

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Ni НА АКТИВНОСТЬ Ni/Ce<sub>0,8</sub>La<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ  
АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА ЭТАНОЛА**Д.В. Нефедова<sup>1,2</sup>, Е.В. Матус<sup>1</sup>, О.Б. Сухова<sup>1</sup>

Научный руководитель: к.х.н. М.А. Керженцев

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет,

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

E-mail: [nefedova.darya@gmail.com](mailto:nefedova.darya@gmail.com)**EFFECT OF Ni CONTENT ON ACTIVITY OF Ni/Ce<sub>0,8</sub>La<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> CATALYST  
IN AUTOTHERMAL REFORMING OF ETHANOL**D.V. Nefedova<sup>1,2</sup>, E.V. Matus<sup>1</sup>, O.B. Sukhova<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Dr. M.A. Kerzhentsev

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090<sup>2</sup>Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 30, 630073E-mail: [nefedova.darya@gmail.com](mailto:nefedova.darya@gmail.com)

***Annotation.** The Ni catalysts (0–15 wt.%) supported on Ce<sub>0,8</sub>La<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> were synthesized for autothermal reforming of ethanol (ATR of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) and characterized by X-ray fluorescence analysis, N<sub>2</sub> adsorption/desorption, X-ray diffraction and thermal analysis. The effect of Ni content on activity of Ni/Ce<sub>0,8</sub>La<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> catalyst in ATR of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH was studied. It was demonstrated that Ni content in the catalyst composition determines the temperature of 100% ethanol conversion, distribution and yield of reaction products. The performance of catalysts in ATR of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH was correlated with their physicochemical characteristics. The optimal content of active component was selected. The complete ethanol conversion was achieved at 300 C with maximum hydrogen yield of ~60% at 60 °C over Ni/Ce<sub>0,8</sub>La<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> catalysts with 10–15 wt.% Ni.*

**Введение.** Автотермический риформинг этанола (АТР C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) – энергоэффективный процесс получения водорода из возобновляемого сырья [1]. В соответствии со схемой реакции АТР C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (рис. 1) катализатор для этого процесса должен обеспечивать 1) расщепление С-С связи с образованием СО<sub>x</sub> и СН<sub>4</sub>, и не активировать С-О связь; 2) проявлять активность в реакциях трансформации промежуточных продуктов (СО, СН<sub>4</sub>) в целевой продукт (H<sub>2</sub>); 3) обеспечивать активацию H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> с образованием активных форм кислорода. Сделано заключение [1–3], что на первом этапе маршрут превращения этанола (дегидрирование до ацетальдегида или дегидратация до этилена) зависит, главным образом, от свойств носителя. Диффузия и трансформация С<sub>2</sub>-интермедиатов контролируется границей раздела металл-носитель. В то время как разложение С<sub>2</sub>-интермедиатов и химия превращения С<sub>1</sub>-продуктов реакции происходит с участием металлических центров активного компонента, в качестве которого могут выступать благородные металлы (Rh, Ag, Au, Pd, Pt, Ru, Re), Ni или Co. Содержание активного металла варьируют в широких пределах (1–20 мас.%). Его оптимальное значение зависит от химического состава катализатора, метода его приготовления и условий проведения процесса АТР C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH [4].

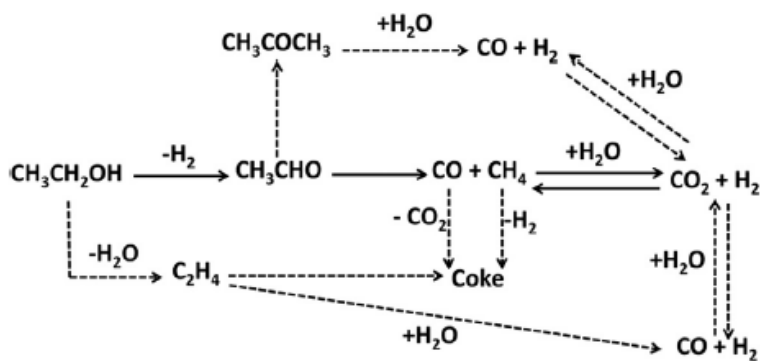


Рис. 1. Схема реакции АТР  $C_2H_5OH$  ( $\rightarrow$  основной маршрут;  $\dashrightarrow$  второстепенный маршрут) [2]

Целью настоящей работы являлось исследование влияния содержания никеля на активность  $Ni/Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$  катализатора в реакции АТР  $C_2H_5OH$  и выявление оптимального состава катализатора. В рамках работы проведен синтез серии катализаторов при варьировании содержания  $Ni$  от 0 до 15 мас.%, изучены физико-химические и каталитические свойства образцов.

**Экспериментальная часть.** Носитель  $Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$  синтезировали методом сложноэфирных полимерных предшественников [5]. Катализаторы  $Ni/Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$  получали методом пропитки по влаге емкости носителя водным раствором нитрата никеля с последующей сушкой и прокаливанием при 500  $^{\circ}C$ . Содержание  $Ni$  составляло 0–15 мас.%. Для изучения текстурных, структурных и red-ox свойств катализаторов использовали комплекс физико-химических методов: рентгенофлуоресцентный анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ и термический анализ. Активность катализаторов в реакции АТР  $C_2H_5OH$  исследовали в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении, температуре 200–700 $^{\circ}C$ , скорости газового потока 230 мл/мин и  $C_2H_5OH : H_2O : O_2 : He = 1 : 3 : 0,5 : 1$ .

**Результаты.** Установлено, что при увеличении содержания  $Ni$  от 2 до 15 мас.% незначительно уменьшается удельная поверхность катализатора (79 vs 67  $m^2/g$ ) и увеличивается средний размер частиц  $NiO$  (в исходных образцах)/ $Ni$  (в образцах после активации и реакции). Независимо от содержания никеля восстановление катионов  $Ni^{2+}$  происходит в области значения температуры 350–550  $^{\circ}C$ .

Показано, что температура достижения 100% конверсии этанола зависит от содержания никеля в катализаторе. Для катализаторов с низким содержанием активного компонента (2–5 мас.%) она составляет 700  $^{\circ}C$ , а для катализаторов с высоким содержанием (10–15 мас.%) – 300  $^{\circ}C$ . При увеличении содержания  $Ni$  от 2 до 15 мас.% выход  $H_2$  увеличивается от 25 до 60% (температура реакции 600  $^{\circ}C$ ). Состав и селективность образования C-продуктов реакции также зависят от содержания активного компонента (рис. 2). Так, для катализаторов с низким содержанием  $Ni$  2–5 мас.%, по сравнению с катализаторами с высоким содержанием  $Ni$  10–15 мас.%, в низкотемпературной области реакции ( $T < 500$   $^{\circ}C$ ) наблюдаются более низкие значения селективности образования  $CH_4$  (са. 10 vs 35%), но более высокие значения селективности образования этилена (са. 4 vs. 0%), ацетальдегида (са. 13 vs. 0%) и ацетона (са. 12 vs. 0%). Образование значительных количеств  $C_2$ – $C_3$  промежуточных продуктов ( $C_2H_4$ ,  $CH_3CHO$  и  $CH_3COCH_3$ ) при конверсии этанола свидетельствует об их стабилизации на центрах носителя из-за дефицита центров их разложения на  $C_1$ -продукты, т.е. «недостатке»  $Ni$ -содержащих активных центров. Эта тенденция становится более выраженной при проведении реакции АТР  $C_2H_5OH$  в

присутствии носителя -  $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ : при температуре реакции 400 °C селективность образования метана составляет лишь 2%, в то время как селективность образования  $\text{C}_2\text{--C}_3$  существенно выше и составляет в случае этилена – 22%, ацетальдегида – 9% и ацетона – 20% (рис. 2). В высокотемпературной области реакции ( $T > 500$  °C) катализаторы с низким содержанием активного компонента (Ni 2–5 мас.%) отличаются более низкой селективностью образования  $\text{CO}_2$  также за счет образования  $\text{C}_2\text{--C}_3$  продуктов реакции (рис. 2).

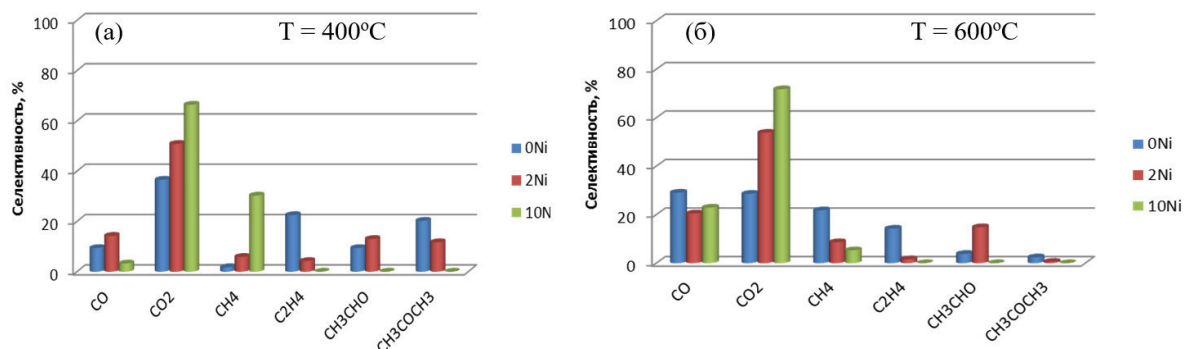


Рис. 2. Селективность образования C-продуктов в реакции ATP  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в присутствии  $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  катализаторов: влияние содержания Ni

**Заключение.** Таким образом, в результате работы выявлен оптимальный состав катализатора  $10\text{Ni}/\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  для ATP  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , в присутствии которого 100% конверсия этанола достигается при температуре реакции 300 °C, выход водорода при 600 °C составляет ~60%, выход  $\text{C}_2\text{--C}_3$  побочных продуктов реакции - менее 0,3% в широком диапазоне температуры реакции 300–700 °C.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han X., Yu Y., He H., Shan W. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over rhodium catalysts supported on Ce–La solid solution // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38. – P. 10293–10304.
2. Hou T., Zhang S., Chen Y., Wang D., Cai W. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 44. – P. 132–148.
3. Chen H., Yu H., Peng F., Wang H., Yang J., Pan M. Efficient and stable oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production: Effect of in situ dispersion of Ir over  $\text{Ir}/\text{La}_2\text{O}_3$  // Journal of Catalysis. – 2010. – V. 269. – P. 281–290.
4. R. Baruah, M. Dixit, P. Basarkar, D. Parikh, A. Bhargav, Advances in ethanol autothermal reforming // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 51. – P. 1345–1353.
5. 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  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Mg}$ ) для катализаторов автотермической конверсии этанола // Журнал структурной химии. – 2017. – Т. 58. – №1. – С. 133–141.