

**ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА $Ce_{1-x}M_xO_y$ И $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ ($M = Gd, La, Mg$)
НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**В.С. Попкова^{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, 630090²Новосибирский государственный технический университет,

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

E-mail: sopova.2012@yandex.ru**OPTIMIZATION OF PREPARATION CONDITION OF $Ce_{1-x}M_xO_y$ AND $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ ($M = Gd, La, Mg$) NANOMATERIALS FOR HYDROGEN POWER ENGINEERING**V.S. Popkova^{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, 630090²Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 30, 630073E-mail: sopova.2012@yandex.ru

Annotation. *Nanomaterials $Ce_{1-x}M_xO_y$ and $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ ($M = Gd, La, Mg, x = 0-0,5$) were prepared at variation of temperature, medium and duration of thermal treatment. The effects of type ($M = Gd, La, Mg$) and content ($x = 0-0,5$) of doping cation (M) on crystal structure and sintering of nanomaterials during calcination were investigated. It was shown that phase composition of materials did not change under rising of calcination temperature up to $800^\circ C$. The material stability against the sintering during thermal treatment increases at an increase of La or Mg content in the materials. The comparative study of functional properties of $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ materials was carried out in autothermal reforming of ethanol (ATR of C_2H_5OH). It is demonstrated that $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ samples provide high hydrogen yield in ATR of C_2H_5OH , which indicates their perspective application for hydrogen power engineering.*

Введение. Рост антропогенной нагрузки на окружающую среду и сокращение запасов полезных ископаемых диктуют необходимость замены ископаемого топлива на альтернативные и возобновляемые источники энергии, такие как биологическое топливо [1–3]. Лидирующее место в списке жидких биотоплив занимает биоэтанол, сырьем для которого могут служить сельскохозяйственные культуры с большим содержанием крахмала или сахара (кукуруза, сахарный тростник, картофель) или отходы сельского и лесного хозяйства (пшеничная и рисовая солома, багасса сахарного тростника, древесные опилки). При конверсии биоэтанола возможно получение различных продуктов химической промышленности и, в том числе, водорода – «энергоносителя будущего» [3–5]. Конверсия биоэтанола в водородсодержащий газ методом автотермического риформинга (АТР C_2H_5OH) (1) представляет собой комбинацию парового риформинга этанола (2) и парциального окисления этанола (3):



Экзотермический эффект реакции парциального окисления этанола компенсирует энергозатраты на протекание эндотермической реакции парового риформинга этанола. Это обеспечивает

энергонеutralность реакции АТР C_2H_5OH , и позволяет отнести ее к энергосберегающим процессам. ΔH_{298}^0 при стехиометрическом отношении реагентов ($C_2H_5OH/H_2O/O_2 = 1/1,8/0,6$) составляет + 4,4 кДж/моль. Для проведения процесса используют различные каталитические системы на основе модифицированных Al_2O_3 , MgO , CeO_2 , ZrO_2 носителей. В качестве активного компонента могут выступать благородные (Pt, Pd, Rh, Re) и переходные (Ni, Co) металлы [6].

В данной работе с целью оптимизации условий синтеза $Ce_{1-x}M_xO_y$ ($M = Gd, La, Mg$) носителей и Ni катализаторов на их основе для водородной энергетики изучено влияние параметров термообработки (температура (200–800°C), продолжительность (0,5–24 часа) и состав газовой среды (восстановительная, инертная, окислительная)) материалов на их текстурные, структурные и Red-Ox свойства. Для исследования функциональных свойств полученных наноматериалов проведен их скрининг в реакции АТР C_2H_5OH .

Материалы и методы исследования. Носители на основе диоксида церия, допированного катионами Gd, La и Mg, получали методом Пекини [7]. Проведено варьирование типа ($M = Gd, La, Mg$) и содержания ($x = 0-0,5$) допирующего катиона (M). Синтез Ni/ $Ce_{1-x}M_xO_y$ катализаторов (10 мас.% Ni) проводили методом пропитки по влагоемкости носителя раствором нитрата никеля с заданной концентрацией. Материалы охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов - низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ и термический анализ. Активность материалов 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 $C_2H_5OH : H_2O : O_2 : He = 1 : 3 : 0,5 : 1$. Для исследования состава реакционной смеси использовали газовый хроматограф «Кристалл2000м», снабженным пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности.

Результаты. Установлено, что после прокаливания при 300°C удельная поверхность ($S_{уд.}$) $Ce_{1-x}M_xO_y$ носителей зависит от типа допирующего катиона и составляет 70-120 м²/г, объем пор ($V_{пор}$) = 0,16–0,22 см³/г, средний диаметр пор ($D_{пор}$) = 6,4–12,6 нм. При увеличении температуры прокаливания от 300 до 800°C $S_{уд.}$ сокращается в 3,5–7 раз, $V_{пор}$ - в 1,5–2 раза. Смещение петли гистерезиса в область более высоких значений P/P₀ (0,5–0,9 → 0,8–0,9) и увеличение $D_{пор}$ (в 2,5–3 раза) свидетельствуют о снижении доли мелких и возрастании доли крупных пор, преобладающей становится текстурная мезопористость. Показано, что $Ce_{1-x}M_xO_y$ носители, прокаленные при температуре 300°C, являются флюоритоподобными твердыми растворами на основе CeO_2 (JCPDS-34-394). Увеличение продолжительности (до 24 ч) или температуры прокаливания (до 800°C), как и варьирование состава газовой среды при термообработке не приводят к изменению фазового состава $Ce_{1-x}M_xO_y$, но оказывают влияние на средний размер частиц и восстанавливаемость материала.

Показано, что Ni/ $Ce_{1-x}M_xO_y$ катализаторы, прокаленные при температуре 200–500°C, характеризуются $S_{уд.} = 40-85$ м²/г и $V_{пор} = 0,1-0,2$ см³/г. Более высокая удельная поверхность наблюдается для катализаторов на основе носителей, содержащих La в составе материала; с низким содержанием допирующего катиона ($x = 0,1-0,2$) или после низкотемпературного прокаливания (300–500°C), что полностью коррелирует с зависимостью текстурных характеристик носителя от его состава и условий термообработки. Увеличение температуры прокаливания катализаторов до 800°C, а также использование при прокаливании восстановительной газовой среды приводят к уменьшению $S_{уд}$

катализатора. Структурные характеристики $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ зависят от температуры и состава газовой среды при прокаливании. Установлено, что дисперсность частиц активного компонента увеличивается при использовании окислительной газовой среды при прокаливании, уменьшении температуры и продолжительности термообработки. Выявлено, что устойчивость как носителя, так и активного компонента к спеканию увеличивается при допировании CeO_2 добавками La или Mg. Определено, что с увеличением температуры прокаливания катализатора температура восстановления Ni^{2+} увеличивается.

Показано, что с увеличением температуры прокаливания носителя или катализатора (до $800^\circ C$), а также при использовании инертной газовой среды при термообработке наблюдается тенденция к увеличению активности образцов в АТР C_2H_5OH . Стабильные показатели процесса наблюдаются в присутствии образцов, прокаленных на воздухе при температуре $500^\circ C$.

Заключение. Таким образом, в рамках данной работы выявлена взаимосвязь между параметрами синтеза и свойствами $Ce_{1-x}M_xO_y$ и $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ наноматериалов. Выбраны оптимальные условия термообработки носителей и катализаторов, обеспечивающие заданные функциональные характеристики катализаторов в реакции АТР C_2H_5OH . В присутствии разработанных катализаторов достигаются близкие к равновесным значения показателей процесса АТР C_2H_5OH : при $600^\circ C$ конверсия этанола - 100%, выход водорода - 60%, что указывает на перспективность их использования для водородной энергетики.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев И. П. Экологически чистые направления получения и использования топлив растительного происхождения в двигателях внутреннего сгорания // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2005. – №1. – С. 19–25.
2. Кузык Б.Н., Яковец Ю.В. Россия: стратегия перехода к водородной энергетике. – М.: Институт экономических стратегий, 2007. – 400 с.
3. World Energy Technology Outlook-2050 - WETO H_2 . – EC Luxemburg, 2007. – p. 161.
4. Исмагилов И.З., Матус Е.В., Кузнецов В.В., Керженцев М.А., Mota N., Navarro R., Fierro J., Koeckoeck A., Gerritsen G., Abbenhuis H.C.L., Исмагилов З.Р. Дизайн высокоэффективного катализатора для каталитического мембранного реактора для производства водорода // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2016. – Т. 13-14. – С. 13–30.
5. Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Sumathy K. An overview of hydrogen production from biomass // Fuel Processing Technology. – 2006. – V. 87. – P. 461–472.
6. 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.
7. 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 $Ce_{1-x}M_xO_y$ ($M = Gd, La, Mg$) для катализаторов автотермической конверсии этанола // Журнал структурной химии. – 2017. – Т. 58. – №1. – С. 133–141.