

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: Садыков Владислав Александрович  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Водянкина Ольга Владимировна  
доктор химических наук, профессор,  
заведующая кафедрой физической и  
коллоидной химии химического  
факультета Томского государственного  
университета

Синев Михаил Юрьевич  
доктор химических наук, профессор,  
ведущий научный сотрудник лаборатории  
гетерогенного катализа Института  
химической физики РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение высшего образования  
Московский государственный  
университет имени М.В. Ломоносова

Защита состоится «1» ноября 2017 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН и на сайте института <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

«7» июля 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.х.н., профессор РАН



О.Н. Мартьянов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** 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. 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. Широкое применение этой технологии сдерживают недостатки существующих катализаторов: несмотря на интенсивные исследования, на сегодняшний день не существует стабильных дешевых катализаторов трансформации биотоплив в синтез-газ и водород. 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. 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. Несмотря на высокую активность и стабильность, низкая удельная поверхность перовскитов и высокая стоимость редкоземельных элементов ограничивают их практическое применение. 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 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. 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. 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 – Ni-содержащих сложных оксидов, для процессов паровой и парокислородной конверсии этанола и глицерина - модельных компонентов биотоплив.

Для достижения поставленной цели были поставлены 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  $\text{LnNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 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  $m\text{LnNi}_{0.9-x}\text{Fe}_x\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/m\text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 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.** Представленная работа является частью исследования, направленного на создание рентабельных активных и

стабильных к спеканию и зауглероживанию катализаторов процессов паровой конверсии кислородсодержащих углеводов – 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 углеводов 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 углеводов.

#### **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.

**Апробация работы.** Результаты исследования опубликованы в 5 рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях, доложены на российских и международных конференциях, среди которых конференции для молодых ученых (“Катализ: от науки к промышленности”. Томск 2013; «СИГМА», Омск 2014) и международные конференции («EuroCat», Lyon 2013; EMR, Madrid, 2015).

**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 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы. В **первой главе**, являющейся литературным обзором, обосновывается перспективность разработок в области получения водорода и синтез-газа из биовозобновляемых ресурсов в соответствии с основными проблемами современной водородной энергетики. Рассмотрены процессы получения водорода и синтез-газа из кислородсодержащих углеводов, в том числе паровая конверсия этанола и глицерина. Проведен анализ существующих данных о катализаторах процессов паровой конверсии, подробно рассмотрены оксиды со структурой перовскита в качестве предшественников стабильных катализаторов процесса. Проанализированы литературные данные, касающиеся разработки структурированных катализаторов и их применения для реакций конверсии биотоплив.

Во **второй главе** описаны *методы синтеза массивных и нанесенных катализаторов* и их носителей. Перовскиты  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Ru}_y\text{O}_3$  синтезировали методом Пекини из органических полимерных предшественников с последующей прокалкой при 700-900 °С. Для исследования влияния метода формирования активного компонента на активность и селективность

катализаторов, была приготовлена серия катализаторов сравнения 5% Co(Ni)/PrFeO<sub>3</sub> пропиткой по влагоемкости перовскита PrFeO<sub>3</sub>. Катализаторы mLn(Fe)<sub>x</sub>Ni<sub>0,9-x</sub>Ru<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>/n%Mg-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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. Варьировали содержание магния и способ его нанесения. Металл-оксидные катализаторы получали восстановлением массивных и нанесенных предшественников в водороде при 500-800°С.

Глава содержит описание использованных в исследовании *физико-химические методов*, таких как метод БЭТ, рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР), температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-H<sub>2</sub>) и этанолом (ТПВ-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН), ИК-спектроскопия адсорбированного СО, электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

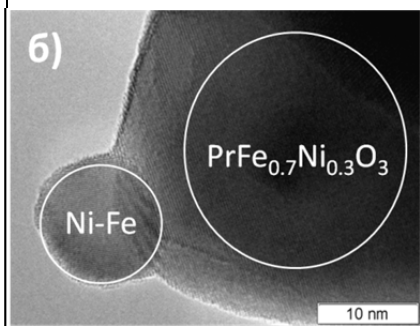
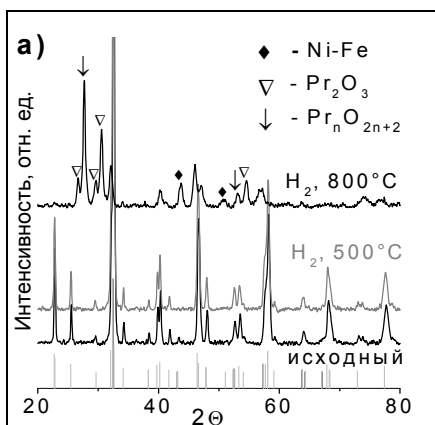
Также, в главе описаны условия проведения *каталитических испытаний* в реакциях паровой и парокислородной конверсии этанола и глицерина. Исследования в реакции *паровой конверсии этанола (ПКЭ)* проводили в проточном реакторе при 1 атм. в температурном диапазоне 500-800°С на фракции 0,25-0,5 мм при составах реакционной смеси (10÷30)%C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН + (40÷60)% H<sub>2</sub>O + (50÷10)%N<sub>2</sub> и времени контакта 0,07-0,1 с.

*Реакции паровой (ПКГ) и парокислородной конверсии глицерина (ПККГ)* проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении. Реагенты, глицерин:вода = 1:9, подавали с помощью насоса со скоростью 0.022 г/мин, объемная скорость потока составляла 28000 час<sup>-1</sup>. Реакцию проводили при 650 °С в течение 24 часов. Характер и количество углеродных отложений исследовали температурно-программированным окислением O<sub>2</sub> (ТПО-O<sub>2</sub>). Для сравнения каталитической активности различных образцов были введены величины конверсии глицерина в газовую фазу X<sub>g</sub> (%), и продуктивности для



газовых продуктов  $P_i$  (моль/моль  $\Gamma_{\text{конв}}^{\text{газ}}$ ), где (моль  $\Gamma_{\text{конв}}^{\text{газ}}$ ) - количество молей глицерина, превратившегося в газные продукты.

**Третья глава** посвящена изучению катализаторов на основе замещенных ферритов редкоземельных элементов со структурой перовскита  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Ru}_y\text{O}_3$ , а также образцов сравнения 5%  $\text{Ni}(\text{Co})/\text{PrFeO}_3$ . Удельная поверхность исходных перовскитов составляет 4-10 м<sup>2</sup>/г. Методами РФА и



**Рисунок 1.** а – Рентгенограммы образца  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ : исходного и восстановленного при 600 и 800 °С. б - Снимок ПЭМ для  $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  после восстановления при 800 °С.

ПЭМ показано, что все исходные  $\text{PrFeO}_3$  и  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Ru}_y\text{O}_3$  образцы, синтезированные методом Пекини с последующим прокаливанием при 700 и 900 °С, кристаллизуются в структурном типе перовскита с орторомбической симметрией. В образцах 5%  $\text{Ni}(\text{Co})/\text{PrFeO}_3$ , полученных пропиткой, Ni и Co не встраиваются в структуру перовскита, при этом наблюдается образование оксидов NiO и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с размерами кристаллитов ~35 нм. и  $\geq 100$  нм. для носителей с  $T_{\text{прок}}$  700 и 900 °С, соответственно. Изучение способности к восстановлению исходных образцов было проведено методом ТПВ- $\text{H}_2$  с последующим исследованием

методами РФА и ПЭМ. Для однофазных образцов  $\text{LnFe}_{1-x-y}\text{M}_x\text{O}_3$ , не содержащих рутений, восстановление перовскитов в водороде при 500 °С не влияет на их структуру; для Ru-содержащих образцов при ~300-320 °С наблюдается восстановление рутения. Повышение температуры восстановления до 800 °С приводит к частичному разложению перовскита с образованием оксидов La,

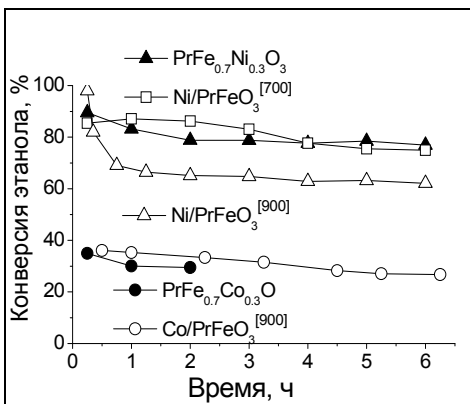
Pr и частиц сплава Ni-Fe(Ru), Co-Fe со средним размером 10 нм., стабилизированных на оставшемся перовските (Рисунок 1). Согласно данным ТПВ-Н<sub>2</sub>, восстановление кобальта из перовскита протекает при более высоких температурах, чем никеля. В образцах 5% Ni(Co)/PrFeO<sub>3</sub> восстановление NiO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> происходит при T ~ 450-500 °С, а размер образующихся частиц металла определяется температурой прокаливания носителя: для PrFeO<sub>3</sub> с T<sub>прок</sub> = 700 °С составляет порядка 10-20 нм., тогда как в случае T<sub>прок</sub> = 900 °С наблюдаются значительно более крупные частицы.

**Таблица 1.** Конверсия этанола, выход водорода и селективности по СО и С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> (%) в реакции паровой конверсии этанола для температур 650 и 700 °С.

Т, °С	X <sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub>		Y <sub>H<sub>2</sub></sub>		S <sub>CO</sub>		S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>	
	650	700	650	700	650	700	650	700
Катализатор:								
PrFe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	64	98	68	89	57	73	1	0
LaFe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	49	75	44	67	53	60	3	3
PrFe <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	29	60	12	29	20	38	9	10
PrFe <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.3</sub> Ru <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	80	100	76	90	57	75	0	0
5% Ni/ PrFeO <sub>3</sub> <sup>700</sup>	96	100	82	85	57	63	1	0
5% Ni/ PrFeO <sub>3</sub> <sup>900</sup>	100	100	93	97	63	78	0	0
10PrNi <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> /6Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	98	57	76	37	60	31	11
10PrNi <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> /10Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	100	86	90	62	71	0	0
10PrNi <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> /15Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	100	78	85	53	72	8	0
10LaNi <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> /10Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	100	85	91	57	75	5	0
20PrNi <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> /10Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	100	96	97	59	70	0	0

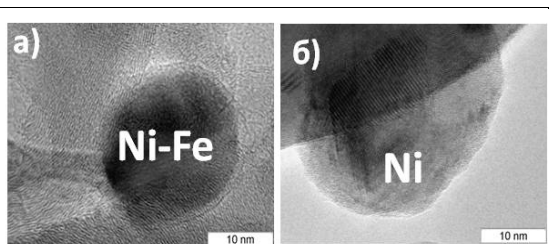
Испытания в реакции *паровой конверсии этанола* в диапазоне температур 600 –850 °С катализаторов, предварительно восстановленных в токе водорода при 800 °С (некоторые данные которых приведены в Таблице 1), показывают, что для всех образцов LnFe<sub>1-x-y</sub>Ni<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> наблюдаются схожие зависимости – высокие значения конверсии этанола наблюдаются уже при температуре 700 °С, а основными продуктами реакции являются H<sub>2</sub>, СО и СО<sub>2</sub>. При этом образцы, содержащие Pr, демонстрируют более высокую активность и стабильность по сравнению с La-содержащими благодаря высокой

реакционной способности кислорода оксида празеодима, образующегося при восстановлении, что способствует окислению предшественников кокса.



**Рисунок 2.** Зависимость конверсии этанола от времени в реакции паровой конверсии этанола (650 °С) для катализаторов на основе 5% Co(Ni)/PrFeO<sub>3</sub> и PrFe<sub>0.7</sub>Co(Ni)<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>.

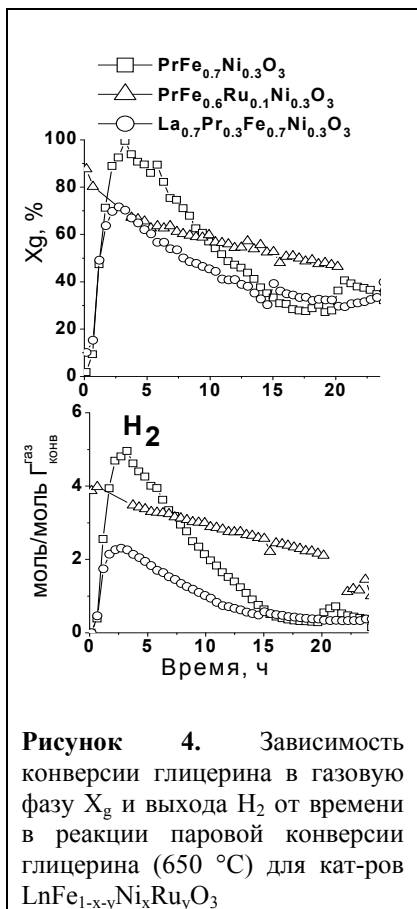
трудностью восстановления Co из структуры перовскита, показанной методом ТПВ-H<sub>2</sub>. Сравнение активности катализаторов на основе LnFe<sub>1-x-y</sub>Ni<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> и 5%Ni/PrFeO<sub>3</sub> (Таблица 1) показывает, что нанесенные образцы 5% Ni/PrFeO<sub>3</sub> активнее при T ≤ 700 °С, что обусловлено более легким восстановлением никеля, согласно данным ТПВ-H<sub>2</sub>. Однако, испытания этих образцов при постоянной температуре 650 °С в течение 7



**Рисунок 3.** Электронно-микроскопические снимки с учетом данных EDX для образцов а) PrFe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> и б) 5%Ni/PrFeO<sub>3</sub> [900] после испытаний в ПКЭ при 650 °С в течение 7 ч.

Активность образцов на основе Co значительно ниже, чем для Ni-содержащих аналогов во всем температурном диапазоне. Увеличение содержания кобальта до x=0.4 не приводит к повышению активности. При этом высокий выход по ацетальдегиду (не приведен для краткости) и этилену свидетельствуют о низкой скорости превращения этих интермедиатов в целевые продукты. Полученные результаты согласуются с

быструю дезактивацию в случае 5%Co(Ni)/PrFeO<sub>3</sub>, а снимки ПЭМ (Рисунок 3) катализаторов после реакции свидетельствуют о значительном укрупнении частиц металла для пропиточных образцов.

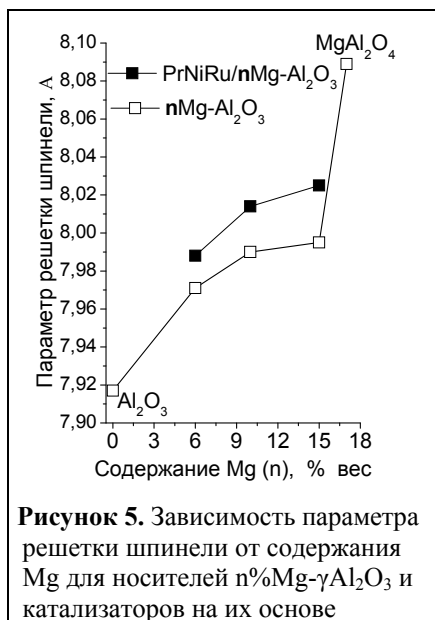


Таким образом, катализаторы, на основе замещенных ферритов  $LnFe_{1-x-y}Ni_xRu_yO_3$  демонстрируют большую устойчивость к спеканию металлических частиц и зауглероживанию в результате сильного взаимодействия частиц металла с носителем и разбавления ансамблей никеля за счет образования сплава Ni-Fe. Катализаторы  $LnFe_{1-x-y}M_xRu_yO_3$  были восстановлены в водороде при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и испытаны в реакции паровой конверсии глицерина при  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Для образцов на основе никеля  $PrFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ ,  $La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ ,  $PrFe_{0.6}Ni_{0.3}Ru_{0.1}O_3$  было показано (Рисунок 4), что характер изменения степени превращения и выхода водорода со временем зависит от состава. Для  $PrFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$  и  $La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$  наблюдается максимум на кривых, обусловленный

довосстановлением перовскита в реакционной смеси и, затем, быстрым снижением активности вследствие зауглероживания. Высокая исходная активность катализатора на основе  $PrFe_{0.6}Ni_{0.3}Ru_{0.1}O_3$  обусловлена присутствием Ru, который восстанавливается при  $T \leq 300\text{ }^\circ\text{C}$ , а достаточно медленное ее снижение говорит о его большей устойчивости. Испытания катализаторов на основе кобальта показали, что они проявляют низкую активность в реакциях, приводящих к образованию водорода: несмотря на конверсию глицерина в газовую фазу  $X_g$ , равную 70%, выход водорода для кобальтсодержащих систем даже при добавлении кислорода (ПККГ) остается низким ( $0,8\text{ моль } H_2/\text{моль } \Gamma_{\text{конв}}^{\text{газ}}$ , что соответствует значению для образца без

активного компонента  $\text{PrFeO}_3$ . Высокая селективность по этилену для этих образцов также свидетельствует о низкой избирательности этой группы катализаторов. Для всех испытанных катализаторов добавление кислорода в реакционную смесь (проведение реакции ПККГ) позволяет существенно повысить стабильность катализаторов при сохранении высокого выхода по водороду за счет снижения образования углеродистых отложений.

**Четвертая глава** посвящена изучению нанесенных на модифицированный магнием оксид алюминия катализаторов  $m\text{LnNi}_{0,9-x}\text{Fe}_x\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3/n\text{Mg}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .  $S_{\text{уд}}$



**Рисунок 5.** Зависимость параметра решетки шпинели от содержания Mg для носителей  $n\% \text{Mg}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  и катализаторов на их основе

всех образцов составила 100-120  $\text{m}^2/\text{г}$ .

Изучение структурных свойств носителей методами РФА и ЭСДО показало, что при нанесении магний встраивается в структуру носителя, о чем свидетельствует увеличение параметра решетки шпинели  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Рисунок 5). Степень взаимодействия магния с носителем зависит как от способа введения, так и от количества Mg. Концентрация магния в поверхностном слое, по данным РФЭС, максимальна при нанесении Mg пропиткой по влажностности на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

из водного раствора нитрата магния по сравнению с образцами, полученными пропиткой гидроксида алюминия, а также нанесением Mg из полимеризованного органического предшественника. Для полученных этим методом образцов увеличение содержания Mg  $\geq 10$  % вес. приводит к образованию фазы MgO, количество которой растет при увеличении содержания Mg до 15%. Исследование этих носителей методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО показывает снижение кислотности поверхности при увеличении поверхностной концентрации магния.

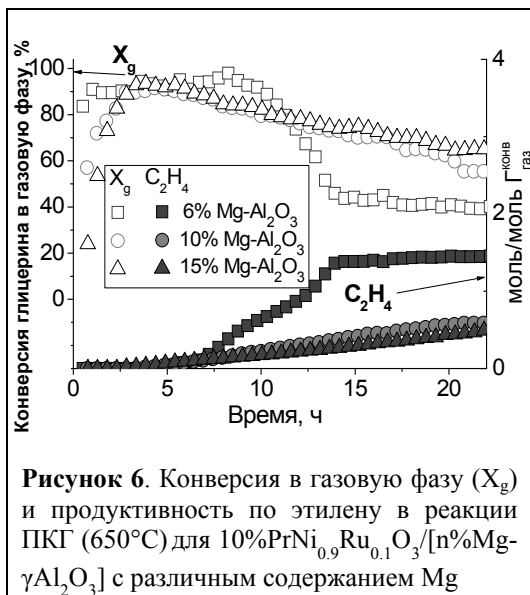
Исследование нанесенных катализаторов методами РФА, ЭСДО и ПЭМ показало, что Ni наряду с Mg встраивается в структуру шпинели (Рисунок 5) с образованием смешанной фазы  $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ , при содержании Mg  $\geq 10\%$  также входит в состав твердого раствора MgO-NiO. Образование поверхностных перовскитоподобных структур  $PrNi_xRu_{1-x}O_3$  и  $Pr_2Ni_xRu_{1-x}O_4$  показано методом ПЭМ для образцов с содержанием перовскита 20%. Восстановление образцов с образованием металлических частиц Ni и Ni-Ru происходит в интервале температур 600-900 °С. При этом, благодаря сильному взаимодействию металл-носитель, размер образующихся частиц металла составляет ~ 6-15 нм.

**Таблица 2.** Селективность по  $C_2H_4$  в реакции ПКЭ и сродство к протону (СП) (из ИК данных по адсорбции  $CO^*$  на гидроксильных группах – п.п. 3730  $cm^{-1}$ ) для катализаторов  $10\%PrNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/n\%Mg-\gamma Al_2O_3$  в зав-ти от содержания Mg

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

Испытания образцов  $mLnNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/nMg-\gamma-Al_2O_3$  в реакции паровой конверсии этанола (Таблица 1) показали, что активность, селективность и стабильность катализаторов зависит, главным образом, от содержания магния. Снижение силы кислотных центров оксида алюминия, показанное методом ИК спектроскопии адсорбированного CO, приводит к снижению селективности по этилену (Таблица 2) за счет подавления реакции дегидратации, что способствует высокой устойчивости этих образцов к зауглероживанию. При содержании магния в катализаторе  $\geq 10\%$  вес., катализаторы на основе лантана и празеодима показывают близкую активность (Таблица 1). Высокая конверсия этанола достигается уже при 600 °С при сохранении высоких значений выхода  $H_2$  и CO, а также низкой селективности по побочным продуктам. Испытания в реакции паровой конверсии глицерина показали высокую активность образцов  $mLnNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/nMg-\gamma-Al_2O_3$ , при этом конверсия глицерина и выход

водорода, как и в случае массивных образцов, выше для Pr-содержащих катализаторов. Стабильность катализаторов определяется в большей степени



**Рисунок 6.** Конверсия в газовую фазу ( $X_g$ ) и продуктивность по этилену в реакции ПКГ (650°C) для 10%PrNi<sub>0.9</sub>Ru<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>/[n%Mg-γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] с различным содержанием Mg

Активность 10%LaNi<sub>0.9</sub>Ru<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>/ 6%Mg-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанесенного на пористые пластины из керамики Ni-Al-SiC, Ni-Al-SiC/корунд и Ni-Al сплава изучали в реакциях паровой и парокислородной конверсии этанола в реальных смесях: 30% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + (60-57)% H<sub>2</sub>O + (0-3)% O<sub>2</sub> + 10% N<sub>2</sub>. Высокий выход водорода и монооксида углерода наблюдался для образца на пенометаллическом Ni-Al носителе, что обусловлено его высокой теплопроводностью, обеспечивающей эффективный теплоперенос по катализатору. Результаты испытаний на стабильность показывают, что данный катализатор 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.).

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Показано, что, при синтезе сложных оксидных предшественников с использованием модифицированного метода Пекини с последующим прокаливанием при 700 - 900 °C, однофазный перовскит LnFe<sub>1-x-y</sub>M<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub>

методом введения и содержанием Mg. Приведенные на Рисунке 6 данные конверсии глицерина и продуктивности по этилену – предшественнику кокса – показывают повышение стабильности образцов при увеличении содержания Mg в образце до 15% вес.

**Пятая глава** посвящена изучению структурированных катализаторов на основе различных пеноносителей.

(Ln = La, Pr, M = Ni, 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 LnFe<sub>1-x-y</sub>M<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub>, при 800 °C 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 PrFe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0-0.1$ ), что обусловлено легкостью их восстановления и окислительно-восстановительными свойствами образующегося оксида празеодима.

3. Показано, что при синтезе нанесенных исходных образцов mLn(Fe)<sub>x</sub>Ni<sub>0.9-x</sub>Ru<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>/n%Mg-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $m = 10-20\%$ ,  $n = 6-10\%$  масс.) пропиткой соответствующими растворами происходит внедрение магния и никеля в γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом введение магния снижает кислотность γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и его концентрация влияет на взаимодействие никеля с носителем: при  $n=6\%$  никель преимущественно внедряется в γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием шпинели Ni<sub>x</sub>(Mg<sub>1-x</sub>)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, при  $n \geq 10\%$  дополнительно образуется твердый раствор NiO-MgO. При содержании перовскита 20% часть никеля может также входить в состав поверхностных перовскитоподобных структур PrNi<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> и Pr<sub>2</sub>Ni<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>.

4. Показано, что восстановление mLn(Fe)<sub>x</sub>Ni<sub>0.9-x</sub>Ru<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>/n%Mg-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.

6. Показана высокая активность структурированных катализаторов на основе макропористых Ni-Al, SiC/Al-Si-Ои Ni-Al-SiC/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  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 ( $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$ , 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 // *Materials and Technologies for Energy Efficiency* / 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  $\text{LnFeNiMO}_3$  ( $M=\text{Co, Mn, Ru}$ ) 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  $\text{LnFeNiMO}_3$  ( $M=\text{Co, Mn, Ru}$ ) 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 сложноксидных 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-nikelates // 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 // 6<sup>th</sup> Annual Global Congress of Catalysis.–2015.-Xian, 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., Eremeev 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 // 2<sup>nd</sup> 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.-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.

**АРАПОВА Марина Васильевна**

## **ЛАБОРАТОРИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ**

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

Подписано в печать 06.07.2017. Заказ № 42 Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.  
Тираж 100 экз.

Отпечатано в Издательском отделе Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5  
<http://catalysis.ru>