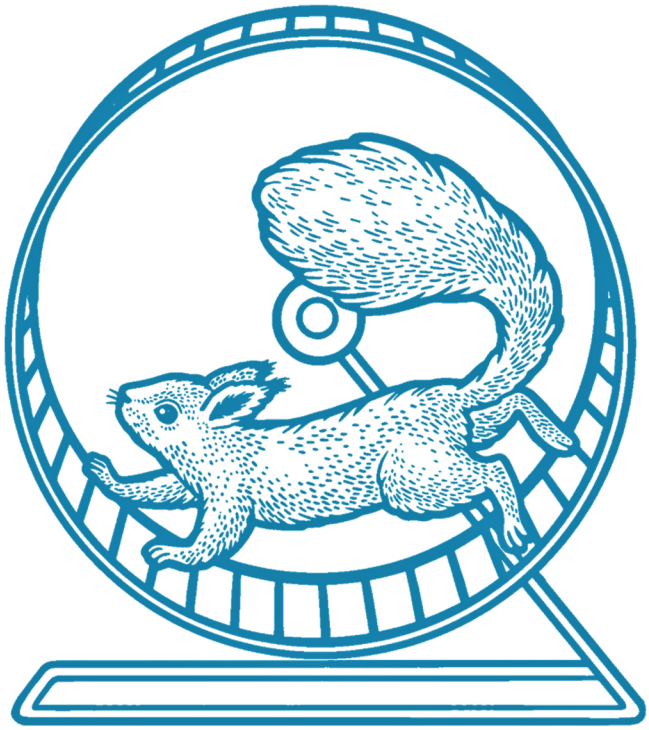
АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXI Всероссийская конференция молодых ученых

«Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»

Сборник тезисов



НАУКА И УНИВЕРСИТЕТЫ
НАЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОЕКТЫ РОССИИ

Дом отдыха МГУ «Красновидово», 11-13 ноября 2022 г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
и Факультет наук о материалах

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

XXI Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»

проводится при финансовой поддержке
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, грант 2021-951-ФП5-0003-001

компаний СЕРВИСЛАБ, СОКТРЕЙД
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

и технической поддержке компании MESOL

Красновидово
11-13 ноября 2022

Синтез катализаторов паровой конверсии этанола на основе силикатов лантана и празеодима со структурой апатита

Лопатин М.Ю.[1], Фёдорова А.А.[1], Морозов И.В.[1], Фёдорова Ю.Е.[2], Смаль Е.А.[2], Верченко В.Ю.[1], Петухов Д.И.[1], Шаталова Т.Б.[1], Рогов В.А.[2], Еремеев Н.Ф.[2], Садовская Е.М.[2], Садыков В.А.[2]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

maksim.lopatin@chemistry.msu.ru

Паровая конверсия этанола является основой будущей водородной энергетики, поэтому поиск и получение катализаторов данной реакции представляет собой актуальную задачу. Одними из перспективных катализаторов данного процесса являются силикаты РЗЭ со структурой апатита. Целью нашей работы был синтез и исследование силикатов лантана и празеодима со структурой апатита с нанесённым на их поверхность NiO.

Синтез проводили модифицированным золь-гель методом с использованием темплата. К предварительно частично гидролизованному в среде 0,1 М HNO_3 тетраэтоксисилану был добавлен водный раствор темплата и нитрата лантана(III) или празеодима(III) ($m(H_2O):m(SiO_2)=10$). В качестве темплата были использованы β-циклодекстрин (β-CD) и мочевина (U), количество которых было рассчитано по формуле $\omega = \frac{m_{\beta-CD}+m_U}{m_{\beta-CD}+m_U+m_{SiO_2}} \cdot 100\% = 60\ \%$, где m(β-CD):m(U)=3:1, а также в ряде случаев использовали добавку неионогенного ПАВ Brij 58. На высушенные и отожжённые при 600 °C образцы пропиткой по влагоёмкости был нанесён нитрат никеля(II), после чего они вновь были отожжены при 600 °C. В работе изучалось влияние неионогенного ПАВ, добавленного при синтезе, а также замены лантана на празеодим на свойства полученных катализаторов. Образцы были исследованы методами термического анализа, РФА, РСМА, низкотемпературной сорбции N_2, температурно-программированного восстановления водородом и изотопного обмена кислорода, а также была изучена их каталитическая активность в реакции паровой конверсии этанола.

Были получены образцы состава $NiO/X_{9.33}Si_6O_{26}$ (ω(NiO)=6.3 вес. %, X = La, Pr), которые обозначены шифрами вида X-Y, где X отражает металл, входящий в структуру апатита (La или Pr), Y – концентрацию Brij 58 (в мМ) в исходном растворе. В работе было получено и исследовано четыре образца: P-B0, P-B10, L-B0, L-B10.

По результатам термического анализа, проведённого после сушки образцов, было установлено, что образцы силикатов одного и того же элемента

имели сходный характер разложения: при 60-200 °C наблюдалось выделение воды, при 180-400 °C разлагались органические вещества и начиналось разложение нитратов лантана и празеодима, при 420-460 °C шло основное разложение нитратов металлов.

По результатам РФА показано, что после отжига при 600 °C образцы были рентгеноаморфными. При увеличении температуры прокаливания до 800 °C наблюдалось появление кристаллической структуры; степень кристалличности увеличивалась при увеличении температуры отжига до 1000 °C. На рентгенограммах всех образцов наблюдалось характерное гало в области 14-35° по шкале 2θ, а также рефлексы фаз NiO, $La_{9.33}Si_6O_{26}$ для образцов L-B0 и L-B10 и $Pr_{9.33}Si_6O_{26}$ для образцов P-B0 и P-B10.

Метод температурно-программированного восстановления водородом (H_2-ТПВ) для образцов L-B10, P-B0 и P-B10 показал, что в случае образцов P-B0 и P-B10 в интервале температур 100-900 °C наблюдались три перекрывающиеся пика. Количество поглощённого в ходе восстановления водорода составляло 1,15-1,17 ммоль/г. Для образца L-B10 наблюдался ещё один пик ТПВ с максимумом при 580 °C. Интересно отметить, что количество поглощённого в ходе восстановления образца L-B10 водорода было выше и составляло 1,69 ммоль/г.

Метод температурно-программированного изотопного обмена с использованием $C^{18}O_2$ показал, что L-B0 обладал наивысшей объёмной подвижностью кислорода: для него доля замещенного до 600 °C кислорода составила 62 %, а для образцов L-B10, P-B0 и P-B10 – 43-47%. В области низких температур обмен протекал быстро с участием оксидных фрагментов с катионами никеля, в области средних температур – на смешанном никелате лантана/празеодима, в области высоких температур – с кислородом в силикате лантана/празеодима со структурой апатита. Проведена оценка коэффициентов диффузии и их сравнение для разных образцов.

Образцы L-B10, P-B0 и P-B10 были испытаны в реакции паровой конверсии этанола при составе смеси 2 об. % EtOH +8 об. % H_2O в He и времени контакта 10 мс. Как было показано, оптимальными условиями для стабильной работы катализатора являлись его восстановление и проведение реакции при 600 °C. При более низких температурах происходило снижение активности вследствие зауглероживания, а при более высоких – спекание образцов. Образцы работали стабильно с конверсией EtOH от 84% до 100% и выходом водорода от 40% до 70%. Протекание реакции паровой конверсии CO оказывало влияние на общий выход водорода и соотношение H_2/CO (7÷4,3). В качестве побочного продукта наблюдалось образование ~0.1% CH_4. Показано, что все изученные образцы способны работать стабильно в течение 5 часов, при этом наибольший выход водорода наблюдался для образца L-B10 (~65%).

Авторы работы выражают благодарность Спиридонову Ф.М. за проведение РФА.