

Федеральная целевая программа

«Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы»

Индустрия наносистем

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

Соглашение №14.616.21.0036
на период 2015 - 2017 гг.

Руководитель проекта: зав. лаб., д.х.н. Садыков Владислав Александрович

Получатель субсидии: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Цели и задачи проекта

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. Задачи проекта состоят в установлении взаимосвязи параметров синтеза (природы исходных солей, спиртов, температуры и пр.) и состава катализаторов с их реальной/дефектной структурой, поверхностными свойствами, подвижностью и реакционной способностью кислорода, каталитической активностью, устойчивостью к зауглероживанию и механизмом реакции, что будет обеспечено применением комплекса структурных, спектральных и кинетических методов исследования. Новизна проекта связана с уникальной методикой синтеза в сверхкритических спиртах в проточной установке, что позволяет создать технологию производства наноматериалов с воспроизводимыми характеристиками

Ожидаемые результаты проекта

1. Будут разработаны подходы к синтезу нанокатализаторов Ni/CeO₂-ZrO₂ с однородным распределением катионов Ce и Zr по доменам смешанного оксида с высокой подвижностью кислорода, высокой дисперсностью никеля, его сильным взаимодействием с оксидным носителем.
2. Будут изучены их атомная/дефектная структура, поверхностные свойства, прочность связи кислорода, его подвижность и реакционная способность
3. Будут изучены их каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии метана, определены кинетические параметры и механизм реакции
4. Будут оценены устойчивость катализаторов к зауглероживанию и спеканию в реальных смесях

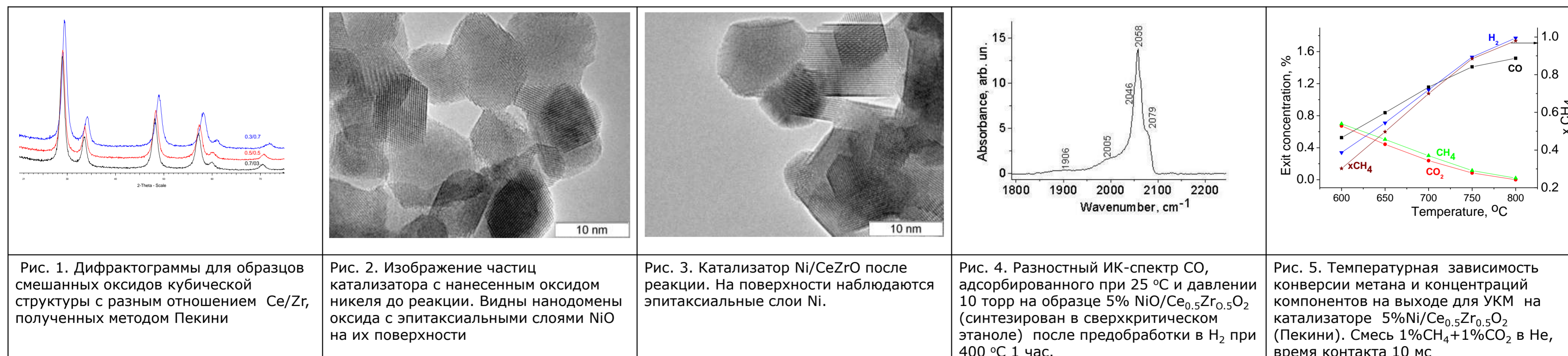
Ожидаемые результаты будут превосходить мировой уровень вследствие использования уникального метода синтеза и использования совокупности самых современных методов исследования

Перспективы практического использования

Конечным продуктом, создаваемым с использованием результатов данного проекта, будет высокопроизводительная технология синтеза наноконструктивных 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 удаленных 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, в том числе для надежного автономного энергоснабжения фермерских хозяйств. Внедрения результатов данной исследовательской работы позволит создать новые линии по производству катализаторов и генераторов синтез-газа, что обеспечит развитие новых отраслей промышленности с высоким уровнем конкуренции на мировом рынке.

Результаты исследовательской работы, полученные в 2015 г.

1. С момента старта проекта в сентябре 2015 г. проведен синтез образцов смешанных оксидов церия-циркония с разным отношением Ce/Zr с использованием нитратов, хлоридов и ацетатов церия и циркония в сверхкритическом этаноле в проточной установке, а также методом сложнэфирных предшественников лимонная кислота-этилен гликоль (Пекини) и цитратным методом с использованием в качестве растворителя этанола. 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 прокаливания 500 °С) и нанодомены смешанных оксидов кубической и тетрагональной структуры, обогащенных Ce или Zr, соответственно, в то время как метод Пекини и добавление лимонной кислоты в этанол позволяют получить однофазные оксиды кубической структуры (рис. 1)
2. На основе смешанных оксидов церия-циркония, прокаленных при 500 °С, методом пропитки приготовлены катализаторы с содержанием 2-5 вес.% оксида никеля.
3. С помощью методов ПЭМ (рис. 2,3), ЭСДО, ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-тестов CO (рис. 4), ТПВ H₂ изучены свойства нанесенного никеля, в том числе при разных типах обработки (кислород, водород, реакционная среда), показана его высокая дисперсность и сильное взаимодействие с носителем. Это отражается в доминировании полос поглощения, отвечающих комплексам CO с одним атомом Ni (п.п. > 2000 см⁻¹) даже после восстановления в водороде (рис. 4).
4. 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% (рис. 5).



Партнеры проекта

Выполнение работ по данному соглашению будет происходить в рамках международного сотрудничества по проекту NiCe программы ERA Net Rus Plus (координатор проф. А. -С. Рожер, ун-т Страсбурга; партнеры - команды из университета Бордо (Франция) (руководитель др. С. Аймоньер) и Ягеллонского университета Кракова (Польша), (руководитель проф. А. Адамски), Института катализа СО РАН, Новосибирск, Россия), с интенсивным обменом образцами и командировкой специалистов в страны-партнеры для проведения исследований, в том числе на уникальных установках (Центр по синхротронному излучению Института Ядерной физики им. Будкера, Новосибирск; Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт ядерной физики, Москва; Международный центр синхротронного излучения BESSY-II, Берлин.). Финансирование зарубежных партнеров из национальных источников в размере до 200 тыс. Евро на приготовление и исследование образцов является источником внебюджетного финансирования российского участника –Института катализа по данному проекту. Ключевые исполнители проекта с российской стороны: В. Садыков, М.Н. Симонов, Н.В. Мезенцева, В.И. Анисеев, С.Н. Павлова, Ю. Н. Беспалко, А.С. Бобин, В.В. Каичев, Т.С. Глазнева, В.В. Пелипенко, В.А. Рогов, М.В. Арапова, Е.А. Смаль и др.