

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Ni НА АКТИВНОСТЬ Ni/Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9} КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ
АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА ЭТАНОЛА**

Д.В. Нефедова^{1,2}, Е.В. Матус¹, О.Б. Сухова¹

Научный руководитель: к.х.н. М.А. Керженцев

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

²Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, 630073

E-mail: nefedova.darya@gmail.com

**EFFECT OF Ni CONTENT ON ACTIVITY OF Ni/Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9} CATALYST
IN AUTOTHERMAL REFORMING OF ETHANOL**

D.V. Nefedova^{1,2}, E.V. Matus¹, O.B. Sukhova¹

Scientific Supervisor: Dr. M.A. Kerzhentsev

¹Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090

²Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 30, 630073

E-mail: nefedova.darya@gmail.com

***Annotation.** The Ni catalysts (0–15 wt.%) supported on Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9} were synthesized for autothermal reforming of ethanol (ATR of C₂H₅OH) and characterized by X-ray fluorescence analysis, N₂ adsorption/desorption, X-ray diffraction and thermal analysis. The effect of Ni content on activity of Ni/Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9} catalyst in ATR of C₂H₅OH was studied. It was demonstrated that Ni content in the catalyst composition determines the temperature of 100% ethanol conversion, distribution and yield of reaction products. The performance of catalysts in ATR of C₂H₅OH was correlated with their physicochemical characteristics. The optimal content of active component was selected. The complete ethanol conversion was achieved at 300 C with maximum hydrogen yield of ~60% at 60 °C over Ni/Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9} catalysts with 10–15 wt.% Ni.*

Введение. Автотермический риформинг этанола (АТР C₂H₅OH) – энергоэффективный процесс получения водорода из возобновляемого сырья [1]. В соответствии со схемой реакции АТР C₂H₅OH (рис. 1) катализатор для этого процесса должен обеспечивать 1) расщепление С-С связи с образованием СО_х и СН₄, и не активировать С-О связь; 2) проявлять активность в реакциях трансформации промежуточных продуктов (СО, СН₄) в целевой продукт (H₂); 3) обеспечивать активацию H₂O/O₂ с образованием активных форм кислорода. Сделано заключение [1–3], что на первом этапе маршрут превращения этанола (дегидрирование до ацетальдегида или дегидратация до этилена) зависит, главным образом, от свойств носителя. Диффузия и трансформация С₂-интермедиатов контролируется границей раздела металл-носитель. В то время как разложение С₂-интермедиатов и химия превращения С₁-продуктов реакции происходит с участием металлических центров активного компонента, в качестве которого могут выступать благородные металлы (Rh, Ag, Au, Pd, Pt, Ru, Re), Ni или Co. Содержание активного металла варьируют в широких пределах (1–20 мас.%). Его оптимальное значение зависит от химического состава катализатора, метода его приготовления и условий проведения процесса АТР C₂H₅OH [4].

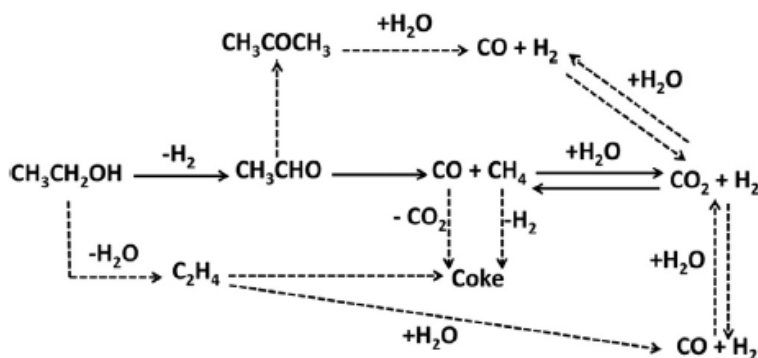


Рис. 1. Схема реакции АТР C_2H_5OH (\rightarrow — основной маршрут; \dashrightarrow — второстепенный маршрут) [2]

Целью настоящей работы являлось исследование влияния содержания никеля на активность $Ni/Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$ катализатора в реакции АТР C_2H_5OH и выявление оптимального состава катализатора. В рамках работы проведен синтез серии катализаторов при варьировании содержания Ni от 0 до 15 мас.%, изучены физико-химические и каталитические свойства образцов.

Экспериментальная часть. Носитель $Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$ синтезировали методом сложноэфирных полимерных предшественников [5]. Катализаторы $Ni/Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$ получали методом пропитки по влагеомкости носителя водным раствором нитрата никеля с последующей сушкой и прокаливанием при 500 С. Содержание Ni составляло 0–15 мас.%. Для изучения текстурных, структурных и red-ox свойств катализаторов использовали комплекс физико-химических методов: рентгенофлуоресцентный анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ и термический анализ. Активность катализаторов в реакции АТР C_2H_5OH исследовали в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении, температуре 200–700°C, скорости газового потока 230 мл/мин и $C_2H_5OH : H_2O : O_2 : He = 1 : 3 : 0,5 : 1$.

Результаты. Установлено, что при увеличении содержания Ni от 2 до 15 мас.% незначительно уменьшается удельная поверхность катализатора (79 vs 67 м²/г) и увеличивается средний размер частиц NiO (в исходных образцах)/ Ni (в образцах после активации и реакции). Независимо от содержания никеля восстановление катионов Ni^{2+} происходит в области значения температуры 350–550 С.

Показано, что температура достижения 100% конверсии этанола зависит от содержания никеля в катализаторе. Для катализаторов с низким содержанием активного компонента (2–5 мас.%) она составляет 700 С, а для катализаторов с высоким содержанием (10–15 мас.%) – 300 °С. При увеличении содержания Ni от 2 до 15 мас.% выход H_2 увеличивается от 25 до 60% (температура реакции 600 С). Состав и селективность образования С-продуктов реакции также зависят от содержания активного компонента (рис. 2). Так, для катализаторов с низким содержанием Ni 2–5 мас.%, по сравнению с катализаторами с высоким содержанием Ni 10–15 мас.%, в низкотемпературной области реакции ($T < 500$ °С) наблюдаются более низкие значения селективности образования CH_4 (са. 10 vs 35%), но более высокие значения селективности образования этилена (са. 4 vs. 0%), ацетальдегида (са. 13 vs. 0%) и ацетона (са. 12 vs. 0%). Образование значительных количеств C_2 – C_3 промежуточных продуктов (C_2H_4 , CH_3CHO и CH_3COCH_3) при конверсии этанола свидетельствует об их стабилизации на центрах носителя из-за дефицита центров их разложения на C_1 -продукты, т.е. «недостатке» Ni -содержащих активных центров. Эта тенденция становится более выраженной при проведении реакции АТР C_2H_5OH в

присутствии носителя - $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$: при температуре реакции 400 °C селективность образования метана составляет лишь 2%, в то время как селективность образования $\text{C}_2\text{--C}_3$ существенно выше и составляет в случае этилена – 22%, ацетальдегида – 9% и ацетона – 20% (рис. 2). В высокотемпературной области реакции ($T > 500$ °C) катализаторы с низким содержанием активного компонента (Ni 2–5 мас.%) отличаются более низкой селективностью образования CO_2 также за счет образования $\text{C}_2\text{--C}_3$ продуктов реакции (рис. 2).

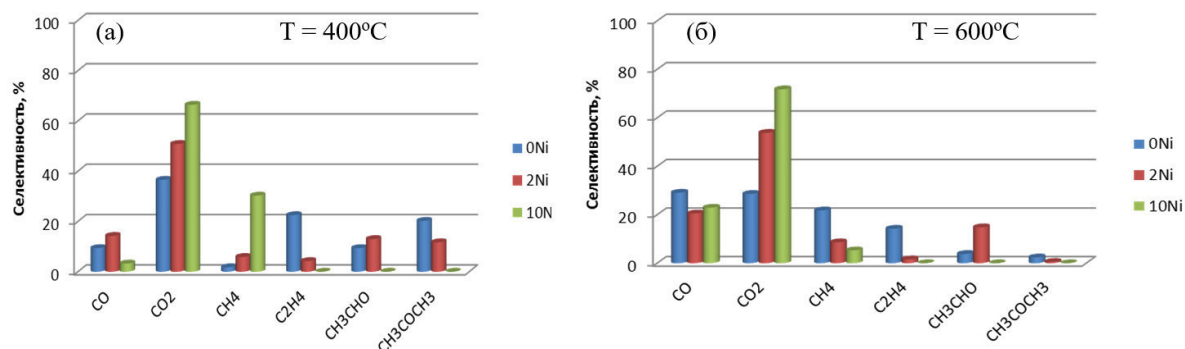


Рис. 2. Селективность образования C-продуктов в реакции ATP $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в присутствии $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ катализаторов: влияние содержания Ni

Заключение. Таким образом, в результате работы выявлен оптимальный состав катализатора $10\text{Ni}/\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ для ATP $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, в присутствии которого 100% конверсия этанола достигается при температуре реакции 300 °C, выход водорода при 600 °C составляет ~60%, выход $\text{C}_2\text{--C}_3$ побочных продуктов реакции - менее 0,3% в широком диапазоне температуры реакции 300–700 °C.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016 0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han X., Yu Y., He H., Shan W. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over rhodium catalysts supported on Ce–La solid solution // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38. – P. 10293–10304.
2. Hou T., Zhang S., Chen Y., Wang D., Cai W. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 44. – P. 132–148.
3. Chen H., Yu H., Peng F., Wang H., Yang J., Pan M. Efficient and stable oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production: Effect of in situ dispersion of Ir over $\text{Ir}/\text{La}_2\text{O}_3$ // Journal of Catalysis. – 2010. – V. 269. – P. 281–290.
4. R. Baruah, M. Dixit, P. Basarkar, D. Parikh, A. Bhargav, Advances in ethanol autothermal reforming // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 51. – P. 1345–1353.
5. Керженцев М.А., Матус Е.В., Исмагилов И.З., Ушаков В.А., Стонкус О.А., Ларина Т.В., Козлова Г.С., Bharali P., Исмагилов З.Р. Структурные и морфологические свойства носителей $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Mg}$) для катализаторов автотермической конверсии этанола // Журнал структурной химии. – 2017. – Т. 58. – №1. – С. 133–141.