

**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

**Тематическое направление**

Индустрия наносистем

**Исполнитель**

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

**Цели и задачи исследования**

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/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 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.

**Актуальность и новизна исследования**

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 CO<sub>2</sub>. Кроме того, процесс УКМ представляется перспективным в экономическом плане и может быть с легкостью масштабирован. Это делает проект актуальным 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. 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.

Новизна состоит в разработке новой технологии непрерывного высокопроизводительного синтеза катализаторов в сверхкритических спиртах в проточном реакторе с возможностью контроля параметров процесса, что позволит контролировать реальную структуру, поверхностные характеристики и окислительно-восстановительные свойства оксидных материалов (подвижность и реакционную способность кислорода), а также сильное взаимодействие металл-носитель, являющихся ключевыми факторами, определяющими активность катализаторов и их устойчивость к зауглероживанию и спеканию в условиях реакции, таких как трансформации топлив (в том числе биотоплив) в

синтез- газ и водород, окислительную димеризации метана и пр. Таким образом, будут разработаны научные основы технологии синтеза высокоэффективных и стабильных каталитических наноматериалов для широкого круга практически важных окислительно- восстановительных процессов водородной энергетики и зеленой химии.

### **Описание исследования**

1. Разработаны методики синтеза смешанных оксидов церия -циркония Ce-Zr-O (отношение Ce/Zr от 3/7 до 7/3) в проточной установке в сверхкритических спиртах (этанол, изопропанол, бутанол), в том числе с добавлением комплексона ацетилацетона с использованием как неорганических (нитраты, оксихлориды), так и органических солей металлов (бутоксиды, ацетаты). Для сравнения контрольные образцы смешанных оксидов были приготовлены методом Пекини (полимеризованные сложноэфирные предшественники на основе лимонной кислоты-этиленгликоля) с использованием как водных, так и этанольных растворов неорганических солей.

2. Разработана методика нанесения NiO (до 10 вес. %) на смешанные оксиды путем пропитки водными растворами нитрата никеля.

3. Проведены исследования по характеристике свежеприготовленных экспериментальных образцов наноструктурированных церий-циркониевых смешанных оксидных материалов с нанесенным никелем (Ni/Ce-Zr-O): фазового состава, размера частиц, структуры объема/поверхности, дефектов решетки, текстурных характеристик, концентрации и реакционной способности активных центров поверхности, с использованием комплекса физико-химических методов (рентгенофазовый анализ (РФА, в том числе на синхротронном излучении), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ) с элементным анализом (EDX спектрометр), ИК-спектроскопия адсорбированной молекулы -текста CO, EXAFS (СПТСПП, спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения), малоуглового (SAXS), и широкоугового (WAXS) рентгеновского рассеяния, спектроскопии комбинационного рассеяния, ЭСДО, спектроскопии люминесценции  $Dy^{3+}$ , РФЭС.

4. Разработаны методики по определению состояния и дисперсности Ni в наноструктурированных смешанных церий-циркониевых оксидных материалах с использованием методов просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ), РФЭС, ИКС адсорбированного CO, метода хемосорбции CO.

5. Разработаны методики определения прочности связи и подвижности кислорода на поверхности наноструктурированных церий-циркониевых смешанных оксидных материалов с нанесенным никелем (Ni/Ce-Zr-O) с использованием микрокалориметрической установки и уникального оборудования и методик по изотопному обмену в термопрограммированном режиме с  $C^{18}O_2$  в проточном реакторе.

6. Изучена каталитическая активность образцов в углекислотной конверсии  $CH_4$  при малых (5-10 мс) временах контакта в смесях с отношением  $CH_4/CO_2$  1 и содержанием  $CH_4$  до 20%.

7. Проведены исследования по определению количества и реакционной способности углеродистых отложений с использованием метода температурно-программированного окисления наноструктурированных церий-циркониевых смешанных оксидных материалов с нанесенным никелем после реакции углекислотной конверсии метана.

### **Результаты исследования**

1. Разработаны и оптимизированы подходы к синтезу катализаторов на основе наноструктурированных смешанных оксидов церия-циркония с наночастицами никеля Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с однородным пространственным распределением элементов в доменах оксидных фаз.

2. Исследована зависимость характеристик образцов смешанных оксидов церия-циркония от природы солей, соотношения церия к цирконию, метода и параметров синтеза и температуры прокаливания на воздухе. Показано, что синтез в сверхкритических спиртах без добавления комплексообразующих агентов обеспечивает удельную поверхность до 150 м<sup>2</sup>/г (температура прокалики 500 °С) и нанодомены смешанных оксидов кубической и тетрагональной структуры, обогащенных Ce или Zr, соответственно. Только добавление комплексона -ацетилацетона в спирты позволяет получить однофазные оксиды разупорядоченной кубической структуры в сверхкритических условиях.

3. Изучен генезис локальной структуры наноструктурированных систем Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 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, перераспределение катионов между доменами, поверхностью доменов и их объемом и внедрение катионов никеля в оксидный носитель.

4. Изучена зависимость поверхностных свойств данных систем (состава поверхности, числа доступных атомов никеля, плотности кислотных и основных центров) от их состава и условий обработки/спекания, в том числе под воздействием реакционной среды.

5. Изучена диффузия кислорода в нанокompозитных материалах. Показано, что максимальной подвижностью кислорода обладают смешанные оксиды церия-циркония кубической структуры с гомогенным пространственным распределением катионов, характеризующиеся высокой дефектностью. Нанесение никеля не приводит к изменению подвижности кислорода, несмотря на его внедрение в поверхностный слой смешанного оксида.

6. Определены энергетические характеристики поверхностного и решеточного кислорода данных систем, их реакционная способность.

7. Оценены каталитические свойства полученных нанокompозитных материалов в реакции углекислотной конверсии метана (УКМ), в том числе в концентрированных смесях. Показана высокая и стабильная активность

катализаторов на основе однофазных смешанных оксидов церия-циркония разупорядоченной кубической структуры с нанесенным никелем, что определяется высокой подвижностью и реакционной способностью кислорода. В то же время, катализаторы на основе гетерофазных образцов смешанных оксидов церия -циркония с неоднородным пространственным распределением катионов и меньшей подвижностью кислорода быстро дезактивируются вследствие отложения аморфного углерода.

8. Показано, что катализаторы на основе промотированных никелем смешанных оксидов церия -циркония, приготовленные в сверхкритических спиртах с добавлением комплексона, характеризуются стабильностью к зауглероживанию и удельной каталитической активностью, превышающей на порядок активность катализаторов на основе смешанных оксидов, приготовленных стандартным методом Пекини с использованием водных растворов солей, включая промотированные платиной и рутением, что соответствует лучшему мировому уровню.

#### **Практическая значимость исследования**

Конечным продуктом, создаваемым с использованием результатов данного проекта, будет 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 CO<sub>2</sub> (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, 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.