

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук»  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской академии наук»  
Общественная организация  
«Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана»  
Научный совет по катализу Отделения химии и наук о материалах РАН

## **IV Российский конгресс по катализу**

### **«РОСКАТАЛИЗ»**

*20 - 25 сентября 2021 г.*

*Казань*

## **СБОРНИК ТЕЗИСОВ**

*<http://conf.nsc.ru/RusCat-2021/ru>*

## Исследование никелевых катализаторов на основе индивидуальных и бинарных оксидов La и Ce в процессе углекислотной конверсии метана

Грабченко М.В.<sup>1</sup>, Pantaleo G.<sup>2</sup>, Puleo F.<sup>2</sup>, Зайковский В.И.<sup>3</sup>, Liotta L.F.<sup>2</sup>, Водянкина О.В.<sup>1</sup>

1 – Томский государственный университет, Томск, Россия

2 – Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)-CNR, Palermo, Italy

3 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

marygra@mail.ru

Углекислотная конверсия метана (УКМ) является перспективным методом ресурсосберегающей переработки биомассы в ценные продукты тонкого органического синтеза (включая продукты превращения синтез-газа) и экологически чистые топлива (в том числе водород). Катализаторы на основе Ni нашли широкое применение в процессе УКМ, ввиду их относительно низкой стоимости и высокой доступности. Повышение стабильности Ni центров, снижение которой связано с образованием углеродных отложений, а также спеканием никелевых частиц, является одной из самых важных задач при создании высокоэффективных каталитических процессов получения водорода и синтез-газа из метана.

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является наиболее часто используемым носителем для катализаторов УКМ, благодаря своим основным свойствам и способности активировать CO<sub>2</sub> с образованием La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, который подавляет осаждение углерода [1]. Однако, низкая дисперсия активного металла, нанесенного на La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, является основной проблемой использования Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов. Среди оксидов переходных металлов, в качестве носителя для Ni катализаторов, особый интерес представляет CeO<sub>2</sub>, ввиду его высокой кислородной емкости, окислительно-восстановительных свойств, а также оптимального значения удельной поверхности, что способствует стабилизации металла в высокодисперсном состоянии [2]. Более того, CeO<sub>2</sub> обладает собственной активностью в отношении CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>. Использование бинарных оксидов CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в качестве носителей, позволяет решить проблему стабильности и устойчивости к процессам углеотложения в УКМ, за счет комбинирования свойств индивидуальных оксидов. Как известно, метод и условия приготовления катализаторов во многом определяют их активность. В связи с чем, целью работы стало исследование влияния способа приготовления индивидуальных и бинарных носителей на основе CeO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при варьировании pH среды и соотношения La/Ce на формирование Ni НЧ на поверхности катализатора и исследование влияния структуры, морфологии, фазового состава на каталитические свойства и стабильность в реакции УКМ.

Индивидуальные и бинарные носители La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> с различным мольным соотношением La/Ce (0,25, 1 и 4) были синтезированы золь-гель методом с использованием лимонной кислоты, в качестве комплексообразующего агента, и аммиака, в качестве агента pH.

Ni (10 мас.%) наносили на полученные носители методом пропитки по влагоемкости. Полученные носители и катализаторы были прокалены при 800 °C и 600 °C, соответственно. Методика синтеза материалов была выбрана на основании предыдущих исследований [3], в результате которых было показано положительное действие основного агента (NH<sub>4</sub>OH) на

## УД-III-18

текстурные и структурные характеристики катализаторов, а также их активность и стабильность в реакции УКМ. Установлено, что разные каталитические свойства синтезированных Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (при pH-2 и 9) обусловлены различной природой активных Ni центров с точки зрения размеров кристаллитов, взаимодействия с носителем и различной способности к активации CH<sub>4</sub>.

Физико-химические свойства образцов как свежеприготовленных, так и после каталитических испытаний, были исследованы с использованием методов низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>, РФА, ТПВ-H<sub>2</sub>, ПЭМ ВР, ТГА, КР-спектроскопии.

Исследование реакционной способности поверхности предшественников Ni-содержащих катализаторов в режиме ТПВ-H<sub>2</sub> показало, что введение La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в состав бинарного носителя в количестве 0,25 и 1 влияет на природу образующихся Ni-содержащих фаз и характер их взаимодействия с носителем. Установлено, что смешанные перовскитные фазы La<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>1,9</sub> и La<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>1,75</sub>, обнаруженные для La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> носителей с La/Ce=0.25 и 1, предотвращают образование никелатов лантана и способствуют формированию сильного взаимодействия между частицами NiO и поверхностью носителя, что особенно заметно для Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> с La/Ce=0.25. Согласно результатам ПЭМ ВР, крупные Ni частицы до 0,5 нм были обнаружены для образца Ni/CeO<sub>2</sub>. Введение La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в состав носителя существенным образом влияет на размеры Ni частиц и их распределение по поверхности бинарного носителя La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>: размеры частиц снижаются (5-20 нм), изменяется их локализация (НЧ активного компонента, главным образом, расположены на межзеренных границах носителя). Повышение содержания La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе носителя (La/Ce=4) приводит к укрупнению агрегатов Ni НЧ, нарушает равномерность их распределения.

Каталитическое испытание с градиентом температуры при 400 - 800 °С в УКМ, выявило более высокую каталитическую активность для образца с соотношением La/Ce=0.25. Стабильное превращение CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> (при 650 °С в течение 24 ч), зарегистрированное для данного катализатора, объясняется наличием небольших Ni кристаллитов, которые ограничивают образование углеотложений. Образец Ni/CeO<sub>2</sub> характеризуется наименьшим содержанием углерода, но имеет более низкие каталитические конверсии при сохраненной стабильности, что связано со слабой способностью к активации CO<sub>2</sub>.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 19-73-30026.

### Литература:

- [1] Li X., Li D., Tian H., Zeng L., Zhao Z.-J., Gong J. // Appl. Catal. B Environ. 2017. V. 202. P. 683–694.
- [2] Aghamohammadi S., Haghghi M., Maleki M., Rahemi N. // Molec. Catal. 2017. V. 431. P. 39.
- [3] Grabchenko M., Pantaleo G., Puleo F., Vodyankina O., Liotta L.F. // Int. J. Hydrog. Energy. V. 46.(11), 2021. P. 7939–7953.