

**Аннотация проекта (ПНИЭР), выполняемого в рамках ФЦП
«Исследования и разработки по приоритетным направлениям
развития научно-технологического комплекса России на 2014 -
2020 годы»**

**Номер Соглашения о предоставлении субсидии/государственного
контракта:** 14.616.21.0036

Название проекта: Дизайн наноматериалов на основе никель-
содержащих оксидов церия-циркония путём непрерывного синтеза в
сверхкритической среде: управление каталитическими свойствами

Основное приоритетное направление: Индустрия наносистем

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

Руководитель проекта: Садыков Владислав Александрович

Должность: заведующий лабораторией

E-mail: sadykov@catalysis.ru

Ключевые слова: дизайн нанокатализаторов, наноструктурированные
смешанные оксиды церия-циркония, никель на смешанных оксидах;
непрерывный синтез в сверхкритических спиртах; углекислотная конверсия
метана

Цель проекта

Проект посвящен разработке эффективных безотходных технологий широкомасштабного производства функциональных материалов -катализаторов для процессов водородной энергетики и зеленой химии. Целью проекта является разработка научных основ технологии непрерывного многостадийного синтеза в сверхкритических спиртах наноматериалов на основе смешанных оксидов церия-циркония с нанесенным металлическим никелем Ni/CeO₂-ZrO₂ с контролируемыми параметрами, такими как размер частиц смешанного оксида, его структура, кислородная подвижность, высокая дисперсность никеля и его сильное взаимодействие с носителем. Это позволит создать высокоэффективные и стабильные к зауглероживанию катализаторы реакции углекислотной конверсии метана (УКМ), являющейся одной из самых перспективных реакций зеленой химии, позволяющей превратить парниковые газы в ценное химическое сырье.

Основные планируемые результаты проекта

В процессе выполнения работы будут решены следующие задачи:

1. Разработаны и оптимизированы подходы к синтезу катализаторов на основе наноструктурированных смешанных оксидов церия-циркония с наночастицами никеля Ni/CeO₂-ZrO₂ с однородным пространственным распределением элементов в доменах оксидных фаз;
2. Изучены процессы генезиса локальной структуры наноструктурированных систем Ni/CeO₂-ZrO₂ в зависимости от их состава и параметров синтеза при их термической обработке в различных средах (в том числе в реакционной среде), включая морфологию доменов, изменение плотности точечных и протяженных дефектов, релаксации координационных полиэдров, контроль перераспределения катионов между доменами, поверхностью доменов и их объемом и внедрение катионов никеля в оксидный носитель;
3. Изучена зависимость поверхностных свойств данных систем (состава

- поверхности, числа доступных атомов никеля, плотности кислотных и основных центров) от их состава и условий обработки/спекания;
4. Изучена диффузия кислорода в нанокompозитных материалах с учетом влияния специфического состава и кислородной стехиометрии образцов, их реальной/дефектной структуры, характерных размеров доменов и плотности доменных границ, границы раздела металл-оксид, взаимодействия металл-оксид;
 5. Будут определены энергетические характеристики поверхностного и решеточного кислорода данных систем, их реакционная способность;
 6. Будут оценены каталитические свойства полученных нанокompозитных материалов в реакции углекислотной конверсии метана (УКМ), в том числе в концентрированных смесях; установлены основные детали механизма реакции; найдены оптимальные составы и условия синтеза;
 7. Будет оценена стабильность катализаторов при работе в реальных концентрированных смесях.
 8. Будет сделана оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем.

Ожидается, что на оптимизированных катализаторах конверсия метана в стехиометрической смеси с CO_2 при температуре 750°C и времени контакта 0.1 с будет не менее 70% , что соответствует лучшим характеристикам нанокompозитных катализаторов на основе сложных оксидов со структурами перовскита или флюорита, промотированных рутением и никелем. На таких катализаторах с высокой подвижностью кислорода и сильным взаимодействием никель-оксид будут подавлены процессы дезактивации, связанные как с зауглероживанием, так и со спеканием никеля. Будет изучен механизм реакции УКМ на таких катализаторах с оценкой констант ключевых стадий, что потребует для последующего моделирования процесса в реальных структурированных реакторах для его оптимизации.

Инновационный подход к синтезу с возможностью контроля параметров позволит контролировать окислительно-восстановительные свойства оксидных материалов, а именно подвижность кислорода, а также сильное взаимодействие металл-носитель. Этот прорыв приведет к разработке оптимизированных каталитических наноматериалов для реакций, где подвижность кислорода и взаимодействие металл-носитель являются ключевыми факторами, определяющим активность катализаторов и их устойчивость к зауглероживанию и спеканию в условиях реакции. Это включает реакции трансформации топлив (в том числе биотоплив) в синтез-газ и водород, окислительную димеризацию метана и пр. Таким образом, будут разработаны научные основы синтеза высокоэффективных и стабильных каталитических наноматериалов для широкого круга практически важных окислительно-восстановительных реакции водородной энергетики и зеленой химии.

Краткая характеристика создаваемой/созданной научной (научно-технической, инновационной) продукции

1. Конечным продуктом, создаваемым с использованием результатов данного проекта, будут высокопроизводительная технология синтеза нанокompозитных материалов на основе смешанных оксидов церия и циркония, промотированных никелем, а также структурированные катализаторы на теплопроводных носителях с данными активными компонентами. Эти катализаторы будут использованы при дизайне компактных генераторов синтез-газа из биогаза (в том числе на фермах) или природного газа, обогащенного CO₂ (на промышленных предприятиях и на отдаленных месторождениях) для последующего получения синтетических топлив или использования в локальных генераторах энергии на основе твердооксидных топливных элементов. Это позволит решить проблему утилизации парниковых газов и распределенной водородной энергетики.
2. Все решения и методики, предлагающиеся в проекте, являются новыми
3. Планируемые результаты работ по проекту будут находиться на мировом уровне или превышать его.
4. Достижение заявленных результатов будет обеспечиваться имеющимся опытом команд- участников международного проекта в области синтеза наноматериалов в сверхкритических средах, изучением их реальной структуры и дизайна структурированных катализаторов углекислотной конверсии метана, наличием уникальной исследовательской базы, в том числе на основе международных исследовательских центров, что отражено в международных публикациях. Опыт руководителя проекта В.А. Садыкова в дизайне и практическом внедрении структурированных катализаторов промышленного процесса окисления аммиака в оксиды азота в производстве разбавленной азотной кислоты подтверждается премией правительства Российской Федерации за 1998 год в области науки и техники. Это минимизирует риски достижения целей проекта

Назначение и область применения, эффекты от внедрения результатов проекта

Получение синтез-газа в настоящее время относится к важнейшим прикладным исследованиям. В ходе проведения реакции углекислотной конверсии метана (УКМ) получение синтез-газа происходит с потреблением крупнотоннажного отхода химической промышленности – парникового газа CO₂. Кроме того, процесс УКМ представляется перспективным в экономическом плане и может быть с легкостью масштабирован. Оба упомянутых аспекта составляют абсолютно достаточное основание, чтобы рассматривать данный проект с точки зрения как экологических, так и социальных задач, которые в настоящее время привлекают повышенное внимание, как в Европе, так и в других развитых странах, особенно в Азии. Глобальная проблема снижения эмиссии CO₂ не требует особых комментариев или дополнительных разъяснений. Каталитическое восстановление является одним из наиболее эффективных методов удаления CO₂, который должен быть широко исследован для разработки оптимального технологического решения. В свою очередь,

получение синтез-газа и его производных имеет крайне важное значение в производстве объемов химических веществ, химических интермедиатов, растворителей, топлива и удобрений, а также имеет важнейшее значение в электроэнергетическом секторе. Ожидается, что рынок синтез-газа и его производных будет расти в среднем на 8.7% в течение следующих пяти лет, достигнув 117,400 МВт тепловой мощности к 2018 году. Ожидается, что Азия, с ее процветающей экономикой и быстро растущим населением, достигнет максимума потребления с 2013 по 2018 годы.

Кроме того, методы синтеза, дизайн стабильных катализаторов, не содержащих драгоценные металлы, является актуальной задачей. Синтез каталитических наноматериалов с контролируемыми свойствами с использованием непрерывного и, таким образом, воспроизводимого метода приведет к увеличению стабильности катализатора к зауглероживанию и спеканию, что внесет непосредственный вклад в разработку процесса УКМ. Коммерциализация результатов проекта будет обеспечена через сотрудничество с такими компаниями как «Газпром» в России, «Total» во Франции и др., через соответствующее соглашение по расширению технологии производства, разработку структурированных катализаторов на основе Ni/CeO₂-ZrO₂ наноматериалов, нанесенных на теплопроводные субстраты, производство опытных партий этих катализаторов и их тестирования на установках получения синтез-газа пилотного и опытно-промышленного масштаба. Опытные установки по синтезу катализаторов и их испытанию в ИК СО РАН могут быть успешно использованы для масштабирования разработанных технологий

Выполнение работ по данному соглашению будет происходить в рамках международного сотрудничества по проекту NiCe программы ERA Net Rus Plus (координатор А. -С. Рожер, ун-т Страсбурга; партнеры - команды из университета Бордо (Франция) и Ягеллонского университета Кракова (Польша), Института катализа СО РАН, Новосибирск, Россия), с интенсивным обменом образцами и командировкой специалистов в страны-партнеры для проведения исследований на уникальных установках (Центр по синхротронному излучению Института Ядерной физики им. Будкера, Новосибирск; Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва;

Международный центр синхротронного излучения BESSY-II, Берлин.), подготовкой совместных публикаций в высокорейтинговых журналах и представления результатов исследования на международных конференциях. Это несомненно будет способствовать развитию международного сотрудничества и обеспечит развитие системы демонстрации и популяризации науки. Запланирован ряд мероприятий по информированию общественности о ходе и результатах выполнения исследований: подготовка пресс-релизов о деятельности Института катализа СО РАН и его иностранных партнёров, опубликование информации во всемирной сети Интернет, в том числе на официальном сайте института. Будут проведены регулярные семинары и встречи, где планируется обсуждение результатов и направлений дальнейшего развития работ с научной общественностью организаций-партнёров. Кроме того, будут представлены доклады о достижениях в ходе

выполнения проекта на семинарах с участием преподавательского состава, аспирантов и студентов высших учебных заведений, таких как Новосибирский государственный университет, Институт катализа СО РАН, Университет Страсбурга и Ягеллонский университет Кракова.

В заключение можно сказать, что нынешний проект будет способствовать решению ключевых экологических и социальных проблем европейского и мирового масштаба а также имеет имеет жизненно важное значение как для промышленного, так и для рыночного секторов.

Текущие результаты проекта

1. С момента старта проекта в сентябре 2015 г. проведен синтез образцов смешанных оксидов церия- циркония с разным отношением церия к цирконию в сверхкритических спиртах (этанол, изопропанол) в проточной установке с использованием различных солей церия и циркония (нитратов, хлоридов, ацетатов). Для сравнения приготовлены образцы такого же состава методом полимеризованных сложноэфирных предшественников лимонная кислота -этилен гликоль, а также цитратным методом с использованием в качестве растворителя этанола.
2. Исследована зависимость характеристик образцов смешанных оксидов церия-циркония от природы солей, соотношения церия к цирконию, метода синтеза и температуры прокаливания на воздухе. Показано, что синтез в сверхкритическом этаноле из данных солей без добавления комплексообразующих агентов обеспечивает удельную поверхность до 150 м²/г (температура прокалки 500 оС) и нанодомены смешанных оксидов кубической и тетрагональной структуры, обогащенных Се или Zr, соответственно, в то время как метод Пекини и добавление лимонной кислоты в этанол позволяют получить однофазные оксиды кубической структуры.
3. На основе смешанных оксидов церия -циркония, прокаленных при 500 С, приготовлены катализаторы с содержанием 2-5 вес.% оксида никеля.
4. С помощью методов ПЭМ, ЭСДО и ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-тестов СО изучены свойства нанесенного активного компонента, в том числе при разных типах обработки (кислород, водород), показана его высокая дисперсность.
5. Проведена оценка каталитических свойств образцов с нанесенным никелем в реакции углекислотной конверсии метана при малых временах контакта в смесях с концентрацией метана до 15% и стехиометрическом отношении метан/диоксид углерода и температурах до 750 С. Показана высокая активность и стабильность катализаторов с содержанием никеля 5%.