}/\text{PrFeO}_3^{[900]}$ . Высокая конверсия этанола  $5\% \text{Ni}/\text{PrFeO}_3^{[900]}$  при температурах ниже  $600^\circ\text{C}$  обусловлена более легким восстановлением никеля, показанным методом ТПВ- $\text{H}_2$ .

### ***3.2.3. Влияние состава перовскита и метода формирования активной фазы на стабильность катализаторов в реакции паровой конверсии этанола***

Важную информацию о стабильности катализаторов и эволюции их активных центров можно получить при изучении образцов катализаторов после длительных испытаний при постоянной температуре. На Рисунке 3.2.5, а) представлены зависимости выхода водорода от времени реакции в испытаниях катализаторов на основе перовскитов, которые проводили в стандартной реакционной смеси при  $650^\circ$  в течение 7 часов. Как видно из графика, катализаторы демонстрируют относительно стабильную каталитическую активность в испытаниях даже в случае кобальтсодержащих образцов, для которых выход водорода в реакции существенно ниже. Также, в реакции при постоянной температуре  $T = 700^\circ\text{C}$  были испытаны одни из наиболее стабильных на сегодняшний день, исходя из анализа литературных данных, катализаторы процессов паровой конверсии на основе Ce-Zr оксидов с нанесенным никелем, синтезированных сольвотермальным методом в проточном реакторе в среде этанола и изопропанола в сверхкритическом состоянии [Ошибка! Закладка не определена.]. Полученные результаты испытаний представлены на Рисунке 3.2.5, в) для наиболее активного состава на основе носителя  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ . Катализатор  $5\% \text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  обеспечивает высокий выход водорода и CO и не проявляет тенденции к дезактивации в течение, по меньшей мере, 6 часов реакции, что связано с высокой окислительной способностью церия, препятствующей его зауглероживанию. Сравнение селективностей для образцов  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  и  $5\% \text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  в реакции паровой конверсии этанола (Рисунки 3.2.5 б), в)) показывает, что катализатор на

основе  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  обеспечивает более высокую селективность по  $\text{CO}_2$  и метану, что может быть связано с более низкой температурой проведения реакции ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ). При этом, он не уступает по значению выхода водорода и стабильности катализатору  $5\% \text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ .

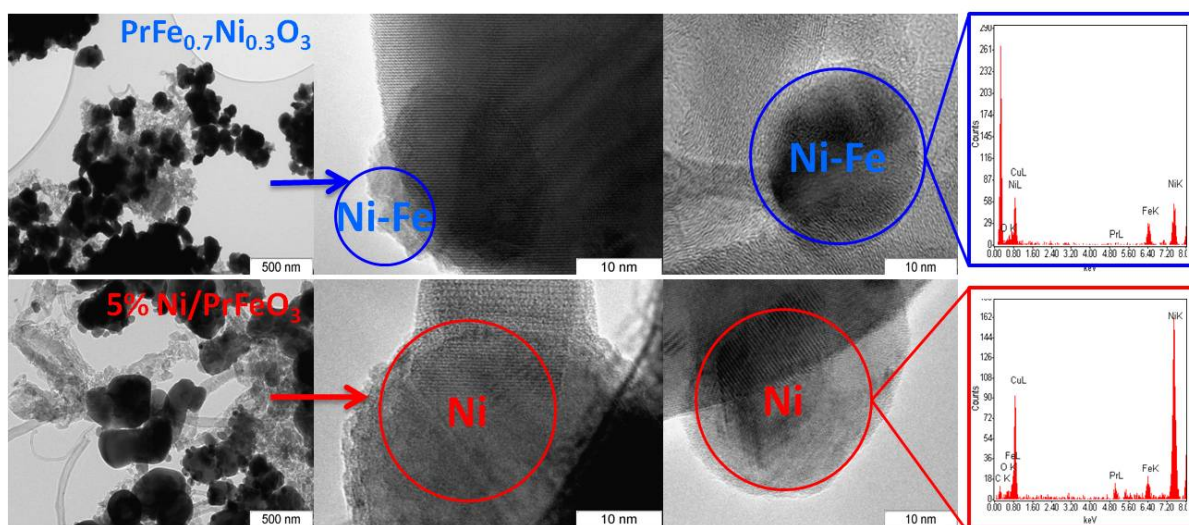


**Рисунок 3.2.5.** Результаты испытаний на стабильность в реакции паровой конверсии этанола ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ): а) выход водорода для катализаторов на основе перовскитных предшественников  $\text{LnFe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_3$ ; выход водорода и распределение продуктов для катализатора на основе б)  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ); в)  $5\% \text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  ( $700\text{ }^\circ\text{C}$ ).

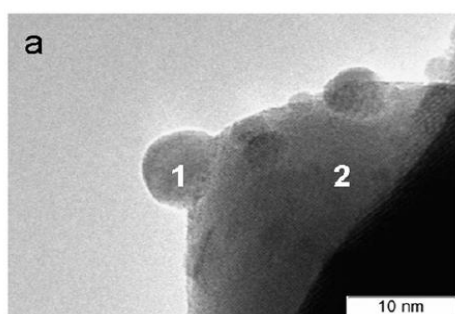
Изучение катализаторов после реакции методом рентгенофазового анализа показывает, что для всех образцов серии массивных перовскитов  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_3$  наблюдается частичное разложение предшественника – перовскита с образованием частиц сплава  $\text{Ni-Fe(Ru)}$  и оксидов празеодима [267]. Получаемые высокодисперсные устойчивые частицы сплава мало подвержены зауглероживанию и обеспечивают высокую стабильность катализаторов в реакции

паровой конверсии, что было подтверждено методом ПЭМ. Для примера, на Рисунке 3.2.6 и Рисунке 3.2.7 а, представлены электронные микрофотографии для наиболее стабильных образцов  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ , соответственно.

В случае образцов 5%Ni(Co)/PrFeO<sub>3</sub>, полученных пропиткой, металлические частицы Ni/Co в большей степени подвержены спеканию как для образцов, нанесенных PrFeO<sub>3</sub><sup>[900]</sup>, так и для 5%Ni/PrFeO<sub>3</sub><sup>[700]</sup>, для которых размер частиц фазы никеля до реакции был существенно ниже (Рисунок 3.2.6 и 3.2.7).



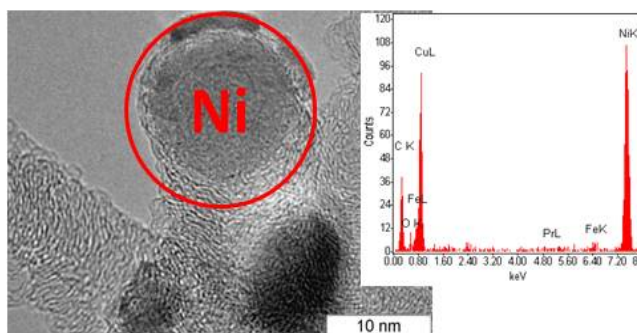
**Рисунок 3.2.6.** Электронно-микроскопические снимки и данные EDX для образцов  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  (сверху) и 5% Ni /PrFeO<sub>3</sub><sup>[900]</sup> (снизу) после испытаний в реакции паровой конверсии этанола при 650 °С



a) atomic %

	Ru	Pr	Fe	Ni
1	46.48	40.03	3.24	10.24
2	7.38	83.17	6.65	2.8

a

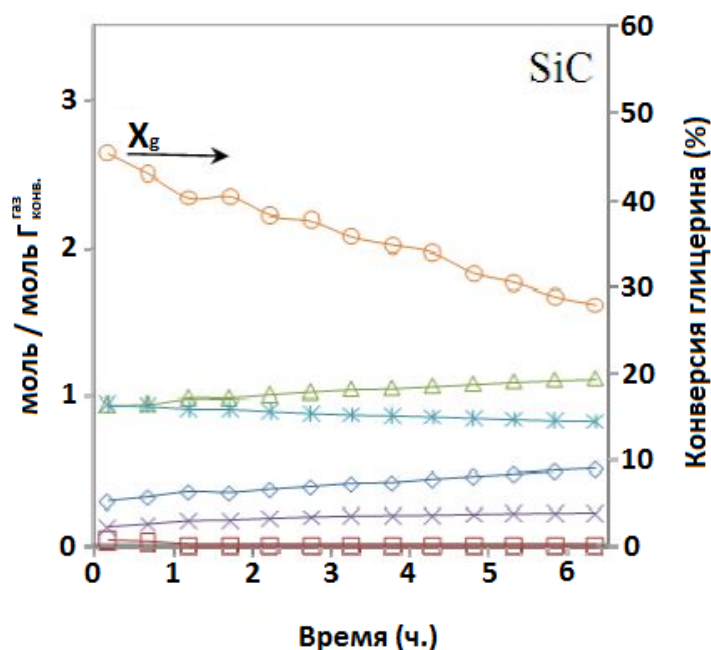


b

**Рисунок 3.2.7.** Электронно-микроскопические снимки и данные EDX для образцов а)  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$  и б)  $5\% \text{Ni} / \text{PrFeO}_3^{[700]}$  после испытаний в реакции паровой конверсии этанола при  $650^\circ\text{C}$ .

### 3.2.4. Каталитическая активность и стабильность к зауглероживанию в реакциях паровой/парокислородной конверсии глицерина.

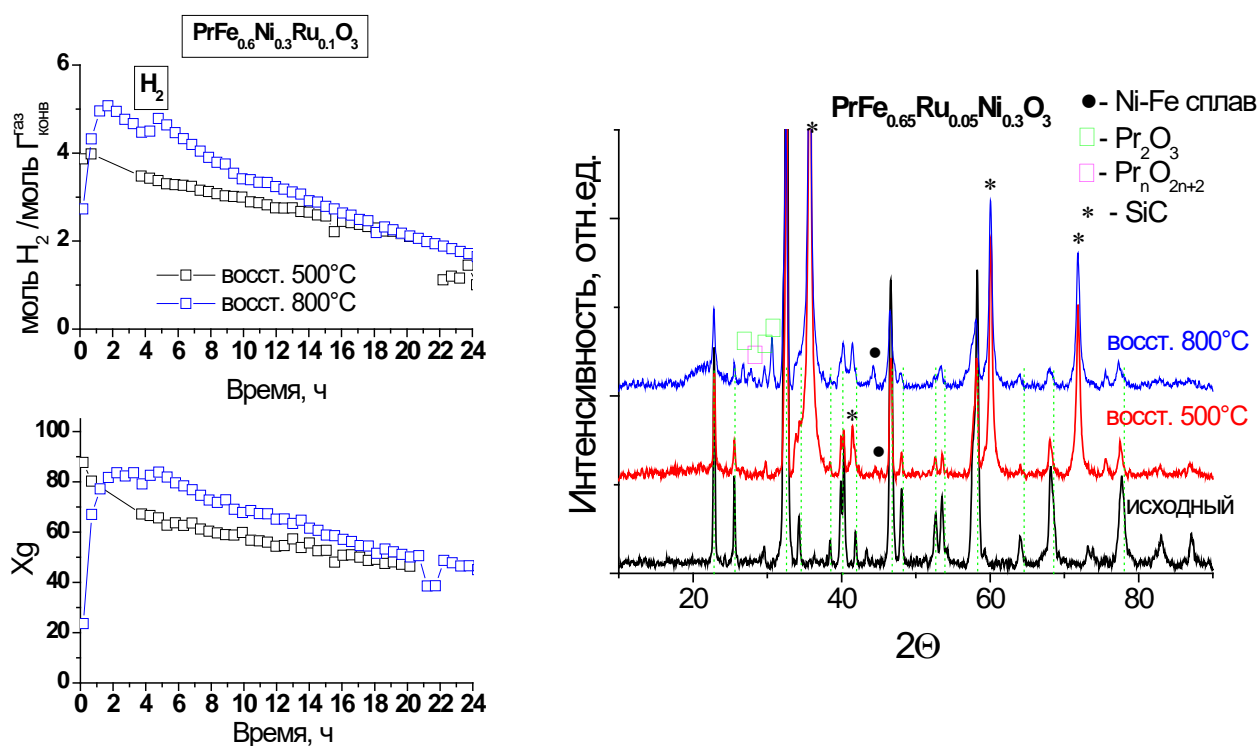
Известно, что в процессе реакции паровой конверсии глицерина возможно образование широкого ряда побочных жидких продуктов, количественная идентификация которых затруднена. В связи с этим, для сравнения каталитической активности различных образцов была введена величина продуктивности для газовых продуктов. Данная величина рассчитывается в единицах (моль/моль  $\Gamma_{\text{конв}}^{\text{газ}}$ ), где (моль  $\Gamma_{\text{конв}}^{\text{газ}}$ ) - количество молей глицерина, превратившегося в газовые продукты. Данные конверсии глицерина в газовые продукты  $X_G$  и распределение продуктивностей продуктов в газовой фазе, полученные ранее [87] в холостых опытах с реактором, заполненным карбидом кремния, при составе реакционной смеси  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:9$  и объемной скорости потока  $28000 \text{ час}^{-1}$  и температуре  $650^\circ\text{C}$ , приведены на Рисунке 3.2.8.



○ –  $X_G$ , △ –  $\text{CO}$ , \* –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , ◇ –  $\text{H}_2$ , x –  $\text{CH}_4$ , □ –  $\text{CO}_2$

**Рисунок 3.2.8.** Конверсии глицерина в газовые продукты  $X_G$  и распределение продуктивностей газовых продуктов в холостом опыте с реактором, заполненным карбидом кремния,  $T=650^\circ\text{C}$ .

Для определения оптимальных условий предобработки катализаторов для реакции паровой конверсии глицерина, были проведены сравнительные тесты с предварительным восстановлением предшественников  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_3$  в водороде при двух температурах: 500 и 800 °С (Рисунок 3.2.9, а). Было показано, что температура восстановления исходного перовскита оказывает влияние на стабильность катализатора в реакции. При сопоставимых высоких значениях конверсии в газовую фазу для катализаторов  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ <sup>[восст. 500]</sup> и  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ <sup>[восст. 800]</sup>, начальные значения выхода водорода для образца, восстановленного при 500 °С, незначительно ниже. Тем не менее, дезактивация катализатора в этом случае происходит медленнее (Рисунок 3.2.9, а). Скорее всего, снижение начальной селективности по водороду связано с его расходом на дополнительное восстановление катализатора реакционной смесью. Образование металлических частиц Ni-Fe сплава после тестов было показано для катализаторов во всех случаях (Рисунок 3.2.9, б). Дальнейшие каталитические тесты были проведены для катализаторов, восстановительная предобработка которых проводилась при 500 °С.



а

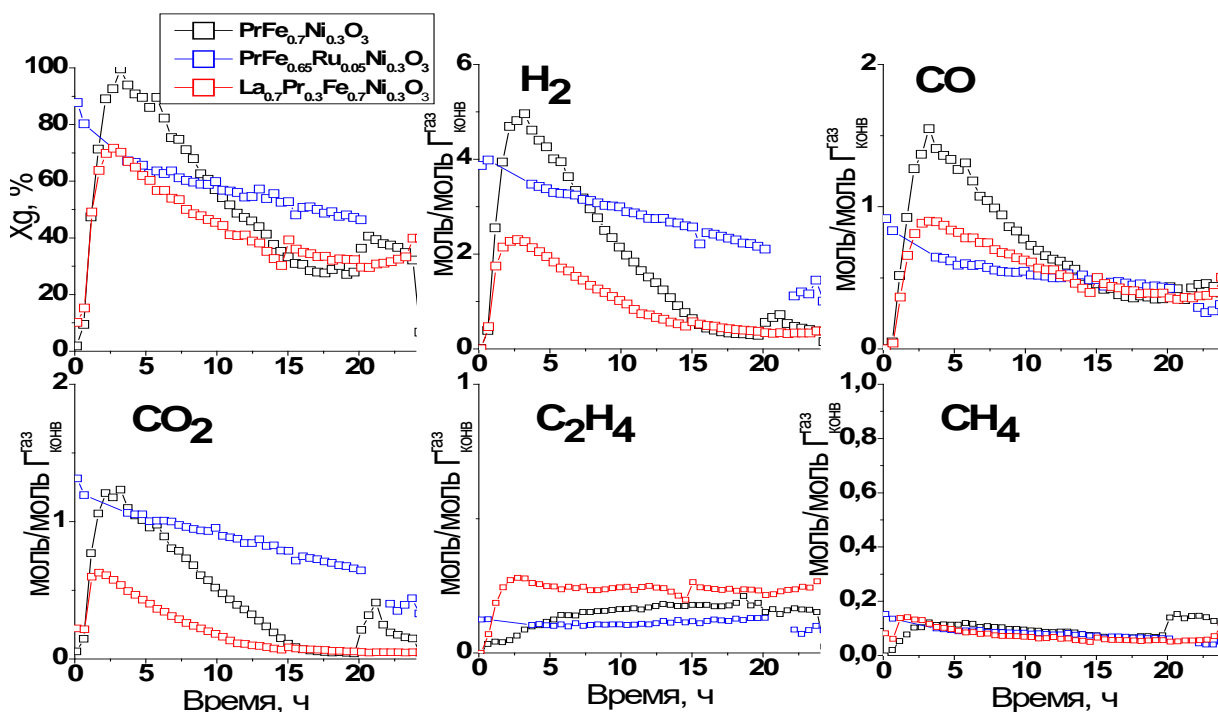
б

**Рисунок 3.2.9, а)** Продуктивность по водороду и конверсия глицерина в газовую фазу для катализатора, восстановленного при температурах 500 и 800 °С

**б)** Рентгенограммы  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$  после реакции паровой конверсии глицерина

Результаты испытаний катализаторов в реакции паровой конверсии глицерина, приведенные на Рисунках 3.2.10-3.2.12, показали, что величины степени превращения и выхода водорода, а также характер их изменения со временем зависят от состава перовскита.

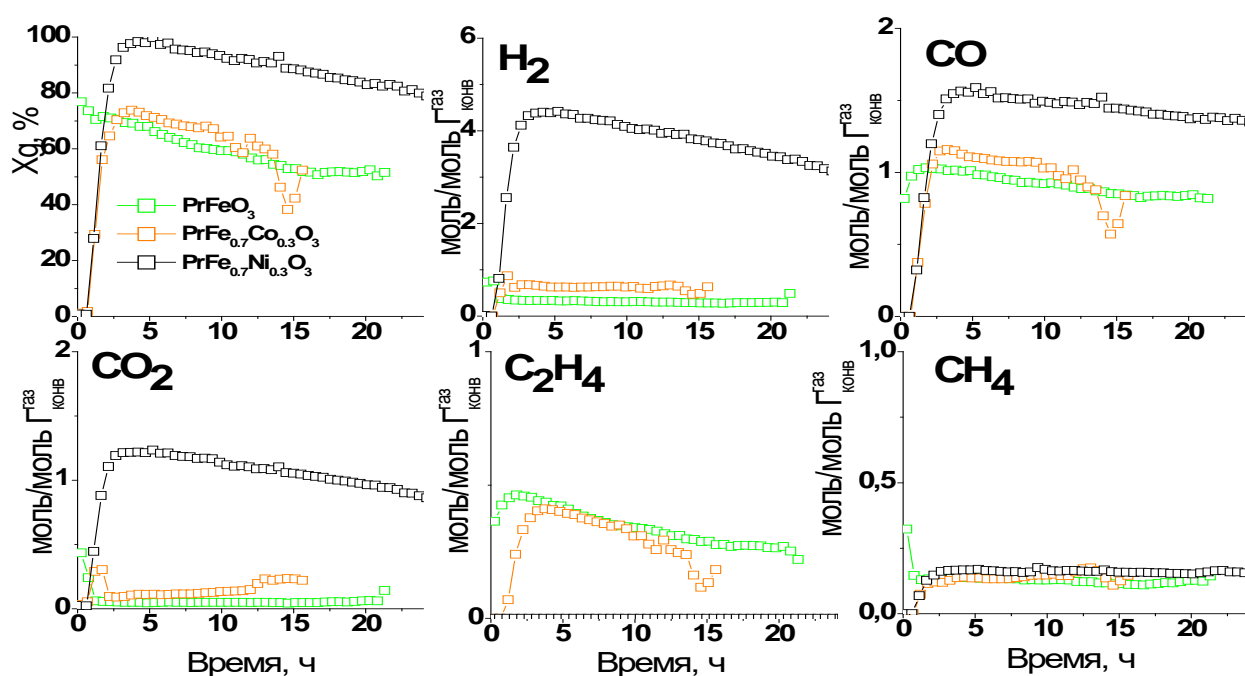
Все никельсодержащие катализаторы в целом показывают высокую активность в реакциях паровой и парокислородной конверсии глицерина, однако проявляют тенденцию к дезактивации после 4-6 часов. Типичное распределение продуктов реакции в газовой фазе и конверсия глицерина в газовую фазу в реакции паровой конверсии для этих образцов представлены на Рисунке 3.2.10. Так, для образцов  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  наблюдается максимум на кривых, обусловленный восстановлением перовскита в реакционной смеси и формированием активного компонента с последующим быстрым снижением активности вследствие зауглероживания. Высокая исходная активность катализатора на основе  $\text{PrFe}_{0.65}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$  обусловлена присутствием рутения, восстановление которого происходит при температуре ниже  $300^\circ\text{C}$ . Кроме того, активность этого катализатора снижается постепенно и достаточно медленно, что говорит о его большей устойчивости к зауглероживанию. В целом, для катализаторов на основе празеодима наблюдаются более высокие значения выхода водорода и конверсии глицерина в газовую фазу. Выход водорода и селективность по  $\text{CO}_2$ , при близкой степени превращения, выше для образца на основе  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ .



**Рисунок 3.2.10.** Конверсия глицерина в газовую фазу  $X_G$  и продуктивности по основным газовым продуктам для катализаторов  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ,  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$



Каталитические тесты для катализаторов на основе кобальта, результаты которых представлены на Рисунке 3.2.11, показали, что они проявляют низкую активность в реакциях, приводящих к образованию водорода. Несмотря на конверсию глицерина в газовую фазу  $X_G$  70%, выход водорода для кобальтсодержащих систем даже при добавлении кислорода (ПККГ) остается низким (0,8 моль  $H_2$ /моль  $\Gamma_{\text{конв}}^{\text{газ}}$ ), что соответствует значению для образца без активного компонента  $PrFeO_3$  (Рисунок 3.2.11). Это связано с тем, что, согласно данным  $H_2$ -ТПВ, активация  $PrFe_{0.7}Co_{0.3}O_3$  затруднена при температурах 500-650°C. Высокая селективность по этилену для этих образцов также свидетельствует о низкой избирательности этой группы катализаторов.

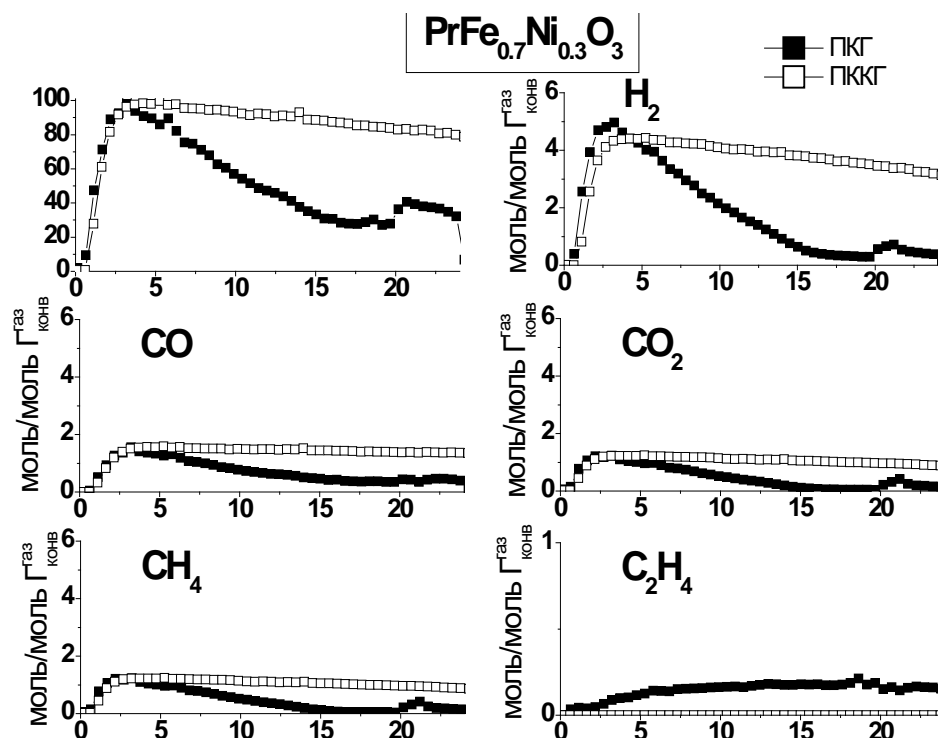


**Рисунок 3.2.11.** Конверсия глицерина в газовую фазу  $X_G$  и продуктивности по основным газовым продуктам для катализаторов  $PrFeO_3$ ,  $PrFe_{0.7}Co_{0.3}O_3$  и  $PrFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$

Испытания катализаторов в реакции парокислородной конверсии глицерина показывают, что, в целом, активность снижается значительно медленнее по сравнению с реакцией паровой конверсии при сохранении высокой селективности по  $H_2$  и  $CO$ . Сравнение активности в этих двух реакциях для образца  $PrFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$  приведено на Рисунке 3.2.12. Активность всех катализаторов в реакции парокислородной конверсии глицерина (ПККГ) снижается значительно медленнее по сравнению с реакцией паровой конверсии. Для образцов



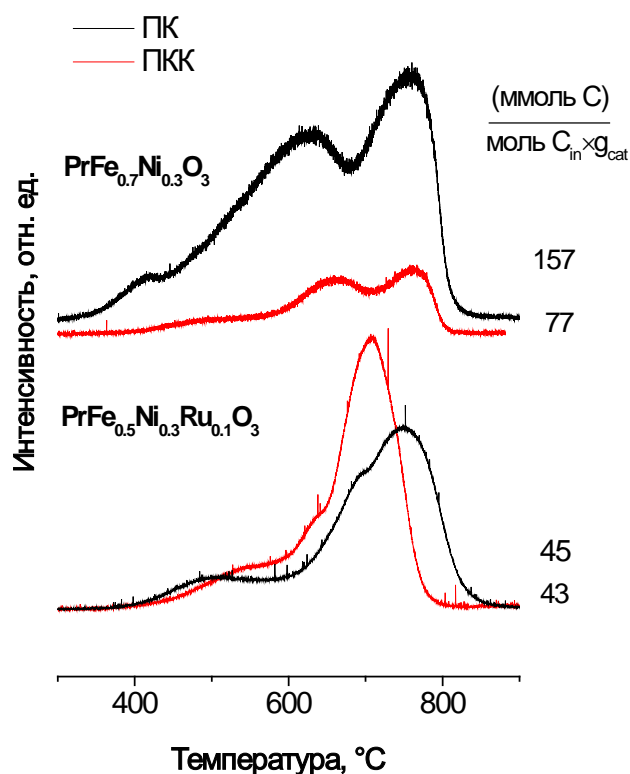
$\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$  достигается высокая степень превращения с максимальной величиной 92-98%, для остальных образцов она составляет 70-75%.



**Рисунок 3.2.12.** Конверсия глицерина в газовую фазу  $X_G$  и продуктивности по основным газовым продуктам для катализатора  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  в реакциях паровой (ПКГ) и парокислородной конверсии глицерина (ПККГ)

Данные температурно-программированного окисления катализаторов (Рисунок 3.2.13) после проведения реакции в течение 24 часов показали, что количество углерода, образовавшегося в реакции, меньше в случае парокислородной конверсии, что согласуется с более медленным падением их активности. В реакции паровой конверсии глицерина наибольшее количество углерода для никельсодержащих образцов наблюдается для катализатора  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ , который быстро дезактивируется. Присутствие Ru снижает образование высокотемпературных стабильных углеродистых отложений. Добавление кислорода в реакционную среду позволяет снизить образование всех форм углеродистых отложений, что согласуется с более медленным падением активности для этой реакции.

Таким образом, из массивных перовскитов наиболее активным и стабильным к зауглероживанию в реакциях паровой и парокислородной конверсии глицерина является катализатор на основе  $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ .



**Рисунок 3.2.13.** Данные ТПО- $O_2$  после реакции ПКГ и ПККГ для катализаторов  $PrFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$  и  $PrFe_{0.6}Ni_{0.3}Ru_{0.1}O_3$

### *Заключение к главе 3*

Комплексом физико-химических методов изучены особенности формирования катализаторов на основе никельсодержащих массивных сложнооксидных составов  $LnFe_{1-x-y}Ni_xM_yO_3$  ( $M=Co, Ru, Ln=Pr, La$ ). Изучено влияние химического состава перовскитных предшественников на структурные, окислительно-восстановительные и каталитические свойства катализаторов.

Удельная поверхность исходных перовскитов составляет 4-10  $m^2/g$ . Согласно данным рентгенофазового анализа, все исходные замещенные  $LnFe_{1-x}B_xO_3$  образцы, прокаленные при 900 °С, кристаллизуются в структурном типе перовскита с орторомбической симметрией.

Показано, что перовскиты сохраняют структуру после восстановления при 500°С и частично разлагаются с образованием сплава  $Ni(Co)-Fe(Ru)$  и оксидов лантаноидов при 800°С. Согласно данным  $H_2$ -ТПВ, характер восстановления перовскита зависит как от природы

лантаноида, так и переходного металла: так,  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  восстанавливается легче чем  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ , а  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$  – труднее чем  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ .

По результатам каталитических испытаний, все исследованные катализаторы активны в изучаемых реакциях ПКЭ, ПКГ и ПККГ. Показано, что активность, селективность и стабильность катализаторов зависит как от природы лантаноида и переходного металла, так и от метода получения и модифицирования катализатора. Наиболее активными и стабильными катализаторами являются образцы, в состав которых входят Pr и Ni. Присутствие Ru снижает образование углеродистых отложений.

Анализ данных каталитических экспериментов показал, что основной маршрут реакции паровой конверсии этанола в присутствии катализаторов на основе перовскитов - дегидрирование этанола с образованием интермедиата – ацетальдегида, что способствует высокой устойчивости этих образцов к зауглероживанию.

## ГЛАВА 4. Серия катализаторов на основе перовскитов, нанесенных на модифицированный магнием оксид алюминия

### 4.1. Исследование ф/х свойств

Нанесенные катализаторы общей формулы  $mLn(Fe)_xNi_{0.9-x}Ru_{0.1}O_3/n\%Mg-\gamma-Al_2O_3$  ( $Ln = La, Pr, x = 0; 0.6, m = 10; 20, n = 6; 10; 15$ ), были синтезированы нанесением перовскитных предшественников из водных и органических растворов на сформированный модифицированный носитель  $[Mg-\gamma-Al_2O_3]$ .

**Таблица 4.1.1.** Удельная поверхность носителей и катализаторов, параметр решетки и ОКР шпинели  $n\%Mg-\gamma-Al_2O_3$

Состав	Метод приготовления	$S_{уд}, \frac{m^2}{г}$	$a, \text{Å}$	ОКР, $\text{Å}$
$\gamma-Al_2O_3$	Disperal→500°C	177	7.917	54
6%Mg- $\gamma-Al_2O_3^D$	пропитка по влагоемкости дисперали	155	7.981	61
6%Mg- $\gamma-Al_2O_3$	пропитка по влагоемкости $\gamma-Al_2O_3$	133	7.971	59
10%Mg- $\gamma-Al_2O_3$	пропитка по влагоемкости	127	7.990	60
10%Mg- $\gamma-Al_2O_3^P$	нанесение из орг. предшественников	191	7.935	67
15%Mg- $\gamma-Al_2O_3$	пропитка по влагоемкости	113	7.995	70
$MgAl_2O_4$	Пекини	69	8.089	112
$Mg_{0.5}Ni_{0.5}Al_2O_4$	Пекини	121	8.065	-
10% $LaNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/[ \gamma-Al_2O_3 ]$	пропитка по влагоемкости	138	-	-
10% $LaNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/[6\%Mg-\gamma-Al_2O_3]$	пропитка по влагоемкости	110	-	-
10% $LaNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/[6\%Mg-\gamma-Al_2O_3^D]$	пропитка по влагоемкости	106	7.985	-
10% $LaNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/[10\%Mg-\gamma-Al_2O_3]$	пропитка по влагоемкости	77	8.018	70
10% $PrFe_{0.6}Ni_{0.3}Ru_{0.1}O_3/[6\%Mg-\gamma-Al_2O_3]$	пропитка по влагоемкости	124	-	-
10% $PrNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/[6\%Mg-\gamma-Al_2O_3]$	пропитка по влагоемкости	119	-	-
10% $PrNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/[10\%Mg-\gamma-Al_2O_3]$	пропитка по влагоемкости	96	8.014	65
10% $PrNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/[10\%Mg-\gamma-Al_2O_3^P]$	пропитка по влагоемкости	112	7.982	63
10% $PrNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/[15\%Mg-\gamma-Al_2O_3]$	пропитка по влагоемкости	81	8.025	76
10% $PrNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/[MgAl_2O_4]$	пропитка по влагоемкости	53	-	-
20% $PrNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/[10\%Mg-\gamma-Al_2O_3]$	пропитка по влагоемкости	55	8.018	70

Данные о составе и методе приготовления, а также некоторые структурные и текстурные характеристики полученных образцов приведены в Таблице 4.1.1. Введение магния из водного раствора нитрата в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с исходной удельной поверхностью  $180 \text{ м}^2/\text{г}$  приводит к ее снижению до  $110\text{-}130 \text{ м}^2/\text{г}$ , тогда как при использовании полимеризованного предшественника, полученного по методу Пекини, удельная поверхность  $10\%\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{P}}$  увеличивается до  $190 \text{ м}^2/\text{г}$ . Удельная поверхность катализаторов с нанесенным активным компонентом  $\text{Ln}(\text{Fe})_x\text{Ni}_{0.9-x}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$  зависит от его содержания и составляет  $50\text{-}110 \text{ м}^2/\text{г}$ .

#### 4.1.1. Влияние способа введения магния и его содержания на свойства носителя

В соответствии с задачами данной работы, предпочтительным было получение носителя  $[\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  с преимущественным распределением магния на поверхности для блокировки кислотных центров  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Для определения оптимального метода, соответствующего данной задаче, модифицирование носителя осуществлялось различными способами (Рисунок 4.1.1): пропиткой сформированного гамма-оксида алюминия водным ( $\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) или органическим ( $\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{P}}$ ) раствором нитрата магния, введение магния пропиткой из водного раствора на стадии гидроксида алюминия ( $\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{D}}$ ). Также, была синтезирована шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  методом полимеризованных предшественников «Пекини» из нитратов Mg и Al ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Подробно методы синтеза описаны в Главе 2.

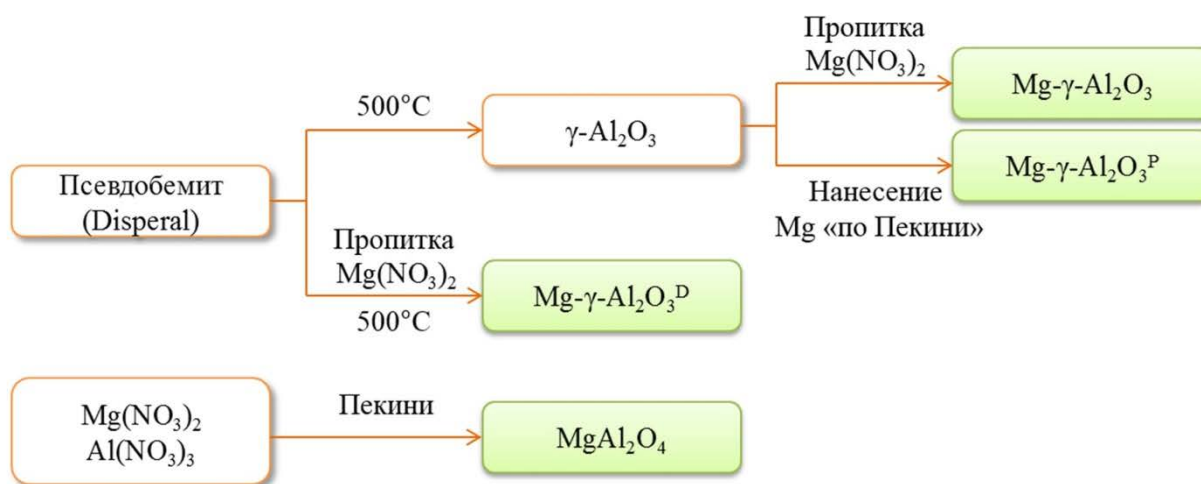
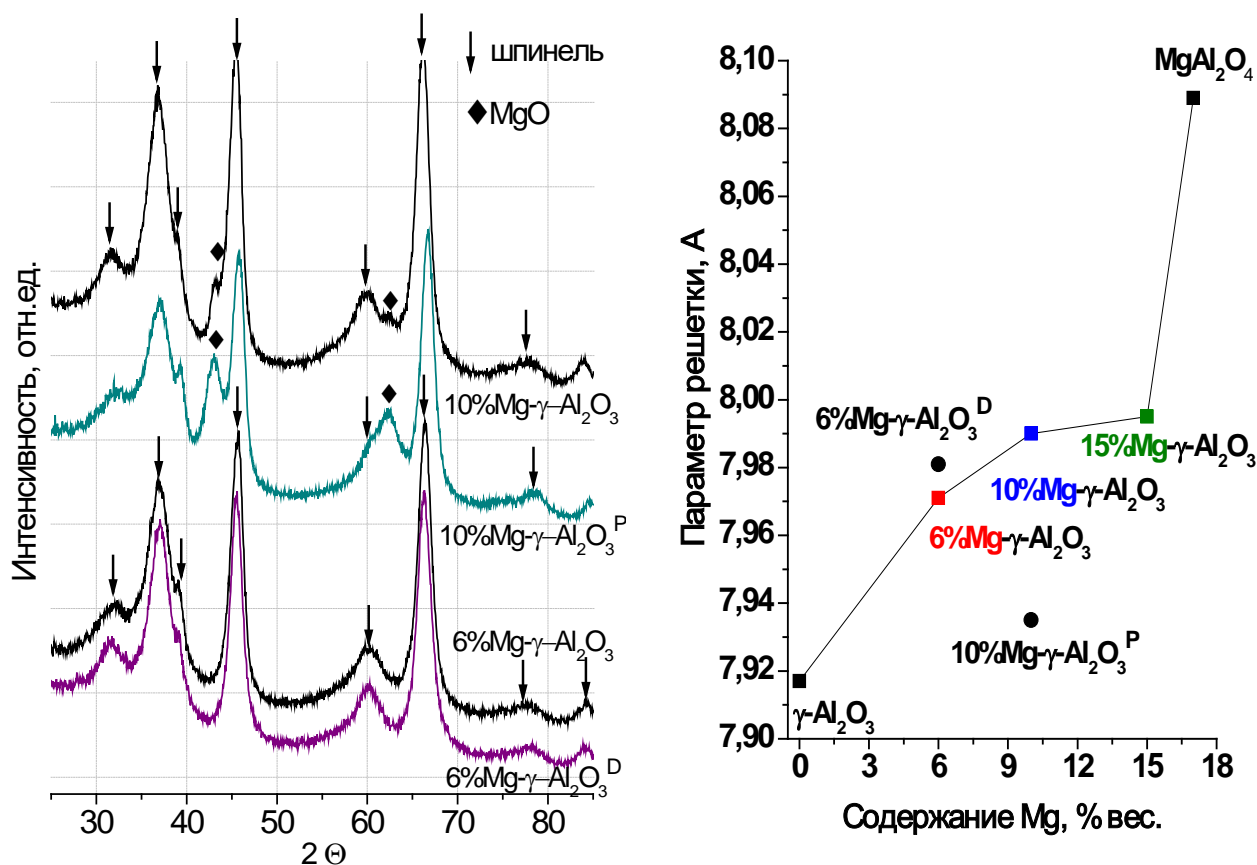


Рисунок 4.1.1. Схема методов модифицирования носителя

Данные о строении исходных носителей, полученные методом рентгенофазового анализа, в том числе параметры решетки, рассчитанные исходя их величины сдвига пиков фазы шпинели, представлены на Рисунках 4.1.2-4.1.3 и приведены в Таблице 4.1.1. Согласно данным РФА, исходный  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет структуру кубической шпинели [JCPDF 47-1308]. Для всех

исследованных образцов, добавление магния приводит к сдвигу пиков рентгенограмм в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении параметра решетки шпинельной структуры в результате диффузии  $Mg^{2+}$  в кристаллическую решетку  $\gamma-Al_2O_3$  [158]. Степень взаимодействия магния с носителем зависит как от способа введения, так и от количества магния.



**Рисунок 4.1.2.** а) Рентгенограммы носителей  $nMg-\gamma-Al_2O_3$ , полученных различными методами, б) Зависимость параметра решетки шпинели от метода введения магния и его содержания для носителей  $n\%Mg-\gamma-Al_2O_3$

На Рисунке 4.1.2, а, снизу, приведены рентгенограммы образцов 6% $Mg-\gamma-Al_2O_3$  и 6% $Mg-\gamma-Al_2O_3^D$ . Сравнение показало, что в случае введения магния на стадии гидроксида 6% $Mg-\gamma-Al_2O_3^D$ , параметр решетки увеличивается сильнее (Рисунок 4.1.2, б), что может свидетельствовать о более сильном взаимодействии Mg с оксидом и его равномерном распределении по объему. Для образца 6% $Mg-\gamma-Al_2O_3$ , полученного пропиткой  $\gamma-Al_2O_3$ , можно предполагать преимущественно поверхностное распределение магния. Обогащение поверхности магнием в случае пропиточного образца было подтверждено методом РФЭС (Таблица 4.1.2).

**Таблица 4.1.2.** Состав поверхности носителей 6%Mg-  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 6%Mg-  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>D</sup> по данным РФЭС.

Состав	Элементный состав, % ат.		
	Al	Mg	Mg/Al
6%Mg- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>D</sup>	16	1.1	0.06
6%Mg- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	1.6	0.09

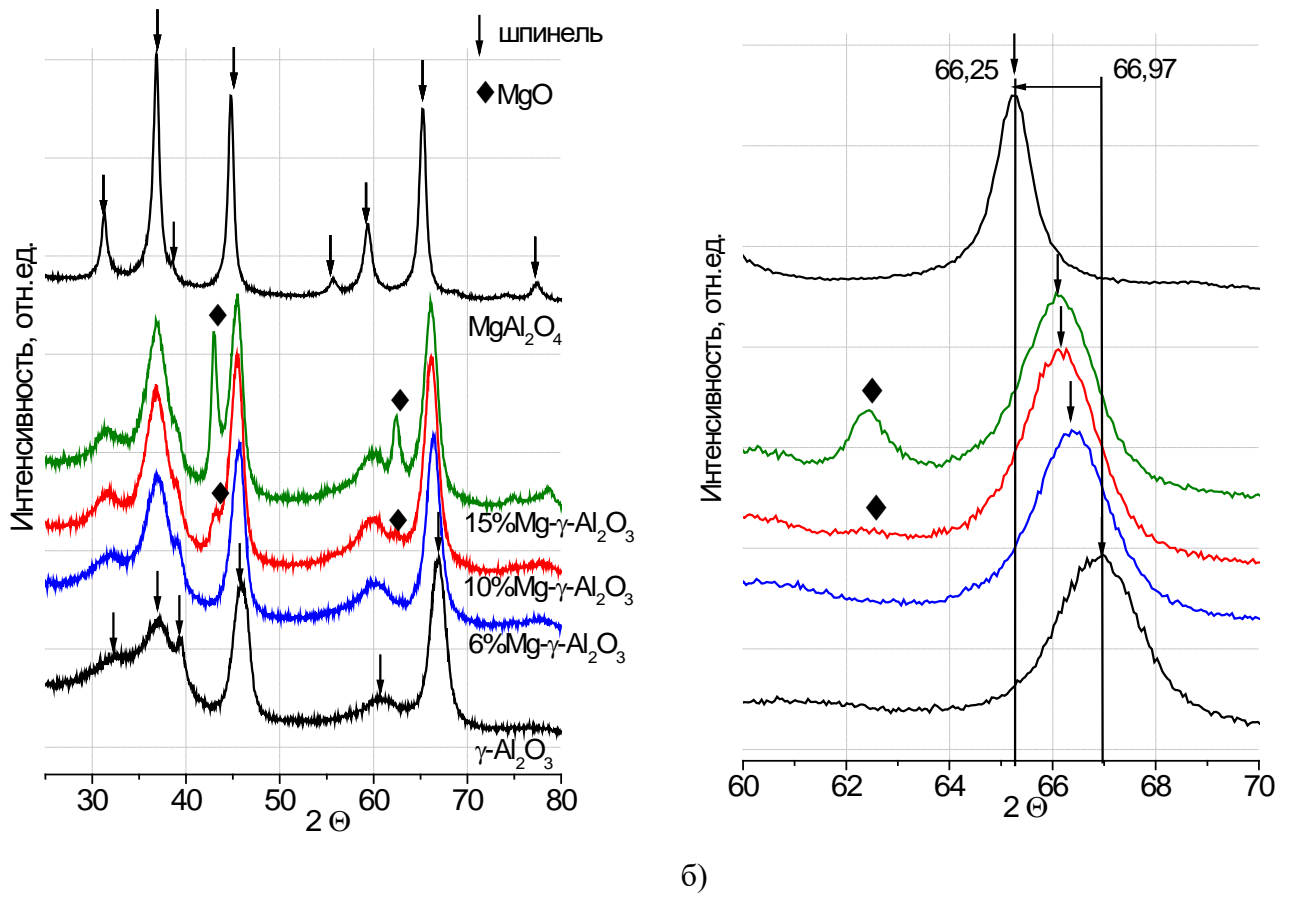
При сравнении 10%Mg- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10%Mg- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>P</sup> (Рисунок 4.1.2, а) было показано слабое взаимодействие магния с носителем во втором случае. На рентгенограммах образца 10%Mg- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного методом пропитки из водного раствора, наблюдаются слабые рефлексы фазы MgO и увеличение параметра решетки  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тогда как для образца 10%Mg- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>P</sup>, полученного нанесением по Пекини, магний преимущественно находится в индивидуальном оксиде: наблюдаются сильные рефлексы фазы MgO, а параметр решетки шпинели близок к значению для  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для образца, синтезированного из нитратов магния и алюминия по стехиометрии шпинели - 17% вес. Mg - получена соответствующая структура MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [JCPDF 21-1152] с близким к табличному значением параметра решетки  $a(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 8.089 \text{ \AA}$ . Параметр решетки MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> шпинели значительно выше, чем для твердого раствора Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и соответствует равномерному распределению магния по объему смешанного оксида. Таким образом, метод пропитки сформированного гамма оксида алюминия водным раствором нитрата магния позволяет получать носители с преимущественным распределением магния на поверхности носителя. Данный метод был выбран в качестве основного для синтеза носителей катализаторов.

Влияние содержания магния на структурные свойства для образцов, полученных методом пропитки, было изучено для трех концентраций: 6, 10 и 15 вес. % Mg. Исследование фазового состава полученных носителей показало, что с увеличением содержания магния рост величины параметра решетки происходит нелинейно (Рисунок 4.1.2, б).

В случае 6%Mg- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на рентгенограмме отсутствуют пики побочных фаз (Рисунок 4.1.3), что свидетельствует о вхождении магния в структуру исходного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сопровождается увеличением параметра решетки оксида алюминия (Рисунок 4.1.2. б). С увеличением количества магния, рост параметра решетки становится менее выраженным. При этом для образца с содержанием магния 10% вес. на рентгенограммах появляются малоинтенсивные пики в области 43 и 62,5°, соответствующие следовым количествам фазы индивидуального оксида MgO, содержание которого возрастает с увеличением содержания магния до 15%. Полученные результаты находят подтверждение в литературе. Например, в

работе [158] показали, что существует предел вхождения магния в структуру сформированного оксида алюминия. Данный предел может варьироваться в зависимости от свойств исходного оксида алюминия в пределах от 8 % вес. Mg (соответствует поверхностному монослою  $MgAl_2O_4$ ) до 12 % вес. Mg.



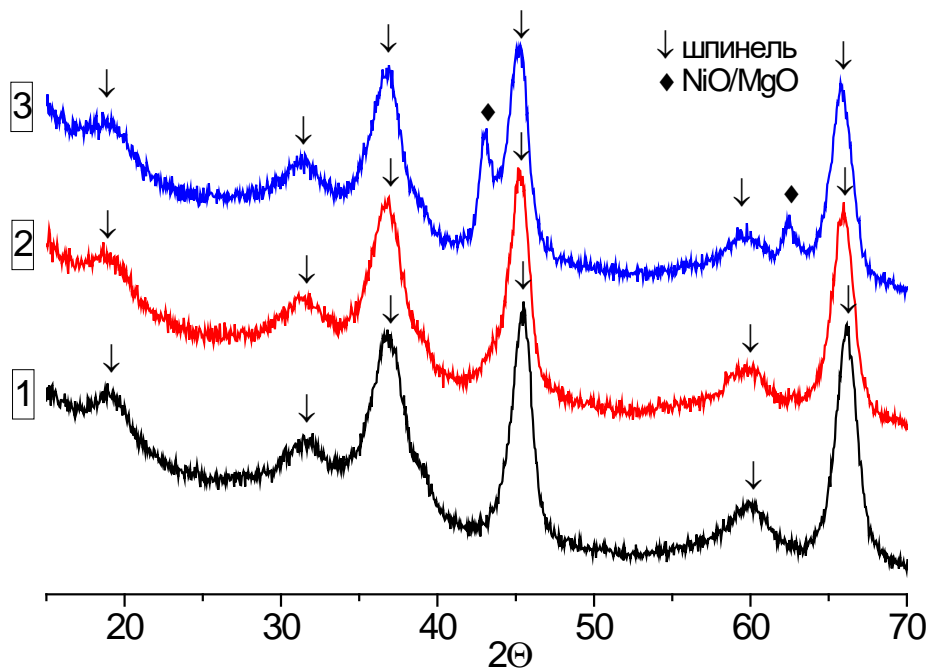
**Рисунок 4.1.3.** Рентгенограммы носителей  $nMg-\gamma-Al_2O_3$  в диапазоне углов  $2\theta$  **а)**  $25-80^\circ$  и **б)**  $60-70^\circ$ .

#### **4.1.2. Влияние содержания магния на состояние никеля в предшественниках и активированных катализаторах**

Исследования катализаторов  $10\% Ln(Fe)_xNi_{0.9-x}Ru_{0.1}O_3/[n\%Mg-\gamma-Al_2O_3]$  методом РФА показали, что для всех исследуемых образцов полученные рентгенограммы идентичны рентгенограммам носителя  $nMg-\gamma-Al_2O_3$  до нанесения. На Рисунке 4.1.4 для примера приведены рентгенограммы празеодимсодержащих образцов  $10\% PrNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/ n\% Mg-\gamma-Al_2O_3$  с различным содержанием магния. Нанесение активного компонента  $LnNi_{1-x-y}Fe_xRu_yO_3$  приводит к более выраженному сдвигу пиков шпинельной фазы, что свидетельствует о дальнейшем



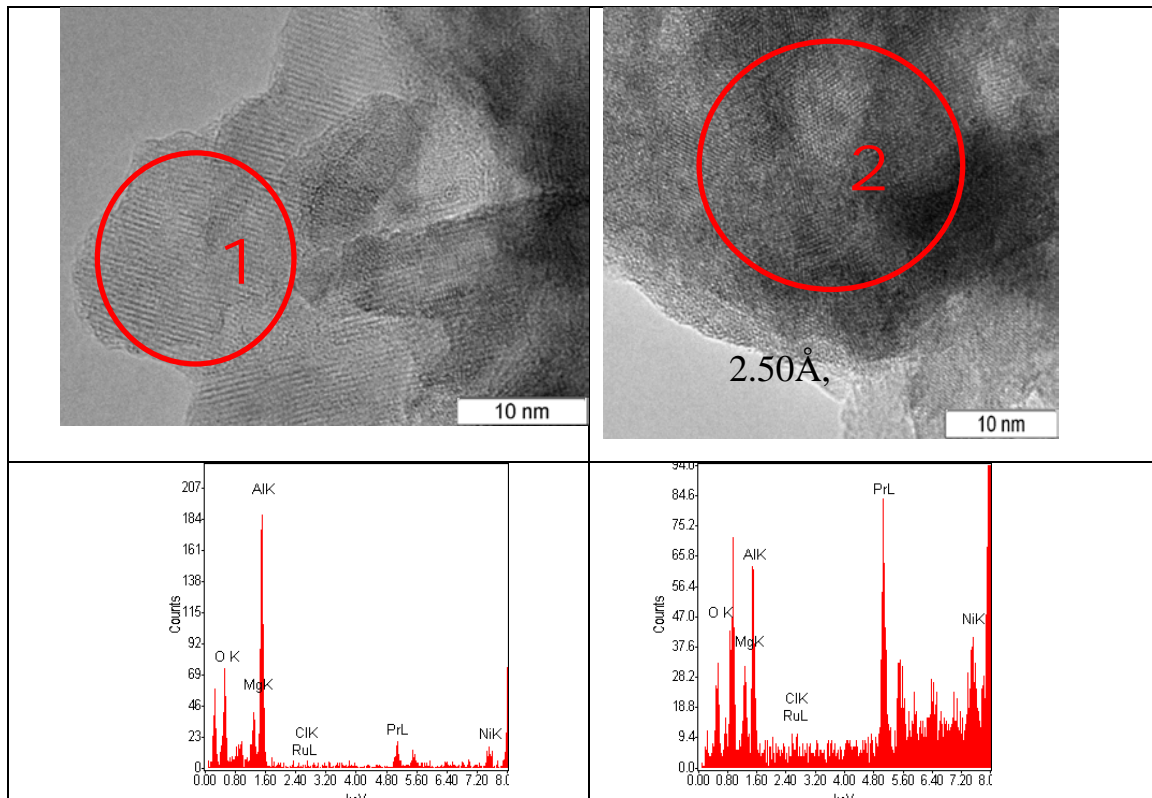
увеличении параметра решетки шпинели  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Таблица 4.1.1) в результате внедрения Ni в ее структуру и образовании  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Отсутствие рефлексов оксида празеодима и рутения, также как отсутствие рефлексов перовскита на рентгенограммах свидетельствуют о том, что эти элементы находятся в высокодисперсном состоянии, определение которых невозможно данным методом. В связи с этим, структурные свойства полученных систем были изучены методами ПЭМ и ЭСДО.



**Рисунок 4.1.4.** Рентгенограммы образцов  $10\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / n\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  :  
1)  $n = 6\%$ , 2)  $n = 10\%$ , 3)  $n = 15\%$ .

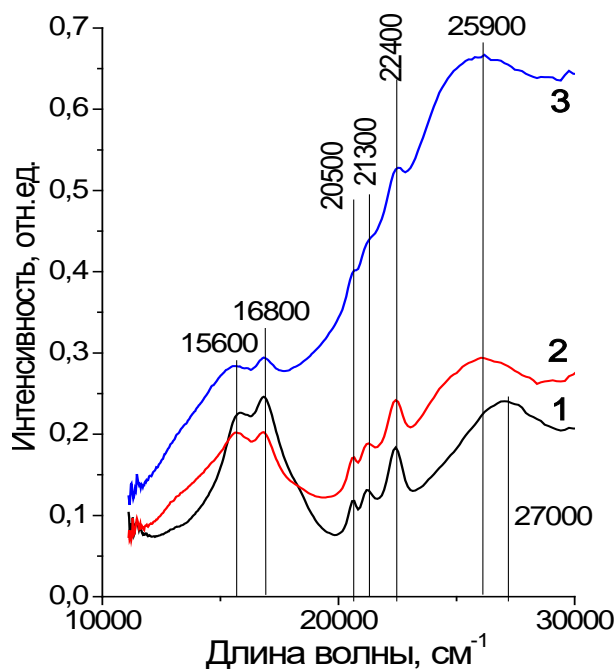
Данные электронной микроскопии с учетом спектров EDX показывают, что в образцах  $10\% \text{Ln}(\text{Fe})_x\text{Ni}_{0.9-x}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / [n\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  помимо фаз носителя ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgO}$ ) содержатся фазы индивидуальных оксидов Pr и La, а никель присутствует в фазах смешанного оксида  $\text{MgO-NiO}$  и входит в состав шпинели  $\text{Ni}(\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ . На Рисунке 4.1.5 представлены электронно-микроскопические снимки для образца с увеличенным содержанием перовскита  $20\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / [10\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$ , для которого было показано образование перовскитоподобной фазы структуры  $\text{A}_2\text{BO}_4$  с межплоскостными расстояниями, близкими к  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  (Рисунок 4.1.5). Учитывая отсутствие рефлексов рутения на рентгенограммах и отсутствие отдельных частиц рутения на электронно-микроскопических снимках, можно

полагать, что рутений может входить в структуру перовскита  $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ , образующегося на поверхности носителя.



**Рисунок 4.1.5.** Электронно-микроскопические снимки и EDX для образца  $20\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / [10\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$ . Слева – шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , справа – перовскит  $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ .

Дополнительную информацию о состоянии никеля в образцах позволяет получить метод электронной спектроскопии диффузионного отражения (ЭСДО). На Рисунке 4.1.6. представлены спектры ЭСДО для образцов  $10\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / n\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с различным содержанием магния, в которых присутствуют три группы полос поглощения: 1)  $15600$  и  $16800 \text{ см}^{-1}$ , 2)  $20500$ ,  $21300$  и  $22500 \text{ см}^{-1}$ , 3)  $25900$  и  $27000 \text{ см}^{-1}$ . Согласно литературным данным, п.п. при  $15600$  и  $16800 \text{ см}^{-1}$  соответствуют катионам никеля в тетраэдрической координации ( $\text{Ni}^{2+}_{\text{Td}}$ ), а п.п. при  $25900$  и  $27000 \text{ см}^{-1}$  – в октаэдрической координации ( $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}$ ) [268]. П.п. второй группы обусловлены проявлением f-f-переходов катионов  $\text{Pr}^{3+}$  [269]. Можно полагать, что для образца  $\text{PrRu}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3 / 6\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , п.п. при  $15600$  и  $16800 \text{ см}^{-1}$  обусловлены d-d-переходами катионов  $\text{Ni}^{2+}_{\text{Td}}$ , а п.п. при  $27000 \text{ см}^{-1}$  -  $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}$ , входящих в шпинель  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . При увеличении концентрации магния  $\geq 10\%$  интенсивность п.п.  $\text{Ni}^{2+}_{\text{Td}}$  снижается, увеличивается интенсивность п.п. в области  $26000 \text{ см}^{-1}$  и появляется плечо при  $13100 \text{ см}^{-1}$ . Эти п.п. могут быть обусловлены d-d-переходами катионов  $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}$  в  $\text{NiO}$  или в твердом растворе  $\text{NiO-MgO}$  [269], что согласуется с данными РФА.



**Рисунок 4.1.6.** Спектры ЭСДО для катализаторов  $10\%PrNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/n\%Mg-\gamma-Al_2O_3$ :  
1) 6%Mg; 2) 10% Mg; 3) 15% Mg.

Таким образом, состояние никеля зависит от концентрации магния в носителе: при низкой концентрации магния никель преимущественно взаимодействует с  $\gamma-Al_2O_3$  с образованием  $Ni_x(Mg_{1-x})Al_2O_4$ , при увеличении содержания магния, когда в исходном носителе присутствует MgO, образуется твердый раствор NiO-MgO.

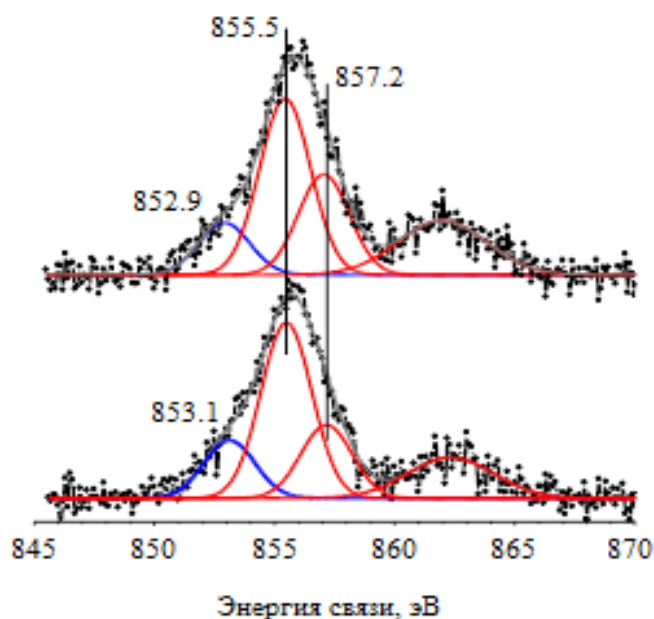
#### **4.1.3. Влияние содержание магния на поверхностный состав исходных катализаторов**

Данные о поверхностном составе некоторых носителей и катализаторов, полученные методом РФЭС, приведены в Таблице 4.1.3. Полученные результаты показывают, что при одинаковом содержании магния, его поверхностная концентрация выше для образца, полученного пропиткой  $\gamma-Al_2O_3$ , по сравнению с образцом, полученным пропиткой на стадии гидроксида алюминия. Поверхностная концентрация никеля повышается с ростом поверхностной концентрации магния и сопровождается образованием твердого раствора NiO-MgO, содержание которого растет с увеличением содержания магния в носителе выше 10 % вес.

**Таблица 4.1.3.** Состав поверхности некоторых носителей и катализаторов 10%  $\text{LnNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/6\text{-}10\%\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Состав	Элементный состав, % ат.						
	Al	Mg	Ni	La/Pr	Mg/Al	Ni/Al	Ni/La(Pr)
6% Mg- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^D$	16	1.1	0.00	0.00	0.06	-	-
6% Mg- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	18	1.6	0.00	0.00	0.09	-	-
10% LaRuNi/6% Mg- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3^D$	15	1.0	0.72	1.82	0.06	0.048	0.40
10% LaRuNi/6% Mg- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	15	1.3	1.13	2.06	0.09	0.075	0.55
10% PrRuNi/6% Mg- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	16	0.87	0.84	2.4	0.05	0.053	0.36
10% PrRuNi/10% Mg- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	16	1.6	1.0	3.0	0.1	0.063	0.34

РФЭС спектры  $\text{Ni}^{2p}$ , представленные на Рисунке 4.1.7, показывают, что никель в исследованных образцах находится в разных состояниях, что согласуется с данными ЭСДО. Энергия связи наиболее интенсивного пика 855,5 эВ соответствует двухвалентному никелю. Однако, данное состояние не является оксидом  $\text{NiO}$ , для которого характерны расщепленная форма основного пика линии  $\text{Ni}^{2p}$  с максимумами при 854 и 855,5 эВ и наличие интенсивного shake-up сателлита с энергией связи 861 эВ [270].



**Рисунок 4.1.7.** РФЭС спектры  $\text{Ni}^{2p}$ . 10% PrRuNi/6% Mg- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  (внизу) и 10% PrRuNi/10% Mg- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .

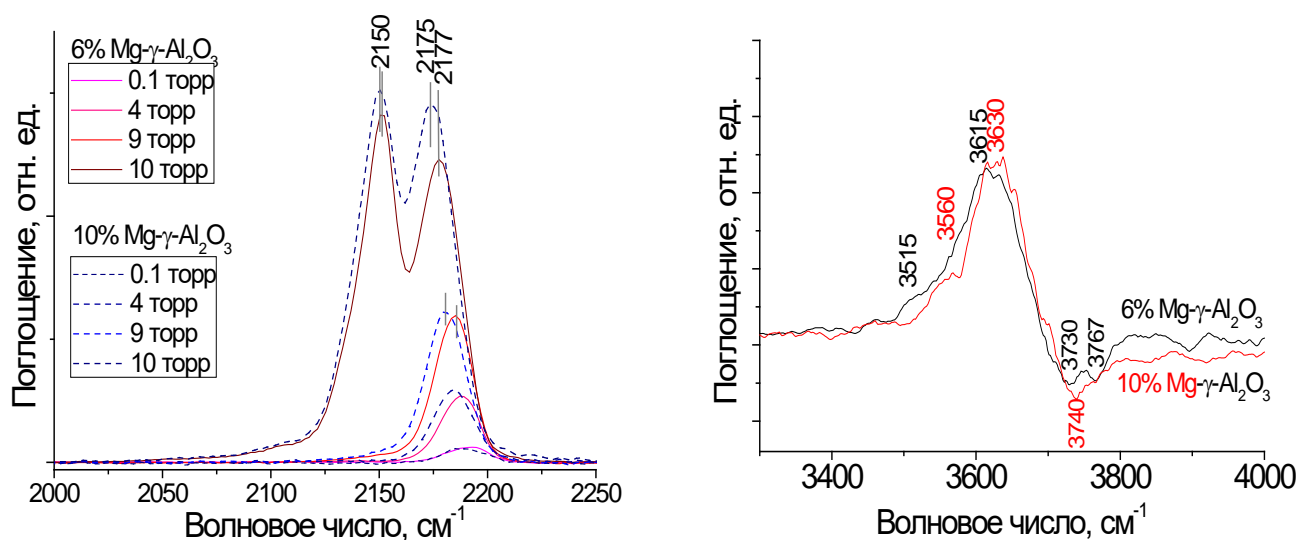
Отсутствие расщепления основного пика и пониженная интенсивность сателлита, свидетельствуют о том, что ионы  $\text{Ni}^{2+}$  взаимодействуют с оксидной матрицей. Кроме того, в спектрах  $\text{Ni}^{2p}$  присутствует дополнительное состояние с энергией связи 852,9-853,1 эВ,

соответствующее восстановленному никелю, который может образоваться в результате восстановления высокодисперсных кластеров в условиях измерения спектров РФЭС.

#### 4.1.4. Влияние содержания магния на кислотность поверхности носителя и катализаторов

Данные изучения кислотности поверхности носителей и катализаторов на их основе методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО приведены на Рисунках 4.1.8-4.1.9.

Данные изучения кислотности поверхности носителей и катализаторов на их основе методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО подтверждают снижение кислотности поверхности при увеличении поверхностной концентрации магния, и ее дальнейшее снижение при нанесении активного компонента.



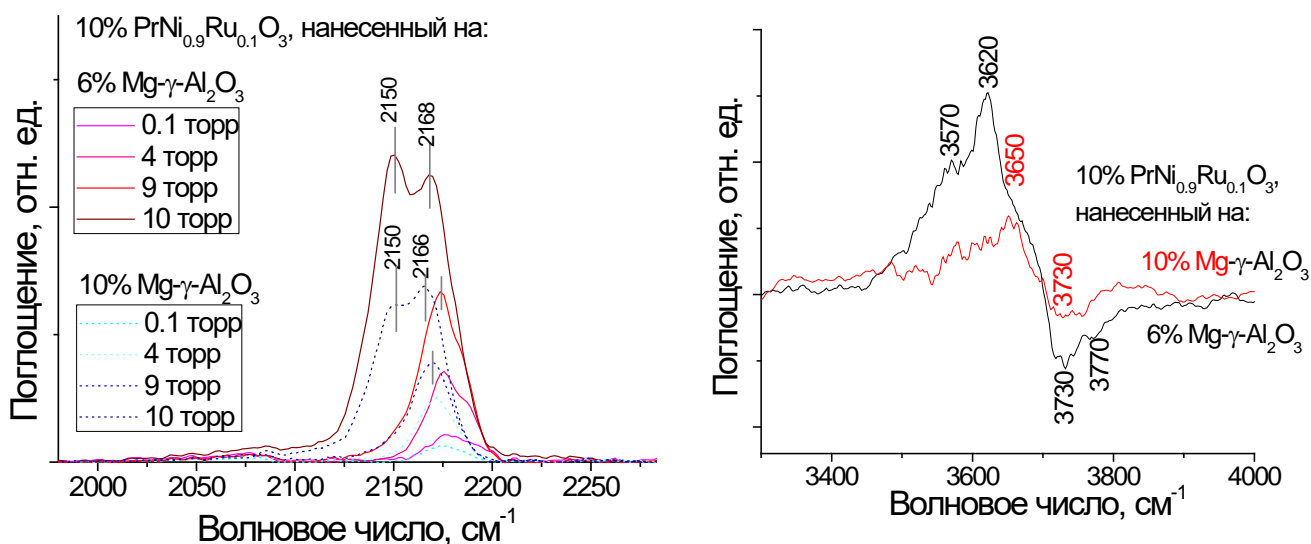
**Рисунок 4.1.8.** Данные ИК адс. СО для –носителей 6%Mg-  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10%Mg-  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после водородной предобработки:

- ИК-спектры СО, адсорбированного при 77 К и давлении СО 0,1 – 10 торр
- Разностный ИК-спектр СО, адсорбированного при 77 К и давлении СО 10 торр

В спектрах носителей 6%Mg-  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10%Mg-  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рисунок 4.1.8) при давлении СО 0,1 торр наблюдается малоинтенсивное плечо в области поглощения 2192 и 2189 см<sup>-1</sup>, положение которого при увеличении давления смещается до 2177 и 2175 см<sup>-1</sup>, соответственно, и сопровождается увеличением интенсивности пиков. Полоса поглощения в этой области соответствует комплексу СО с Льюисовскими кислотными центрами оксида алюминия - анионами Al<sup>3+</sup>. Полоса поглощения при 2150 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к адсорбции СО на ОН-группах либо на катионах Mg<sup>2+</sup>.

Сила Бренstedовской кислотности поверхности коррелирует со сдвигом п.п. ОН-групп при адсорбции СО. П.п. валентных колебаний гидроксильных групп на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются в области  $3570 - 3770 \text{ см}^{-1}$ . Бóльший сдвиг п.п. в область низких частот свидетельствует о более высокой кислотности ОН-группы (при этом наблюдаемые в разностном спектре отрицательные пики соответствуют положению исходных ОН-групп).

При давлении СО 10 торр для носителей  $6\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $10\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в области валентных колебаний гидроксильных групп появляются полосы поглощения при  $3570, 3620$  и  $3650 \text{ см}^{-1}$  (рис.4.1.8, б), характерные для адсорбции СО на ОН-группах с разной кислотностью. Наблюдаемый для образца  $10\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  сдвиг пиков в область высоких частот свидетельствует о снижении кислотности этих центров.



**Рисунок 4.1.9.** Данные ИК адс. СО для  $10\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / [6\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  и  $10\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / [10\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  после водородной предобработки:

- ИК-спектры СО, адсорбированного при 77 К и давлении СО 0,1 – 10 торр
- Разностный ИК-спектр СО, адсорбированного при 77 К и давлении СО 10 торр

На Рисунке 4.1.9 приведены ИК-спектры СО, адсорбированного при 77 К на катализаторах  $10\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / 10\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  после водородной предобработки при давлении СО 0,1 – 10 торр. Аналогичные спектры получены для других образцов. На спектре  $10\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / 10\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  п. п. при  $2150 \text{ см}^{-1}$  может относиться к адсорбции СО как на ОН-группах, так и на катионах празеодима либо на катионах  $\text{Mg}^{2+}$ . П.п. при  $2165\text{-}2190 \text{ см}^{-1}$  соответствуют адсорбции СО на катионах  $\text{Al}^{3+}$  (Льюисовских центрах). П.п.  $2085 \text{ см}^{-1}$  характерна для линейных комплексов СО с металлическим Ni или Ru.

Для исследованных катализаторов, смещение положения полос поглощения в области 3570 – 3730  $\text{см}^{-1}$  (Рисунок 4.1.9, б), характерных для комплексов СО, адсорбированных на ОН-группах оксида алюминия, максимально выраженное для катализатора 10%PrNi<sub>0,9</sub>Ru<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>/10%Mg- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показывает дальнейшее снижение кислотности по сравнению с носителями. В целом, проведенный анализ сдвига этих п.п. и величина сродства к протону (Таблица 4.1.3) соответствующих ОН-групп показали, что с увеличением концентрации Mg в исследуемых катализаторах снижается количество и сила поверхностных кислотных центров.

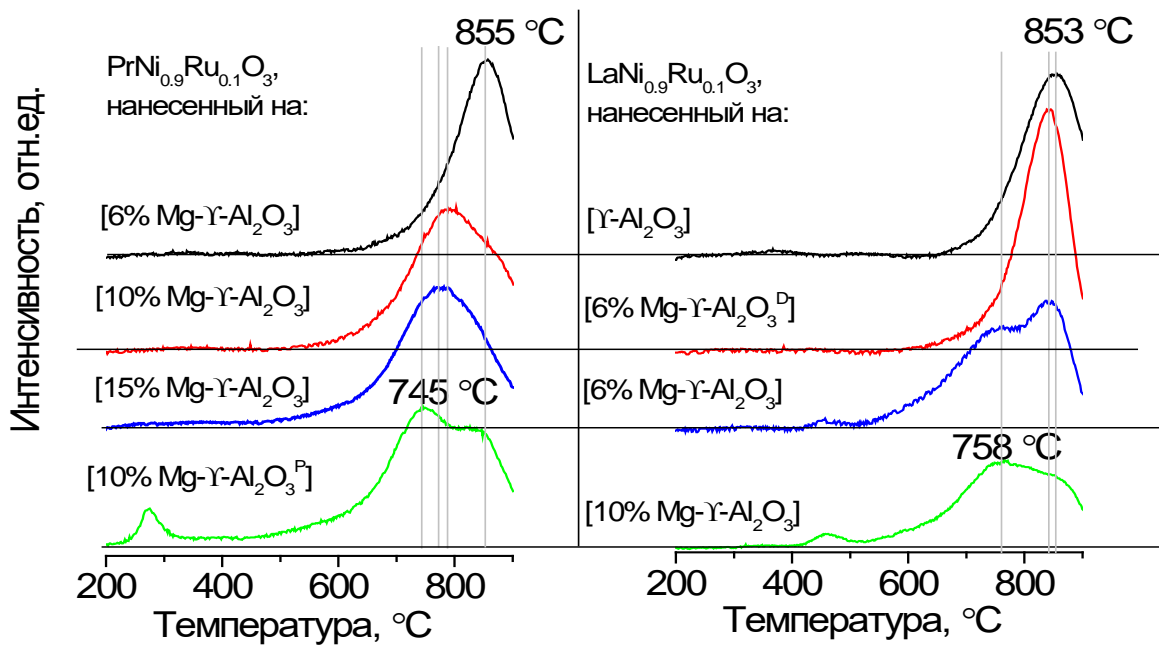
**Таблица 4.1.3.** Положение, величина сдвига и сродство к протону (СП) п.п. комплексов СО, адсорбированных на ОН-группах

Образец	$\nu_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	СП, кДж/моль
6% Mg- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3730	215	1223
	3770	155	1285
10% PrRu <sub>0,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub> /6% Mg- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3730	160	1280
	3770	150	1292
10% Mg- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3730	170	1268
	3770	140	1305
10% PrRu <sub>0,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub> /10% Mg- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3730	80	1413

#### **4.1.5. Влияние способа введения и содержания магния на способность к восстановлению никеля из предшественников катализаторов**

Типичные спектры H<sub>2</sub>-ТПВ для образцов LnNi<sub>0,9</sub>Ru<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>/0-15%Mg- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены на Рисунке 4.1.10. Во всех случаях, в спектрах присутствует высокотемпературный пик выше 600° и ряд широких линий с низкой интенсивностью в низкотемпературной области, при этом профиль спектров и положение пиков зависят от метода введения магния и его концентрации, и слабо зависит от природы редкоземельного элемента. Спектры 10%LaNi<sub>0,9</sub>Ru<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>/[ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] без магния и 10%LaNi<sub>0,9</sub>Ru<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>/[6%Mg- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>D</sup>], полученного пропиткой исходного гидроксида алюминия, практически идентичны: широкое низкотемпературное плечо ниже 400°С может соответствовать восстановлению высокодисперсных кластеров NiO. Высокотемпературный пик при 840-850°С относится к восстановлению NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Спектры образцов LaNi<sub>0,9</sub>Ru<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>/[6%Mg- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] и LaNi<sub>0,9</sub>Ru<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>/[10%Mg- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], полученных пропиткой сформированного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водными растворами с концентрациями магния 6 и 10% вес., имеют более сложный профиль. Это обусловлено появлением нового состояния никеля в связи с образованием твердого раствора NiO-MgO, как было показано методами РФА, ЭСДО и РФЭС. Спектр образца 10%PrNi<sub>0,9</sub>Ru<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>/[10%Mg- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>P</sup>], полученного нанесением магния на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из полимерного органического раствора, содержит низкотемпературный пик при 270 °С,

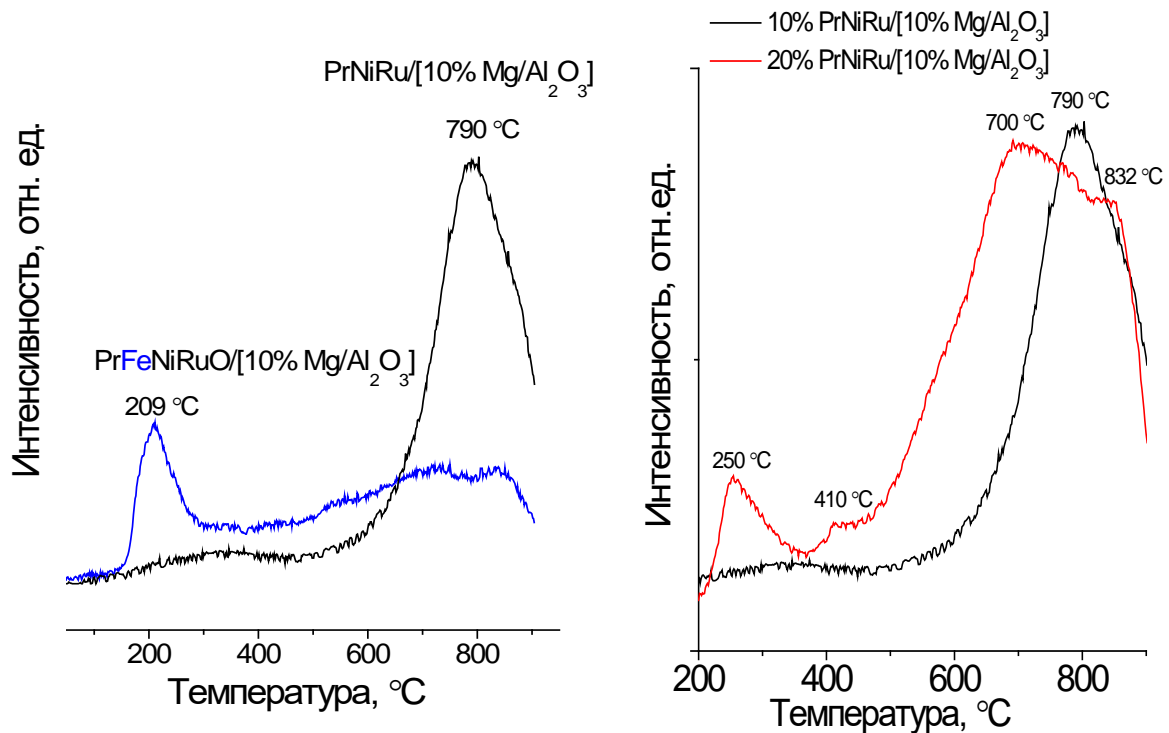
соответствующий восстановлению слабосвязанных с поверхностью носителя высокодисперсных частиц оксидов Ni и Ru. Для всех образцов, основной пик, расположенный в интервале температур 740-860 °С, отвечает восстановлению никеля из структуры шпинели. При увеличении содержания Mg, для образцов, как с лантаном, так и с празеодимом, наблюдается сдвиг этого пика в область низких температур. Такое поведение было показано в работах [157, 167, 169, 176] и соответствует более легкому, в сравнении с  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , восстановлению никеля из фазы смешанной шпинели  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ .



**Рисунок 4.1.10.** Спектры ТПВ- $\text{H}_2$  для образцов  $\text{LnNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/0\text{-}15\%\text{Mg-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

На Рисунке 4.1.11 представлены спектры ТПВ- $\text{H}_2$  для образцов  $10\% \text{PrFe}_x\text{Ni}_{0.9-x}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/[10\%\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  с содержанием железа  $x=0.6$  и  $x=0$ . Введение железа приводит к появлению на кривой восстановления низкотемпературного пика в области 200 °С, соответствующего восстановлению рутения, и слабого гало в рамках температур 500-900 °С. Такое затруднение восстановления никеля наиболее вероятно связано с образованием на поверхности железосодержащего перовскита, восстановление которого происходит при температурах выше 800 °С, как было показано в предыдущей главе.





**Рисунок 4.1.11.** Спектры ТПВ-H<sub>2</sub> для образцов  $m\text{Ln}(\text{Fe})_x\text{Ni}_{0.9-x}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/n\%\text{Mg}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :

- влияние содержания  $x$  железа ( $x = 0$  и  $x = 0.6$ )
- влияние процентного содержания  $m$  нанесенного перовскита

Повышение содержания перовскита до 20% вес. приводит к появлению четырех пиков на кривой восстановления, соответствующих четырем состояниям никеля в составе оксида. Низкотемпературный пик при 250 °C соответствует восстановлению высокодисперсных оксидов рутения, слабое плечо в районе 410 °C можно отнести к восстановлению никеля из индивидуального оксида. Учитывая данные, полученные методами ПЭМ и ЭСДО, широкий пик с максимумами при 700 и 832 °C соответствует восстановлению никеля из NiO-MgO, Ni<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и перовскитоподобной фазы Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>.

#### 4.1.6. Заключение к разделу 4.1

Комплексом физико-химических методов изучены особенности формирования катализаторов на основе никельсодержащих нанесенных сложнооксидных составов  $m\text{LnNi}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ru}_y\text{O}_3/n\text{Mg}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Исследование фазового состава и структуры полученных образцов носителей и катализаторов показало, что образцы  $m\text{LnNi}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ru}_y\text{O}_3/n\text{Mg}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с удельной поверхностью порядка 100-120 м<sup>2</sup>/г представляют собой оксиды со структурой шпинели с увеличенными параметрами решетки вследствие частичного встраивания в решетку катионов

магния и никеля. Было показано, что, в зависимости от состава подложки и содержания перовскита в составе катализатора, никель может находиться в твердом растворе  $\text{MgO-NiO}$ , в составе шпинели  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , и образовывать на поверхности перовскитоподобные структуры типа  $\text{A}_2\text{BO}_4$ .

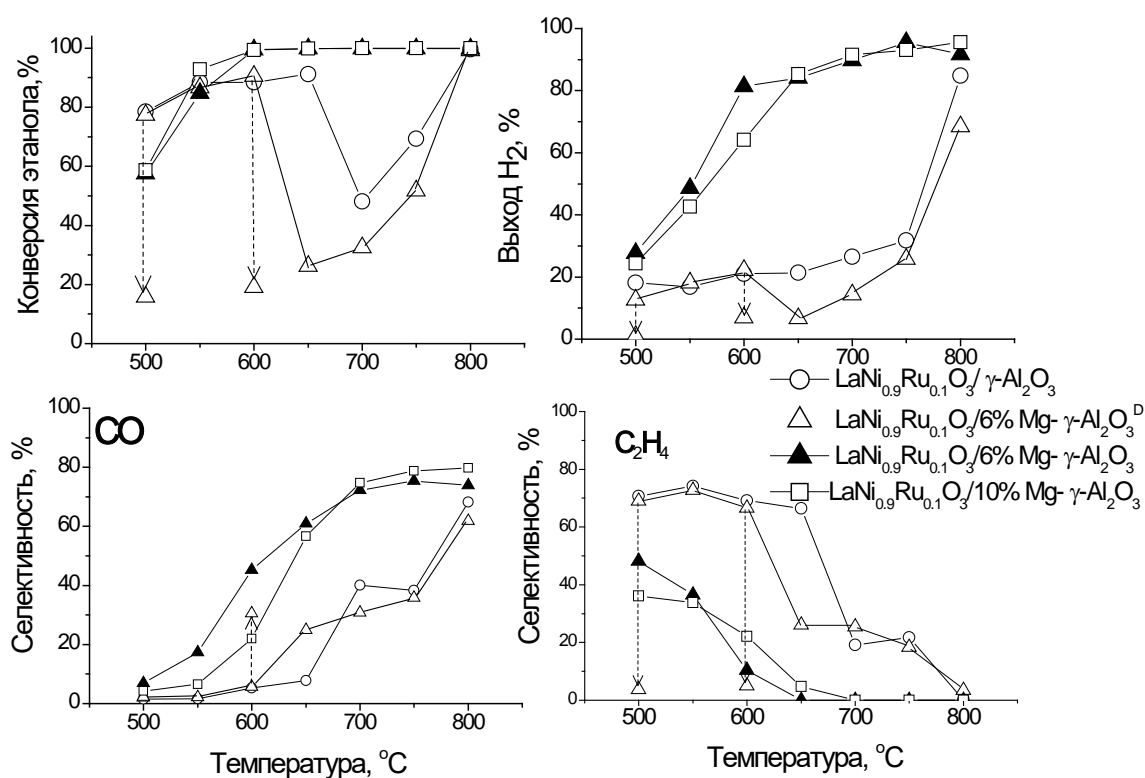
Установлено влияние метода введения магния, его содержания и состава перовскита на формирование активной фазы металлического никеля в процессе восстановительной обработки. По результатам  $\text{H}_2$ -ТПВ, снижение температуры восстановления катализаторов происходит при увеличении содержания Mg.

#### ***4.2. Каталитическая активность и стабильность к зауглероживанию в реакции паровой конверсии этанола***

Исследование каталитической активности серии было проведено в области температур 500-800 °С на фракции катализаторов 0.25-0.5 мм. в условиях, соответствующих холостому опыту, данные для которого приведены в Разделе 3.2.2, показало, что количество и способ внедрения магния, а также состав и количество нанесенного перовскита определяют каталитическое поведение получаемых систем.

##### Влияние способа нанесения магния.

Каталитическое поведение образцов на основе немодифицированного носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и на основе носителей, модифицированных методами, которые по результатам ф/х исследований не обеспечивают полного покрытия поверхности магнием ( $\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{D}}$ ,  $\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{P}}$ ), имеют схожие закономерности. Эти образцы демонстрируют низкую селективность по водороду в интервале температур 500-750 °С, а наблюдаемая конверсия этанола  $> 80\%$  при этих температурах сопровождается высоким выходом этилена (70%). Данная закономерность была показана для лантансодержащих образцов  $10\%\text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/[\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  без магния и для  $10\%\text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/[6\%\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{D}}]$ , на носителе, полученном введением магния на стадии гидроксида алюминия (Рисунок 4.2.1). Сравнение с образцом,  $10\%\text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/[6\%\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$ , полученным пропиткой магнием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , показывает существенное улучшение каталитических свойств при введении магния этим методом: 100% конверсия этанола для данного образца достигается уже при 600 °С, выход водорода близок к термодинамическому пределу во всем интервале температур, а выход по этилену при этой температуре не превышает 10%.



**Рисунок 4.2.1.** Влияние концентрации магния и способа его введения на активность и селективность катализаторов  $\text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/6\text{-}10\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в реакции ПКЭ. Фракция 0.25-0.5 мм, время контакта 0.07 сек.,  $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH} = 4$ .

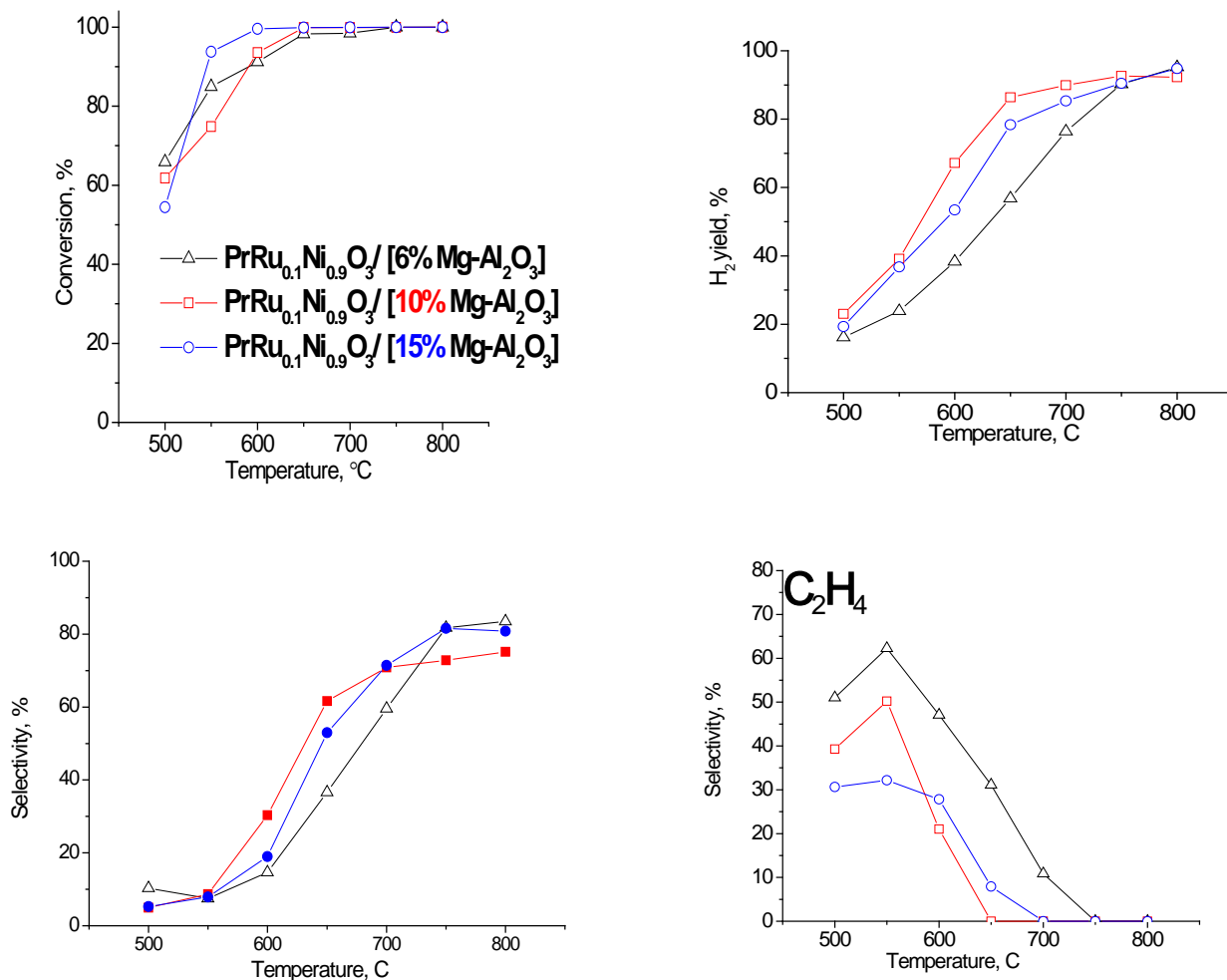
На Рисунке 4.2.2. приведено сравнение катализаторов с различными носителями на примере празеодимсодержащих образцов. Высокая селективность по этилену и метану и низкий выход по водороду в случае нанесения магния из органического предшественника для образца  $10\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/[10\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{P}}]$  согласуется с данными РФА и ЭСДО о слабом взаимодействии  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом катализаторы  $10\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/[10\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  и  $10\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/[\text{MgAl}_2\text{O}_3]$ , содержание магния в котором 17% вес., показывают сопоставимые результаты.

Полученные результаты подтверждают литературные данные и свидетельствуют о протекании реакции дегидратации адсорбированных интермедиатов реакции паровой конверсии на поверхности оксида алюминия. Более высокая поверхностная концентрация магния в образцах способствует снижению концентрации кислотных Льюисовских центров, ответственных за образование прочно связанных этокси-частиц – предшественников углерода,

что подтверждается снижением селективности по этилену с увеличением поверхностной концентрации магния.

## 2. Влияние содержания магния

Увеличение содержания магния в катализаторе также приводит к уменьшению селективности по этилену при  $T < 600$  °C, как для La-, так и для Pr-содержащих катализаторов. Данные конверсии этанола, выхода водорода, а также селективности по CO и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> для празеодимсодержащих образцов приведены на Рисунке 4.2.2.



**Рисунок 4.2.2.** Температурные зависимости конверсии этанола, выхода водорода и селективностей по CO и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> для празеодимсодержащих катализаторов с различным содержанием магния

Снижение селективности по этилену для этих составов коррелирует с уменьшением кислотности поверхности, рассчитанной по результатам ИК-спектроскопии адсорбированного CO (Таблица 4.2)

**Таблица 4.2.** Селективность по  $C_2H_4$  и сродство к протону (СП) (из ИК данных по адсорбции  $CO^*$  на гидроксильных группах – п.п.  $3730\text{ см}^{-1}$ ) в зависимости от содержания магния для катализаторов  $10\%PrNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/n\% Mg-\gamma Al_2O_3$ ,  $n=6,10$

СП, кДж/моль	Катализатор	
	$PrNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/6\% Mg-\gamma Al_2O_3$	$PrNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/10\% Mg-\gamma Al_2O_3$
	1280	1413
Селективность в $C_2H_4$ ,		
%		
500°C	50	40
550°C	62	50

\* $CO$  адсорбирован на катализаторах, восстановленных в смеси  $5\%H_2$  в  $He$  при  $400^\circ C$ .

Измерение каталитической активности лантансодержащих образцов с различным содержанием магния  $10\%LaNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/[nMg-\gamma-Al_2O_3]$  в реакции паровой конверсии этанола показали, что выход водорода и селективность по  $CO$  и  $CO_2$  для катализаторов на основе носителей  $\gamma-Al_2O_3$  и  $6\% Mg-\gamma-Al_2O_3^D$  с низким поверхностным содержанием магния значительно ниже, чем для других составов. В то же время, с ростом поверхностного содержания магния снижается селективность по этилену, что обусловлено снижением концентрации кислотных Льюисовских центров на поверхности носителя (Рисунок 4.2.2).

Изучение методом ИК спектроскопии *in situ* поверхностных комплексов и газообразных продуктов, образующихся при взаимодействии этанола и смеси этанол-вода с поверхностью катализатора показало, что увеличение концентрации магния способствует образованию преимущественно слабосвязанных монодентатных этокси-групп с высокой реакционной способностью [271].

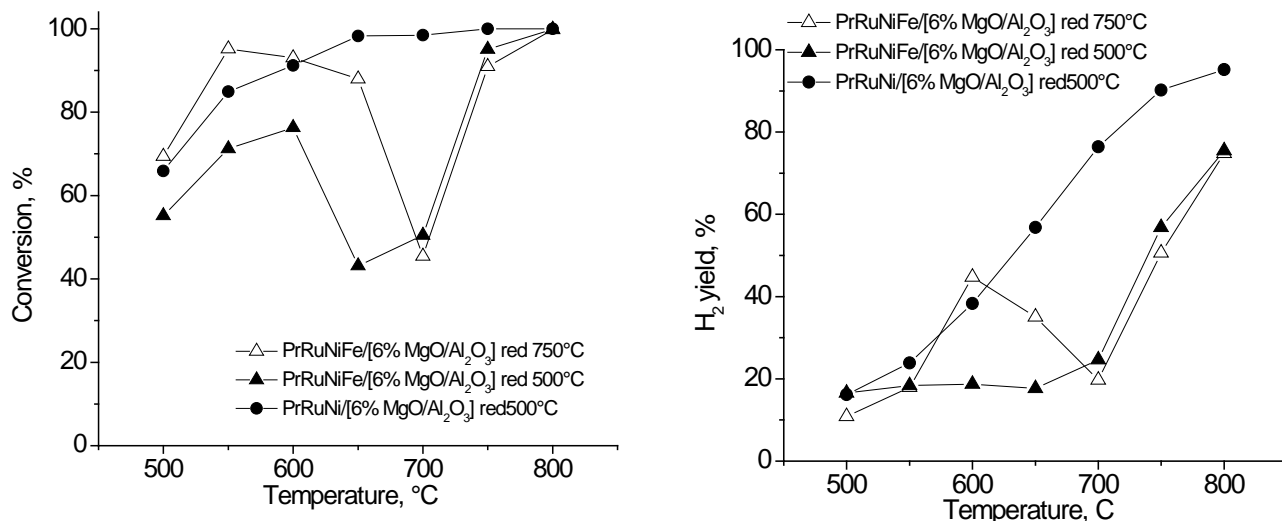
### 3. Влияние природы редкоземельного элемента

При содержании магния в катализаторе выше 10% вес., никельсодержащие катализаторы на основе лантана и на основе празеодима проявляют идентичную активность (Рисунки 4.2.1, 4.2.2). Высокие конверсии этанола для образцов достигаются уже при  $600^\circ C$  при сохранении высоких значений выхода водорода и  $CO$ , а также низкой селективности по побочным продуктам.

### 3. Влияние содержания железа

Результаты испытаний (Рисунок 4.2.3) железосодержащих нанесенных катализаторов  $10\%PrFe_{0.6}Ni_{0.3}Ru_{0.1}O_3/[6\%Mg-\gamma-Al_2O_3]$  показывают, что они неактивны в реакции паровой конверсии этанола. Выход водорода и конверсия этанола соответствуют газофазной некаталитической реакции, и остаются низкими при повышении температуры

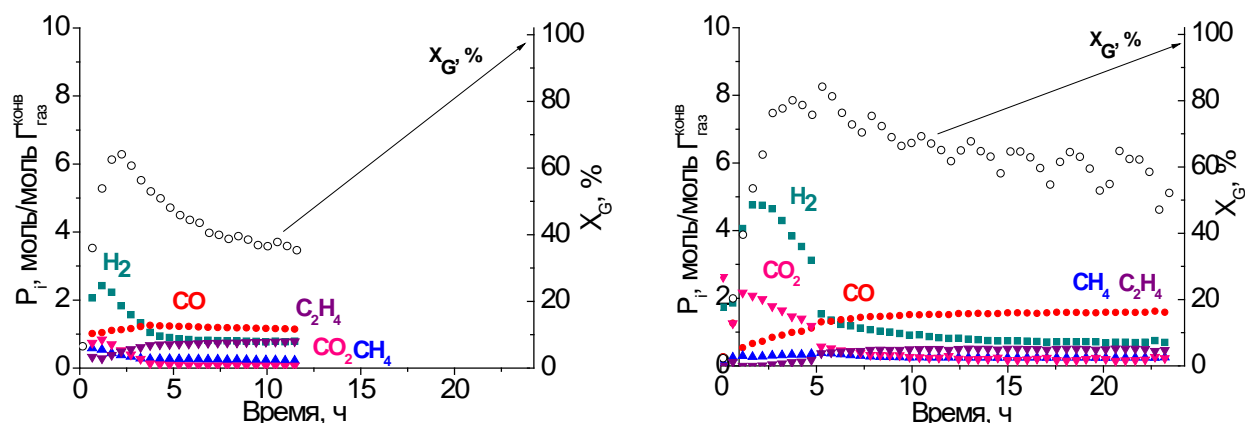
восстановительной предобработки с 500 до 700 °С. Наиболее вероятно, это связано с затруднением восстановления никеля в результате образования на поверхности ферритов никеля  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , восстановление которых происходит при температурах выше 1000 °С.



**Рисунок 4.2.3.** Температурные зависимости конверсии этанола и выхода водорода для образцов 10%  $\text{Pr}(\text{Fe})_x\text{Ni}_{0.9-x}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{n}\% \text{Mg}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с содержанием железа  $x = 0$  и  $x = 0.6$ , восстановленных при температурах 500 и 750 °С

#### 4.3. Каталитическая активность и стабильность к зауглероживанию в реакциях паровой/парокислородной конверсии глицерина.

Катализаторы на основе немодифицированного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и на основе носителя 6% Mg- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{D}}$ , для которого не удалось добиться равномерного покрытия поверхности магнием, не активны в реакции паровой конверсии глицерина. Для примера, на Рисунке 4.3.1. приведены данные для образца 10%  $\text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/[6\% \text{Mg}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{D}}]$ . Незначительное повышение продуктивности по водороду в первые часы реакции говорит о ненулевой начальной активности катализатора. Тем не менее, после 4 часов реакции продуктивность по водороду приходит к постоянному значению 0,8 моль  $\text{H}_2$ /моль глицерина, которое не меняется до конца проведения эксперимента и соответствует газофазной некаталитической реакции. Таким образом, для этих образцов наблюдается быстрая дезактивация, связанная с участием кислых центров поверхности в образовании углерода, блокирующего активные металлические центры. Добавление в реакционную смесь кислорода (Рисунок 4.3.1, б) способствует значительному повышению конверсии глицерина за счет увеличения селективности по CO, однако выход водорода достигает максимума в 3.5 моль  $\text{H}_2$ /моль глицерина после 3 часов реакции, и падает до 0.8 моль  $\text{H}_2$ /моль глицерина уже после 7 часов реакции.



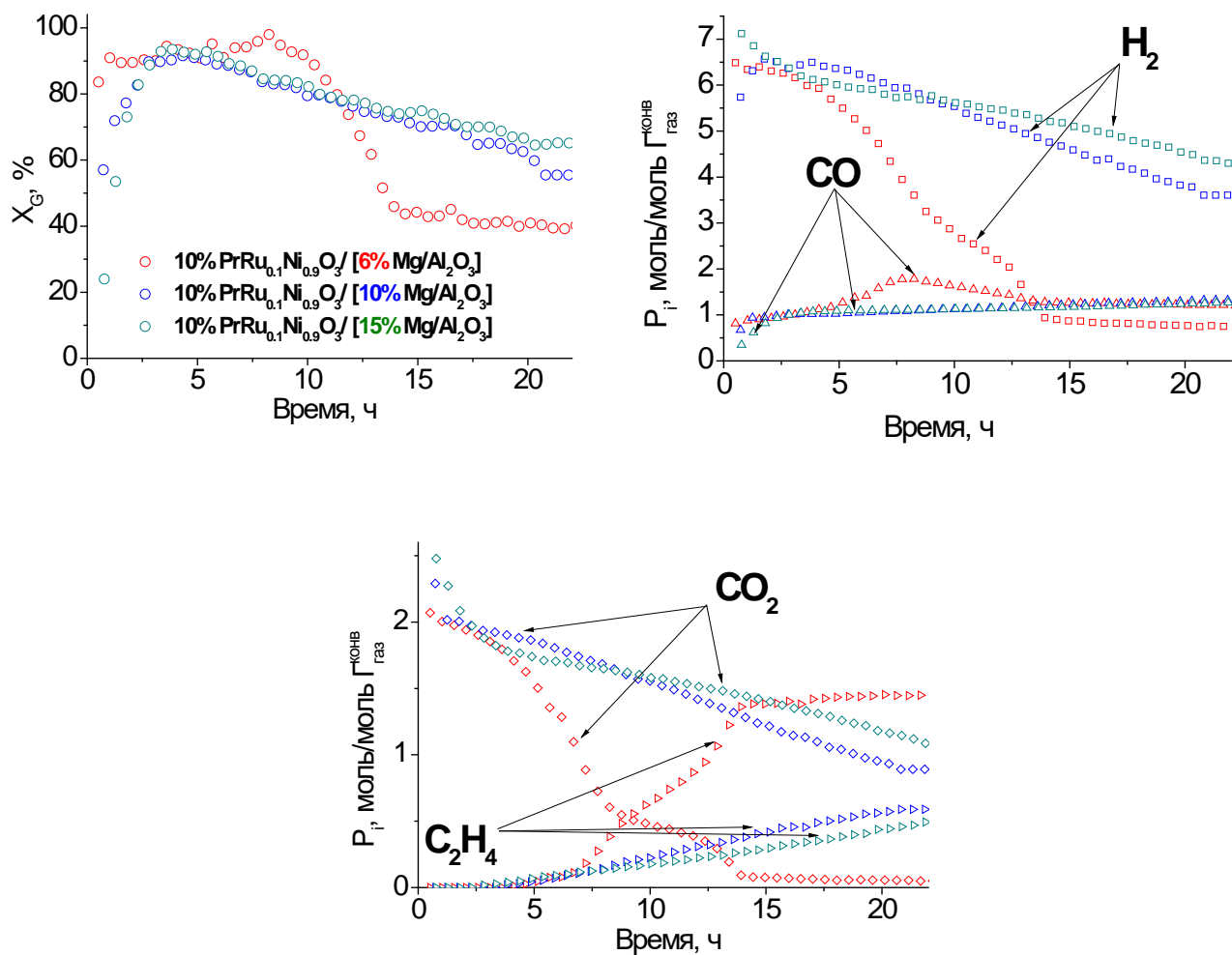
**Рисунок 4.3.1.** Конверсия в газовую фазу и продуктивности газовых продуктов для образца  $10\% \text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / [6\% \text{Mg}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{D}}]$  в реакциях а) ПКГ, б) ПККГ

В связи с этим, реакцию проводили для наиболее перспективных нанесенных катализаторов на основе носителей, модифицированных методом пропитки сформированного оксида алюминия из водного раствора. Полные данные о селективностях по газовым продуктам и конверсии глицерина в газовую фазу для исследованных составов приведены в приложении.

Стабильность определяется в большей степени методом введения и содержанием магния, селективность по водороду и побочным продуктам и конверсия – составом перовскита.

#### 1. Влияние содержания магния.

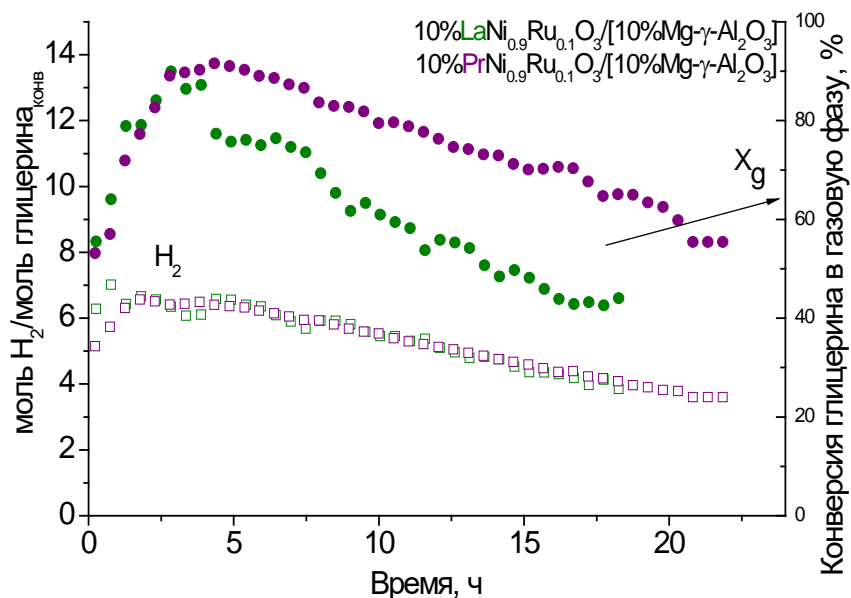
Зависимости продуктивностей по основным продуктам, а также конверсии глицерина в газовую фазу для празеодимсодержащей серии с различным содержанием магния  $10\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / [n\% \text{Mg}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  от времени реакции представлены на Рисунке 4.3.2. Максимальная активность для этих катализаторов достигается после пяти часов реакции. Максимальный выход водорода соответствует термодинамическую пределу (6,2 моль  $\text{H}_2$ /моль глицерина). Скорость дезактивации после пяти часов реакции зависит от содержания магния в образцах. Образец с содержанием магния 6% вес. показывает самое стремительное падение выхода водорода при некотором сохранении высокого значения конверсии глицерина за счет увеличения выхода этилена.



**Рисунок 4.3.2.** Конверсия в газовую фазу и продуктивности газовых продуктов в реакции ПКГ,  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , для образцов  $10\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / [n\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  с различным содержанием магния в носителе

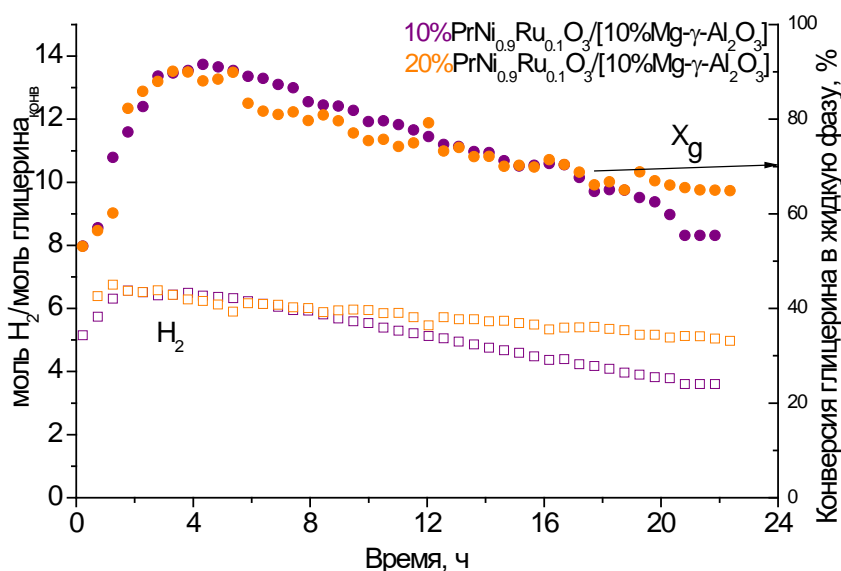
Каталитическая активность в реакции паровой конверсии глицерина в большей степени зависит от природы редкоземельного элемента в составе нанесенного перовскита, чем это наблюдалось для реакции паровой конверсии этанола. В целом, конверсия глицерина выше для Pr-содержащих катализаторов. На Рисунке 4.3.3 представлено сравнение каталитического поведения  $10\% \text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / [10\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  и  $10\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / [10\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  образцов.





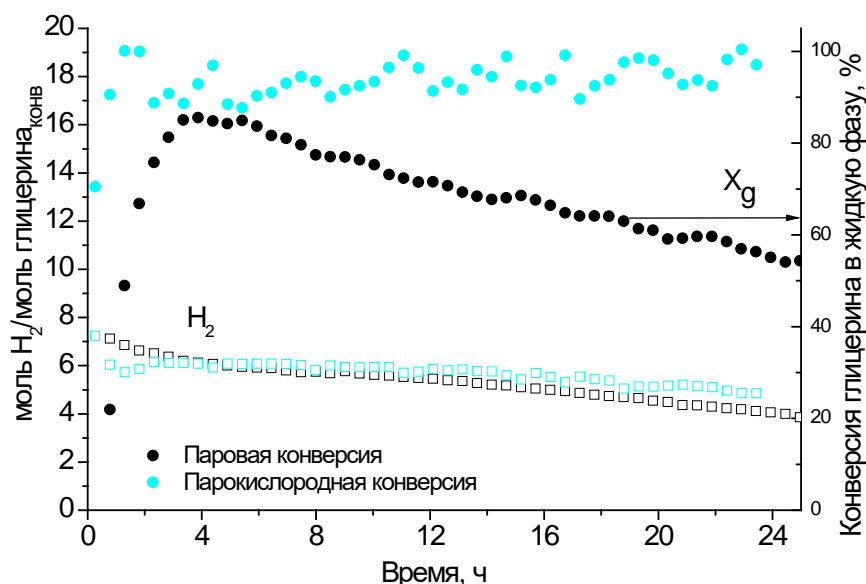
**Рисунок 4.3.3.** Конверсия в газовую фазу и продуктивности газовых продуктов в реакции ПКГ,  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , для образцов  $10\%\text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/[10\%\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  и  $10\%\text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/[10\%\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$

Сравнение активности образцов с содержанием перовскита 10 и 20% (Рисунок 4.3.4) показывает сопоставимые значения начальной конверсии глицирина и скорости ее падения. Тем не менее, для образца 20% выход водорода демонстрирует лишь незначительное уменьшение со временем, и после 20 часов реакции составляет 5 моль  $\text{H}_2$ /моль глицирина (80% от термодинамического предела).



**Рисунок 4.3.4.** Конверсия в газовую фазу и продуктивности газовых продуктов в реакции ПКГ,  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , для образцов  $10\%\text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/[10\%\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  и  $10\%\text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/[10\%\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$

Добавление в реакционную среду кислорода позволяет значительно улучшить стабильность катализаторов при сохранении высокого выхода по водороду. На Рисунке 4.3.5 представлены зависимости селективности по водороду и конверсии этанола от времени для наиболее стабильного в ПКГ катализатора  $10\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / [15\% \text{Mg}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$ .



**Рисунок 4.3.5.** Конверсия в газовую фазу и продуктивность по водороду для образца  $10\% \text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / [15\% \text{Mg}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  при  $T = 650^\circ \text{C}$  в реакциях ПКГ и ПККГ

#### Заключение к главе 4

Установлена взаимосвязь содержания магния, способа его введения, а также состава и количества наносимого перовскитного предшественника на активность, стабильность и селективность катализаторов в реакциях паровой конверсии этанола, паровой и парокислородной конверсии глицирина. По результатам каталитических испытаний, все исследованные катализаторы активны в изучаемых реакциях. Показано, что активность, селективность и стабильность катализаторов зависит как от природы лантаноида и переходного металла, так и от метода получения и модифицирования катализатора. Наиболее активными и стабильными катализаторами являются образцы, в состав которых входят Pr и Ni. Модифицирование  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  MgO, снижающее кислотность носителя, приводит к меньшему зауглероживанию нанесенных катализаторов  $10\% \text{LnNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 / n\text{Mg}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Показано, что добавление кислорода в реакционную среду позволяет снизить образование всех форм углеродистых отложений.

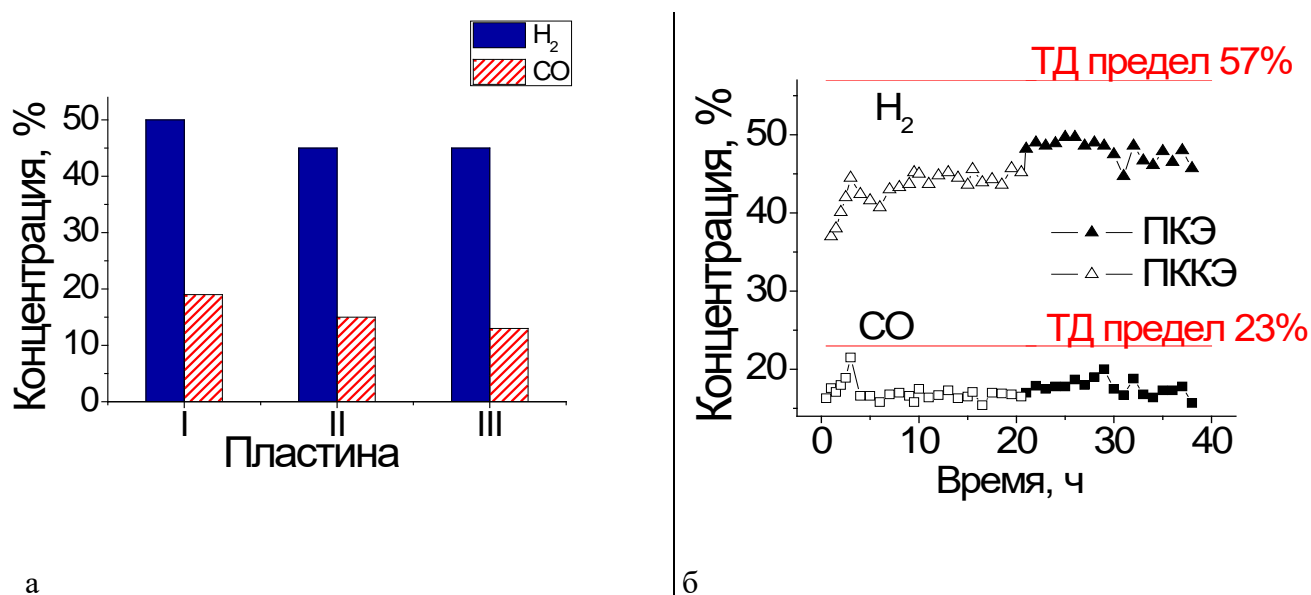
**ГЛАВА 5. Структурированные каталитические системы на основе  $\text{LnNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{nMg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , нанесенных на различные пеноносители: оценка каталитических свойств и стабильности в реакциях паровой и парокислородной конверсии этанола в концентрированных смесях**

Активность катализатора  $10\%\text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/6\%\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , нанесенного на пористые пластины из Ni-Al сплава, Ni-Al-SiC и Ni-Al-SiC/корунд керамики изучали в реакциях паровой и парокислородной конверсии этанола в концентрированных смесях при температуре  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , времени контакта 1 с и составах реакционной смеси:

ПККЭ                     $29\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 57\% \text{H}_2\text{O} + 3\% \text{O}_2 + 10\% \text{N}_2$ ;

ПКЭ                       $30\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 60\% \text{H}_2\text{O} + 10\% \text{N}_2$ .

Для всех исследованных катализаторов, конверсия этанола в данных условиях составила 100 %.



**Рисунок 5.1. а** – Концентрация  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в продуктах реакции ПККЭ для катализатора  $10\%\text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/6\%\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , нанесенного на (I) Ni-Al, (II) SiC/Al-Si-O и (III) корунд/Al-Si-O пеноподложки. **б** - Концентрация  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в продуктах реакции в испытаниях на стабильность, проведенных последовательно для реакций ПККЭ и ПКЭ для катализатора  $10\%\text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/6\%\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , нанесенного на Ni-Al пеноподложку.

На Рисунке 5.1. а) приведены сравнительные данные концентраций  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в продуктах реакции парокислородной конверсии этанола для трех разных носителей. Как видно из графика, наилучшие выходы по водороду и монооксиду углерода составили 49 и 27 %, соответственно, и получены для образца на пенометаллическом Ni-Al носителе, высокая активность которого обусловлена более высокой теплопроводностью, что обеспечивает эффективный теплоперенос

вдоль каталитического слоя. Проведенные для этого катализатора [10%LaNi<sub>0.9</sub>Ru<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>/6%Mg- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Al пеноподложка] испытания на стабильность в реакциях ПККЭ и ПКЭ, выполненные последовательно на одной пластине показали, что катализатор не теряет активность в течение 40 часов работы в концентрированных смесях (Рисунок 5.1. б).

## Основные выводы и результаты работы

1. Показано, что, при синтезе сложных оксидных предшественников с использованием модифицированного метода Пекини с последующим прокаливанием при 700 - 900 °С, однофазный перовскит  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ) орторомбической структуры образуется при  $x \leq 0.3$  для Ni и  $x \leq 0.4$  для Co;  $y = 0-0.1$ . В случае образцов 5% M/PrFeO<sub>3</sub>, полученных пропиткой, Ni (Co) не входят в структуру перовскита и присутствуют в виде индивидуальных оксидов NiO или Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
2. Установлено, что при восстановлении оксидных предшественников - перовскитов  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Ru}_y\text{O}_3$ , при 800°С в результате их частичного разложения образуются катализаторы, содержащие наночастицы оксида LnO<sub>x</sub> и сплава (Ni-Fe, Co-Fe или Ni-Fe-Ru) с размером ~10 нм, прочносвязанные с поверхностью оставшегося перовскита. Показано, что такая структура обеспечивает более высокую стабильность катализаторов в реакциях паровой конверсии этанола и глицерина по сравнению с катализаторами 5 % M/PrFeO<sub>3</sub>, полученными пропиткой. Наиболее активными и стабильными катализаторами являются образцы на основе предшественников  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $y=0-0.1$ ), что обусловлено легкостью их восстановления и окислительно-восстановительными свойствами образующегося оксида празеодима.
3. Показано, что при синтезе нанесенных исходных образцов  $m\text{Ln}(\text{Fe})_x\text{Ni}_{0.9-x}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/n\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $m=10-20\%$ ,  $n=6-10\%$  масс.) пропиткой соответствующими растворами происходит внедрение магния и никеля в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при этом введение магния снижает кислотность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и его концентрация влияет на взаимодействие никеля с носителем: при  $n=6\%$  никель преимущественно внедряется в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с образованием шпинели  $\text{Ni}_x(\text{Mg}_{1-x})\text{Al}_2\text{O}_4$ , при  $n \geq 10\%$  дополнительно образуется твердый раствор NiO-MgO. При содержании перовскита 20% часть никеля может также входить в состав поверхностных перовскитоподобных структур  $\text{PrNi}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_3$  и  $\text{Pr}_2\text{Ni}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_4$ .
4. Показано, что восстановление  $m\text{Ln}(\text{Fe})_x\text{Ni}_{0.9-x}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/n\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с образованием высокодисперсных металлических частиц Ni и сплава Ni-Ru определяется степенью взаимодействия никеля с носителем, которая зависит от концентрации магния и перовскита: ее увеличение приводит к снижению температуры восстановления.
5. Установлено, что активность и стабильность нанесенных катализаторов на основе  $m\text{Ln}(\text{Fe})_x\text{Ni}_{0.9-x}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/n\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  во всех исследуемых реакциях увеличивается с ростом концентрации магния, вследствие снижения концентрации кислотных центров на поверхности носителя, способствующих зауглероживанию. Показано, что катализаторы оптимального

состава 10-20%  $\text{PrNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/10\%\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . обеспечивают наибольший выход водорода (~90%) и стабильность в течение ~ 20 часов в паровой конверсии этанола.

б. Показана высокая активность структурированных катализаторов на основе макропористых Ni-Al, SiC/Al-Si-O и Ni-Al-SiC/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> носителей в реакции паровой конверсии этанола в пилотном реакторе. Оптимизированный структурированный катализатор на основе металлического Ni-Al носителя обеспечивает выход водорода 80-87% в реакциях парокислородной и паровой конверсии этанола в реальных смесях (концентрация этанола 30%) в пилотном реакторе в течение 40 часов (T = 850 °C, время контакта 1 с.).

### Список опубликованных по теме диссертации работ

1. Arapova M. V., Pavlova S. N., Rogov V. A., Krieger T. A., Ishchenko A.V., Roger A.-C. Ni(Co)-Containing Catalysts Based on Perovskite-Like Ferrites for Steam Reforming of Ethanol // *Catalysis for Sustainable Energy* – 2014. - V. 1. - P. 10–20.
2. Arapova M. V., Pavlova S. N., Larina T. V., Glazneva T.S., Rogov V. A., Krieger T. A., Sadykov V. A., Smorygo O., Parkhomenko K., Roger A.-C. Hydrogen and syngas production via ethanol steam reforming over supported nickelates // *Proceedings of the Energy and Materials Research Conference (EMRS 2015)* / Ed. A. Mendes-Vilas. - Boca Raton, USA: Brown Walker Press, 2015. - P. 131-135.
3. Sadykov V. A., Pavlova S. N., Alikina G. M., Sazonova N. N., Mezentseva N. V., Arapova M. V., Rogov V. A., Krieger T. A., Ishchenko A. V., Gulyaev R. V., Zadesenets A. V., Roger A. C., Chan-Thaw C. E., Smorygo O. L. Perovskite-based Catalysts for Transformation of Natural Gas and Oxygenates into Syngas // *Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance* / Eds.: J. Zhang, H. Li. – InTech.Nova Science publishers – 2013. – P. 1-58,
4. Sadykov V. A., Chub O., Chesalov Yu., Mezentseva N., Pavlova S. N., Arapova M. V., Rogov V.A., Simonov M.N., Roger A.-C., Parkhomenko K., Van Veen A. C. Mechanism of ethanol steam reforming over Pt/(Ni+Ru)-promoted oxides by FTIRS in situ // *Topics in Catalysis*. 2016. – V. – 59. P. - 1332–1342.
5. 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 // *International Journal of Hydrogen Energy*. -2015. – V. 40. – I. 24. – P. 7511-7522.

### Тезисы конференций

1. Арапова М.В., Павлова С.Н., Садыков В.А. Получение водорода и синтез-газа в паровой конверсии этанола с использованием перовскитов  $\text{LnFeNiMO}_3$  (M=Co, Mn, Ru) как предшественников катализаторов // Всероссийская конференция “Катализ: от науки к промышленности”. – Томск. - 2013. – С. 248-249.
2. Arapova M. V., Pavlova S. N., Sadykov V. A., Rogov V. A., Krieger T. A., Ishchenko A.V., Roger A.-C., Ni(Co)-containing catalysts based on perovskite-like ferrites for steam reforming of ethanol // Вторая Международная конференция «Катализ для переработки возобновляемого сырья: топливо, энергия, химические продукты» (CRS-2). - Лунд, Швеция. – 2013. – С. 81-82.
3. Pavlova S., Arapova M., Alikina G., Rogov V., Krieger T., Sadykov V., Roger A.-C., Chan –Thaw C. E. Hydrogen and syngas production by steam reforming of ethanol using  $\text{LnFeNiMO}_3$  (M=Co, Mn, Ru) perovskites as catalyst precursors // 11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI. - Lyon, France. – 2013. - P. 585.
4. Pavlova S., Arapova M., Alikina G., Rogov V., Krieger T., Sadykov V., Roger A.-C. Steam reforming of ethanol for hydrogen and syngas production over perovskite-type Ni(Co, Ru) ferrites as

catalyst precursors // The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7). – 2014. - Kyoto, Japan. – P. O-A22 (19).

5. Павлова С.Н., Арапова М.В. Пархоменко К.В., Садыков В.А. Конверсия биотоплив в водород и синтез-газ на сложноокисных железосодержащих катализаторах // Всероссийская научная молодежная школа-конференция «ХИМИЯ ПОД ЗНАКОМ СИГМА: исследования, инновации, технологии». – 2014. – Омск. – С. 156.

6. Arapova M. V., Pavlova S. N., Larina T. V., Rogov V. A., Krieger T. A., Sadykov V. A., Smorygo O., Parkhomenko K., Roger A.-C. Hydrogen and syngas production via ethanol steam reforming over supported ferrites-nickelates // Energy&Materials Research Conference EMR2015. – 2015. - Madrid, Spain. – P. 138.

7. Sadykov V., Arapova M., Smal E., Pavlova S., Roger A.-C., van Veen A. Nanocomposite catalysts of biofuels transformation into syngas: design and performance // Bit's 6th Annual Global Congress of Catalysis. – 2015. - Xi'an, China. – P. 45.

8. Sadykov V., Chub O., Chesalov Yu., Mezentseva N., Pavlova S., Arapova M., Roger A.-C., Parkhomenko K., Van Veen A.C. Mechanism of Ethanol Steam Reforming over Pt/(Ni+Ru) Promoted Oxides by FTIRS in situ // 12th European Congress on Catalysis (EuropaCat-XII). – 2015. - Kazan, Russia. - P. 968.

9. Sadykov V.A., Fedorova Yu. E., Mezentseva N.V., Krieger T.A., Ereemeev N.F., Arapova M.V., Ishchenko A.V., Salanov A.N., Pelipenko V.V., Muzykantov V.S., Ulikhin A.S., Uvarov N.F., Bobrenok O.F., Vlasov A.Yu., Korobeynikov M.V., Bryazgin A.A., Arzhannikov A.V., Kalinin P.V., Smorygo O.L., Thumm M.K.A. Radiation thermal sintering design of oxygen separation membranes and solid oxide fuel cells // Taiwan-Russia Symposium on Radiation Technology. - 2015. – Hsinchu, Taiwan. - P. 11 – 12.

10. Arapova M., Pavlova S., Larina T., Rogov V., Krieger T., Sadykov V., Glazneva T., Smorygo O., Parkhomenko K., Roger A.-C. Hydrogen production via ethanol steam reforming over supported nickelates: from powders to structured catalysts // 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI. – 2015. - Kazan, Russia. – P. 1210 - 1211.

11. Arapova M.V., Pavlova S.N., Parkhomenko K.V., Glasneva T.S., Larina T.V., Rogov V.A., Krieger T.A., Sadykov V.A., Roger A.-C. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil's light components – ethanol and glycerol – over supported nickelates // 4th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "CATALYST DESIGN. From Molecular to Industrial level". - 2015. - Kazan, Russia. – P. 55-56.

12. Arapova M., Pavlova S., Parkhomenko K., Glasneva T., Larina T., Sadykov V., Roger A.-C., Smorygo O. Steam reforming of ethanol and glycerol over functionally graded nickelate-based catalysts: from grain to structured catalysts // FCCat, the 1st French Conference on Catalysis. -2016. - Frejus, France. – P. 137.

13. Arapova M., Parkhomenko K., Roger A.-C., Pavlova S., Sadykov V. Perovskite-like nickelates for hydrogen production via steam reforming of oxygenates // 2nd EFCATS-CNRS European Summer School on Catalyst Preparation: Fundamental Concepts and Industrial Requirements". – 2016. - Ardeche, France. – P. 14.



14. Arapova M.V., Pavlova S.N., Sadykov V.A., Larina T.V., Glazneva T.S., Parkhomenko K., Roger A., Smorygo O.L. Steam Reforming of Ethanol over Functionally Graded Catalysts Based on Nickelates: From Grain to Structured Catalysts // 11 Natural Gas Conversion Symposium (NGCS 11). - 2016. – Tromsø, Norway. – P. 1124.
15. Pavlova S., Arapova M., Sadykov V., Rogov V., Krieger T., Ishchenko A. Formation of metal-oxide nanocomposite catalysts from perovskites during reforming reactions // IV Scientific Conference BORESKOV READINGS. – 2017. – Novosibirsk, Russia. P. 155.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

- [1] World Energy Outlook, МЭА, 2009 // <http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebiste/2009/WEO2009.pdf>
- [2] Российское энергетическое агентство, ФГБУ РЭА Минэнерго РФ, Биоэнергетика России в XXI веке, Москва, 2012.
- [3] International energy agency technical report, 2013 key world energy. Statistics. 2013. // [publications/freepublications/publication/KeyWorld2013\\_FINAL\\_WEB.pdf](http://publications/freepublications/publication/KeyWorld2013_FINAL_WEB.pdf)
- [4] Vamvuka D. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes—An overview // *International Journal of Energy Research*. – 2011. – V. 35. – P. 835–862.
- [5] Ben-Iwo J., Manovic V., Longhurst P. Biomass resources and biofuels potential for the production of transportation fuels in Nigeria // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – V. 63. – P. 172–192.
- [6] Florez-Orrego D., Silva J.A.M., de Oliveira S. Exergy and environmental comparison of the end use of vehicle fuels: the Brazilian case // *Energ Convers Manag*. – 2015. – V. 100. – P. 220–31.
- [7] Carlos R., Khang D. Characterization of biomass energy projects in Southeast Asia // *Biomass and Bioenergy*. – 2008. – V. 32. – P. 525-532.
- [8] Panwar N.L., Kaushik S.C., Kothari S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – V. 15. – P. 1513-1524.
- [9] van Eijck J., Batidzirai B., Faaij A. Current and future economic performance of first and second generation biofuels in developing countries // *Applied Energy*. – 2014. – V. 135. – P. 115–141.
- [10] Доклад «Энергетика и устойчивое развитие в России» // [www.undp.ru/documents/NHDR\\_2009\\_Russian.pdf](http://www.undp.ru/documents/NHDR_2009_Russian.pdf)
- [11] Указ Президента РФ от 04.06.2008 N 889 "О некоторых мерах по повышению энергетической и экологической эффективности российской экономики"
- [12] Dodds P.E., Staffell L., Hawkes A.D., Li F., Grunewald P., McDowall W. et al. Hydrogen and fuel cell technologies for heating: a review // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – P. 2065–2083.
- [13] Momirlan M, Veziroglu T. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2005. – V. 30. – P. 795–802.
- [14] Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review // *Energy Fuels*. – 2005. – V. 19. – P. 2098–2106.
- [15] Balat M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – V. 33. – P. 4013 – 4029.

- [16] da Silva Veras T., Mozer T. S., da Costa Rubim D., dos Santos M., da Silva Cesar A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – P. 2018-2033.
- [17] International Energy Agency (IEA). *Technology roadmap: hydrogen and fuel cells*, Paris, 2015.
- [18] Ewan B.C.R., Allen R.W.K. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2005. – V. 30. P. 809 – 819.
- [19] Bae J., Lee S., Kim S., Oh J., Choi S., Bae M., Kang I., Katikaneni S. P. Liquid fuel processing for hydrogen production: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 19990-20022.
- [20] Lopez E., Divins N. J., Anzola A., Schbib S., Borio D., Llorca J. Ethanol steam reforming for hydrogen generation over structured catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – I. 11. P. 4418–4428.
- [21] Gonzalez-Gil R., Herrera C., Larrubia M.A., Marino F., Laborde M., Alemany L.J. Hydrogen production by ethanol steam reforming over multimetallic RhCeNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structured catalyst. Pilot-scale study // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 16786-16796.
- [22] Chen K., Zhang L., Gholizadeh M., Ai N., Mahmudul Hasan M.D., Mourant D., Li C.-Z., Jiang S. P. Feasibility of tubular solid oxide fuel cells directly running on liquid biofuels // *Chemical Engineering Science*. – 2016. – V. 154. P. 108-118.
- [23] Thanomjit C., Patcharavorachot Y., Ponpesh P., Arpornwichanop A. Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cell system using different ethanol reforming processes // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. V. 40. – P. 6950–6958.
- [24] Badwal S.P.S., Giddey S., Kulkarni A., Goel J., Basu S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review // *Applied Energy*. – 2015. V. 145. – P. 80–103.
- [25] Rossetti I., Compagnoni M., Torli M., Process simulation and optimization of H<sub>2</sub> production from ethanol steam reforming and its use in fuel cells. 2. Process analysis and optimization // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 281. - P. 1036–1044.
- [26] Fierro V., Akdim O., Mirodatos C., On-board hydrogen production in a hybrid electric vehicle by bio-ethanol oxidative steam reforming over Ni and noble metal based catalysts // *Green Chemistry* – 2003. – V. 5. P. 20–24.
- [27] <http://h2usa.org/fuel-cell-electric-vehicles>
- [28] Kirillov V.A., Meshcheryakov V.D., Sobyenin V.A., Belyaev V.D., Amosov Y.I., Kuzin N.A., et al. Bioethanol as a promising fuel for fuel cell power plants // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2008. – V. 42. - P. 1–11.
- [29] de Bruijn F. The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications // *Green Chemistry*. – 2005. - V. 7. – P. 132–50.
- [30] Molino A., Chianese S., Musmarra D. Biomass gasification technology: The state of the art overview // *Journal of Energy Chemistry*. – 2016. –V. 25. – P. 10–25.

- [31] Din Z.U., Zainal Z.A. Biomass integrated gasification – SOFC systems: Technology overview // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – V. 53. – P. 1356–1376.
- [32] Hamelinck C.N., Suurs R.A.A., Faaij A.P.C. International bioenergy transport costs and energy balance // *Biomass and Bioenergy*. – 2005. – V. 29. – P. 114–134.
- [33] Bridgwater A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading // *Biomass and bioenergy*. – 2012. – V. 38. – P. 68-94.
- [34] Vamvuka D. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes — An overview // *International Journal of Energy Research*. – 2011. – V. 35. – P. 835–862.
- [35] Kan T., Strezov V., Evans T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – V. 57. – P. 1126–1140.
- [36] Bioenergy Annual Report, МЭА, 2010 // <http://www.ieabioenergy.com/LibItem.aspx?id=6780>
- [37] Российское энергетическое агентство, Развитие рынка биотоплива в мире и в Российской Федерации, Москва, 2012
- [38] Мирзоев В., Пущик Е. Бензин и Этанол – Мировые Перспективы // Журнал «Международная Биоэнергетика». – 2010.
- [39] Huber G.W., Iborra S.; Corma A.C. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering // *Chemical Reviews*. – 2006. – V. 106. – P. 4044.
- [40] Ayoub M., Abdullah A.Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – V. 16. – P. 2671– 2686.
- [41] Tan H.W., Abdul Aziz A.R., Aroua M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2013. – V. 27. – P. 118–127.
- [42] Quispe C.A.G., Coronado C.J.R., Carvalho Jr.J.A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2013. – V. 27. – P. 475–493.
- [43] Robert H. Heterogeneous Catalysis // *Catalysis Handbook of Green Chemistry*. – V. 2. – P. 96.
- [44] Chattanathan S.A., Adhikari S., Abdoulmoumine N. A review on current status of hydrogen production from bio-oil // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – V. 16. – I. 5. – P. 2366–2372.
- [45] Li D., Li X., Gong J. Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects // *Chemical Reviews*. – 2016. – V. 116 (19). – P. 11529–11653.
- [46] Cai W., Wang F., Zhan E., Van Veen A.C., Mirodatos C., Shen W. Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO<sub>2</sub> catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming // *Journal of Catalysis*. – 2008. – V.257. – P. 96–107.

- [47] de Lima S.M., da Cruz I. O., Jacobs G., Davis B. H., Mattos L. V., Noronha F. B. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalyst // *Journal of Catalysis*. – 2008. – V.257. – P. 356–368.
- [48] Pirez C., Fang W., Capron M., Paul S., Jobic H., Dumeignil F., Jalowiecki-Duhamel L. Steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming for hydrogen production from ethanol over cerium nickel based oxyhydride catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – V.518. – P. 78-86.
- [49] Sun S., Yan W., Sun P., Chen J. Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production // *Energy*. – 2012. – V. 44. – P. 911-924.
- [50] Wang W., Wang Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – V.33. – P. 5035–5044.
- [51] Cavallaro S., Chiodo V., Vita A., Freni S. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Journal of Power Sources*. – 2003. – V. 123. – P. 10–16.
- [52] Trane R., Dahl S., Skjoth-Rasmussen M.S., Jensen A.D. Catalytic steam reforming of bio-oil // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – P. 6447-6472.
- [53] Wang S., Song X., Wang Q., Liu G., Lu H. Thermodynamic evaluation of glycerol autothermal reforming in membrane reactors // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 17864-17870.
- [54] Mondal T., Pant K. K., Dalai A. K. Oxidative and non-oxidative steam reforming of crude bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 499. – P. 19–31.
- [55] Baruah R., Dixit M., Basarkar P., Parikh D., Bhargav A. Advances in ethanol autothermal reforming // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – V. 51. – P. 1345–1353.
- [56] Liu Y., Farauto R., Lawal A. Autothermal reforming of glycerol in a dual layer monolith catalyst // *Chemical Engineering Science*. – 2013. – V. 89. – P. 31–39.
- [57] Hajjaji N., Baccar I., Pons M.-N. Energy and exergy analysis as tools for optimization of hydrogen production by glycerol autothermal reforming // *Renewable Energy*. – 2014. – V. 71. – P. 368-380.
- [58] Voldsund M., Jordal K., Anantharaman R. Hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 4969-4992.
- [59] Leal A.L., Soria M.A., Madeira L.M. Autothermal reforming of impure glycerol for H<sub>2</sub> production: Thermodynamic study including in situ CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub> separation // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 2607-2620.
- [60] Basagiannis A.C., Verykios X.E. Influence of the carrier on steam reforming of acetic acid over Ru-based catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – V. 82. – P. 77–88.
- [61] Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – V. 32. – P. 3238 – 3247.

- [62] Vaidya P.D., Rodrigues A.E. Review: Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells // *Chemical Engineering Journal*. – 2006. – V. 117. – P. 39–49.
- [63] de la Piscina P.R., Homs N. Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes) // *Chemical Society Reviews*. – 2008. – V. 37, – P. 2459.
- [64] Mattos, L.V., Jacobs G., Davis B.H., Noronha F.B. Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation // *Chemical. Reviews*. – 2012. – V. 112. – P. 4094-4123.
- [65] Zanchet D., Santos J.B.O., Damyanova S., Gallo J.M.R., Bueno C., Toward J.M. Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming // *ACS Catalysis*. – 2015. – V. 5. – P. 3841-3863.
- [66] Hou T.S., Chen Y., Wang D., Cai W. Hydrogen Production from Ethanol Reforming: Catalysts and Reaction Mechanism // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – V. 44. – P. 132-148.
- [67] Rabenstein G., Hacker V.J. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis // *Power Sources*. – 2008. – V. 185. – P. 1293-1304.
- [68] Li J., Yu H., Yang G., Peng F., Xie D., Wang H., et al. Steam reforming of oxygenate fuels for hydrogen production: a thermodynamic study // *Energy Fuels*. – 2011. – V. 25. – P. 2643–2650.
- [69] Diaz A. F., Gracia F. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis including different carbon deposits representation // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – V. 165. – P. 649–657.
- [70] Aupretre F., Descorme C., Duprez D. Hydrogen production for fuel cells from the catalytic ethanol steam reforming // *Topics in Catalysis*. – 2004. – V. 30/31. – N. 1–4. – P. 487-492.
- [71] Barattini L., Ramis G., Resini C., Busca G., Sisani M., Costantino U. Reaction path of ethanol and acetic acid steam reforming over Ni–Zn–Al catalysts. Flow reactor studies // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – V. 153. – P. 43–49.
- [72] Aupretre F., Descorme C., Duprez D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalyst // *Catalysis Communications*. – 2002. – V. 3. – P. 263–267.
- [73] Jacobs G., Keogh R. A., Davis B. H. Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen // *Journal of Catalysis*. – 2007. – V. 245. – P. 326–337.
- [74] Busca G., Montanari T., Resini C., Ramis G., Costantino U. Hydrogen from alcohols: IR and flow reactor studies // *Catalysis Today*. – 2009. – V. 143. – P. 2–8.
- [75] Vicente J., Montero C., Erena J., Azkoiti M.J., Bilbao J., Gayubo A.G. Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 12586-12596.
- [76] Silva J.M., Soria M.A., Madeira L.M. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – V. 42. – P. 1187–1213.

- [77] Avasthi K.S., Reddy R.N., Patel S. Challenges in the production of hydrogen from glycerol-a biodiesel byproduct via steam reforming process // *Procedia Engineering*. – 2013. – V. 51. – P. 423–429.
- [78] Lin Y.C. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 2678–2700.
- [79] Schwengber C. A., Alves H.J., Schaffner R.A., Alves da Silva F., Sequinel R., Rossato V.B., Ferracin R.J. Overview of glycerol reforming for hydrogen production // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – V. 58. – P. 259–266.
- [80] Papageridis K.N., Siakavelas G., Charisiou N. D., Avraam D. G., Tzounis L., Kousi K., Goula M.A. Comparative study of Ni, Co, Cu supported on  $\gamma$ -alumina catalysts for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – V. 152. – P. 156–175.
- [81] Chai S.H., Wang H.P., Liang Y., Xu B.Q. Sustainable production of acrolein: gasphase dehydration of glycerol over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst // *Journal of Catalysis*. – 2007. – V. 250. – P. 342–349.
- [82] Corma A., Huber G.H., Sauvanaud L., O'Connor P. Biomass to chemicals: catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network // *Journal of Catalysis*. – 2008. – V. 257. – P. 163–171.
- [83] Iriondo A., Barrio V.L., Cambra J.F., Arias P.L., Guemez M.B., Sanchez-Sanchez M.C., Navarro R.M., Fierro J.L.G. Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. - V. 35. - P. 11622-11633.
- [84] Adhikari S., Fernando S., Gwaltney S.R., Filip S.D., Mark B.R., Steele P.H., Haryanto A. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – V. 32. – P. 2875-2880.
- [85] Chen H., Ding Y., Cong N.T., Dou B., Dupont V., Ghadiri M., Williams P.T. A comparative study on hydrogen production from steam-glycerol reforming: thermodynamics and experimental // *Renewable Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 779–788.
- [86] Rossi C.C.R.S., Alonso C.G., Antunes O.A.C., Guirardello R., Cardozo-Filho L. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – P. 323–332.
- [87] Arago Marin M. C. Valorisation du glycerol par vaporeformage catalitique pour la production d'hydrogene // PhD thesis, University of Strasbourg, Strasbourg, France, 2011.
- [88] Wang H., Wang X., Li M., Li S., Wang S., Ma X. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – P. 5683-5690.
- [89] Silva J. M., Soria M.A., Madeira L. M. Steam reforming of glycerol for hydrogen production: Modeling study // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 1408-1418.
- [90] Song D.Y., Wang C., Chen H., Xu Y. Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: issues and challenges // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2014. – V. 30. – P. 950–960.

- [91] Bobadilla L.F., Penkova A., Romero-Sarria F., Centeno M.A., Odriozola J.A. Influence of the acid-base properties over NiSn/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the hydrogen production from glycerol steam reforming // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 5704–5712.
- [92] Franchini C.A., Aranzuez W., de Farias A.M.D., Pecchi G., Fraga M.A. Ce-substituted LaNiO<sub>3</sub> mixed oxides as catalyst precursors for glycerol steam reforming // *Applied Catalysis B Environmental*. – 2014. – V. 147. – P. 193–202.
- [93] Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water // *Nature*. – 2002. – V. 418. – P. 964–967.
- [94] Pompeo F., Santori G., Nichio N.N. Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – P. 8912–8920.
- [95] de Borcx P.K., Kock A.J.H.M., Boellaard E., Klop W., Geus J.W. The Formation of Filamentous Carbon on iron and Nickel Catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1985. – V. 96. – P. 454–467.
- [96] Vaidya P.D., Rodrigues A.E. Glycerol Reforming for Hydrogen Production: A Review // *Chemical Engineering and Technology*. – 2009. – V. 32. – P. 1463–1469.
- [97] Tran N.H., Kannangara G.S.K. Conversion of Glycerol to Hydrogen Rich Gas // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – P. 9454–9479.
- [98] Zhong Z., Ang H., Choong C., Chen L., Huang L., Lin J. The role of acidic sites and the catalytic reaction pathways on the Rh/ZrO<sub>2</sub> catalysts for ethanol steam reforming // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – V. 11. – P. 872–80.
- [99] González V.O.A., Reyes H.J.A., Wang J.A., Chen L.F. Hydrogen production over Rh/Ce-MCM-41 catalysts via ethanol steam reforming // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 13914–25.
- [100] Coronel L., Múnera J.F., Tarditi A.M., Moreno M.S., Cornaglia L.M. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Rh nanoparticles supported on lanthana/silica systems // *Applied Catalysis: B*. – 2014. – V. 160–161. – P. 254–66.
- [101] Chiodo V., Freni S., Galvagno A., Mondello N., Frusteri F. Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – V. 381. – I. 1–2. – P. 1–7.
- [102] de Rezende S.M., Franchini C.A., Dieuzeide M.L., de Farias A.M.D., Amadeo N., Fraga M.A. Glycerol steam reforming over layered double hydroxide-supported Pt catalysts // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 272. – P. 108–118.
- [103] Panagiotopoulou P., Verykios X.E. Mechanistic aspects of the low temperature steam reforming of ethanol over supported Pt catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – P. 16333–16345.
- [104] Sad M.E., Duarte H.A., Vignatti Ch., Padro C.L., Aspestegua C.R. Steam reforming of glycerol: Hydrogen production optimization // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – P. 6097–6106.



- [105] Galvita V., Belyaev V., Semikolenov V., Tsiakaras P., Frumin A., Sobyenin V. Ethanol decomposition over Pd-based catalyst in the presence of steam // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2002. – V. 76(2). – P. 343-351.
- [106] Breen J., Burch R., Coleman H. Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications // *Applied Catalysis: B Environmental*. – 2002. – V. 39(1). – P. 65-74.
- [107] Goula M.A., Kontou S.K., Tsiakaras P.E. Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over a Commercial Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst // *Applied Catalysis*. – 2004. – V. 49. – P. 135-144.
- [108] Wang Q., Guo L., Li X. Steam reforming of model compounds from bio-oil for hydrogen production over Pd/HZSM-5 catalyst // *Advanced Materials Research*. – 2012. – V. 550-553. – P. 558-562.
- [109] Gallo A., Pirovano C., Ferrini P., Marelli M., Psaro R., Santangelo S., Faggio G., Dal Santo V. Influence of reaction parameters on the activity of ruthenium based catalysts for glycerol steam reforming // *Applied Catalysis: B Environmental*. – 2012. – V. 121-122. – P. 40-49.
- [110] Kim J., Lee D. Glycerol steam reforming on supported Ru-based catalysts for hydrogen production for fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 11853-11862.
- [111] Hirai T., Ikenaga N.O., Miyake T., Suzuki T. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst // *Energy Fuel*. – 2005. – V. 19. – P. 1761-1762.
- [112] Yee A., Morrison S.J., Idriss H. The reactions of ethanol over M/CeO<sub>2</sub> catalysts: evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO<sub>2</sub>. // *Catalysis Today*. – 2000. – V. 63. – P. 327-335.
- [113] Sheng P.Y., Yee A., Bowmaker G.A., Idriss H. H<sub>2</sub> production from ethanol over Rh-Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts: the role of Rh for the efficient dissociation of the carbon-carbon bond // *Journal of Catalysis*. – 2002. – V.208. – P. 393-403.
- [114] Crampton A.S., Rotzer M.D., Schweinberger F.F., Yoon B., Landman U., Heiz U. Ethylene hydrogenation on supported Ni, Pd and Pt nanoparticles: Catalyst activity, deactivation and the d-band model // *Journal of Catalysis*. – 2016. – V. 333. – P. 51-58.
- [115] Wang J.H., Lee C.S., Lin M.C. Mechanism of ethanol reforming: theoretical foundations // *Journal of Physical Chemistry*. – 2009. – V. 113. – P. 6681-6688.
- [116] Liguras D.K., Kondarides D.I., Verykios X.E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – V. 43. – P. 345-354.
- [117] Aupretre F., Descorme C., Duprez D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts // *Catalysis Communications*. – 2002. – V. 3. – P. 263-267.
- [118] Kugai J., Subramani V., Song C., Engelhard M.H., Chin Y.H. Effects of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol // *Journal of Catalysis*. – 2006. – V. 238. – P. 430-440.

- [119] Hu X., Lu G. Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – V. 99. – P. 289–297.
- [120] Vicente J., Montero C., Erena J., Azkoiti M.J., Bilbao J., Gayubo A.G. Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 12586-12596.
- [121] Xing R., Lebarbier Dagle V., Flake M., Kovarik L., Albrecht K.O., Deshmane C., Dagle R.A. Steam reforming of fast pyrolysis-derived aqueous phase oxygenates over Co, Ni, and Rh metals supported on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // *Catalysis Today*. – 2016. – V. 269. – P. 166–174.
- [122] Song H., Zhang L., Watson R.B., Braden D., Ozkan U.S. Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts // *Catalysis Today*. – 2007. – V. 129. – P. 346–354.
- [123] Cheng C.K., Foo S.Y., Adesina A.A. H<sub>2</sub>-rich synthesis gas production over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst via glycerol steam reforming // *Catalysis Communications*. – 2010. – V. 12. – P. 292–298.
- [124] de Avila C.N., Hori C.E., de Assis A.J. Thermodynamic assessment of hydrogen production and cobalt oxidation susceptibility under ethanol reforming conditions // *Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 4385-4395.
- [125] Rossetti I., Lasso J., Nichele V., Signoretto M., Finocchio E., Ramis G., Di Michele A. Silica and zirconia supported catalysts for the low-temperature ethanol steam reforming // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 150 – 151. – P. 257– 267.
- [126] Trane-Restrup R., Dahl S., Jensen A.D. Steam reforming of ethanol: Effects of support and additives on Ni-based catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 15105-15118.
- [127] Manukyan K.V., Cross A.J., Yeghishyan A.V., Rouvimov S., Miller J.J., Mukasyan A.S., Wolf E.E. Highly stable Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared from a Ni–Al layered double hydroxide for ethanol decomposition toward hydrogen // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 508. – P. 37–44.
- [128] Montero C., Ochoa A., Castano P., Bilbao J.R., Gayubo A.G. Monitoring NiO and coke evolution during the deactivation of a Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed // *Journal of Catalysis*. – 2015. – V. 331. – P. 181–192.
- [129] Trimm D.L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions // *Catalysis Today*. – 1997. – V. 37. – P. 233–238.
- [130] Rostrup-Nielsen J.R. Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane // *Journal of Catalysis*. – 1984. – V. 85. – P. 31–43.
- [131] Duprez D., Demicheli M.C., Marecot P., Barbier J., Ferretti O.A., Ponzi E.N. Deactivation of Steam-Reforming Model Catalysts by Coke Formation I. Kinetics of the Formation of Filamentous Carbon in the Hydrogenolysis of Cyclopentane on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1990. – V. 124. – P. 324-335.
- [132] Yan X., Liu C. Effect of the catalyst structure on the formation of carbon nanotubes over Ni/MgO catalyst // *Diamond & Related Materials*. – 2013. – V. 31. – P. 50–57.

- [133] Rossetti I., Biffi C., Bianchi C.L., Nichele V., Signoretto M., Menegazzo F., Finocchio E., Ramis G., Di Michele A. Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the steam reforming of ethanol // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – V. 117–118. – P. 384–396.
- [134] Rossetti I., Gallo A., Dal Santo V., Bianchi C.L., Nichele V., Signoretto M., Finocchio E., Ramis G., Garbarino G., Di Michele A. Nickel Catalysts Supported Over TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> for the Steam Reforming of Glycerol // *ChemCatChem Catalysis*. – 2013. – V. 5. – P. 294.
- [135] Kraveva E., Sokolov S., Schneider M., Ehrich H. Support effects on the properties of Co and Ni catalysts for the hydrogen production from bio-ethanol partial oxidation // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 4380-4388.
- [136] Nichele V., Signoretto M., Pinna F., Menegazzo F., Rossetti I., Cruciani G., Cerrato G., Di Michele A. Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts in ethanol steam reforming: Inhibition of coke formation by CaO-doping // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 150–151. – P. 12–20.
- [137] Dieuzeidea M.L., Jobbagyb M., Amadeo N. Glycerol steam reforming over Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, modified with Mg(II). Effect of Mg (II) content // *Catalysis Today*. – 2013. – V. 213. – P. 50– 57.
- [138] Natesakhawat S., Oktar O., Ozkan U.S. Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol–gel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in steam reforming of propane // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – V. 241. – P. 133–146.
- [139] Zhang J., Xu H., Jin X., Ge Q., Li W. Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NH<sub>3</sub> decomposition // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V. 290. – P. 87–96.
- [140] Benggaard H.S., et al. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts // *J. Catal.* – 2002. – V. 209. – P. 365–384.
- [141] Libby W.F. Promising catalyst for auto exhaust // *Science*. – 1971. – V. 171. – P. 499.
- [142] Andonova S., de Avila C.N., Arishtirova K., Bueno J.M.C., Damyanova S. Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for oxidative steam reforming of ethanol // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 105. – P. 346–360.
- [143] Zhang F., Wang N., Yang L., Li M., Huang L. Ni-Co bimetallic MgO-based catalysts for hydrogen production via steam reforming of acetic acid from bio-oil // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 18688-18694.
- [144] Huang S.C., Lin C.H., Wang J.H. Trends of water gas shift reaction on close-packed transition metal surfaces // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – P. 9826–9834.
- [145] Ando Y., Matsuoka K. Role of Fe in Co-Fe particle catalysts for suppressing CH<sub>4</sub> production during ethanol steam reforming for hydrogen production // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 12862-12868.
- [146] Özkan G., Gök S., Özkan G. Active carbon-supported Ni, Ni/Cu and Ni/Cu/Pd catalysed steam reforming of ethanol for the production of hydrogen // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 171. – P. 1270–1275.

- [147] Soyal-Baltacıoğlu F., Erhan Aksoylu A., Önsan I., Steam reforming of ethanol over Pt–Ni Catalysts // *Catalysis Today*. – 2008. – V. 138. – P. 183–186.
- [148] Youn M.H., Seo J.G., Kim P., Song I.K. Role and effect of molybdenum on the performance of Ni–Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – V. 261. – P. 276–281.
- [149] Malaibari Z.O., Amin A., Croiset E., Epling W. Performance characteristics of Mo–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in LPG oxidative steam reforming for hydrogen production // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 10061–10073.
- [150] Grzegorzczak W., Denis A., Borowiecki T. Studies of the molybdenum migration from Ni/Mo catalysts in the presence of steam // *Catalysis Communications*. – 2002. – V. 3. – P. 293–297.
- [151] Borowiecki T., Machocki A., Delmon B., Froment G.F. The effect of the molybdenum promoter on the coking induction time of the catalysts in the hydrocarbons steam reforming // *Catalyst Deactivation* / Eds. B. Delmon and G.F. Froment. - Elsevier Science B.V. – 1999.
- [152] Carrero A., Calles J.A., Vizcaino A.J. Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu–Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts for ethanol steam reforming // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – V. 163. – P. 395–402.
- [153] Espinos J.P., Gonzalez-Elipse A. R., Caballero A., Garcia J., Munuera G. The State of Nickel in Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/TiO<sub>2</sub>–Calcined Catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1992. – V. 136. – P. 415–422.
- [154] Soares R.R., Simonetti D.A., Dumesic J.A. Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing // *Angewandte Chemie International*. – 2006. – V. 45. – P. 3982–3985.
- [155] Manukyan K.V., Cross A.J., Yeghishyan A.V., Rouvimov S., Miller J.J., Mukasyan A.S., Wolf E.E. Highly stable Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared from a Ni–Al layered double hydroxide for ethanol decomposition toward hydrogen // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 508. – P. 37–44.
- [156] Vizcaino A.J., Carrero A., Calles J.A. Comparison of ethanol steam reforming using Co and Ni catalysts supported on SBA-15 modified by Ca and Mg // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – V. 146. – P. 99–109.
- [157] Jabbour K., Massiani P., Davidson A., Casale S., El Hassan N. Ordered mesoporous “one-pot” synthesized Ni–Mg(Ca)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as effective and remarkably stable catalysts for combined steam and dry reforming of methane (CSDRM) // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 201. – P. 527–542.
- [158] Penkova A., Bobadilla L.F., Romero-Sarria F., Centeno M.A., Odriozola J.A. Pyridine adsorption on NiSn/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An FTIR spectroscopic study of surface acidity // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 317. – P. 241–251.
- [159] Song J.H., Han S.J., Yoo J., Park S., Kim D.H., Song I.K. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni–Sr–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> aerogel catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2016. – V. 424. – P. 342–350.

- [160] Garbarino G., Campodonico S., Perez A.R., Carnasciali M.M., Riani P., Finocchio E., Busca G. Spectroscopic characterization of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic materials for the steam reforming of renewable // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – V. 452. – P. 163–173.
- [161] Ravindra Reddy C., Bhat Y.S., Nagendrappa G., Jai Prakash B.S. Bronsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy // *Catalysis Today*. – 2009. – V. 141. – P. 157–160.
- [162] Maroto-Valiente A., Cerro-Alarcon M., Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos I. Effect of the metal precursor on the surface site distribution of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Ru catalysts: catalytic effects on the n-butane/H<sub>2</sub> test // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V. 283. – P. 23–32.
- [163] Hadjiivanov K. Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy // *Advances in Catalysis*. – 2014. – V. 57. – Ch. 2.
- [164] Vizcaino A.J., Arena P., Baronetti G., Carrero A., Calles J.A., Laborde M.A., Amadeo N. Ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of Mg addition // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – V. 33. – P. 3489 – 3492.
- [165] Elias K.F.M., Lucrédio A.F., Assaf E.M. Effect of CaO addition on acid properties of Ni–Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts applied to ethanol steam reforming // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 4407–4417.
- [166] Choong C., Huang L., Zhong Z., Lin J. Hong L., Chen L. Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: acidity/basicity, water adsorption and catalytic activity // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – V. 407. – P. 155–162.
- [167] Aupretre F., Descorme C., Duprez D., Casanave D., Uzio D. Ethanol steam reforming over Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel oxide-supported Rh catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2005. – V. 233. – P. 464–477.
- [168] Freni S., Cavallaro S., Mondello N., Spadaro L., Frusteri F. Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H<sub>2</sub> production for MCFC // *Journal of Power Sources*. – 2002. – V. 108. – P. 53–57.
- [169] Penkova A., Bobadilla L., Ivanova S., Dominguez M.I., Romero-Sarria F., Roger A.C., Centeno M.A., Odriozola J.A. Hydrogen production by methanol steam reforming on NiSn/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: The role of MgO addition // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – V. 392. – P. 184–191.
- [170] Lisboa J. da S., Santos D., Passos F., Noronha F. Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 101. – P. 15–21.
- [171] Hu X., Lu G. Inhibition of methane formation in steam reforming reactions through modification of Ni catalyst and the reactants // *Green Chemistry*. – 2009. – V. 11. – P. 724–732.
- [172] Greluk M., Słowik G., Rotko M., Machocki A. Steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over PtKCo/CeO<sub>2</sub> catalyst // *Fuel*. – 2016. – V. 183. – P. 518–530.
- [173] Llorca J., Homs N., Sales J., Fierro J.L., Piscina P.R. Effect of sodium addition on the performance of Co–ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 222. – P. 470–480.

- [174] Yurdakul M., Ayas N., Bizkarra K., El Doukkali M., Cambra J.F. Preparation of Ni-based catalysts to produce hydrogen from glycerol by steam reforming process // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 8084-8091.
- [175] Calles J.A., Carrero A., Vizcaino A.J. Ce and La modification of mesoporous Cu–Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2009. – V. 119. – P. 200–207.
- [176] Sánchez-Sánchez M.C., Navarro R.M., Fierro J.L.G. Ethanol steam reforming over Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ce, La, Zr and Mg) catalysts: influence of support on the hydrogen production // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – V. 32. – P. 1462–1471.
- [177] Bednarczuk L., Ramirez de la Piscina P., Homs N. Efficient CO<sub>2</sub>-regeneration of Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> systems used in the ethanol steam reforming for hydrogen production // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 19509-19517.
- [178] Osorio-Vargas P., Flores-González N.A., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Campos C.H., Reyes P. Improved stability of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by effect of promoters (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>) for ethanol steam-reforming reaction // *Catalysis Today*. – 2016. – V. 259. – P. 27–38.
- [179] Frusteri F., Freni S., Chiodo V., Donato S., Bonura G., Cavallaro S. Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO<sub>2</sub> Ni supported catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2006. – V. 31. – P. 2193–2199.
- [180] Zhou G., Barrio L., Agnoli S., Senanayake S.D., Evans J., Kubacka A., et al. High activity of Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> for H<sub>2</sub> production through ethanol steam reforming: tuning catalytic performance through metal–oxide interactions // *Angewandte Chemie International Edition* – 2010. – V. 49. – P. 9680–9684.
- [181] Sun J., Wang Y., Li J., Xiao G., Zhang L., Li H., et al. H<sub>2</sub> production from stable ethanol steam reforming over catalyst of NiO based on flowerlike CeO<sub>2</sub> microspheres // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – P. 3087–3091.
- [182] Palma V., Palo E., Castaldo F., Ciambelli P., Iaquaniello G. Catalytic activity of CeO<sub>2</sub> supported Pt–Ni and Pt–Co catalysts in the low temperature bio-ethanol steam reforming // *Chemical Engineering Transactions*. – 2011. – V. 25. – P. 947–952.
- [183] Royer S., Duprez D., Can F., Courtois X., Batiot-Dupeyrat C., Laassiri S., Alamdari H. Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality // *Chemical Reviews*. – 2014. – V. 114. – P. 10292–10368.
- [184] Немудрый А. П. Кислородный транспорт в нестехиометрических перовскитах со смешанной кислород-электронной проводимостью на основе кобальтита и феррита стронция // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, ИХТТИМ СО РАН, Новосибирск, 2010.
- [185] Świerczek K., Marzec J., Pałubiak D., Zajac W., Molenda J. LFN and LSCFN perovskites — structure and transport properties // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 1811–1817.

- [186] Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскитоподобные кристаллы // Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН. – 1997. – С. 216.
- [187] Lakshminarayanan N., Choi H., Kuhn J.N., Ozkan U.S. Effect of additional B-site transition metal doping on oxygen transport and activation characteristics in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{Co}_{0.18}\text{Fe}_{0.72}\text{X}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$  (where X= Zn, Ni or Cu) perovskite oxides // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 103. – P. 318–325.
- [188] Pena M.A., Fierro J.L.G. Chemical structures and performance of perovskite oxides // *Chemical Reviews*. – 2001. – V. 101. – P. 1981–2017.
- [189] Libby W.F. Promising catalyst for auto exhaust // *Science*. – 1971. – V. 171. – P. 499.
- [190] Ciambelli P., Cimino S., De Rossi S., Lisi L., Minelli G., Porta P., Russo G.  $\text{AFeO}_3$  (A=La, Nd, Sm) and  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2001. – V. 29. – I. 4. – P. 239–250.
- [191] Bengaard H.S., et al. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2002. – V. 209. – P. 365–384.
- [192] Wang Z., Wang C., Chen S., Liu Y. Co-Ni bimetal catalyst supported on perovskite-type oxide for steam reforming of ethanol to produce hydrogen // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 5644–5652.
- [193] de Lima S.M., da Silva A.M., da Costa L.O.O., Assaf J.M., Jacobs G., Davis B.H., Mattos L.V., Noronha F.B. Evaluation of the performance of Ni/ $\text{La}_2\text{O}_3$  catalyst prepared from  $\text{LaNiO}_3$  perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol // *Applied Catalysis A*. – 2010. – V. 377. – P. 181–190.
- [194] Mawdsley J.R., Krause T.R. Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V. 334. – P. 311–320.
- [195] Lin K.H., Wang C.B., Chien S.H. Catalytic performance of steam reforming of ethanol at low temperature over  $\text{LaNiO}_3$  perovskite // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 3226–3232.
- [196] Chen H., Yu H., Peng F., Yang G., Wang H., Yang J., Tang Y. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over perovskite  $\text{LaNiO}_3$  // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – V. 160. – P. 333–339.
- [197] Marinho A.L.A., Rabelo-Neto R.C., Noronha F.B., Mattos L.V. Steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts obtained from  $\text{LaNiO}_3$  and  $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$  perovskite-type oxides for the production of hydrogen // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – V. 520. – P. 53–64.
- [198] De Lima S.M., Da Silva A.M., Da Costa L.O., Assaf J.M., Mattos L.V., Sarkari R., Venugopal A., Noronha F.B. Hydrogen production through oxidative steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts derived from  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  perovskite-type oxides // *Applied Catalysis B: Environ.* – 2012. – V. 1. – P. 121–122.

- [199] Chen S.Q., Liu Y.  $\text{LaFe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_3$  supported nickel catalysts used for steam reforming of ethanol // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – P. 4735.
- [200] Chen S.Q., Wang H., Liu Y. Perovskite  $\text{La-St-Fe-O}$  ( $\text{St} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) supported nickel catalysts for steam reforming of ethanol: The effect of the A site substitution // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – P. 7995.
- [201] Zhao L., Wei Y., Huang Y., Liu Y.  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  catalyst for ethanol steam reforming — The effect of K-doping // *Catalysis Today*. – 2016. – V. 259. – P. 430–437.
- [202] Natile M.M., Poletto F., Galenda A., Glisenti A., Montini T., De Rogatis L., Glisenti P.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  Perovskites: Influence of the Co/Fe Atomic Ratio on Properties and Catalytic Activity toward Alcohol Steam-Reforming // *Chemical Materials*. – 2008. – V. 20. – P. 2314.
- [203] Wang Z., Wang H., Liu Y.  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  — a stable catalyst for oxidative steam reforming of ethanol to produce hydrogen // *RSC Advances*. – 2013. – V. 3. – P. 10027-10036.
- [204] Ma F., Ding Z., Chu W., Hao S., Qi T. Preparation of  $\text{LaXCoO}_3$  ( $\text{X} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce}$ ) catalysts and their performance for steam reforming of ethanol to hydrogen // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2014. – V. 35. – P. 1768–1778.
- [205] Huang L., Zhang F., Wang N., Chen R., Hsu A.T. Nickel-based perovskite catalysts with iron-doping via self-combustion for hydrogen production in auto-thermal reforming of Ethanol // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – P. 1272-1279.
- [206] Pavlova S., Kapokova L., Bunina R., Alikina G., Sazonova N., Krieger T., Ishchenko A., Rogov V., Gulyaev R., Sadykov V., Mirodatos C. Syngas production by  $\text{CO}_2$  reforming of methane using  $\text{LnFeNi(Ru)O}_3$  perovskites as precursors of robust catalysts // *Catalysis Science & Technology*. – 2012. – V. 2. – P. 2099-2108.
- [207] Kapokova L., Pavlova S., Bunina R., Alikina G., Krieger T., Ishchenko A., Rogov V., Sadykov V. Dry reforming of methane over  $\text{LnFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  perovskites: Influence of Ln nature // *Catalysis Today*. – 2011. – V. 164. – P. 227–233.
- [208] Sadykov V., Mezentseva N., Alikina G., Bunina R., Pelipenko V., Lukashevich A., Vostrikov Z., Rogov V., Krieger T., Ishchenko A., Zaikovskiy V., Bobrova L., Ross J., Smorygo O., Smirnova A., Rietveld B., van Berkel F. Nanocomposite catalysts for steam reforming of methane and biofuels: Design and performance // Chapter in: B. Reddy (Eds.), *Nanocomposite Materials, Theory and Applications*, INTECH, Austria, Vienna. – 2011. – P. 909-946.
- [209] Sadykov V., Bobrova L., Pavlova S., Simagina V., Makarshin L., Parmon V., Ross J.R.H., Van Veen A.C., Mirodatos C. Syngas Generation from Hydrocarbons and Oxygenates with Structured Catalysts // *Series Energy Science, Engineering and Technology*, Nova Science Publishers, Inc, New York. – 2012. – P. 140.
- [210] 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. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – P. 7511-7522.



- [211] Sadykov V.A., Pavlova S.N., Alikina G.M., Sazonova N.N., Mezentseva N.V., Arapova M.V., Rogov V.A., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Gulyaev R.V., Zadesenets A.V., Roger A.-C., Chan-Thaw C.E., Smorygo O.L. Perovskite-based catalysts for transformation of natural gas and oxygenates into syngas, Chapter in: J. Zhang and H. Li (Eds.), *Perovskite: Crystallography // Chemistry and Catalytic Performance*, Nova Science Publishers, Inc, New York. – 2013. – P. 1-58.
- [212] Sadykov V., Pavlova S., Zarubina V., Bobin A., Alikina G., Lukashevich A., Muzykantov V., Usoltsev V., Kharlamova T., Boronin A., Koscheev S., Krieger T., Ishchenko A., Mezentseva N., Salanov A., Smirnova A., Bobrenok O., Uvarov N. // *ECS Trans.* – 2009. – V. 25. – P. 2403.
- [213] Urasaki K., Tokunaga K., Sekine Y., Matsukata M., Kikuchi E. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over cobalt and nickel catalysts supported on perovskite-type oxides // *Catalysis Communications.* – 2008. – V. 9. – P. 600–604.
- [214] Jia C., Gao J., Li J., Gu F., Xu G., Zhong Z., Su F. Nickel catalysts supported on calcium titanate for enhanced CO methanation // *Catalysis Science & Technology.* – 2013. – V. 3. – P. 490.
- [215] Dacquain J.P., Cabie M., Henry C.R., Lancelot C., Dujardin C., Raouf S.R., Granger P. Structural changes of nano-Pt particles during thermal ageing: Support-induced effect and related impact on the catalytic performances // *Journal of Catalysis.* – 2010. – V. 270. – P. 299–309.
- [216] Wu G., Li S., Zhang C., Wang T., Gong J. Glycerol steam reforming over perovskite-derived nickel-based catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2014. – V. 144. – P. 277– 285.
- [217] urendar M., Sagar T.V., Raveendra G., Ashwani Kumar M., Lingaiah N., Rama Rao K.S., Sai Prasad P.S. Pt doped LaCoO<sub>3</sub> perovskite: A precursor for a highly efficient catalyst for hydrogen production from glycerol // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2016. – V. 41. – P. 2285-2297.
- [218] Chen G., Yao J., Liu J., Yan B., Shan R. Biomass to hydrogen-rich syngas via catalytic steam reforming of bio-oil // *Renewable Energy.* – 2016. – V. 91. – P. 315–322.
- [219] Mota N., Ivarez-Galvan M.C.A., Al-Zahrani S.M., Navarro R.M., Fierro J.L.G. Diesel fuel reforming over catalysts derived from LaCo<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites with high Ru loading // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2012. – V. 37. – P. 7056-7066.
- [220] Falcon H., Baranda J., Campos-Martin J.M., Pena M.A., Fierro J.L.G. Structural features and activity for CO oxidation of LaFe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>3+δ</sub> catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – 2000. – V. 130. – P. 2195–2200.
- [221] Martinelli D.M.H., Melo D.M.A., Pedrosa A.M.G., Martinelli A.E., Melo M.A.F., Batista M.K.S., Bitencourt R.C. Use of Perovskite-Type Lanthanum Nickelate Synthesized by the Polymeric Precursor Method in the Steam Reforming Reaction of Methane // *Materials Sciences and Applications.* – 2012. – V. 3. – P. 363.
- [222] Ammendola P., Cammisa E., Lisi L., Ruoppolo G. Thermochemical Stability of Alumina-Supported Rh-LaCoO<sub>3</sub> Catalysts for Tar Conversion // *Industrial and Engineering Chemistry Research* – 2012. – V. 51. – P. 7475.

- [223] Asada T., Kayama T., Kusaba H., Einaga H., Teraoka Y. Preparation of alumina-supported  $\text{LaFeO}_3$  catalysts and their catalytic activity for propane combustion // *Catalysis Today*. – 2008. – V. 139. – P. 37-42.
- [224] Davshan N.A., Kustov A.L., Tkachenko O.P., Kustov L.M., Kim C.H. Oxidation of Carbon Monoxide over  $\text{MLaO}_x$  Perovskites Supported on Mesoporous Zirconia // *ChemCatChem*. – 2014. – V. 6. – P. 1990.
- [225] Cimino S., Colonna S., De Rossi S., Faticanti M., Lisi L., Pettiti I., Porta P. Methane Combustion and CO Oxidation on Zirconia-Supported La, Mn Oxides and  $\text{LaMnO}_3$  Perovskite // *Journal of Catalysis*. – 2002. – V. 205. – P. 309.
- [226] Zhao L., Hana T., Wang H., Zhang L., Liu Y. Ni-Co alloy catalyst from  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  perovskite supported on zirconia for steam reforming of ethanol // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – V. 187. – P. 19–29.
- [227] Yan X., Huang Q., Li B., Xu X, Chen Y., Zhu S., Shen S. Catalytic performance of  $\text{LaCo}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$  (M = Mn, Cr, Fe, Ni, Cu) perovskite-type oxides and  $\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  supported on cordierite for CO oxidation // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2013. – V. 19. – P. 561–565.
- [228] Zeng G.M., Shao J.J., Gu R.X., Li Y.D. Facile Fabrication of a Highly Active Shell-Core  $\text{LaNi}(\text{Mg}, \text{Al})\text{O}_3@ \text{Mg-Al}$  Catalyst for Ethanol Steam Reforming // *Catalysis Today*. – 2014. – V. 233. – P. 31–37.
- [229] Voorhoeve R.J.H., Remeika J.P., Trimble L.E. Defect chemistry and catalysis in oxidation and reduction over perovskite-type oxides // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* – 1976. – V. 272. – P. 3-21.
- [230] Taguchi H., Yamada S., Nagao M., Ichikawa Y., Tabata K. Surface characterization of  $\text{LaCoO}_3$  synthesized using citric acid // *Mater Res Bull.* – 2002. – V. 37. – P. 69–76.
- [231] Молчанов В.В., Буянов Р.А. Научные основы применения методов механохимии для приготовления катализаторов // *Кинетика и катализ*. – 2001. – Т. 42. – С. 406-415.
- [232] Ng Lee Y., Lago R.M., Fierro J.L.G., Gonzalez. // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 215. – P. 245-256.
- [233]. Livage J. Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions // *Catalysis Today*. – 1998. – V. 41. – P. 3-19.
- [234] Baythoun M.S.G., Sale F.R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process // *Journal of Material Science*. – 1982. – V. 17. – P. 2757.
- [235] Nair M.M., Kaliaguine S., Kleitz F. Nanocast  $\text{LaNiO}_3$  Perovskites as Precursors for the Preparation of Coke-Resistant Dry Reforming Catalysts // *ACS Catalysis*. – 2014. – V. 4. – P. 3837–3846.
- [236] Wang Y., Cui X., Li Y., Shu Z., Chen H., Shi J. A simple co-nanocasting method to synthesize high surface area mesoporous  $\text{LaCoO}_3$  oxides for CO and NO oxidations // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – V. 176. – P. 8–15.

- [237] Arandiyán H., Dai H., Deng J., Liu Y., Bai B., Wang Y., Li X., Xie S., Li J. Three-dimensionally ordered macroporous  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  with high surface areas: Active catalysts for the combustion of methane // *Journal of Catalysis*. – 2013. – V. 307. – P. 327–339.
- [238] de Lima R.K.C., Batista M.S., Wallau M., Sanches E.A., Mascarenhas Y.P., Urquieta-Gonzalez E.A. High specific surface area LaFeCo perovskites—Synthesis by nanocasting and catalytic behavior in the reduction of NO with CO // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 90. – P. 441–450.
- [239]. 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.
- [240] Cimino S., Colonna S., De Rossi S., Faticanti M., Lisi L., Pettiti I., Porta P. Methane Combustion and CO Oxidation on Zirconia-Supported La, Mn Oxides and  $\text{LaMnO}_3$  Perovskite // *Journal of Catalysis*. – 2002. – V. 205. – P. 309–317.
- [241] Орлик С.Н., Соловьев С.А., Капран А.Ю., Канцерова М.Р., Кириенко П.И., Губарени Е.В., Структурно-функциональный дизайн нанокompозитных катализаторов для процессов продуцирующего и экологического // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2015. – Т. 6. – С. 273-304.
- [242] Koo K.Y., Eom H.J., Jung U.H., Yoon W.L. Ni nanosheet-coated monolith catalyst with high performance for hydrogen production via natural gas steam reforming // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – V. 525. – P. 103–109.
- [243] Palma V., Martino M., Meloni E., Ricca A. Novel structured catalysts configuration for intensification of steam reforming of methane // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – P. 1–10.
- [244] Casanovas A., de Leitenburg C., Trovarelli A., Llorca J. Catalytic monoliths for ethanol steam reforming // *Catalysis Today*. – 2008. – V. 138. – I. 3–4. – P. 187–192.
- [245] Salge J.R., Deluga G.A., Schmidt L.D. Catalytic partial oxidation of ethanol over noble metal catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2005. – V. 235. – P. 69–78.
- [246] Lonyi F., Vallyon J., Someus E., Hancsok J. Steam reforming of bio-oil from pyrolysis of MBM over particulate and monolith supported Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts // *Fuel*. – 2013. – V. 112. – P. 23–30.
- [247] Goyal N., Pant K.K., Gupta R., Hydrogen production by steam reforming of model bio-oil using structured Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 921–933.
- [248] Laguna O.H., Domínguez M.I., Centeno M.A., Odriozola J.A. Catalysts on Metallic Surfaces: Monoliths and Microreactors // *New Materials for Catalytic Applications*, Elsevier. – 2016. – Ch. 4. – P. 81–120.
- [249] Bortolozzi J.P., Gutierrez L.B., Ulla M.A. Synthesis of Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Ni–Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings onto AISI 314 foams and their catalytic application for the oxidative dehydrogenation of ethane // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – V. 452. – P. 179–188.
- [250] Williams J.L. Monolith structures, materials, properties and uses // *Catalysis Today*. – 2001. – V. 69. – P. 3–9.

- [251] Smorygo O.L., Sadykov V. A., Bobrova L.N. Open Cell Foams as Substrates For Design of Structured Catalysts, Solid Oxide Fuel Cells and Supported Asymmetric Membrane // Monograph, Nova Science Publishers, Inc. – 2016. – P. 207.
- [252] Özkan G., Gök S., Özkan G. Active carbon-supported Ni, Ni/Cu and Ni/Cu/Pd catalysed steam reforming of ethanol for the production of hydrogen // Chemical Engineering. – 2011. – V. 171. – P. 1270–1275.
- [253] Soyol-Baltacioğlu F., Erhan Aksoylu A., Önsan I. Steam reforming of ethanol over Pt–Ni Catalysts // Catalysis Today. – 2008. – V. 138. – P. 183–186.
- [254] Смирнова М.Ю., Павлова С.Н., Кригер Т.А., Беспалко Ю.Н., Аникеев В.И., Чесалов Ю.А., Каичев В.В., Мезенцева Н.В., Садыков В.А Синтез оксидов  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  в сверхкритических спиртах и катализаторов для углекислотной конверсии метана на их основе // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. - 2017. - Т. 12.- № 1. - С. 15-28.
- [255] Falcon H., Baranda J., Campos-Martin J.M., Pena M.A., Fierro J.L.G. Structural features and activity for CO oxidation of  $LaFe_xNi_{1-x}O_{3+\sigma}$  catalysts // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – V. 130. – P. 2195–2200.
- [256] Porta P., Cimino S., De Rossi S., Faticanti M., Minelli G., Pettiti I.  $AFeO_3$  (A=La, Nd, Sm) and  $LaFe_{1-x}Mg_xO_3$  perovskites: structural and redox properties // Materials Chemistry and Physics. – 2001. – V. 71. – P. 165–173.
- [257] Berenov A., Angeles E., Rossiny J., Raj E., Kilner J., Atkinson A. Structure and transport in rare-earth ferrates // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 1090–1093.
- [258] Ren Y., Küngas R., Gorte R.J., Deng C. The effect of A-site cation (Ln=La, Pr, Sm) on the crystal structure, conductivity and oxygen reduction properties of Sr-doped ferrite perovskites // Solid State Ionics. – 2012. – V. 212. – P. 47–54.
- [259] Singh S. J., Jayaram R. V. Oxidation of alkylaromatics to benzylic ketones using TBHP as an oxidant over  $LaMO_3$  (M = Cr, Co, Fe, Mn, Ni) perovskites // Catalysis Communications. – 2009. – V. 10. – P. 2004–2007.
- [260] Provendier H., Petit C., Estournes C., Libsa S., Kiennemann A. Stabilisation of active nickel catalysts in partial oxidation of methane to synthesis gas by iron addition // Applied Catalysis A: General. – 1999. – V. 180. – P. 163-173.
- [261] Biswas P., Kunzru D., Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst // Chemical Engineering Journal. – 2008. – V. 136. – P. 41-49.
- [262] Batista M.S., Santos R.K.S., Assaf E.M., Assaf J.M., Ticianelli, E.A. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt based catalysts // Journal of Power Sources. – 2004. – V. 134. – P. 27-32.
- [263] Gallego G.S., Marín J.G., Batiot-Dupeyrat C., Barrault J., Mondragon F. Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from  $La_{1-x}A_xNiO_{3-\delta}$  perovskites // Applied Catalysis A: General. – 2009. – V. 369. – P. 97–103.

- [264] Barroso M.N., Galetti A.E., Abello M.C. Ni catalysts supported over MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modified with Pr for hydrogen production from ethanol steam reforming // *Applied Catalysis A: General.* – 2011. – V. 394. – P. 124–131.
- [265] Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review// *Energy & Fuels.* – 2005. – V. 19. – P. 2098–2106.
- [266] Vaidya P.D., Rodrigues A.E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells // *Chemical Engineering Journal.* – 2006. – V. 117. – P. 39–49.
- [267] Arapova M.V., Pavlova S.N., Rogov V.A., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Roger A.C. Ni(Co)-Containing Catalysts Based on Perovskite-Like Ferrites for Steam Reforming of Ethanol // *Catalysis for Sustainable Energy.* – 2014. – V. 1. – P. 10–20.
- [268] Becerra M., Castro-Luna A.E., Chil J. An investigation on the presence of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in a stable Ni on alumina catalyst for dry reforming // *Journal of the Chilean Chemical Society*– 2005. – V. 50. – P. 465.
- [269] Lever A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed // Elsevier: Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo. – 1987. – P. 445.
- [270] Grosvenor A.P., Biesinger M.C., Smart R.S.C., McIntyre N.S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides // *Surface Science* – 2006. – V. 600. – P. 1771.
- [271] Sadykov V.A., Chub O., Chesalov Yu., Mezentseva N., Pavlova S.N., Arapova M.V., Rogov V.A., Simonov M.N., Roger A.C., Parkhomenko K., Van Veen A.C. Mechanism of ethanol steam reforming over Pt/(Ni+Ru)-promoted oxides by FTIRS in situ // *Topics in Catalysis.* – 2016. – V. 59. – P. 1332–1342.