

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Российский университет дружбы народов имени
Патриса Лумумбы»

На правах рукописи

ФИОНОВ ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АЛЮМО-ЦИРКОНИЕВОГО ОКСИДНОГО
НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА И ГЛИЦЕРИНА**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Кандидат химических наук, доцент Жукова А.И.

Москва — 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Экономическая целесообразность получения синтез-газа путём углекислотной конверсии спиртов	12
1.2. Термодинамика углекислотной конверсии спиртов	16
1.2.1. Углекислотная конверсия этанола	16
1.2.2. Углекислотная конверсия глицерина.....	18
1.3. Никельсодержащие катализаторы углекислотной конверсии	20
1.4. Основные методы исследования катализаторов углекислотной конверсии	26
1.5. Влияние содержания Al_2O_3 в носителе $Al_2O_3-ZrO_2$ на свойства никельсодержащих катализаторов для реакции углекислотной конверсии...	31
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	37
2.1. Методы исследования.....	37
2.1.1. Рентгенофазовый анализ	37
2.1.2. Термогравиметрический анализ.....	38
2.1.3. Спектроскопия ферромагнитного резонанса	38
2.1.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния	38
2.1.5. Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией.....	39
2.1.6. Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой.....	39
2.1.7. Просвечивающая электронная микроскопия с дифракцией электронов в выбранной области	39
2.1.8. Температурно-программируемое восстановление водородом	40

2.1.9. Температурно-программируемая десорбция молекул-зондов.	40
2.1.10. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	41
2.1.11. Низкотемпературная адсорбция азота	42
2.2. Методика проведения каталитического эксперимента	42
2.2.1. Методика проведения углекислотной конверсии этанола	42
2.2.2. Методика проведения углекислотной конверсии глицерина...	44
2.3. Методика приготовления катализаторов	45
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	47
3.1. Влияние количества Al_2O_3 в системах $Ni/Al_2O_3-ZrO_2$ на их физико-химические характеристики и каталитические свойства в УКЭ	47
3.1.1. Характеристики образцов до УКЭ	48
3.1.2. Оценка каталитической активности в УКЭ	59
3.1.3. Исследование стабильности работы катализаторов в УКЭ	61
3.1.4. Характеристики образцов после УКЭ	64
3.1.5. Структурно-фазовые характеристики восстановленных Ni/ACZ систем	78
3.1.6. Каталитическая активность Ni/ACZ систем в УКЭ	79
3.2. Влияние количества Al_2O_3 в системах $NiCu/Al_2O_3-ZrO_2$ на их физико-химические характеристики и каталитические свойства в УКЭ	85
3.2.1. Характеристики образцов до УКЭ	86
3.2.2. Оценка каталитической активности в УКЭ	94
3.2.3. Исследование стабильности работы катализаторов в УКЭ	96
3.2.4. Характеристики образцов после УКЭ	99
3.2.5. Структурно-фазовые характеристики восстановленных $NiCu/ACZ$ систем	105

3.2.6. Каталитическая активность NiCu/ACZ систем в УКЭ.....	106
3.3. Влияние количества Al_2O_3 в системах Ni/ Al_2O_3 – ZrO_2 на их физико-химические характеристики и каталитические свойства в реакции УКГ	109
3.3.1. Исследование стабильности катализаторов в процессе УКГ .	110
3.3.2. Характеристики образцов после реакции УКГ	113
3.3.3. Активность и стабильность катализаторов, факторы дезактивации в процессах УКЭ и УКГ	117
Выводы:.....	121
Список используемой литературы:	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Увеличение концентрации CO_2 в атмосфере определяет актуальность разработки методов его утилизации — по всему миру создаются установки для улавливания и хранения CO_2 , позволяющие накапливать этот газ для дальнейших химических превращений, в частности процессов углекислотной конверсии (углекислотного риформинга). Углекислотная конверсия — это химическая реакция, позволяющая преобразовывать CO_2 и органические соединения в синтез-газ — ценное сырье для химической промышленности. Помимо давно изучаемого процесса углекислотной конверсии метана, альтернативой является углекислотная конверсия спиртов, которая вызывает значительный интерес в связи с тенденцией к развитию низкоуглеродных и ресурсосберегающих технологий с возможностью использования возобновляемого сырья. Однако внедрению углекислотной конверсии спиртов в промышленность препятствует отсутствие эффективных и стабильных каталитических систем. В связи с этим разработка катализаторов углекислотной конверсии спиртов имеет существенное значение как для развития фундаментальных представлений о закономерностях процессов превращения спиртов, так и для формирования основ перспективных технологий переработки возобновляемого сырья и утилизации углекислого газа.

Степень разработанности темы. Основные достижения по реакциям углекислотной конверсии спиртов изложены в обзорах [1,2]. Наиболее активно разрабатываются и исследуются никелевые катализаторы вследствие их высокой способности к разрыву связей C-H и C-C , а также относительно низкой стоимости. В частности, перспективным направлением является регулирование свойств никелевых катализаторов путем изменения состава оксидных носителей. Этот подход позволяет контролировать размер наночастиц никеля и силу взаимодействия с носителем, что определяет эффективность работы катализаторов углекислотной конверсии. Несмотря на большое количество научных материалов, отсутствует информация о том, как изменение

химического состава оксидного носителя в широком диапазоне концентраций составляющих его компонентов влияет на свойства катализаторов углекислотной конверсии спиртов. В настоящей работе устанавливается влияние химического состава оксидного носителя на основе оксида алюминия и церий-стабилизированного оксида циркония (IV) на физико-химические характеристики этих систем и соотносит их с реакционной способностью в процессах углекислотной конверсии спиртов различного строения (этанола и глицерина).

Цели и задачи:

Целью данной работы стало установление закономерностей влияния химического состава алюмо-циркониевого оксидного носителя на физико-химические и каталитические свойства никелевых и медно-никелевых алюмо-циркониевых систем в процессах углекислотной конверсии этанола (УКЭ) и глицерина (УКГ).

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Установление влияния концентрации Al_2O_3 в алюмо-циркониевом носителе образцов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ на физико-химические характеристики наночастиц никеля.
2. Установление механизмов дезактивации катализаторов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ в реакции УКЭ в зависимости от содержания Al_2O_3 в алюмо-циркониевом оксидном носителе.
3. Выявление влияния допирования медью систем $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ на их физико-химические и каталитические свойства в процессе УКЭ. Определение влияния количества Al_2O_3 в алюмо-циркониевом носителе образцов $\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ на физико-химические характеристики наночастиц металла.
4. Определение оптимального химического состава оксидного носителя в системах $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, обеспечивающего наибольшую стабильность и реакционную способность в процессах УКЭ и УКГ.

Научная новизна работы. Установлена роль количества Al_2O_3 в алюмо-циркониевом носителе в регулировании физико-химических свойств наночастиц

никеля в системах $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, особенностью которых является стабилизация тетрагональной фазы ZrO_2 катионами Ce^{4+} . *Впервые* показано, что нанесение соли никеля(II) на алюмо-циркониевый носитель различного состава с последующим прокаливанием при 950°C и восстановлением при 900°C позволяет получить металлическую фазу никеля с регулируемым размером частиц и различной силой взаимодействия с носителем. *Впервые* установлено изменение структуры систем $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ под действием реакционной среды реакции УКЭ, обуславливающее различные механизмы дезактивации в зависимости от состава. Показано, что углеродные нанотрубки, образующиеся в ходе УКЭ, препятствуют спеканию системы и обеспечивают активность образца на основе алюмо-циркониевого носителя состава 50 мол. % Al_2O_3 (50ACZ). Показано, что допирование систем $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ медью приводит к изменению селективности реакции УКЭ в сторону образования водорода и увеличению соотношения H_2/CO . *Впервые* установлено влияние количества Al_2O_3 в алюмо-циркониевом носителе на стабильность систем $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ в реакции УКГ. Для образцов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ показано, что увеличение стабильности коррелирует с более выраженным уменьшением параметра элементарной ячейки фазы никеля и увеличением количества образовавшегося в процессе УКГ углерода.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлен ряд корреляций между содержанием Al_2O_3 в образцах $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и их физико-химическими и каталитическими свойствами. С увеличением содержания Al_2O_3 в алюмо-циркониевом носителе образцов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ уменьшается размер частиц фазы никеля, увеличивается дисперсность никеля и сила взаимодействия частиц Ni с носителем. Выявлено, что допирование образцов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ медью приводит к увеличению размера кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и уменьшению удельной поверхности никеля. Для образцов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, исследованных в реакции УКГ, установлено, что системы с наибольшим изменением параметра элементарной ячейки фазы никеля дезактивируются в наименьшей степени. Установлено, что оптимальное отношение компонентов в составе носителя

(50ACZ), приводящее к наибольшей активности в реакциях углекислотной конверсии спиртов, сохраняется вне зависимости от допирования образца медью. Полученные закономерности позволяют осуществлять направленный подбор состава каталитических систем с целью получения катализаторов с оптимальными свойствами для процессов углекислотной конверсии спиртов. Результаты работы могут быть использованы в учебных заведениях и научно-исследовательских организациях, занимающихся исследованиями в области процессов углекислотной конверсии и разработкой гетерогенных катализаторов.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач в диссертации были использованы современные методы исследования никелевых катализаторов: рентгенофазовый анализ (РФА) — для определения фазового состава и оценки структурных характеристик кристаллических фаз; термогравиметрический анализ (ТГА) — для определения количества углерода в образцах после каталитических экспериментов; спектроскопия ферромагнитного резонанса (ФМР) — для определения магнитных свойств металлических никельсодержащих наночастиц; спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) — для определения степени графитированности углерода на образцах после каталитических экспериментов; сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС) и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) — для определения количества никеля и меди в образцах; просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) — для определения формы и размера наночастиц никеля, а также форм углерода, образовавшегося на катализаторе после каталитического эксперимента; температурно-программируемое восстановление водородом (H_2 -ТПВ) — для определения химического состояния Ni(II); температурно-программируемая десорбция водорода (H_2 -ТПД) — для определения удельной поверхности никеля; температурно-программируемая десорбция CO_2 (CO_2 -ТПД) — для определения основных центров поверхности образцов; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) — для определения поверхностного элементного состава

образцов; низкотемпературная адсорбция-десорбция азота с обработкой результатов по методу Брунауэра — Эммета — Теллера — для определения удельной поверхности образцов. Углекислотная конверсия этанола и глицерина проводилась в проточной каталитической установке с газохроматографическим анализом продуктов с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД) и детектора по теплопроводности (ДТП). Получение образцов осуществлялось методом обратного осаждения с последующей сушкой, нанесением прекурсора металлической фазы, высокотемпературным прокаливанием и восстановлением в водороде.

Структура диссертации

Диссертационное исследование включает в себя введение, 3 главы, выводы, список литературы из 153 наименований, 25 таблиц и 81 рисунок. Общий объем работы 138 страниц.

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние содержания Al_2O_3 в алюмо-циркониевом носителе на физико-химические свойства систем $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Изменение содержания Al_2O_3 в носителе позволяет регулировать свойства металлических наночастиц: изменять размер наночастиц никеля, удельную поверхность активной фазы и силу взаимодействия наночастиц никеля с носителем.
2. Обоснование выбора оптимального содержания Al_2O_3 (50 мол. % Al_2O_3) в алюмо-циркониевом носителе для катализаторов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Данное содержание Al_2O_3 обеспечивает максимальную каталитическую активность и стабильность в реакции УКЭ: полную конверсию этанола, выходы водорода и CO более 75 % и оптимальное соотношение H_2/CO , близкое к единице. Установлено, что высокая стабильность катализатора данного состава обусловлена образованием в процессе УКЭ углеродных нанотрубок, обеспечивающих устойчивость активной фазы к спеканию.
3. Механизм дезактивации систем $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ в процессе УКЭ в зависимости от химического состава носителя: для образцов с концентрацией Al_2O_3 ниже 50 мол. % преобладает образование

графитированного углерода, тогда как для образца с содержанием Al_2O_3 75 мол. % происходит спекание фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, выступающей основным диспергирующим компонентом носителя фазы никеля.

4. Влияние допирования систем $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ медью, приводящее к неизменности параметра элементарной ячейки металлических наночастиц активной фазы в процессе УКЭ для образцов с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 50$ мол. %, а также к увеличению доли водорода, образующегося в процессе реакции.
5. Корреляции между содержанием Al_2O_3 в составе носителя катализаторов $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ процесса УКГ и их каталитическими и физико-химическими характеристиками: более низкая концентрация Al_2O_3 приводит к более высокой стабильности катализатора в процессе УКГ, что коррелирует с большим изменением параметра элементарной ячейки фазы никеля и увеличением количества графитированных углеродных отложений.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов диссертационного исследования и обоснованность выводов подтверждаются использованием комплекса современных методов анализа. Полученные результаты согласуются с ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными данными по изучаемой проблеме. Основные результаты исследования успешно прошли экспертную оценку и были опубликованы в высокорейтинговых международных научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus. Полученные результаты были представлены в виде устных докладов и обсуждены на всероссийских и международных научных конференциях: Международная научно-техническая конференция ИПТИП РТУ МИРЭА «Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2024)» (12–16 апреля 2024 года); XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (12–26 апреля 2024 года); VIII Международная научная школа-конференция молодых ученых «Катализ: от

науки к промышленности» (30 сентября – 3 октября 2024 года); Национальная научно-техническая конференция с международным участием «Перспективные материалы и технологии» («ПМТ – 2025») (7–12 апреля 2025 года, Москва, Россия); V Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (21–26 апреля 2025 года, Санкт-Петербург, Россия); VII Международная научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (29 сентября – 3 октября 2025 года, Москва, Россия); VII Российская конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (6–10 октября 2025 года, Пятигорск, Россия). Приведенные данные подтверждают достоверность результатов и их апробацию на российских и международных конференциях.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в журналах, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus, и представлены 11 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Личный вклад автора. Соискатель участвовал в постановке задач диссертационной работы и планировании экспериментов, подборе и анализе научной литературы по теме исследования, спроектировал и ввел в эксплуатацию установки для исследования процессов температурно-программируемого восстановления (H_2 -ТПВ) и температурно-программируемой десорбции (H_2 - и CO_2 -ТПД), а также углекислотной конверсии этанола и углекислотной конверсии глицерина. Выполнил каталитические эксперименты по углекислотной конверсии этанола и глицерина, принял непосредственное участие в обсуждении, интерпретации, написании научных статей и представлении докладов по полученным результатам.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Экономическая целесообразность получения синтез-газа путём углекислотной конверсии спиртов

Необходимость развития и применения технологий по превращению углекислого газа обуславливается повышением концентрации CO_2 до 427,7 ppm [3–5] и рекордными выбросами CO_2 (38,1 млрд тонн углекислого газа [6]), достигнутыми в 2025 году. Одним из основных направлений по переработке CO_2 является получение синтез-газа — компонента для синтеза множества химических соединений и топлив. Перспективными методами переработки CO_2 в синтез-газ являются электрохимическое восстановление CO_2 и реакции углекислотного риформинга (**таблица 1.1**) [6–9]. Сравнение себестоимости синтез-газа, полученного электрохимическим восстановлением (1300–1900 \$/тонну) [9] и углекислотным риформингом (549–720 \$/тонну) [8,10], указывает на неконкурентоспособность электрохимического пути. Известным процессом является углекислотный риформинг метана (УКМ). Однако этот процесс использует невозобновляемый ресурс — метан, что не соответствует принципам возобновляемой энергетики.

Новым направлением в развитии процессов углекислотного риформинга является углекислотная конверсия биоспиртов — процесс производства синтез-газа из возобновляемого сырья. Синтез-газ, полученный по такому методу, называется био-синтез-газом и имеет высокую стоимость: в 2025 году стоимость био-синтез-газа составляла 1800 \$/тонна [11], что в 10 раз превышает стоимость синтез-газа, полученного из невозобновляемого метана [12].

Наиболее известными спиртами, применяемыми в процессах углекислотной конверсии, являются этанол и глицерин. Процессы, использующие эти реагенты, называются углекислотной конверсией этанола (УКЭ) и углекислотной конверсией глицерина (УКГ) соответственно.

Для процессов УКЭ и УКГ можно оценить стоимость производства 1 тонны синтез-газа и экономическую эффективность поглощения CO_2 (количество поглощенного CO_2 , отнесенное к стоимости производства синтез-газа), учитывая затраты на реагенты и нагрев реактора. Результаты сопоставлены с аналогичным расчетом, проведенным для УКМ.

Таблица 1.1. Технологии получения синтез-газа, стоимость и реагенты, применяемые при его производстве.

Технология	Метод	Стоимость, \$/т синтез-газа	Соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$	Реагенты	Источник
Паровая конверсия метана	Промышленный термический метод получения синтез-газа	179,2	2,0-3,0	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	[7]
Автотермический риформинг	Термический катализ с присутствием O_2	193,7	1,5-2,0	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	[7]
Углекислотный риформинг метана	Термический катализ	720	1,0	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	[8]
Плазмохимический углекислотный риформинг	Низкотемпературная плазма	590	1,0	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	[10]
Плазмохимический окислительный углекислотный риформинг	Низкотемпературная плазма с присутствием O_2	549	1,0	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	[10]
Плазмохимический би-риформинг	Низкотемпературная плазма с присутствием H_2O	666	2,0	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	[10]
Обратная реакция водяного газа	Термокаталитический метод	460-620	1,0-2,0	$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	[10]
Низкотемпературный электролиз	Электрокатализ	1300	Варьируемое	$\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}$	[9]
Карбонатный электрохимический процесс	Электрокатализ + интегрируемая система улавливания CO_2 из воздуха	1900	Варьируемое	K_2CO_3 (водн. р-р)	[9]
Подземная газификация угля	Термическая газификация	34-36	Варьируемое	$\text{C} + \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	[13]

При проведении расчета себестоимости синтез-газа для процессов УКЭ, УКГ и УКМ была учтена стоимость реагентов, стоимость метана, используемого для нагрева и поддержания температуры реактора. В экономических оценках принята температура реактора 800 °С и КПД нагрева, равный 85 %. Количество поглощенного CO₂ рассчитывалось с учетом поглощения CO₂ из атмосферы во время роста биосырья (для производства биоэтанола и получения биоглицерина), а также поглощения CO₂ в процессе углекислотной конверсии и выделения CO₂ при сжигании метана, затрачиваемого на нагрев реактора. Для получения 1 тонны синтез-газа по реакции УКЭ необходимо использовать 511 кг этанола (598 \$/тонна [14]) и 489 кг CO₂ (100 \$/тонна [15]). Для обеспечения реакции УКЭ при 800 °С и с учетом испарения этанола необходимо затратить 122 кг природного газа (стоимость 528 \$/тонна [16]), в результате чего выделится 336 кг CO₂. В реакции УКЭ при получении 1 тонны синтез-газа по стехиометрии реакции поглощается 489 кг CO₂. Кроме того, использование этанола, полученного из биомассы, позволяет растениям поглотить 976 кг CO₂ (для получения 511 кг этанола). Таким образом, с учетом выбросов CO₂ при сжигании метана на нагрев реактора, для получения 1 тонны синтез-газа поглощается **1129 кг CO₂**. Следовательно, при указанных допущениях процесс углекислотной конверсии этанола является процессом с отрицательным углеродным балансом, что способствует получению квот на поглощение CO₂ — в ЕС цена квоты на тонну поглощенного CO₂ составляет 87 \$ [17], что позволяет снизить себестоимость 1 тонны синтез-газа, получаемого с использованием биоэтанола и CO₂ с 419 \$ до **321 \$**.

Аналогично проведен расчет для реакции УКГ. В этой реакции для получения 1 тонны синтез-газа (соотношение синтез-газа H₂:CO = 3:4) необходимо использование 780 кг глицерина (стоимость 280 \$/тонна [18]) и 373 кг CO₂. Стоимость сырья в реакции УКГ составляет 256 \$. Несмотря на то что энтальпия испарения глицерина выше, чем у этанола (90 кДж/моль и 40 кДж/моль соответственно), за счет меньшего числа молей глицерина на получение 1 тонны синтез-газа, энергозатраты оказываются сопоставимыми.

Таким образом, на нагрев реагентов до 800 °С необходимо затратить 117 кг метана (при этом выделяется 322 кг CO₂). При дальнейшем расчете поглощения CO₂ в процессе УКГ необходимо учитывать, что глицерин образуется в качестве побочного продукта производства биодизеля, что свидетельствует о его биопроисхождении (для 780 кг глицерина поглощается 1118 кг CO₂). Таким образом, при производстве 1 тонны синтез-газа в процессе УКГ поглощается **1169 кг CO₂**. С учетом квот в 87 \$ за тонну поглощенного CO₂, стоимость синтез-газа при получении методом УКГ составит **216 \$**.

Аналогичный расчет был проведен для процесса УКМ с использованием метана из невозобновляемых источников. Для получения 1 тонны синтез-газа используется 266,7 кг метана в качестве реагента и 135 кг метана для нагрева сырья до 800 °С. При сжигании метана, требуемого на поддержание температуры УКМ, выделяется 371 кг CO₂. Во время реакции УКМ поглощение CO₂ составит 733 кг. Это приводит к суммарному поглощению CO₂ в количестве 362 кг для УКМ при получении 1 тонны синтез-газа, что, однако, не позволяет получить квоту на поглощение CO₂, поскольку метан является ископаемым сырьем [19]. Учитывая ранее показанные цены на сырье для европейского рынка, себестоимость 1 тонны синтез-газа, полученного в реакции УКМ, составит **285 \$**. При учете цены на метан, покупаемый в России (62 \$/тонна [20]), себестоимость производства 1 тонны синтез-газа в процессе УКМ составит **98 \$**.

Таким образом, разработка и развитие процессов УКЭ и УКГ являются актуальными с экономической точки зрения направлениями, поскольку квоты на поглощение CO₂ позволяют им конкурировать по себестоимости производства синтез-газа с УКМ (**таблица 1.2**). Стоит отметить, что, несмотря на значительное преимущество УКГ перед УКЭ по себестоимости, в УКГ используют глицерин как побочный продукт производства биодизеля, что приводит к зависимости от производства биодизеля и ограничивает масштабирование процесса. В отличие от этого, этанол, используемый в УКЭ, может быть произведен в необходимых объемах поставки за счет увеличения посевной площади биосырья [21].

Таблица 1.2. Соотнесение стоимости получения 1 тонны синтез-газа и количества поглощенного CO₂ с учетом его выделения при нагреве реактора путем сжигания природного газа.

Процесс	Себестоимость производства 1 т синтез-газа, \$/т	Количество поглощённого CO ₂ , кг/т синтез-газа	Количество поглощённого CO ₂ , приведенное к себестоимости получения 1 тонны синтез-газа, кг CO ₂ /\$
Углекислотная конверсия этанола	321	1129	3,52
Углекислотная конверсия глицерина	216	1169	5,42
Углекислотная конверсия метана	285*/98**	362	1,27/3,69

*Для метана квоты на поглощение CO₂ не применяются, поскольку он является ископаемым сырьем.

**При использовании метана по цене российского рынка.

1.2. Термодинамика углекислотной конверсии спиртов

1.2.1. Углекислотная конверсия этанола

Углекислотная конверсия этанола — эндотермический процесс получения синтез-газа, в котором в качестве реагентов выступают этанол и углекислый газ (уравнение 1.1).



В работе [22] проводили термодинамический анализ эффективности реакции УКЭ, в которой авторы установили влияние давления, температуры и отношения исходных веществ на конверсии реагентов, мольное количество H₂ и CO и углерода. Было показано, что оптимальными температурами проведения УКЭ являются температуры выше 600 °С. При данных условиях наблюдается значительное увеличение выходов целевых продуктов (при исходном количестве этанола = 1 моль, температуре 650 °С, давлении 1 бар и отношении CO₂/этанол = 1, конверсия CO₂ достигает 41 %, количество H₂ и CO достигает 1,8 и 1,6 моль соответственно) и уменьшение количества твердого углерода (отсутствие

углеродных отложений при температурах выше 750 °С, давлении 1 бар и отношении $\text{CO}_2/\text{этанол} = 1$) (рисунок 1.1).

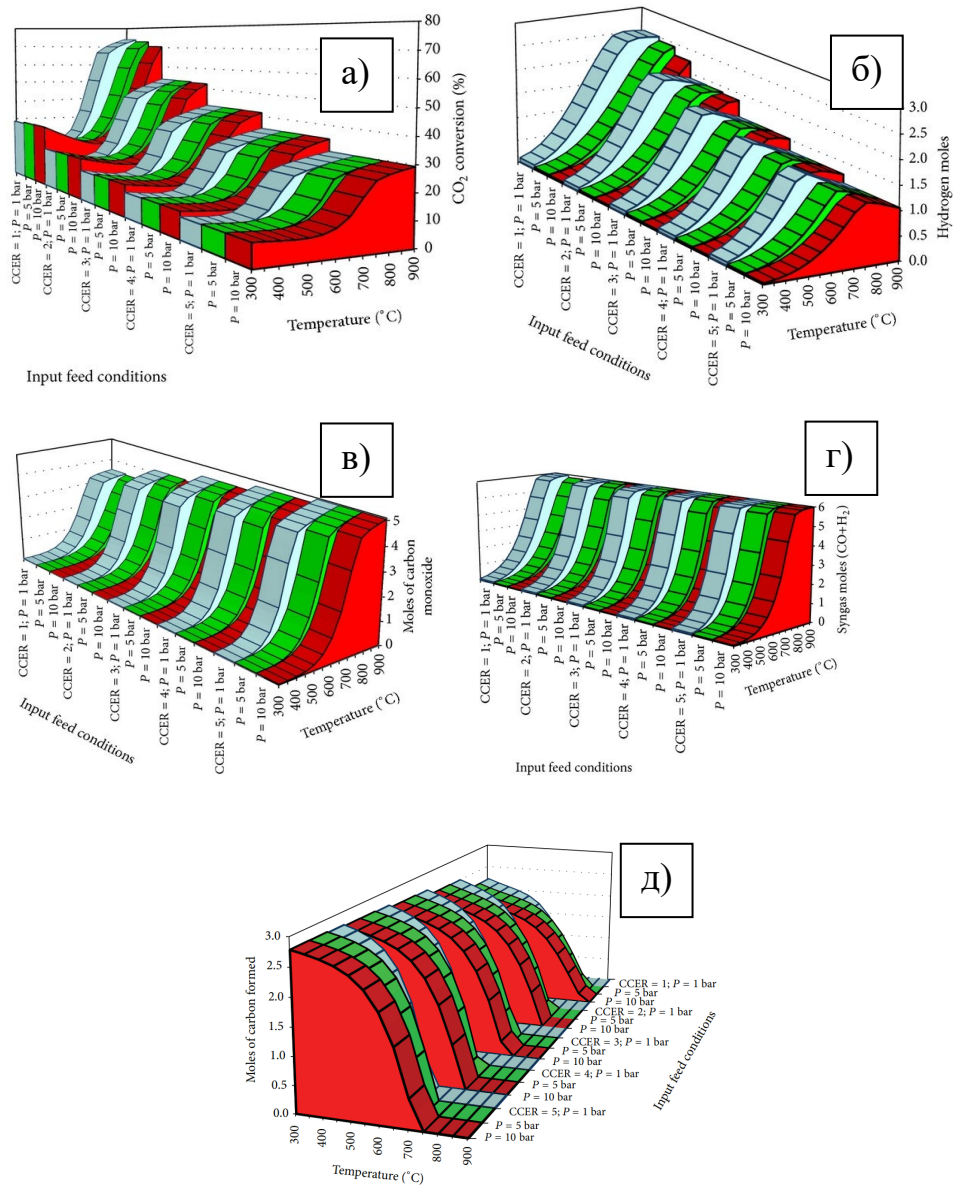


Рисунок 1.1. Зависимость конверсий и выходов образовавшихся продуктов в реакции УКЭ от параметров проведения процесса: а — конверсия CO_2 , б — мольное количество H_2 , в — мольное количество CO , г — мольное количество синтез-газа, д — мольное количество твердого углерода [1].

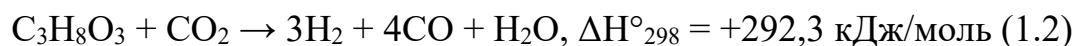
Давление также оказывает влияние на эффективность протекания УКЭ: увеличение давления приводит к повышению склонности к образованию углерода и уменьшению конверсии реагентов и выходов по целевым продуктам: при температуре реакции 650 °С и отношении реагентов $\text{CO}_2/\text{этанол} = 1$ (исходное количество этанола = 1 моль) увеличение давления с 1 до 10 бар

приводит к увеличению количества твердого углерода с 1,3 до 1,7 моль, уменьшению конверсии CO_2 с 41 до 20 %, количества H_2 с 1,8 до 0,6 моль и количества CO с 1,6 до 0,6 моль.

Отношение реагентов CO_2 :этанол значительно влияет на мольное количество продуктов в УКЭ. Увеличение отношения CO_2 :этанол приводит к уменьшению количества моль H_2 , увеличению количества моль CO и уменьшению склонности к образованию углерода при температурах выше 600 °С (**рисунок 1.1, д**). Оптимальным отношением CO_2 :этанол является отношение выше 1,3, при котором достигается баланс между склонностью к отложению углерода и выходами целевых продуктов в УКЭ [1]. В работе [23] провели анализ зависимости выходов H_2 и CO от отношения CO_2 /этанол, температуры и давления. При оптимальных условиях проведения УКЭ (650 °С, давление 1 атм и отношение CO_2 /этанол = 1,8) выходы H_2 и CO достигают 66 % и 47 % соответственно.

1.2.2. Углекислотная конверсия глицерина

Реакция УКГ является эндотермическим процессом (*уравнение 1.2*), что приводит к необходимости проводить эту реакцию при высоких температурах.



Термодинамический анализ реакции УКГ показал (**рисунок 1.2**) [24], что при повышении температуры происходит повышение конверсии глицерина и CO_2 , а также увеличение количества водорода и CO , одновременно с этим снижается склонность к протеканию реакции Будуара и увеличивается склонность к реакции разложения метана на углерод и водород. Оптимальными температурами протекания процесса УКГ для получения синтез-газа считаются температуры выше 650 °С [24]. Оптимальным давлением для получения максимальных количеств моль водорода и CO является 1 атмосфера (при исходном количестве глицерина = 1 моль, температуре 700 °С и отношении глицерин/ CO_2 = 1 количество водорода и CO достигает 3,0 и 2,6 моль соответственно). Повышение давления приводит к снижению эффективности

протекания УКГ (при повышении давления с 1 до 5 атмосфер происходит снижение количества водорода с 3,0 до 2,0 моль) [24]. Увеличение отношения CO_2 :глицерин приводит к уменьшению количества водорода (рисунк 1.2, б) при температурах выше 650 °С и значительному повышению количества СО во всем интервале температур (рисунк 1.2, в). Склонность к образованию углерода зависит от отношения CO_2 :глицерин следующим образом: при повышении отношения CO_2 :глицерин с 0 до 5 склонность к углеродоотложению уменьшается в случае температур выше 600 °С и увеличивается при температурах меньше 600 °С (при температуре 700 °С и отношении глицерин/ CO_2 = 1 (исходное количество глицерина = 1 моль) количество твердого углерода составляет 0,3 моль). Оптимальным соотношением реагентов CO_2 :глицерин является 1:1 (рисунк 1.2, г) [24].

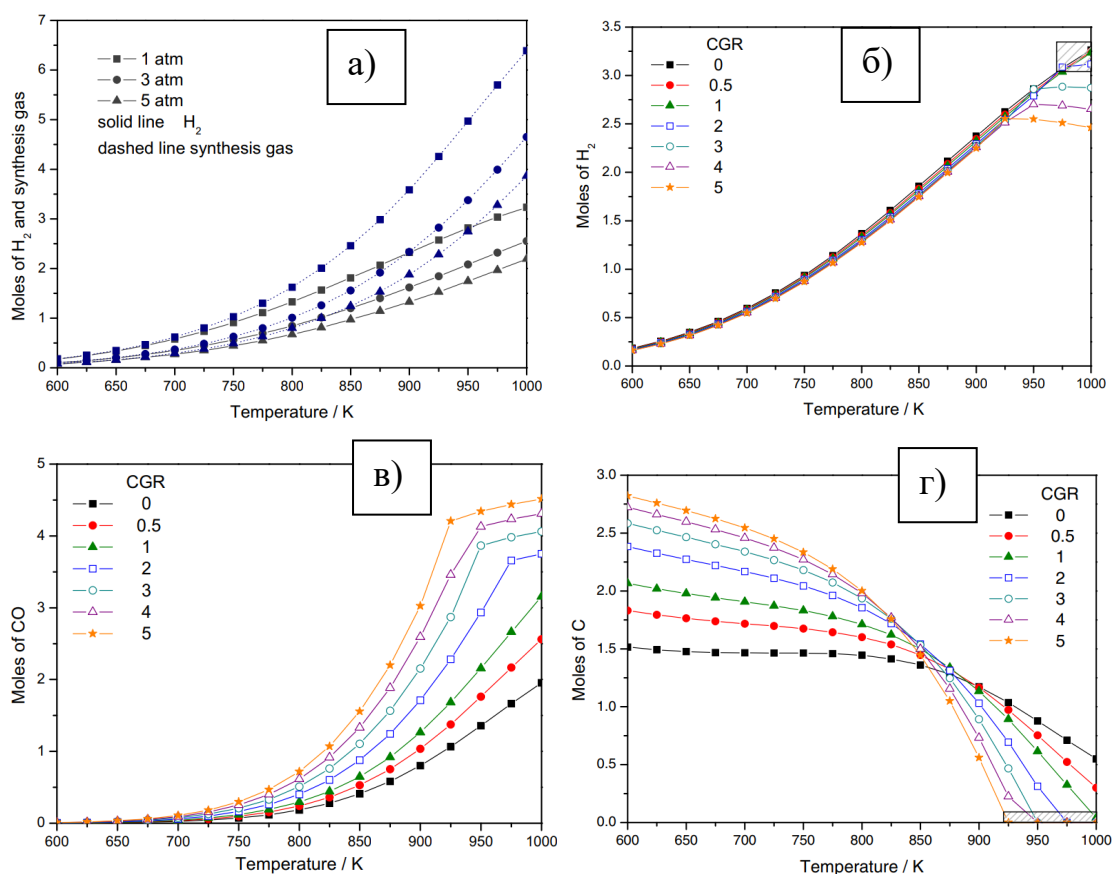


Рисунок 1.2. Зависимость конверсий и выходов образовавшихся продуктов в реакции УКГ от параметров проведения процесса: а — мольное количество водорода и синтез-газа, б — мольное количество водорода, в — мольное количество СО, г — мольное количество твердого углерода [24].

1.3. Никельсодержащие катализаторы углекислотной конверсии

Для снижения температур протекания реакций углекислотной конверсии спиртов с более чем 900 °C [22,24] до температур менее 700 °C и увеличения селективности протекания процесса по синтез-газу необходимо использовать катализаторы. Наиболее перспективными с экономической точки зрения являются катализаторы с наночастицами никеля. Данные системы состоят из носителя и нанесенных на него наночастиц никеля.

Получение наночастиц никеля в катализаторах углекислотной конверсии возможно несколькими методами. Восстановление в жидкой фазе с последующим нанесением на носитель, получение в процессе синтеза носителя или восстановление при нагреве в водороде [25–30]. Восстановление в водороде при нагреве представляет ценность, поскольку позволяет активировать катализатор непосредственно в реакторе при подготовке к реакции углекислотной конверсии [31–34]. Размер активной фазы никеля и её взаимодействие с носителем определяются формой, в которой находится Ni(II) до восстановления. Например, восстановление Ni(II) в форме NiO приводит к образованию крупных (>30 нм) частиц никеля со слабым взаимодействием с носителем. Температура восстановления Ni из NiO зависит от взаимодействия NiO с носителем и размеров кристаллитов NiO и находится в диапазоне от 350 до 500 °C (**рисунок 1.3**) [35–37].

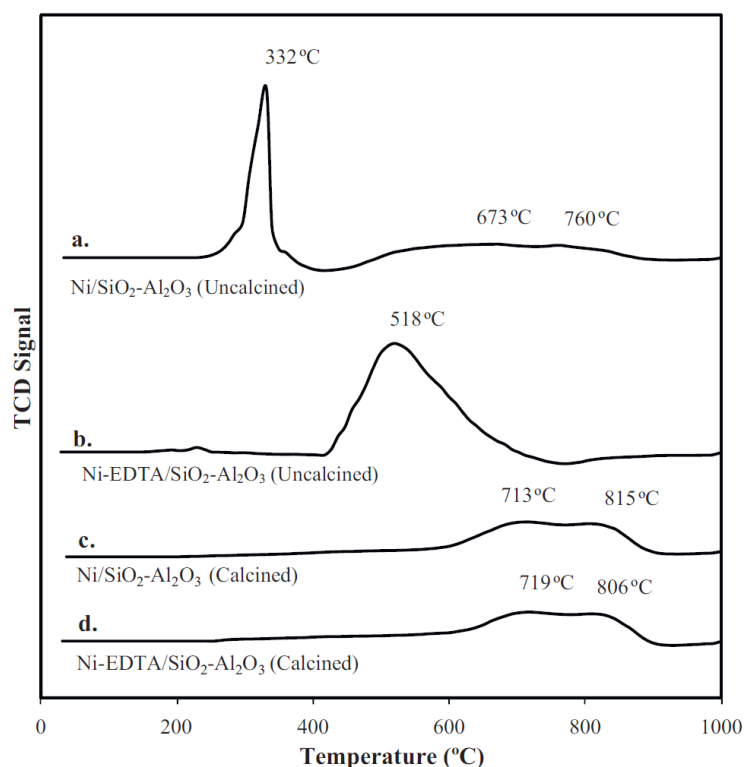


Рисунок 1.3. Профиль восстановления образцов, содержащих NiO (a, b) и Ni(II), обладающие сильным взаимодействием с носителем (c, d) [35].

Для катализаторов Ni/Al₂O₃ возможно образование комплексов Ni(II), сильно взаимодействующих с носителем, вплоть до образования никелевой шпинели NiAl₂O₄ [38–40]. Устойчивость NiAl₂O₄ приводит к высоким температурам восстановления (до 900 °C) [41,42]. Несмотря на высокую температуру восстановления, которая может приводить к спеканию Ni, наночастицы, получаемые при восстановлении никелевой шпинели, имеют размер менее 15 нм. Это происходит благодаря стабилизации наночастиц никеля на поверхности носителя за счет высокой силы взаимодействия, характерной для Ni, восстановленного из никелевой шпинели [42–44] (**рисунок 1.4**).

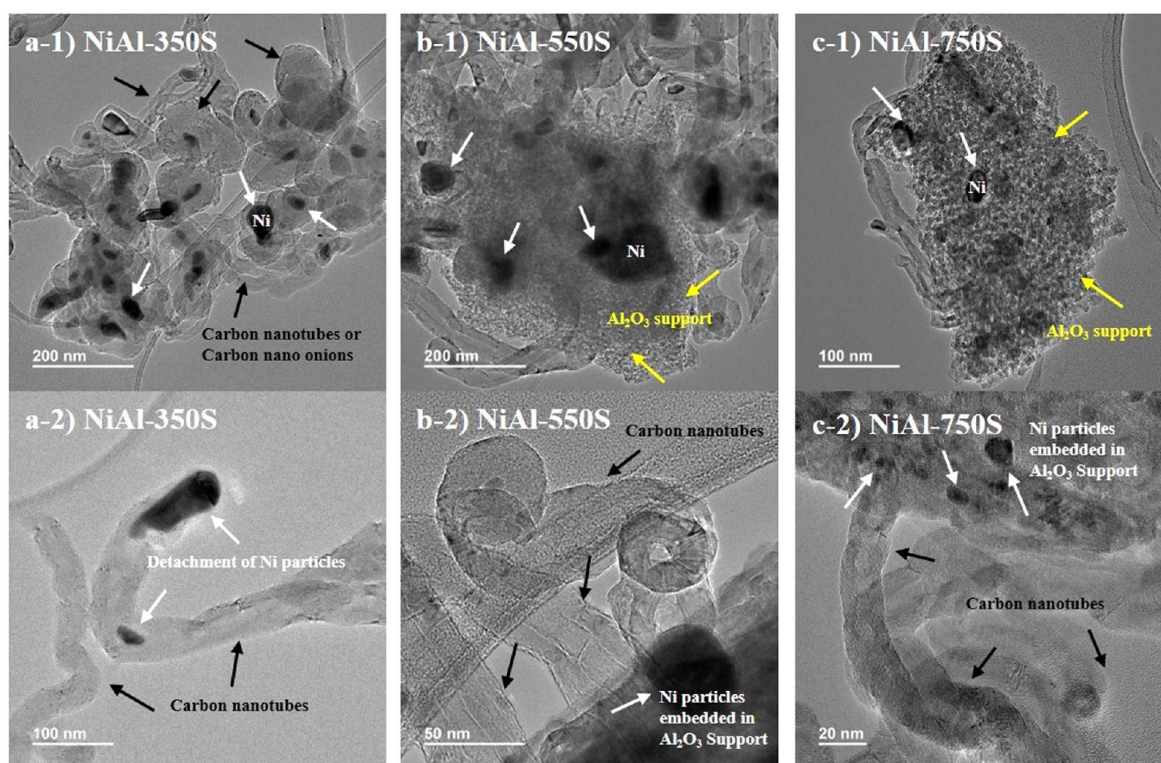


Рисунок 1.4. ПЭМ изображения, показывающие, что наночастицы Ni, полученные восстановлением NiAl_2O_4 (с-1, с-2), находятся на оксидном носителе [42].

Основными активными центрами реакций углекислотной конверсии как метана, так и спиртов являются наночастицы никеля, которые обладают высокой склонностью к разрыву связей C–H и C–C [45,46], что позволяет разлагать углеродсодержащее сырье на углеродные радикальные фрагменты параллельно с реакцией дегидрирования и выделения водорода. Углеродные фрагменты на поверхности никеля могут быть окислены до CO кислородными радикалами, образующимися при активации молекулы CO_2 . Активация молекулы углекислого газа может протекать по нескольким путям: на наночастице никеля или на близлежащих основных центрах носителя [47,48]. Кроме того, возможно окисление углерода по механизму Марса–ван Кревелена — процессу, при котором углерод окисляется за счет кислорода кристаллической решетки носителя (рисунок 1.5). Восполнение кислорода в оксидной решетке носителя происходит за счет диссоциации CO_2 с образованием CO и диффузией кислорода в носитель [49].

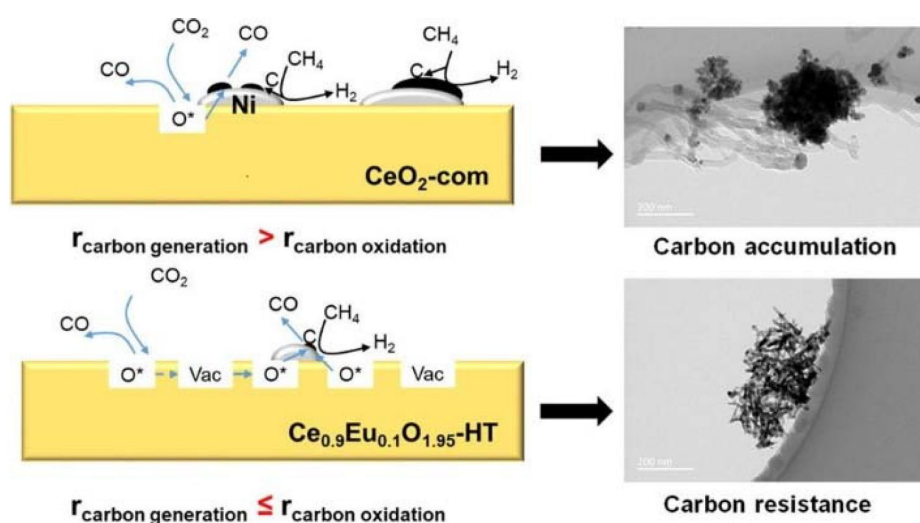


Рисунок 1.5. Схема механизма Марса-ван Кревелена [50].

Когда скорость накопления углерода на поверхности никеля выше, чем скорость его окисления, углерод начинает выделяться в виде углеродных отложений, форма которых является определяющим фактором дезактивации в процессе риформинга. Одной из дезактивирующих форм углерода, образующегося в реакциях риформинга, является графитный углерод, обладающий высокой инертностью к окислению под действием CO_2 (температура окисления выше $900\text{ }^{\circ}\text{C}$) [51], что способствует его накоплению при более низких температурах реакции. При этом высокая склонность Ni к образованию связей Ni-C способствует закрытию активной поверхности никеля углеродом и пассивации активных центров (**рисунок 1.6**).

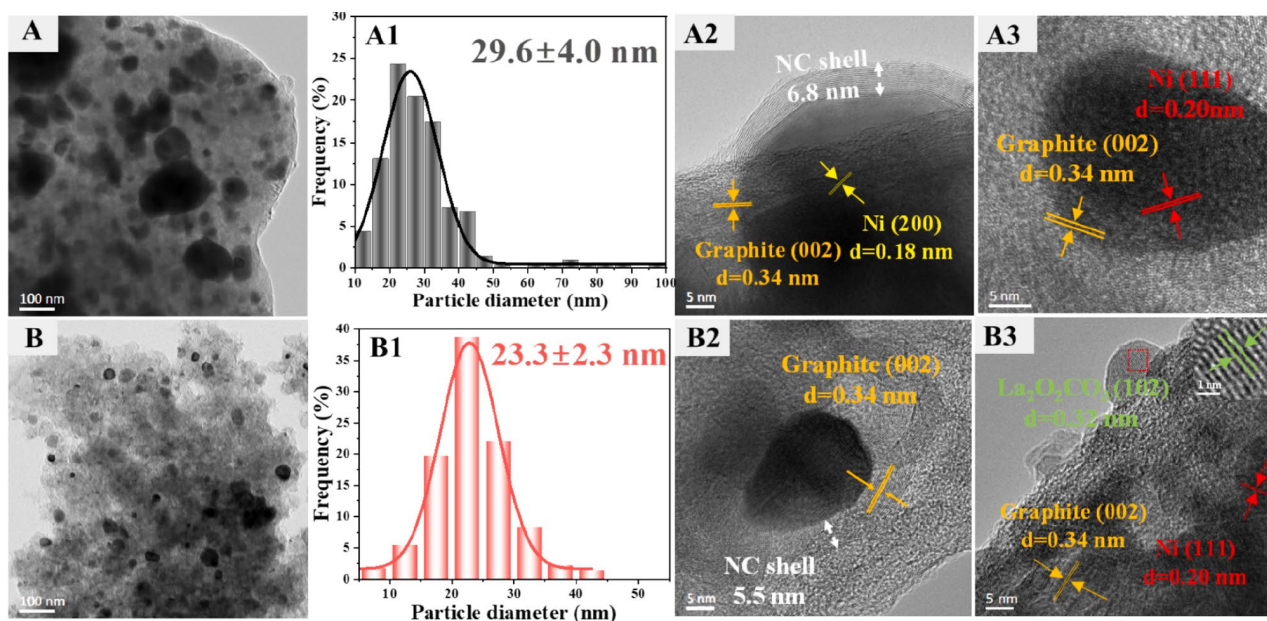


Рисунок 1.6. Закрепление наночастиц никеля графитным углеродом в катализаторах после УКМ [52].

Другим типом углерода является углерод в виде нановолокон (центр цилиндра заполнен углеродом) или нанотрубок (полый цилиндр). Форма углерода и склонность к углеродоотложению зависят от размера частиц активной фазы никеля. Частицы никеля размером более 50 нм слабо взаимодействуют с носителем и образуют графитный углерод. Частицы никеля размером 10–50 нм склонны к образованию углеродных нанотрубок [52–55]. Подобный тип углерода растет на поверхности активной частицы никеля и, при достаточно слабом взаимодействии частицы никеля с носителем, отрывает наночастицу никеля от поверхности носителя (рисунок 1.7). Углерод в виде нанотрубок с наночастицами никеля на вершине не дезактивирует активный центр никеля, однако происходит постепенное заполнение реактора углеродом, что может привести к блокировке потока реакционной смеси [56–58].

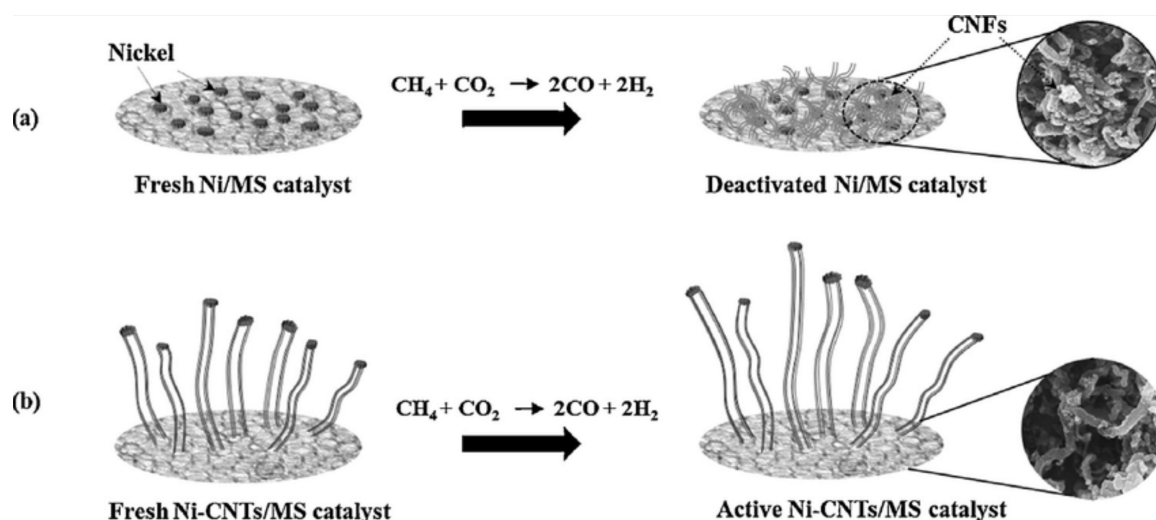


Рисунок 1.7. Схемы различных механизмов образования углерода в ходе углекислотного риформинга: а — дезактивация катализаторов за счет роста нанотрубок на поверхности никеля; б — поддержание стабильности катализаторов с никелевыми наночастицами за счет нахождения частицы на вершине углеродной нанотрубки [55].

Подходом к уменьшению углеродоотложения и повышению стабильности никельсодержащих катализаторов является допирование вторым металлом, в частности медью. В работе [59] методом соосаждения были синтезированы катализаторы Ni/ZrO₂ (10 масс. % Ni) и Ni-Cu/ZrO₂ (10 масс. % Ni, 5 масс. % Cu). Авторы исследовали допирование медью никельсодержащих катализаторов для процесса совместной углекислотной и паровой конверсии этанола. Введение меди сдвигает основной пик восстановления (по данным H₂-ТПВ) с 430–480 °С до 360–420 °С и уменьшает размер кристаллитов никеля (по данным РФА) с 46 до 29 нм, что авторы связывают с разбавлением непрерывных ансамблей Ni атомами Cu. Каталитическая активность при 900 °С также увеличивалась при допировании медью: начальная конверсия этанола увеличивается с 78 до 96 %, начальная конверсия CO₂ с 73 до 92 %. Конверсия реагентов после 1200 минут реакции также была выше для образцов Ni-Cu/ZrO₂. Количество и тип углеродных отложений оценивали по интенсивности D- и G-полос в КР-спектрах. Показано, что при допировании медью количество графитированного углерода снижается. Различие в количестве углеродных отложений также наблюдалось методом РФА: для образца Ni-Cu/ZrO₂ дифракционные пики (002,

100) графитированного углерода имели меньшую интенсивность, чем в образце Ni/ZrO₂.

Однако в работе [59] изучались катализаторы на основе монофазного носителя ZrO₂ в процессе совместной углекислотной и паровой конверсии этанола при 900 °С. Влияние допирования медью на катализаторы Al₂O₃–ZrO₂ в условиях углекислотной конверсии этанола в литературе не исследовалось.

1.4. Основные методы исследования катализаторов углекислотной конверсии

Качественный и количественный анализ форм Ni(II), из которых восстанавливаются никелевые наночастицы, можно провести с помощью метода температурно-программируемого восстановления водородом (рисунок 1.8) [41,60–62]. В данном методе водород, разбавленный аргоном, подается на Ni(II)-содержащий катализатор при линейном нагреве с одновременным детектированием количества поглощенного водорода. Затем строится зависимость количества поглощенного водорода от температуры образца в данный момент времени, что позволяет фиксировать температуру, при которой наблюдаются пики поглощения водорода. Кроме того, по площади пиков поглощения водорода можно определить количество водорода, израсходованное на восстановление, и рассчитать степень восстановления никеля в образце [63–65].

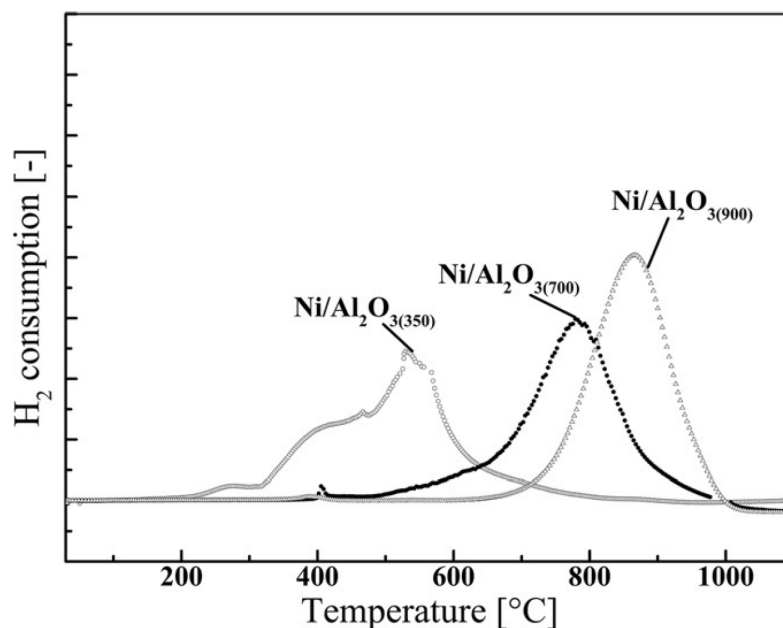


Рисунок 1.8. Образование трудновосстанавливаемой NiAl_2O_4 при прокаливании катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре $>700^\circ\text{C}$ [41].

Стандартным подходом для количественного определения никеля в образце является метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [66–68]. Данный метод позволяет определять элементный состав образца (с относительной погрешностью $\sim 1\%$ отн.), что является необходимой информацией для расчета степени восстановления, обсуждаемой ранее. Кроме метода ИСП-АЭС, для определения элементного состава также возможно применение метода сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией. СЭМ-ЭДС позволяет определять элементный состав в области диаметром 5 мкм или по всей области образца (точность до 20 отн. %). Глубина определения элементного анализа методом СЭМ-ЭДС составляет от 0,5 до 5 мкм и зависит от ускоряющего напряжения электронного пучка [69–71].

Для определения поверхностного элементного состава образца (до 5 нм в глубину для металлов/оксидов) используется метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Кроме поверхностного элементного состава, данный метод позволяет получать информацию об энергии связи электронов, что позволяет определить окружение элемента и его зарядовое состояние. Путем

моделирования полученных спектров возможно определить количественное содержание различных состояний элементов [72,73].

Кристаллическую структуру и размер частиц активной фазы катализаторов риформинга возможно определить методом рентгеновской порошковой дифрактометрии. По положению дифракционных пиков фазы никеля возможно посчитать параметр элементарной ячейки, из которого можно сделать вывод об отличии кристаллической структуры от состояния чистой фазы Ni: для систем, допированных медью, образование сплава Ni-Cu подтверждается увеличением параметра элементарной ячейки никеля [74–76]; для гексагональной фазы никеля кристаллическая решетка Ni способна растворять углерод, что приводит к образованию ромбоэдрического карбида никеля с уменьшением параметра элементарной ячейки [77] (**рисунок 1.9**). Для кубического Ni возможно образование раствора внедрения углерода в никель, что приводит к увеличению параметра элементарной ячейки [78–80]. Кроме того, известно о существовании эффекта лапласовского сжатия наночастиц никеля, приводящего к уменьшению параметра элементарной ячейки никеля на 0,08–0,35 % [81].

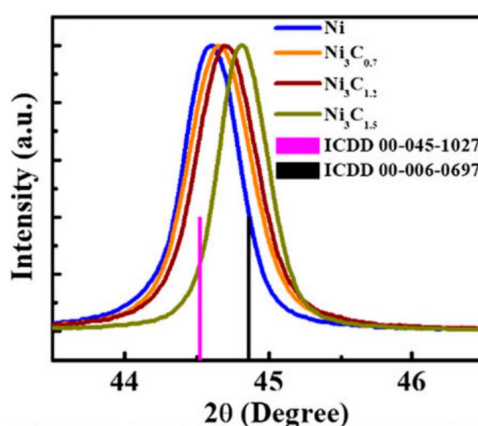


Рисунок 1.9. Уменьшение параметра ячейки ромбоэдрической фазы карбида никеля при увеличении количества углерода [77].

Оценить изменение состояния фазы никеля при допировании медью или углеродом также возможно с использованием метода ферромагнитного резонанса. Этот метод позволяет определить состояние магнитных доменов Ni. Известно, что частицы никеля с размером менее 45 нм являются монодоменными

[82]. Для таких систем по изменению магнитного состояния доменов можно судить об изменении состояния целых частиц никеля. Разбавление наночастиц никеля углеродом [83] или медью [84] вызывает снижение намагниченности насыщения, что сопровождается уменьшением асимметрии и ширины сигнала ФМР. Размер магнитных доменов также влияет на ширину сигнала ФМР — более крупные частицы никеля приводят к большей ширине сигнала ФМР [77,85–87] (рисунок 1.10).

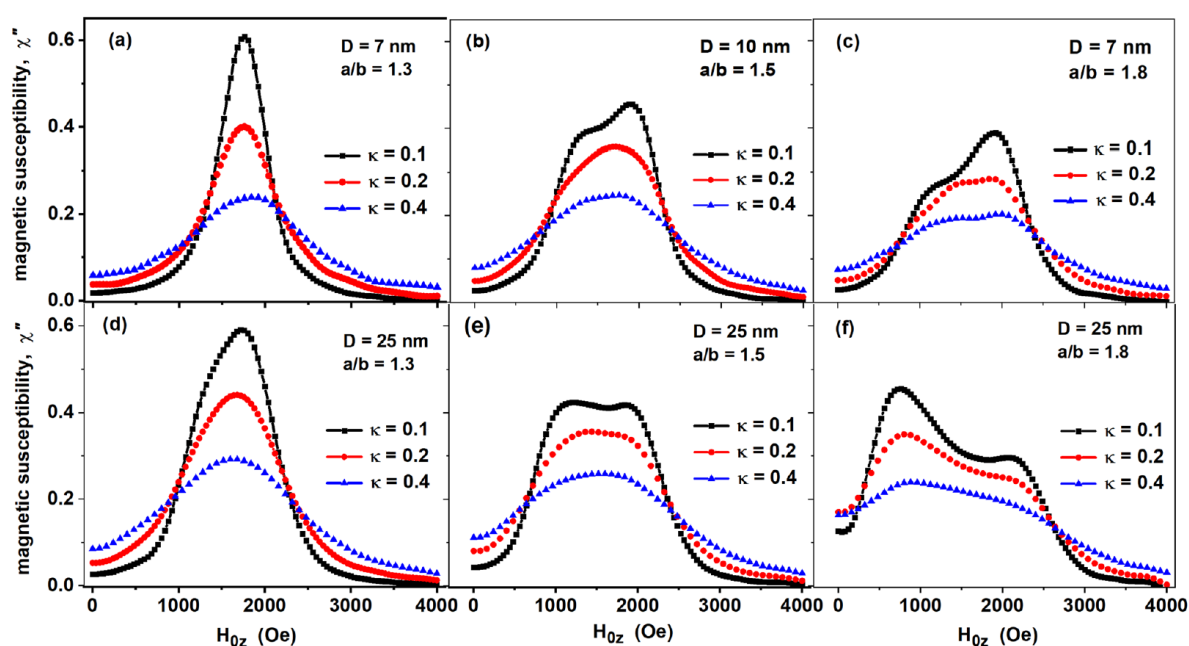


Рисунок 1.10. Увеличение общей ширины сигнала ФМР при увеличении размера ферромагнитных наночастиц и их асимметрии (κ) [85].

Для анализа углеродных отложений — различения нановолокон, нанотрубок и графитного углерода — а также для определения положения наночастиц никеля возможно использовать просвечивающую электронную микроскопию. Этот вид электронной микроскопии позволяет увидеть межплоскостные расстояния и размер кристаллитов никеля, определяемый по более темному силуэту относительно носителя [42,80,88,89] (рисунок 1.6).

Форму углеродных отложений возможно исследовать спектроскопией комбинационного рассеяния. Углеродные отложения проявляются на КР-спектрах в виде полос, самыми интенсивными из которых являются D- и G-

полосы (1350 и 1600 cm^{-1} соответственно). D- и G-полосы на КР-спектрах соответствуют sp^2 -углероду: G-полоса связана с колебаниями упорядоченных sp^2 -структур, характерных для графитоподобных фаз, а D-полоса — с дефектами и неупорядоченными sp^2 -структурами [90,91]. Таким образом, отношение интенсивностей полос I_D/I_G позволяет оценить степень графитированности углерода — чем выше этот показатель, тем меньше графитированность углерода [92–94]. Известно, что отношение I_D/I_G обратно пропорционально размеру кристаллитов графита [95]. Стоит обратить внимание, что I_D/I_G также изменяется при использовании лазеров с различными длинами волн, поэтому соотнесение образцов должно производиться для образцов, измеренных на лазере с одинаковой длиной волны [96–101] (**рисунок 1.11**).

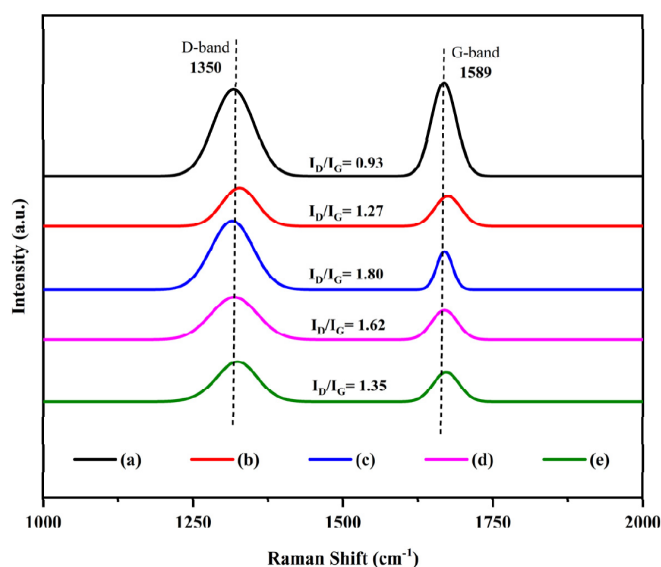


Рисунок 1.11. D- и G-полосы, характерные для КР-спектров углерод-содержащих образцов [98].

Дисперсность фазы никеля на поверхности катализатора можно определить с помощью метода температурно-программируемой десорбции водорода. Благодаря высокой энергии связи Ni–H [102] можно использовать H_2 -ТПД для селективной оценки удельной поверхности никеля в образце, а также дисперсности никеля — доли атомов никеля, находящихся на поверхности [103,104].

Известно, что пики десорбции H_2 в диапазоне температур 100–200 °C относятся к слабосвязанному водороду на дефектных и высокодисперсных формах никеля; 200–300 °C — к умеренно хемосорбированному водороду на кристаллических гранях металлического никеля; 300–400 °C — к сильносвязанному хемосорбированному водороду, характерному для границ металл/носитель, труднодоступных высокоиндексных граней никеля или его подповерхностных слоев [105–108].

Другим десорбционным методом, позволяющим определить важную для процессов углекислотного риформинга характеристику — основные центры — является CO_2 -ТПД [109,110]. Молекулы CO_2 сорбируются на основных центрах катализатора с последующей десорбцией при линейном нагреве. Известно, что пики десорбции CO_2 в диапазоне температур 100–200 °C относятся к слабым основным центрам от гидроксильных групп, приводящих к бикарбонатам; 200–300 °C — к координационно-ненасыщенным парам металл-кислород, на которых образуются бидентатные карбонаты; 300–400 °C — к сильным основным центрам, обусловленным взаимодействием с низкокоординированными изолированными анионами кислорода кристаллической решетки, что приводит к образованию монодентатных карбонатов [111–114].

Таким образом, данный набор методов позволяет дать исчерпывающую характеристику катализаторов процессов углекислотной конверсии: определить размер частиц никеля, силу их взаимодействия с носителем, удельную поверхность никеля, а также выявить изменение состояния частиц никеля как при допировании вторым элементом, так и после реакции углекислотной конверсии.

1.5. Влияние содержания Al_2O_3 в носителе Al_2O_3 – ZrO_2 на свойства никельсодержащих катализаторов для реакции углекислотной конверсии

В литературе отсутствуют систематические исследования влияния состава носителя на каталитическую активность никельсодержащих систем в реакциях УКЭ и УКГ. Большинство работ по исследованию катализаторов в УКЭ

посвящены либо исследованию никелевых катализаторов на различных носителях: SiO_2 [115], Al_2O_3 , CeO_2 , MgO , ZrO_2 [116], либо изучению эффекта допирования каталитических систем ниобием и титаном [117], лантаном [118], церием [119]. Для реакции УКГ существует множество исследований, например, исследования по определению активности никельсодержащих систем с монофазным носителем: алюминатом лантана [120], силикатом магния [121], алюминатом магния [122]. Кроме того, существует значительное количество работ, в которых изучался эффект допирования марганцем [123], молибденом [124], церием [125]. Несмотря на научную ценность этих работ, позволяющих оценить как эффект носителей различной природы, так и влияние допирования, в этих работах отсутствует систематический подход к исследованию влияния состава носителя на свойства активной фазы и её активность в УКЭ и УКГ.

Наноккомпозит на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ в первую очередь представляет интерес с точки зрения синергетического эффекта, который приводит к большей эффективности подобных систем по сравнению с монофазными носителями [126]. Преимуществами систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ выступают высокая удельная поверхность, основность поверхности и высокая устойчивость к спеканию при высоких температурах, что позволяет использовать данные системы в качестве носителей активной фазы для различных каталитических реакций [126,127]. Следует отметить перспективность применения тетрагональной модификации диоксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$), обладающей высокой дисперсностью, способностью к взаимодействию с активной фазой и кислородной проводимостью, особенно важной для механизма Марса-ван Кревелена [89,128].

Особый интерес представляет исследование возможности изменения свойств оксидного носителя варьированием количества Al_2O_3 в носителе. Например, в работе [129] было показано, что изменение количества Al_2O_3 в носителе позволяет изменять кислотно-основные характеристики поверхности. В другой работе [130] показана возможность контроля дисперсности активной фазы Cu и её восстанавливаемости. Термостабильность матрицы Al_2O_3 также может быть модифицирована при изменении состава носителя $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ [131].

В работе [132] было показано, что изменение содержания Al_2O_3 в носителе позволяет регулировать образование интерфейсов $\text{Ni}^{\delta+}$, что влияет на силу взаимодействия наночастиц никеля с носителем. Влияние количества оксида алюминия в носителе частично изучено в работах по исследованию данных систем в углекислотной конверсии метана и глицерина.

В работе [133] изучали катализаторы $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ с 15 масс. % Ni и с содержанием Al_2O_3 от 70 до 95 масс. % от массы носителя. Сначала авторы прокаливали носитель при температуре 700 °С, затем наносили необходимое количество никеля методом мокрой пропитки и прокаливали при 400 °С. С увеличением содержания Al_2O_3 происходило увеличение удельной поверхности катализатора с 102 м²/г до 141 м²/г, смещение температуры восстановления никеля в низкотемпературную область и уменьшение размера кристаллитов никеля с 34,1 до 26,7 нм. Влияние увеличения количества Al_2O_3 в носителе с 70 до 95 масс. % на активность в реакции УКМ заключалось в увеличении конверсии метана с 76,2 до 91,7 % (**рисунок 1.12**). Наибольшая конверсия CO_2 наблюдалась у образца с 85 масс. % Al_2O_3 . Кроме того, наблюдалось отсутствие углеродных отложений на образце с наибольшим количеством Al_2O_3 (95 масс. %) и присутствие большого количества углеродных отложений на образце с минимальным количеством Al_2O_3 (70 масс. %), при этом происходило увеличение размера кристаллитов Ni с 34,1 нм до 49,2 нм после УКМ.

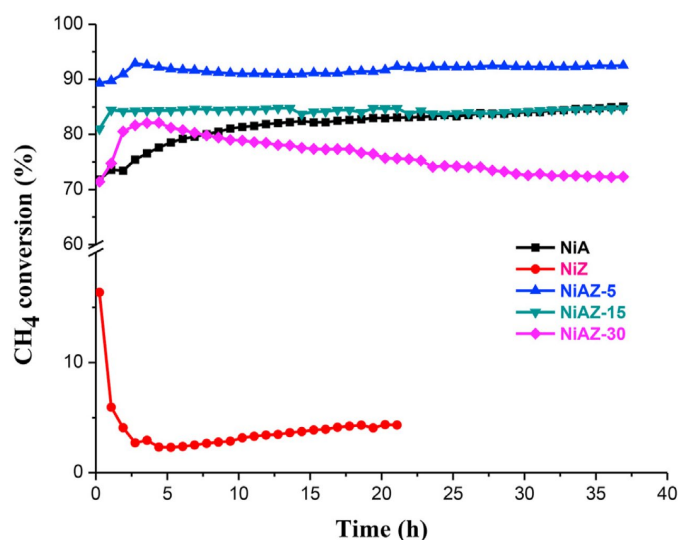


Рисунок 1.12. Активность катализаторов УКМ с различным количеством Al_2O_3 в носителе: NiAZ-5 — 95 масс. % Al_2O_3 , NiAZ-15 — 85 масс. % Al_2O_3 , NiAZ-30 — 70 масс. % [133].

В другой работе [134] изучали катализаторы 15 масс. % $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ УКМ с количеством Al_2O_3 от 85 до 95 масс. % в расчете на массу носителя без никеля. На порошок Al_2O_3 методом пропитки нанесли раствор соли Zr, прокалили при 500 °С, после чего пропитали раствором нитрата никеля. При увеличении содержания Al_2O_3 в носителе происходило увеличение удельной поверхности катализатора с 137 до 176 $\text{м}^2/\text{г}$, уменьшение размера кристаллитов Ni с 9,6 до 8,2 нм, а также увеличение дисперсности никеля с 6,7 до 9,9 %. Для образца с 85 масс. % Al_2O_3 наблюдались более высокие выходы H_2 и CO, которые, однако, быстро снижались в течение 20 часов реакции (**рисунок 1.13**). Это объясняется высокой скоростью прироста углерода в образце с 85 масс. % Al_2O_3 , которая в 5 раз выше, чем в образце с 95 масс. % Al_2O_3 . Для образца с 95 масс. % Al_2O_3 после УКМ наблюдалось увеличение размера кристаллитов Ni. Наиболее стабильным образцом с низким уровнем образования углерода был образец с 93 масс. % Al_2O_3 , у которого скорость образования углерода была в 2 раза меньше, чем в образце с 95 масс. % Al_2O_3 , что, однако, не коррелирует с дисперсностью никеля в этом образце, тогда как данные по размеру кристаллитов никеля для этого образца отсутствовали.

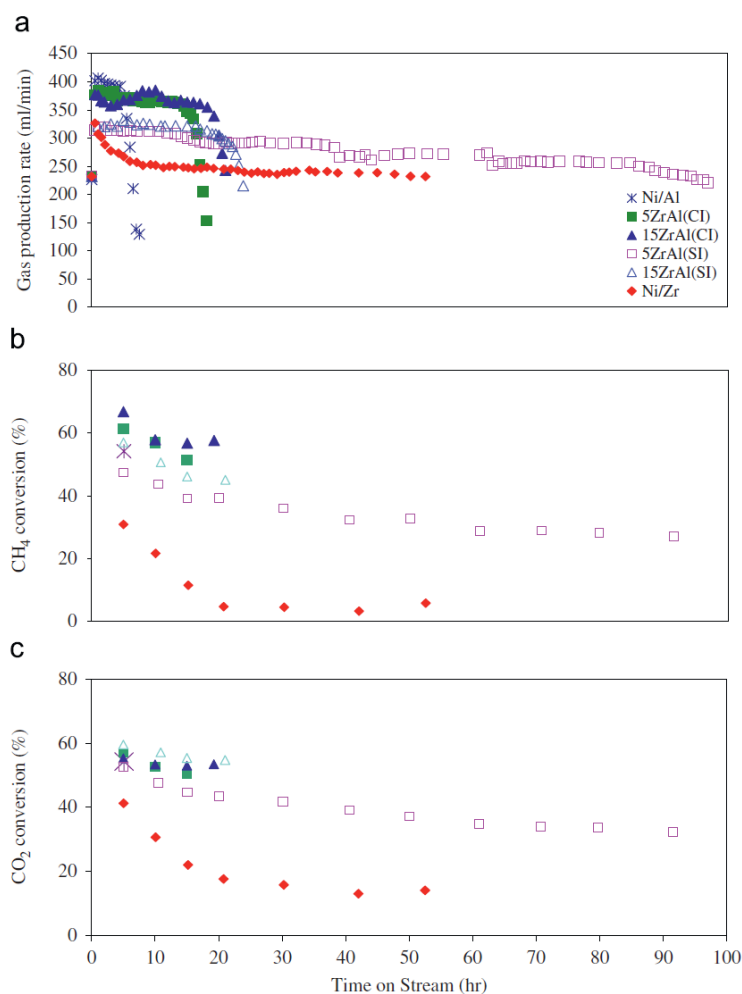


Рисунок 1.13. Активность катализаторов УКМ с различным содержанием Al_2O_3 в образце, 5ZrAl — 95 масс. % Al_2O_3 , 15ZrAl — 85 масс. % Al_2O_3 . CI — образцы, полученные методом соосаждения, SI — активная фаза нанесена методом пропитки [134].

В работе [135] рассмотрено влияние количества оксида алюминия в системе $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Несмотря на исследование влияния содержания оксида алюминия на активность катализатора в УКГ, в работе используется метод синтеза при температуре прокаливания 500 °С, что не позволяет образовываться никелевой шпинели, которая, как известно, положительно влияет на свойства активной фазы никеля [42]. Более того, в этой работе не изучалась активная фаза никеля до реакции УКГ, а после УКГ не проводился анализ изменений состояния активной фазы. Таким образом, несмотря на научную ценность существующих в литературе данных, исследования, направленные на изучение состояния активной фазы в зависимости от количества Al_2O_3 в носителе в реакциях УКЭ и

УКГ ещё не проводились, что сдерживает систематизацию данных, необходимых для разработки катализаторов с заданными физико-химическими свойствами активной фазы.

Таким образом, несмотря на немногочисленные исследования влияния содержания Al_2O_3 в носителе никельсодержащих катализаторов на активность в реакциях углекислотной конверсии, становится очевидной необходимость проведения структурированного и систематического исследования влияния содержания Al_2O_3 в катализаторах $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методы исследования

2.1.1. Рентгенофазовый анализ

Фазовый анализ образцов был выполнен с использованием рентгеновской порошковой дифракции на приборе PowDIX 600 (АДВИН, Республика Беларусь) в Центре коллективного пользования МИРЭА — Российского технологического университета¹. Дифрактограммы были записаны в геометрии Брэгга-Брентано (θ - θ геометрия) с вертикальной плоскостью угломера. В качестве материала анода использовалась медь с никелевым фильтром толщиной 0,2 мм. Ток и анодное напряжение составляли 10 мА и 30 кВ соответственно, регистрация проводилась с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) с размером шага $0,01^\circ$ и скоростью $3,5^\circ/\text{мин}$. Высота коллимирующей щели составляла 1 мм.

Качественный фазовый анализ полученной дифрактограммы был выполнен с помощью программного обеспечения Crystallographica Search-Match 3.0, которое содержит базу данных ICDD Powder Diffraction File (PDF-2). Для определения размеров областей когерентного рассеяния использовалось уравнение Шеррера (*уравнение 2.1*), реализованное в программном обеспечении DiAnna.

Уравнение Шеррера [136]:

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (2.1)$$

где D — размер частиц в направлении, перпендикулярном отражающей плоскости, K — безразмерная постоянная, принятая равной 0,9, λ — длина волны рентгеновского излучения, β — ширина пика, θ — угол между падающим лучом и нормалью к отражающей плоскости.

¹ Выражается благодарность Муштакову А.Г. за проведение рентгенофазового анализа

2.1.2. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ проводился на приборе NETZSCH STA449F5 (NETZSCH, Германия) в диапазоне температур от 40 до 900 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин на воздухе².

2.1.3. Спектроскопия ферромагнитного резонанса

Спектры ферромагнитного резонанса были записаны на спектрометре X-диапазона Bruker ELEXSYS E500-10/12 (9,8 ГГц) (Bruker, Германия) с высокочувствительным резонатором 4122 SHQE-W1. Ширины линий определялись с помощью измерителя магнитного поля. Использовались амплитуда модуляции 0,5 мТл и мощность микроволнового излучения 0,63 мВт. Спектры были нормализованы по амплитуде сигнала ФМР. Измерения методом ФМР проводились с использованием оборудования ЦКП МГУ «Нанохимия и наноматериалы» при поддержке Программы развития Московского университета.

2.1.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния (КР) для образцов Ni/ACZ (таблица 2.1) после углекислотной конверсии этанола были получены на конфокальном микроскопе Renishaw inVia Reflex (Renishaw plc., Великобритания), оснащенном Пельтье-охлаждаемой ПЗС-камерой. Для возбуждения использовался диодный лазер 405 нм. Лазерный луч был сфокусирован на образце через объектив с увеличением 50×, создавая пятно размером ~2 мкм. Мощность излучения была менее 0,5 мВт. КР анализ был выполнен с использованием оборудования ЦКП «Физические методы исследования ИФХЭ РАН»³.

Формы углеродных отложений медьсодержащих образцов NiCu/ACZ (таблица 2.1) после углекислотной конверсии этанола и образцов Ni/ACZ после

² Выражается благодарность Братчиковой И.Г. за получение данных термогравиметрического анализа

³ Выражается благодарность Аверину А.А. за получение КР-спектров

углекислотной конверсии глицерина изучались с помощью КР-спектроскопии на спектрометре LabRam HR800 UV (Horiba, Франция), с использованием аргонного лазера мощностью 5 мВт (514,5 нм) при комнатной температуре. Исследование проводилось в центре «Нанохимия и наноматериалы» на химическом факультете МГУ. Каждый образец анализировался как минимум в трех точках⁴.

2.1.5. Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией

Определение элементного состава проведено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO MA10 (Carl Zeiss, Германия).

2.1.6. Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

Определение элементного состава методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой было проведено на спектрометре Agilent 5800 VDV (Agilent Technologies, США).

2.1.7. Просвечивающая электронная микроскопия с дифракцией электронов в выбранной области

Просвечивающая электронная микроскопия с дифракцией электронов в выбранной области (ПЭМ-ДЭВО) была проведена на микроскопе JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония) при напряжении 200 кВ. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ МИСИС.

⁴ Выражается благодарность Исайкиной О.А. за получение КР-спектров

2.1.8. Температурно-программируемое восстановление водородом

В процессе температурно-программируемого восстановления водородом на установке, собранной на базе хроматографа «Хроматэк-Кристалл К2000М» (Хроматэк, Россия) с ДТП, 75 мг катализатора помещали в U-образный кварцевый реактор и нагревали до 900 °С со скоростью 10 °С/мин в потоке газовой смеси H_2/Ar , содержащей 5 об.% водорода, при скорости потока 50 мл/мин. Концентрация водорода в смеси измерялась с использованием детектора по теплопроводности. Полученные данные обрабатывались с помощью программы OriginPro.

2.1.9. Температурно-программируемая десорбция молекул-зондов

Температурно-программируемая десорбция водорода проводилась в U-образном кварцевом реакторе на установке, собранной на базе хроматографа «Хроматэк-Кристалл К2000М» (Хроматэк, Россия) с ДТП. В реактор помещали 75 мг образца, после чего образец нагревали в печи до 900 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин в газовой смеси, содержащей 5 об.% H_2/Ar , пропускаемой со скоростью потока 50 мл/мин. Восстановленный образец охлаждали до 25 °С и насыщали водородом при подаче газовой смеси 5 об.% H_2/Ar в течение 20 минут при температуре 25 °С. Насыщенный водородом образец продували потоком аргона в течение 20 минут. Реактор с образцом снова помещался в печь и нагревался до 900 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин в потоке аргона со скоростью 60 мл/мин. Количество десорбированного водорода определялось с помощью детектора по теплопроводности.

Удельная поверхность никеля:

$$S_{Ni}, \text{м}^2/\text{г} = \frac{n(H_2) \times N_A}{S_f \times SD},$$

где $n(H_2)$ – количество десорбированного водорода на грамм катализатора, моль/г, N_A — число Авогадро, S_f — фактор стехиометрии, принимаемый равным 0,5 (одна молекула H_2 приходится на два атома Ni), SD — поверхностная плотность атомов никеля ($1,54 \times 10^{19}$ атомов/м²).

Дисперсность никеля (доля поверхностных атомов от общего числа атомов никеля):

$$D, \% = \frac{n(H_2) \times M(Ni)}{W_{Ni} \times S_f} \times 100\%,$$

где $M(Ni)$ — атомная масса никеля, W_{Ni} — массовая доля никеля.

В случае температурно-программируемой десорбции CO_2 в качестве газаносителя использовался гелий. Образцы после восстановления и охлаждения дополнительно продувались гелием в течение 20 минут при температуре 200 °С, затем охлаждались до комнатной температуры, насыщались в течение 30 минут в потоке CO_2/He , содержащем 5 об.% CO_2 . После этого происходил нагрев с постоянной скоростью (10 °С/мин) до 900 °С в потоке гелия (50 мл/мин) с определением концентрации CO_2 в газе с помощью детектора по теплопроводности (ДТП).

$$n(CO_2 \text{ на } m^2), \text{ моль}/m^2 = \frac{n(CO_2)}{m_{\text{кат}} \times S_{\text{БЭТ}}},$$

где $n(CO_2)$ — количество десорбированного CO_2 , $S_{\text{БЭТ}}$ — удельная поверхность по теории БЭТ, определенная из низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

2.1.10. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были получены с использованием спектрометра Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Великобритания). В качестве источника возбуждения использовалось монохроматическое излучение $Al_{K\alpha}$ ($h\nu = 1486,7$ эВ) при мощности 150 Вт. Энергия пропускания анализатора была установлена на уровне 160 эВ для обзорных спектров и 40 эВ для сканирований с высоким разрешением. Порошковые образцы были размещены на держателе с помощью непроводящей двусторонней клейкой ленты. Для нейтрализации заряда использовалась система компании Kratos. Калибровка спектров проводилась по пику Al_{2p} — 74,4 эВ⁵.

⁵ Выражается благодарность Маслакову А.А. за получение и расшифровку спектров РФЭС

2.1.11. Низкотемпературная адсорбция азота

Удельная площадь поверхности и размер пор были найдены методами Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) и Баррета — Джойнера — Халенды (BJH) соответственно с использованием низкотемпературной адсорбции-десорбции N₂ на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США). Эксперимент проводился при температуре –196 °C⁶.

2.2. Методика проведения каталитического эксперимента

2.2.1. Методика проведения углекислотной конверсии этанола

Реакция углекислотной конверсии этанола проводилась в каталитической установке, оборудованной системой для температурно-программируемого восстановления водородом *in situ* (рисунок 2.1). Реакцию осуществляли в проточном U-образном кварцевом реакторе при атмосферном давлении и температуре 650 °C в течение 7 часов. Катализаторы (75 мг) предварительно восстанавливали в смеси 5 об.% H₂/Ar (50 мл/мин) в температурном режиме: нагрев от 25 до 900 °C со скоростью 10 °C/мин.

Этанол (производитель ХИММЕД, 95 об. %) подавали с помощью барботеров при температуре барботирования 25 °C и смешивали с потоком газа CO₂/Ar в молярном соотношении C₂H₅OH:CO₂:Ar = 1:1,8:8, объемная скорость газа (GHSV) = 44 л/(г·ч). Использовались газы высокой чистоты (99,999 %), расходы которых контролировались регуляторами массового расхода. Молярные концентрации рассчитывались с использованием внешних стандартов соответствующих веществ. Материальный баланс составляли с учетом содержания углерода, измеренного в газообразных продуктах.

⁶ Выражается благодарность Марковой Е.Б. за получение изотерм низкотемпературной адсорбции азота

Продукты анализировали на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл К5000» (Хроматэк, Россия), оснащенном пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и детектором по теплопроводности (ДТП). Конверсия этанола и CO_2 ($X(\text{EtOH})$, $X(\text{CO}_2)$), выходы H_2 , CO , CH_4 (Y_i , %) и селективность рассчитывались по формулам 2.2–2.7:

Конверсия этанола:

$$X(\text{EtOH}), \% = \frac{F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{на входе}} - F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{на выходе}}}{F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{на входе}}} \times 100\%; \quad (2.2)$$

Конверсия CO_2 :

$$X(\text{CO}_2), \% = \frac{F_{\text{CO}_2, \text{на входе}} - F_{\text{CO}_2, \text{на выходе}}}{F_{\text{CO}_2, \text{на входе}}} \times 100\%; \quad (2.3)$$

Выход H_2 :

$$Y(\text{H}_2), \% = \frac{F_{\text{H}_2, \text{на выходе}}}{3 \times F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{на входе}}} \times 100\%; \quad (2.4)$$

Выход CH_4 :

$$Y(\text{CH}_4), \% = \frac{F_{\text{CH}_4, \text{на выходе}}}{2 \times F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{на входе}} + F_{\text{CO}_2, \text{на входе}}} \times 100\%; \quad (2.5)$$

Выход CO :

$$Y(\text{CO}), \% = \frac{F_{\text{CO}, \text{на выходе}}}{2 \times F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{на входе}} + F_{\text{CO}_2, \text{на входе}}} \times 100\%; \quad (2.6)$$

Селективность:

$$S_x, \% = \frac{F_{x, \text{на выходе}}}{\sum F_{i, \text{на выходе}}} \times 100\%; \quad (2.7)$$

где F — мольное количество соответствующего вещества на входе и выходе реактора, обозначенные как «на входе» и «на выходе» соответственно.

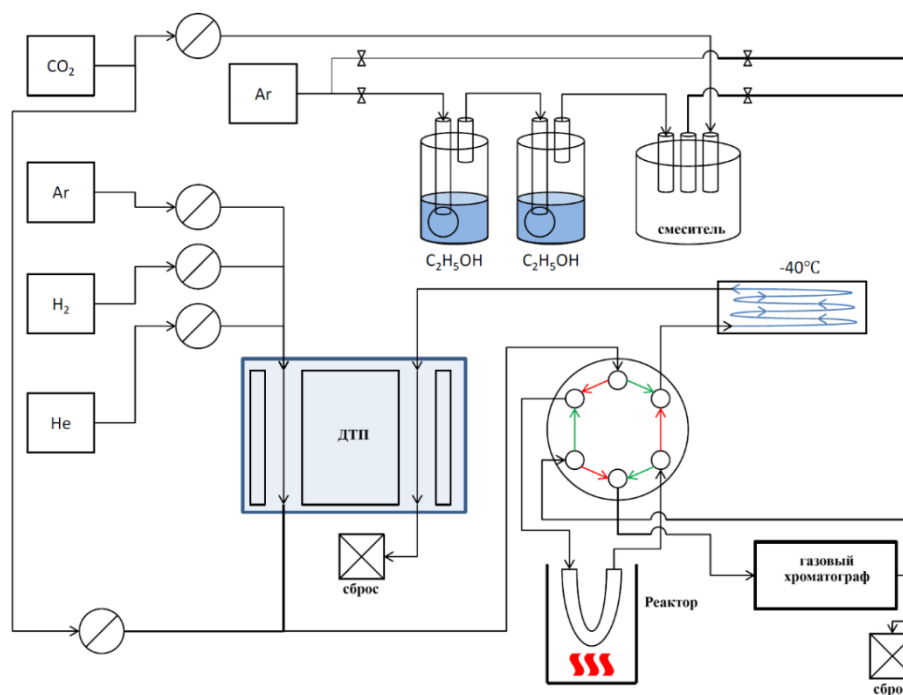


Рисунок 2.1. Схема каталитической установки для проведения УКЭ.

2.2.2. Методика проведения углекислотной конверсии глицерина

Каталитический эксперимент по УКГ проводили при атмосферном давлении и температуре 700 °С в течение 7 часов. Реакцию проводили в проточном режиме в трубчатом кварцевом реакторе (**рисунок 2.2**). Перед экспериментом 200 мг катализатора восстановили в потоке H_2/Ar . Глицерин (производитель ХИММЕД, квалификация «чда») подавался с помощью шприца со скоростью подачи $4,1 \times 10^{-5}$ моль в минуту и смешивался с потоком CO_2/Ar (мольное соотношение $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3:\text{CO}_2:\text{Ar} = 1:1:11$, общая скорость 100 мл/мин — $\text{GHSV} = 30$ л/(г·ч). Использовались газы высокой чистоты, расход которых контролировался регуляторами массового расхода. Для сбора непрореагировавшего глицерина использовали конденсационный модуль на базе элемента Пельтье.

Газовые продукты (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6) анализировали на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл К5000» (Хроматэк, Россия), оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и детектором по теплопроводности (ДТП).

Конверсии, выходы и селективности были рассчитаны по формулам:

Конверсия глицерина:

$$X_{C_3H_8O_3} = \frac{2F_{H_2, \text{на выходе}} + 4F_{CH_4, \text{на выходе}} + 4F_{C_2H_4, \text{на выходе}} + 6F_{C_2H_6, \text{на выходе}}}{8F_{C_3H_8O_3, \text{на входе}}} \times 100\%; \quad (2.8)$$

Выход водорода:

$$Y_{H_2} = \frac{2 \times F_{H_2, \text{на выходе}}}{8 \times F_{C_3H_8O_3, \text{на входе}}} \times 100\%; \quad (2.9)$$

Выход CO:

$$Y_{CO} = \frac{F_{CO, \text{на выходе}}}{3 \times F_{C_3H_8O_3, \text{на входе}} + F_{CO_2, \text{на входе}}} \times 100\%; \quad (2.10)$$

Выход CH₄:

$$Y_{CH_4} = \frac{4 \times F_{CH_4, \text{на выходе}}}{8 \times F_{C_3H_8O_3, \text{на входе}}} \times 100\%; \quad (2.11)$$

Выход этилена:

$$Y_{C_2H_4} = \frac{4 \times F_{C_2H_4, \text{на выходе}}}{8 \times F_{C_3H_8O_3, \text{на входе}}} \times 100\%; \quad (2.12)$$

Выход этана:

$$Y_{C_2H_6} = \frac{6 \times F_{C_2H_6, \text{на выходе}}}{8 \times F_{C_3H_8O_3, \text{на входе}}} \times 100\% \quad (2.13)$$

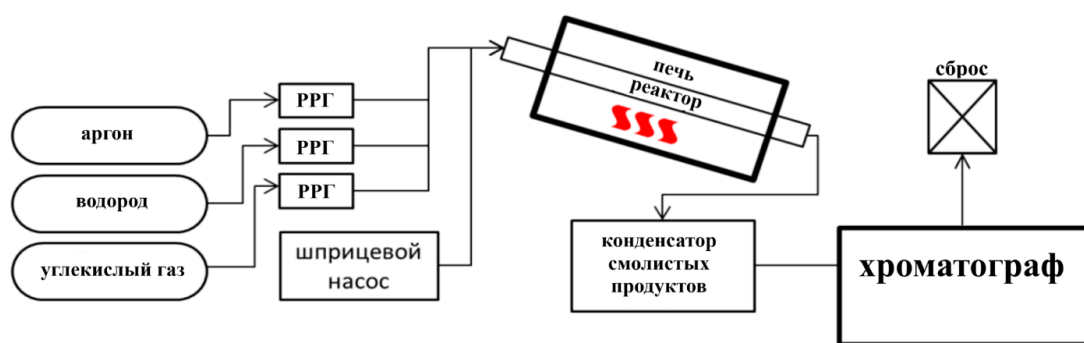


Рисунок 2.2. Схема каталитической установки для проведения УКТ.

2.3. Методика приготовления катализаторов

Синтез носителей

Синтез носителей производился методом обратного осаждения из 1 М растворов солей $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ по методике

[137]. Церий использовался для стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2 (t- ZrO_2). В качестве осадителя применялся 6 М водный раствор аммиака. Осаждение осуществлялось в течение 120 минут при комнатной температуре в режиме постоянного перемешивания при $\text{pH} = 9,2\text{--}9,4$. После этого осадок промывался дистиллированной водой. Затем осадок сушили на воздухе при температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$.

Нанесение активной фазы

Нанесение солей $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ проводили методом пропитки порошка носителя избытком водного раствора. Полученная суспензия перемешивалась и высушивалась при комнатной температуре. После высыхания образцы прокаливались при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ в течение двух часов (скорость нагрева $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) в муфельной печи. Обозначения полученных образцов и их расчетный состав указаны в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Состав и обозначение образцов.

Обозначение	Состав образца
Ni/5ACZ	10%Ni/5%Al ₂ O ₃ :95%(88%Zr:12%Ce)O ₂
Ni/20ACZ	10%Ni/20%Al ₂ O ₃ :80%(88%Zr:12%Ce)O ₂
Ni/50ACZ	10%Ni/50%Al ₂ O ₃ :50%(88%Zr:12%Ce)O ₂
Ni/75ACZ	10%Ni/75%Al ₂ O ₃ :25%(88%Zr:12%Ce)O ₂
NiCu/5ACZ	9%Ni-1%Cu/5%Al ₂ O ₃ :95%(88%Zr:12%Ce)O ₂
NiCu/50ACZ	9%Ni-1%Cu/50%Al ₂ O ₃ :50%(88%Zr:12%Ce)O ₂
NiCu/75ACZ	9%Ni-1%Cu/75%Al ₂ O ₃ :25%(88%Zr:12%Ce)O ₂

Примечание: массовые доли Ni и Cu отнесены к массе всего образца; состав алюмоциркониевого носителя указан в мол. процентах.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Влияние количества Al_2O_3 в системах $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ на их физико-химические характеристики и каталитические свойства в УКЭ

В данном разделе рассматривается влияние количества Al_2O_3 в носителе на структуру и активность фазы никеля. Основной задачей этого раздела являлось установление взаимосвязи между составом носителя, дисперсностью никеля и его каталитической активностью в реакции УКЭ. В качестве объектов исследования была выбрана серия катализаторов состава 10 масс. % $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Образцы были синтезированы методом, описанным в главе 2. Состав и обозначения представлены в **таблице 2.1**.

Для получения взаимосвязи состав — строение — свойства проводилось исследование образцов комплексом физико-химических методов. Элементный состав был определен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, текстурные характеристики определялись методом низкотемпературной адсорбции азота. Для качественной и количественной оценки форм $\text{Ni}(\text{II})$ и силы взаимодействия полученной металлической фазы с носителем использовался метод H_2 -ТПВ.

Структура образцов до и после УКЭ изучалась методами РФА и просвечивающей электронной микроскопии, что позволило определить фазовый состав, размеры кристаллитов и визуализировать морфологию образовавшегося углерода. Изучение углеродных отложений на отработанных катализаторах проводилось методами спектроскопии комбинационного рассеяния для оценки степени графитированности, а также термогравиметрического анализа для определения количества образовавшегося углерода. Дополнительно для оценки размера, формы и магнитных свойств частиц никеля применялся метод ФМР. Исследование активных центров поверхности осуществлялось с помощью температурно-программируемой десорбции: CO_2 -ТПД использовался для

анализа кислотно-основных свойств носителя, а H_2 -ТПД — для количественного определения поверхности никеля и его дисперсности.

3.1.1. Характеристики образцов до УКЭ

Элементный анализ (СЭМ-ЭДС). Содержание никеля в образцах было определено СЭМ-ЭДС. Расчетные (10 масс. % Ni) и экспериментальные данные по количеству активной фазы хорошо согласуются. Содержание активной фазы составляло 11,5, 13,9, 9,9, 10,2 масс. % для **Ni/5ACZ**, **Ni/20ACZ**, **Ni/50ACZ** и **Ni/75ACZ** соответственно. Погрешность определения содержания никеля составляет ± 20 отн. %.

Температурно-программируемое восстановление водородом. Восстановимость прокаленных образцов была исследована методом температурно-программируемого восстановления (H_2 -ТПВ). Полученные профили представлены на **рисунке 3.1.1**.

Для образцов **Ni/5ACZ** и **Ni/20ACZ** характерны два максимума поглощения водорода при 490 и 850 °C. Установлено, что увеличение содержания Al_2O_3 в носителе с 5 до 75 мол. % приводит к снижению интенсивности низкотемпературного пика (490 °C) и возрастанию вклада высокотемпературного пика (850 °C).

На профилях H_2 -ТПВ образцов **Ni/50ACZ** и **Ni/75ACZ** зафиксированы пики поглощения водорода в области 400 и ~850 °C. При этом высокотемпературный пик поглощения водорода у образца **Ni/75ACZ** смещен в сторону более высоких температур по сравнению с **Ni/50ACZ**.

Согласно литературным данным, наблюдаемые пики на профиле H_2 -ТПВ отнесены к восстановлению следующих форм: NiO — 400 °C [138]; NiO, взаимодействующего с ZrO_2 — 490 °C [139]; алюмината никеля ($NiAl_2O_4$) — 850 °C [41]. Степень восстановления образцов **Ni/5ACZ** и **Ni/20ACZ** ниже, чем у **Ni/50ACZ** и **Ni/75ACZ** (**таблица 3.1.1**), при этом минимальное значение достигается для катализатора **Ni/20ACZ** (65 %). Образцы после восстановительной обработки были названы «исходными».

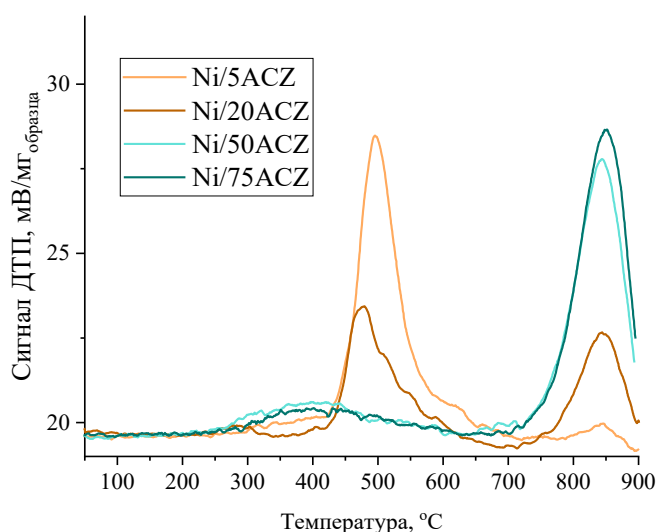


Рисунок 3.1.1. Профили температурно-программируемого восстановления водородом прокаленных образцов с различным содержанием Al_2O_3 .

Таблица 3.1.1. Количество поглощенного водорода и степень восстановления прокаленных образцов Ni/ACZ с различным содержанием Al_2O_3 .

Образец	Поглощение H_2 , ммоль(H_2)/г _{кат}	Доля пиков при 400–500 °C	Доля пика при 850 °C	Степень восстановления, %
Ni/5ACZ	1,29	0,95	0,05	77
Ni/20ACZ	1,08	0,55	0,45	65
Ni/50ACZ	1,57	0,19	0,81	94
Ni/75ACZ	1,70	0,17	0,83	100

Примечание: погрешность определения количества поглощенного водорода и степени восстановления составляет ± 10 отн. %. Расчет выполнен по номинальному содержанию металла.

Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота. Удельная поверхность, объем и средний размер пор исходных образцов были определены методами Брунауэра — Эммета — Теллера и Баррета — Джойнера — Халенды на основании изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (таблица 3.1.2). В ряду Ni/20ACZ–Ni/75ACZ с увеличением содержания Al_2O_3 в носителе возрастают удельная поверхность и объем пор. Наибольшие значения удельной поверхности и объема пор характерны для образца **Ni/75ACZ**, тогда как

наибольшим значением наиболее вероятного размера пор характеризуется образец **Ni/50ACZ** (рисунок 3.1.3).

Форма изотерм (рисунок 3.1.2), в частности наличие петли гистерезиса и выпуклого участка при низких значениях P/P_0 , позволяет отнести эти изотермы к IV типу по классификации IUPAC. Данный тип характерен для мезопористых материалов, в которых протекает капиллярная конденсация.

Анализ формы петель гистерезиса выявил существенные различия в структуре пор для образцов с различным содержанием оксида алюминия. Петля гистерезиса образца **Ni/20ACZ** демонстрирует признаки типа H4 при высоких P/P_0 и типа H2 при более низких относительных давлениях, что указывает на структуру, содержащую как щелевидные, так и бутылкообразные поры [140]. Изотерма образца **Ni/50ACZ** характеризуется петлями типа H1 с почти параллельными ветвями, что свидетельствует о наличии цилиндрических пор. Для образца **Ni/75ACZ** наблюдается петля типа H1—H2, указывающая на присутствие пор как цилиндрической, так и бутылкообразной формы.

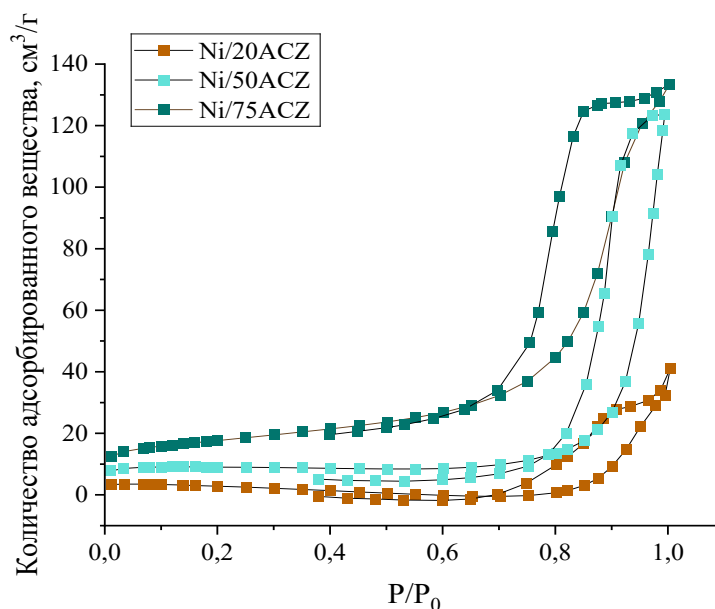


Рисунок 3.1.2. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исходных образцов Ni/ACZ с различным содержанием Al_2O_3 .

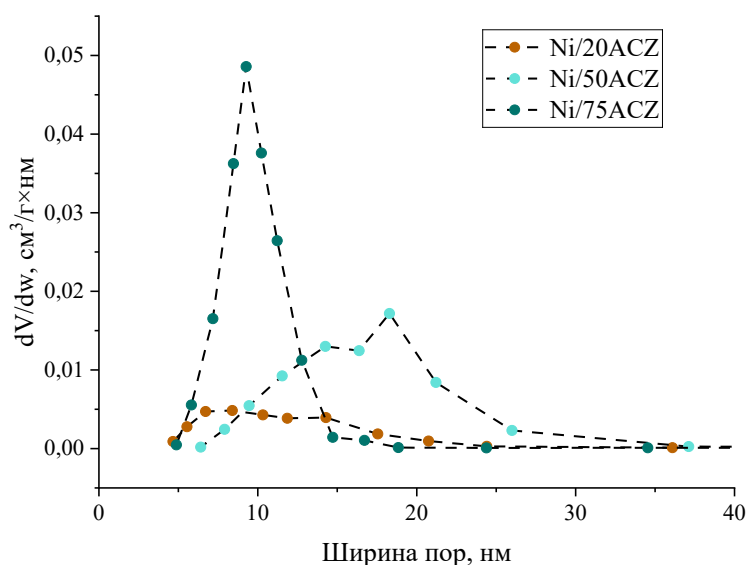


Рисунок 3.1.3. Кривые распределения пор по размерам (метод ВЈН) исходных образцов Ni/ACZ с различным содержанием Al_2O_3 .

Таблица 3.1.2. Текстуальные характеристики исходных образцов Ni/ACZ с различным содержанием Al_2O_3 .

Образец	$S_{\text{уд}}$ по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм	Средний объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Наиболее вероятный размер пор, нм
Ni/20ACZ	13,4	11	0,06	7,5
Ni/50ACZ	28,3	16	0,19	18,2
Ni/75ACZ	60,7	10	0,20	9,3

Примечание: погрешность определения удельной поверхности по БЭТ, среднего диаметра пор, среднего объема пор и наиболее вероятного размера пор составляет ± 10 отн. %.

РФА. Фазовый состав исходных образцов был исследован методом РФА (рисунок 3.1.4). На дифрактограммах всех образцов зафиксированы дифракционные пики при $2\theta = 45, 52$ и 77° , соответствующие гранецентрированной кубической решетке металлического никеля (Ni^0 , PDF-2 № 65-2865). Установлено, что с ростом содержания Al_2O_3 в носителе размер кристаллитов никеля уменьшается с 34 нм (Ni/5ACZ) до 15 нм (Ni/75ACZ) (таблица 3.1.3). При этом наблюдалась тенденция к росту параметра

элементарной ячейки Ni, однако для образцов **Ni/50ACZ** и **Ni/75ACZ** различия не превышали экспериментальной погрешности (таблица 3.1.4).

Дифракционные максимумы при $2\theta = 30, 35, 50, 59, 60$ и 81° , присутствующие во всех образцах, отнесены к тетрагональной модификации оксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$, PDF-2 № 89-7710). Анализ параметров элементарной ячейки $t\text{-ZrO}_2$ показал, что образец **Ni/20ACZ** характеризуется наименьшим соотношением c/a , что свидетельствует о пониженной степени тетрагональности структуры. Отмечено уменьшение размера кристаллитов фазы $t\text{-ZrO}_2$ при увеличении концентрации Al_2O_3 в носителе. В образцах **Ni/50ACZ** и **Ni/75ACZ** были зафиксированы широкие пики слабой интенсивности ($2\theta = 46^\circ$ и 67° соответственно), относящиеся к фазе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 № 75-0921).

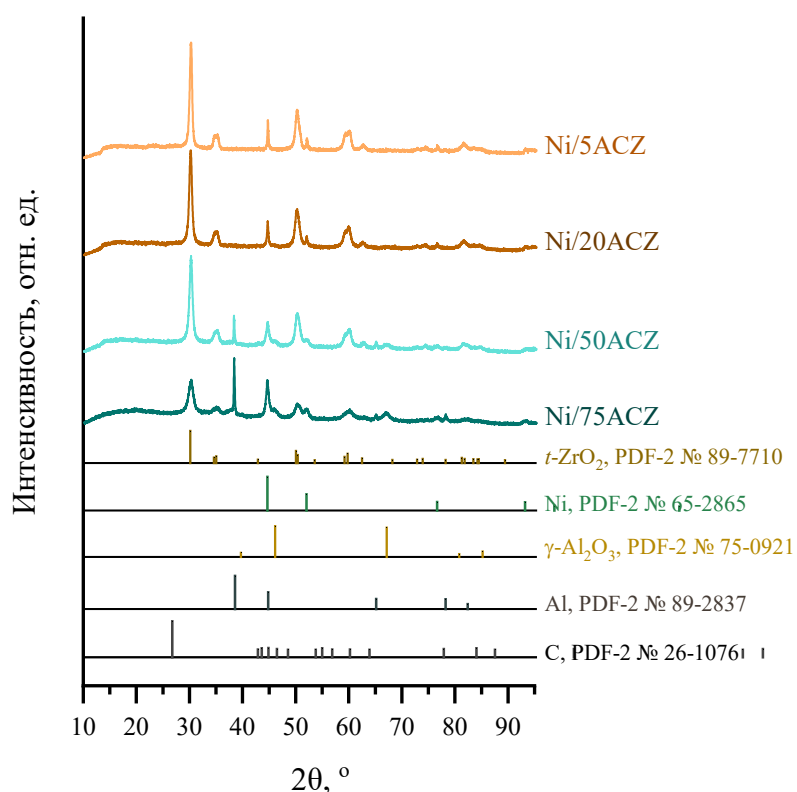


Рисунок 3.1.4. Дифрактограммы исходных образцов с различным содержанием Al_2O_3 .

Таблица 3.1.3. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) фаз в исходных образцах с различным содержанием Al_2O_3 .

Образец	Средний размер кристаллитов, нм		
	Ni (111)	t-ZrO ₂ (101)	γ -Al ₂ O ₃ (440)
Ni/5ACZ	34	16	—
Ni/20ACZ	26	13	—
Ni/50ACZ	15	12	5
Ni/75ACZ	15	8	5

Примечание: погрешность определения размеров ОКР составляет ± 10 отн. %.

Таблица 3.1.4. Параметры кристаллической решетки фаз исходных образцов с различным содержанием Al_2O_3 .

Образец	Ni	t-ZrO ₂			γ -Al ₂ O ₃
	a, Å	a, Å	c, Å	c/a	a, Å
Ni/5ACZ	3,523(1)	3,617(1)	5,195(3)	1,4361(9)	—
Ni/20ACZ	3,525(1)	3,626(1)	5,183(6)	1,429(2)	—
Ni/50ACZ	3,529(2)	3,614(1)	5,19(1)	1,436(3)	7,904(7)
Ni/75ACZ	3,531(2)	3,618(6)	5,18(3)	1,432(9)	7,909(5)

ПЭМ-ДЭВО. По данным ПЭМ-ДЭВО, морфология частиц никеля в исходных образцах определяется содержанием Al_2O_3 в составе носителя (рисунк 3.1.5). Для образца Ni/5ACZ частицы Ni имеют наиболее вероятный размер 33 нм и широкое распределение частиц по размерам (рисунк 3.1.6). Наличие крупных частиц без видимого контакта с оксидной фазой указывает на слабое взаимодействие в системе «металл-носитель».

Напротив, образцы Ni/50ACZ и Ni/75ACZ демонстрируют высокую дисперсность частиц никеля с наиболее вероятным размером 15 и 11 нм соответственно и узким распределением по размерам. Плотный контакт никеля с поверхностью носителя в данных образцах свидетельствует о сильном взаимодействии активной фазы с носителем.

Методом ДЭВО зафиксированы кольцевые электронограммы, свидетельствующие о поликристаллической структуре образцов (рисунк 3.1.5). Соотнесение рассчитанных межплоскостных расстояний с данными по

порошковой рентгеновской дифракции подтвердило наличие фаз $t\text{-ZrO}_2$ и Ni, а для образцов Ni/50ACZ и Ni/75ACZ — наличие фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

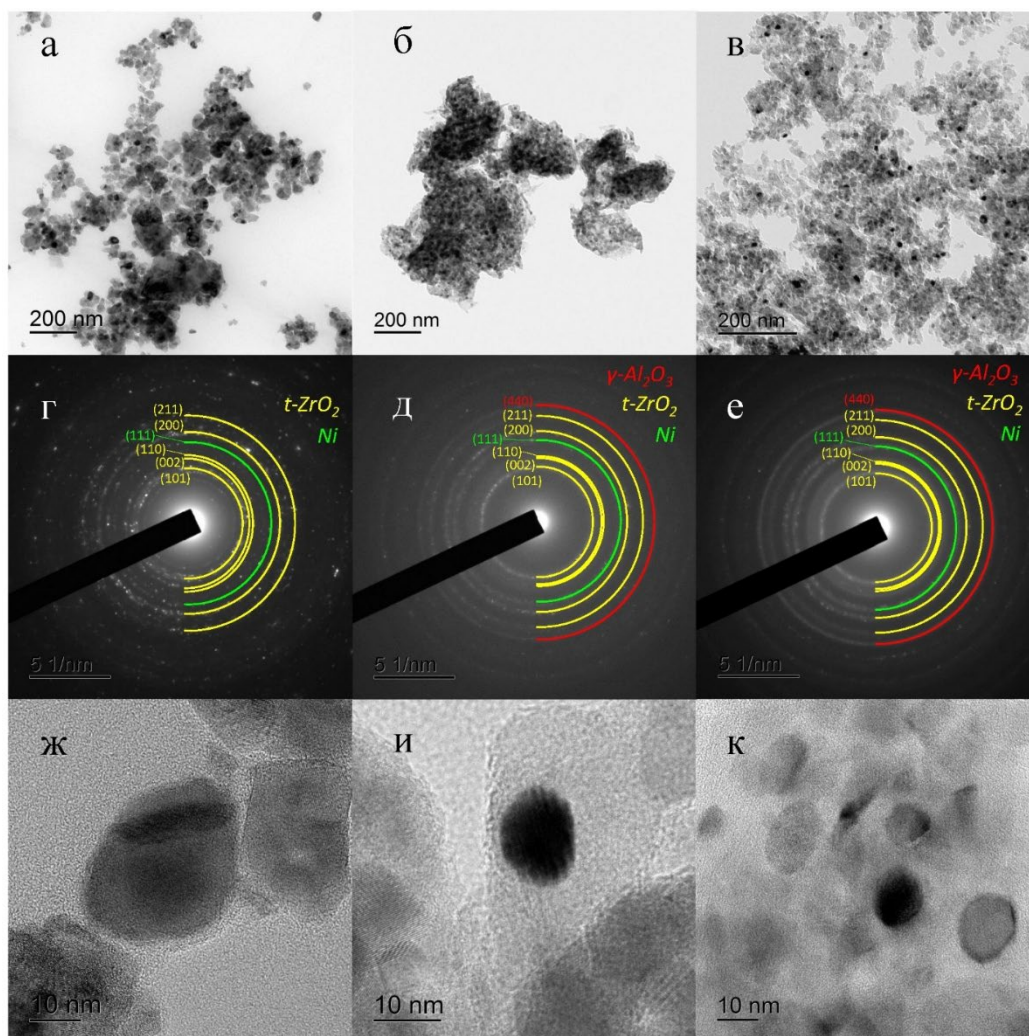


Рисунок 3.1.5. Микрофотографии ПЭМ-ДЭВО исходных образцов с различным содержанием Al_2O_3 : а, г, ж — Ni/5ACZ; б, д, и — Ni/50ACZ; в, е, к — Ni/75ACZ.

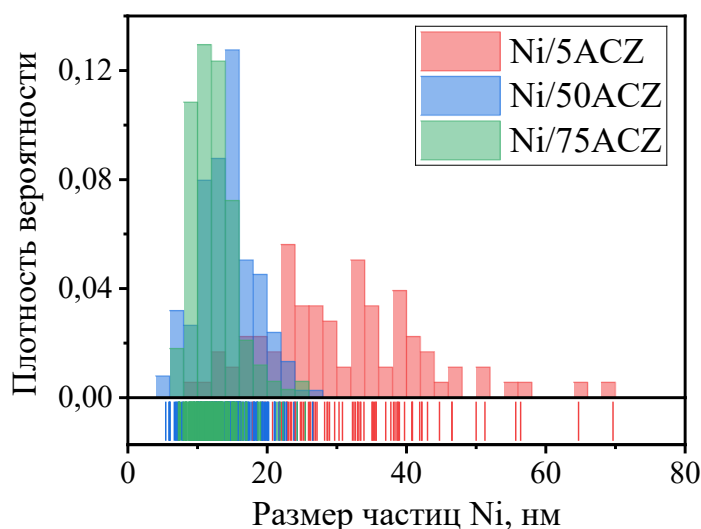


Рисунок 3.1.6. Распределение частиц никеля по размерам в исходных образцах Ni/ACZ, рассчитанное по данным ПЭМ.

Спектроскопия ФМР. Исследование магнитных характеристик активной фазы образцов проводилось методом ФМР. На полученных спектрах (**рисунок 3.1.7**) регистрируется интенсивный сигнал, характерный для ферромагнитных наночастиц никеля (g -фактор 2,2–2,3) [141].

Анализ спектров ФМР показал, что увеличение содержания Al_2O_3 в составе образца сопровождается сужением линии ФМР, что свидетельствует об уменьшении размера магнитных доменов частиц никеля [77]. Также был рассчитан фактор асимметрии сигнала. Известно, что близкие к единице значения указывают на формирование магнитных доменов сферической формы [85]. Повышение концентрации оксида алюминия приводит к росту фактора асимметрии, что свидетельствует о формировании магнитных доменов, близких по форме к сферическим (**рисунок 3.1.8**).

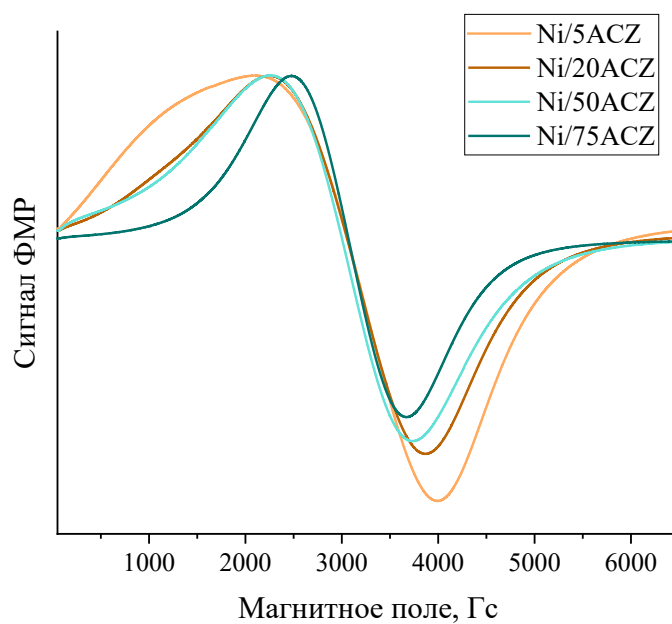


Рисунок 3.1.7. Спектры ферромагнитного резонанса для исходных образцов с различным содержанием Al_2O_3 .

Таблица 3.1.5. Значения ширины сигнала ФМР и фактора асимметрии для исходных образцов с различным содержанием Al_2O_3 .

Образец	Ширина сигнала, Гс	Фактор асимметрии
Ni/5ACZ	1911	0,58
Ni/20ACZ	1622	0,75
Ni/50ACZ	1471	0,82
Ni/75ACZ	1186	0,95

Примечание: погрешность определения ширины сигнала ФМР и фактора асимметрии составляет ± 10 отн. %.

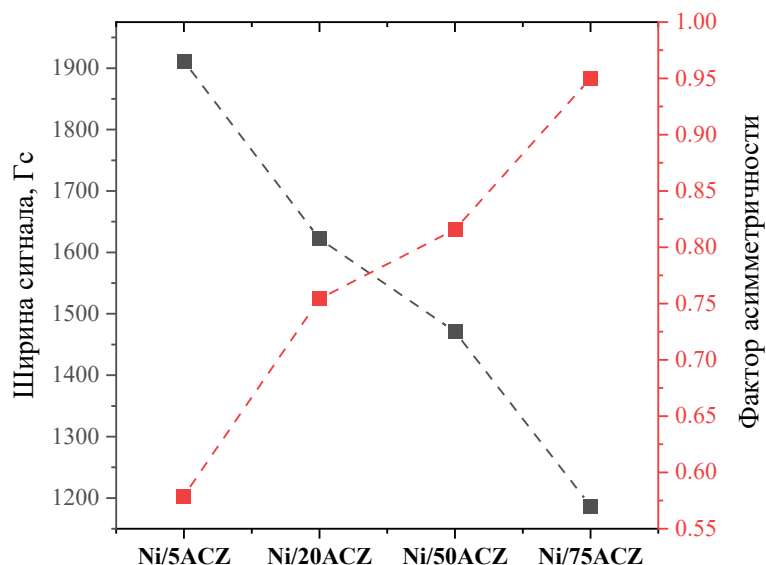


Рисунок 3.1.8. Корреляция между шириной линии ферромагнитного резонанса и фактором асимметрии.

Результаты исследования методом H_2 -ТПД. Удельная поверхность и дисперсность металлического никеля в исходных образцах были определены методом H_2 -ТПД (**рисунок 3.1.9**). Установлено, что с ростом содержания оксида алюминия увеличивается количество десорбированного водорода. На основании площадей под профилями десорбции водорода в диапазоне до 600 °С были рассчитаны значения удельной поверхности активной фазы и дисперсности металлического никеля (**таблица 3.1.6**): повышение концентрации оксида алюминия в составе носителя способствует росту удельной поверхности и дисперсности активной фазы.

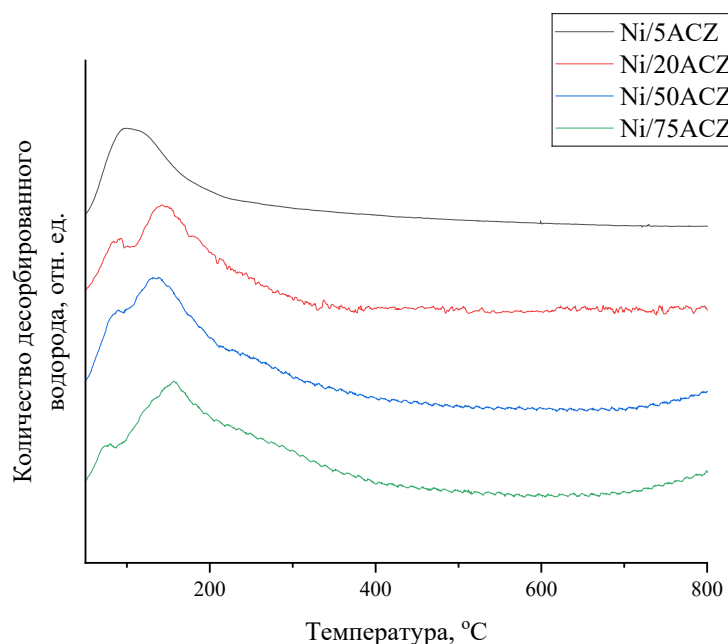


Рисунок 3.1.9. Профили H_2 -ТПД для исходных образцов с различным содержанием Al_2O_3 .

Таблица 3.1.6. Количество десорбированного водорода, удельная поверхность и дисперсность никеля в исходных образцах.

Образец	$n(H_2)$, мкмоль/г	$S(Ni)$, м ² /г	Доля поверхностных атомов от общего числа атомов никеля, %
Ni/5ACZ	155,7	12,2	18,3
Ni/20ACZ	172,3	13,5	20,2
Ni/50ACZ	273,5	21,4	21,8
Ni/75ACZ	308,6	24,1	36,0

Примечание: количество десорбированного водорода определялось по площади пиков на профиле H_2 -ТПД до 600 °С. Погрешность определения количества десорбированного водорода, удельной поверхности никеля и доли поверхностных атомов от общего числа атомов никеля составляет ± 10 отн. %.

Результаты исследования методом CO_2 -ТПД. Анализ профилей (рисунок 3.1.10) показывает смещение максимумов десорбции в низкотемпературную область (от 400 °С для Ni/5ACZ до 120 °С для Ni/75ACZ) по мере увеличения содержания Al_2O_3 в носителе, что свидетельствует об ослаблении основности поверхности образцов.

Согласно литературным данным, пики десорбции CO_2 в диапазоне температур до 200 °С относятся к слабым основным центрам, образованным поверхностными гидроксильными группами. Высокотемпературные пики в интервале 200–450 °С и выше 450 °С соответствуют центрам средней и высокой силы соответственно [111,112]. Количество десорбированного CO_2 составило 3,52, 5,41, 2,41 и 0,96 мкмоль/м² для **Ni/5ACZ**, **Ni/20ACZ**, **Ni/50ACZ** и **Ni/75ACZ** соответственно.

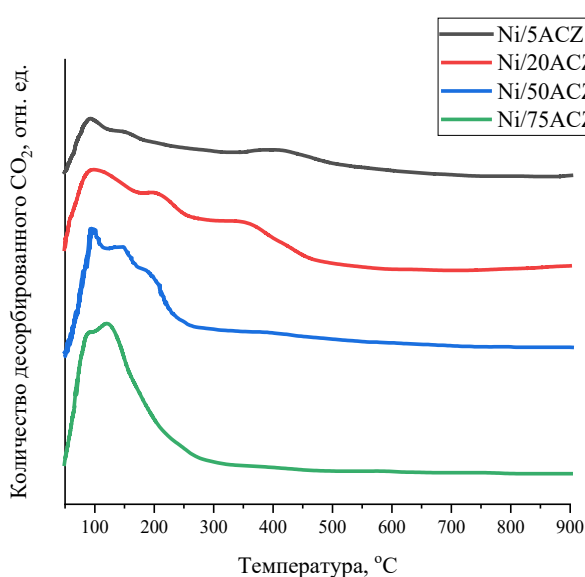


Рисунок 3.1.10. Профили CO_2 -ТПД для образцов с различным содержанием Al_2O_3 .

3.1.2. Оценка каталитической активности в УКЭ

Активность катализаторов с различным содержанием Al_2O_3 была исследована в процессе УКЭ в интервале температур 600–750 °С. На **рисунке 3.1.11, а** представлена температурная зависимость конверсии этанола. Конверсия этанола возрастает при повышении температуры. По величине конверсии образцы располагаются в ряд: **Ni/5ACZ** $\approx$ **Ni/20ACZ** < **Ni/75ACZ** < **Ni/50ACZ**.

По конверсии CO_2 (**рисунок 3.1.11, б**) образцы можно разделить на две группы: Zr-обогащенные (**Ni/5ACZ** и **Ni/20ACZ**), показавшие относительно

низкие конверсии, и Al-обогащенные (**Ni/50ACZ** и **Ni/75ACZ**), демонстрирующие более высокие конверсии. Среди последних образец **Ni/50ACZ** показывал наибольшую конверсию CO_2 при всех температурах, за исключением $750\text{ }^\circ\text{C}$, при которой **Ni/75ACZ** показал наилучшие результаты. Подобное влияние содержания Al_2O_3 в носителе наблюдалось и для выхода H_2 (рисунок 3.1.12, а).

Влияние содержания Al_2O_3 в носителе на выход CO отражено на рисунке 3.1.12, б. Наблюдается корреляция между выходом CO и конверсией CO_2 : рост температуры приводит к одновременному увеличению обоих показателей. Влияние состава носителя на выход CO аналогично его влиянию на конверсию CO_2 : выход CO увеличивался с ростом содержания Al_2O_3 в носителе, достигал максимума для образца **Ni/50ACZ** и снижался для **Ni/75ACZ**. При $750\text{ }^\circ\text{C}$ значения выхода CO для образцов **Ni/75ACZ** и **Ni/50ACZ** практически идентичны.

Температурная зависимость селективности образования продуктов реакции представлена на рисунке 3.1.13. Наблюдается снижение соотношения H_2/CO при повышении температуры реакции УКЭ с 600 до $750\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 3.1.12, в). Наибольшее снижение выявлено для Zr-обогащенных образцов: для **Ni/5ACZ** соотношение уменьшилось с $1,20$ до $1,02$, для **Ni/20ACZ** — с $1,16$ до $0,97$. Для Al-обогащенных образцов снижение было менее выраженным: для **Ni/50ACZ** и **Ni/75ACZ** значение H_2/CO изменилось с $1,06$ до $0,97$ и с $1,04$ до $0,97$ соответственно.

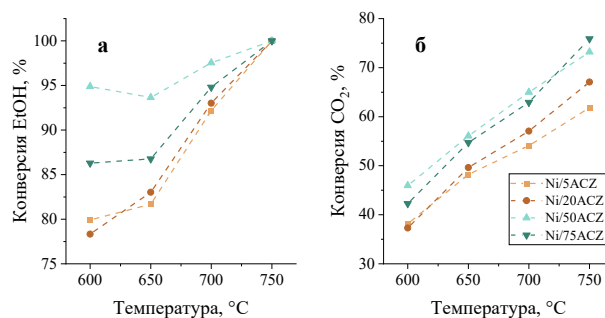


Рисунок 3.1.11. Температурная зависимость конверсии реагентов в УКЭ на катализаторах с различным содержанием Al_2O_3 : (а) конверсия этанола, (б) конверсия CO_2 .

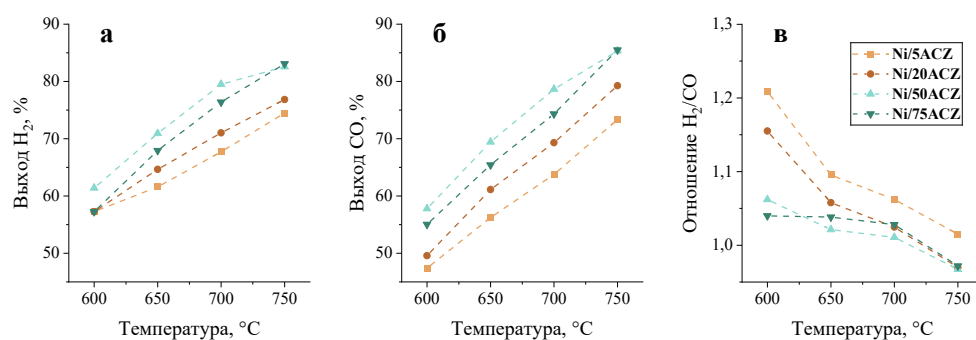


Рисунок 3.1.12. Температурная зависимость выходов целевых продуктов в УКЭ на катализаторах с различным содержанием Al_2O_3 : (а) выход H_2 , (б) выход CO , (в) молярное отношение H_2/CO .

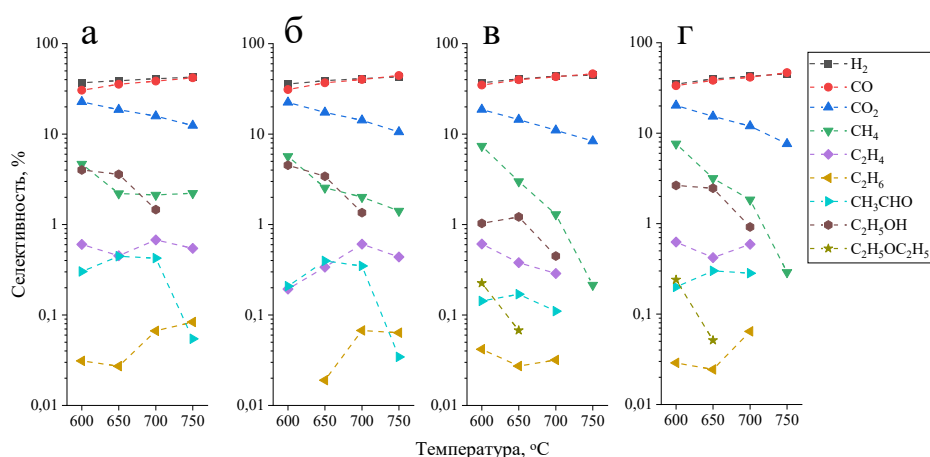


Рисунок 3.1.13. Температурная зависимость селективности по веществам в газовой фазе в УКЭ на катализаторах с различным содержанием Al_2O_3 : (а) Ni/5ACZ, (б) Ni/20ACZ, (в) Ni/50ACZ, (г) Ni/75ACZ.

3.1.3. Исследование стабильности работы катализаторов в УКЭ

Исследование стабильности катализаторов в процессе УКЭ проводилось в течение 7 часов при температуре 650 °C и молярном соотношении $\text{CO}_2/\text{этанол} = 1,8:1$. Использование многокомпонентного носителя $\text{Al}_2\text{O}_3:(88\%\text{Zr}:12\%\text{Ce})\text{O}_2$ привело к увеличению конверсии CO_2 , а также выходов H_2 и CO по сравнению с образцами сравнения Ni/CZ и Ni/100A, носители которых состояли только из $(88\%\text{Zr}:12\%\text{Ce})\text{O}_2$ и Al_2O_3 соответственно (рисунок 3.1.14). В связи с этим дальнейшее исследование было сосредоточено на характеристиках

многокомпонентного носителя и определении роли оксида алюминия в его составе.

Установлено, что содержание Al_2O_3 в носителе оказывает значительное влияние на стабильность в процессе УКЭ. Наименьшую активность и стабильность продемонстрировали образцы с низким содержанием Al_2O_3 в носителе: **Ni/5ACZ** и **Ni/20ACZ**. Наибольшей активностью среди всех образцов обладал катализатор **Ni/50ACZ**: в течение 7 часов реакции конверсия этанола достигала 100 %, а конверсия CO_2 — 63 %. Образец **Ni/75ACZ** показал конверсии этанола и CO_2 , сравнимые с таковыми для **Ni/50ACZ**, однако после 2 часов они уменьшились.

Зависимость выходов продуктов от времени реакции представлена на **рисунке 3.1.15**. Для образцов **Ni/5ACZ** и **Ni/20ACZ** выходы H_2 и CO снижались в ходе 7-часового эксперимента. Для образцов **Ni/50ACZ** и **Ni/75ACZ** выходы H_2 и CO были выше и поддерживались на протяжении 7 часов УКЭ. В частности, для **Ni/50ACZ** выход водорода составил 77 %, а CO — 78 % при сохранении соотношения H_2/CO на уровне 0,98 (**рисунок 3.1.16**).

Пунктирными линиями на **рисунке 3.1.15** обозначены равновесные выходы основных продуктов реакции УКЭ при температуре 650 °С, давлении 1 атм и соотношении реагентов $\text{CO}_2/\text{этанол} = 1,8$ [23]. Превышение экспериментальных значений над равновесными указывает на протекание реакций, параллельных целевому процессу УКЭ, что также приводит к образованию H_2 и CO [142].

Суммарная селективность по H_2 и CO была высокой для всех образцов (>98 %) (**рисунок 3.1.17**). Максимальное значение зафиксировано для **Ni/50ACZ**, у которого селективность достигала 100 %, при этом побочные продукты (этилен, этан, ацетальдегид и диэтиловый эфир) отсутствовали. Образцы после 7 часов работы в реакции УКЭ были исследованы комплексом физико-химических методов анализа.

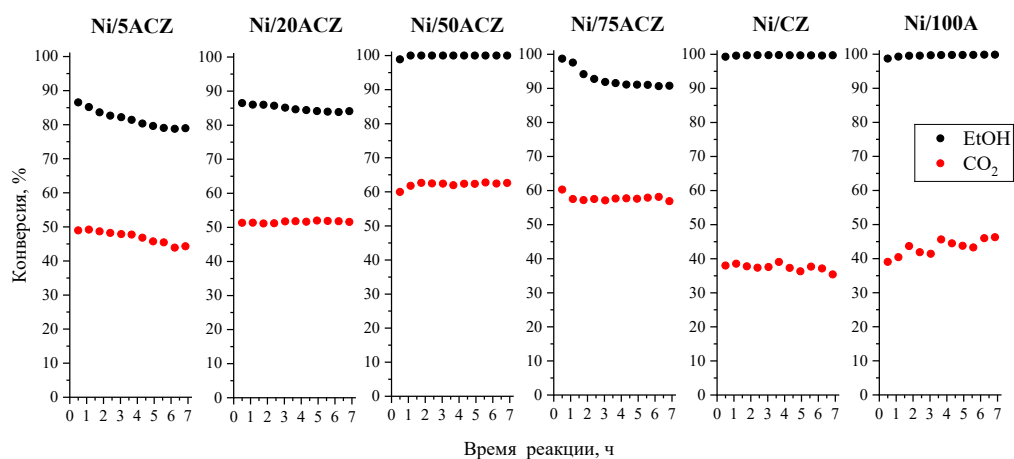


Рисунок 3.1.14. Конверсии этанола и CO₂ в течение 7 часов УКЭ на образцах с различным содержанием Al₂O₃.

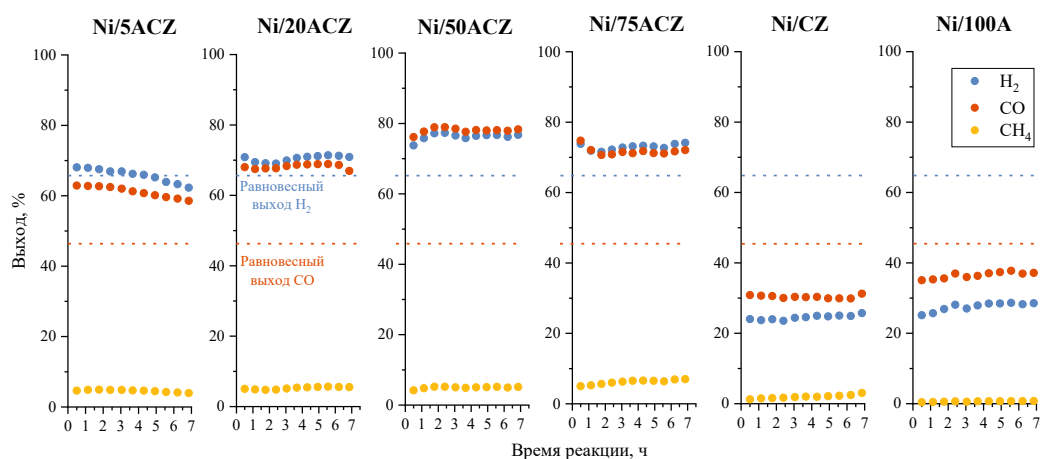


Рисунок 3.1.15. Выходы H₂, CO и CH₄ в течение 7 часов УКЭ на образцах с различным содержанием Al₂O₃.

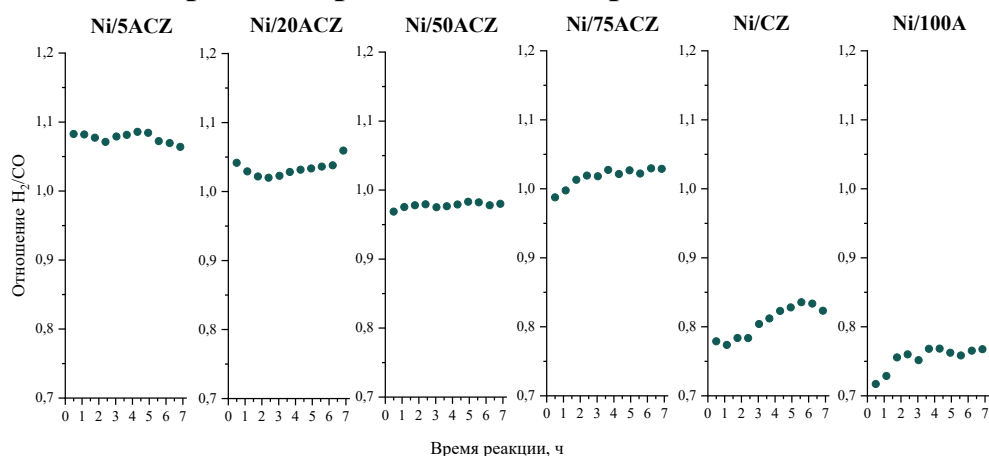


Рисунок 3.1.16. Отношение H₂/CO в течение 7 часов УКЭ на образцах с различным содержанием Al₂O₃.

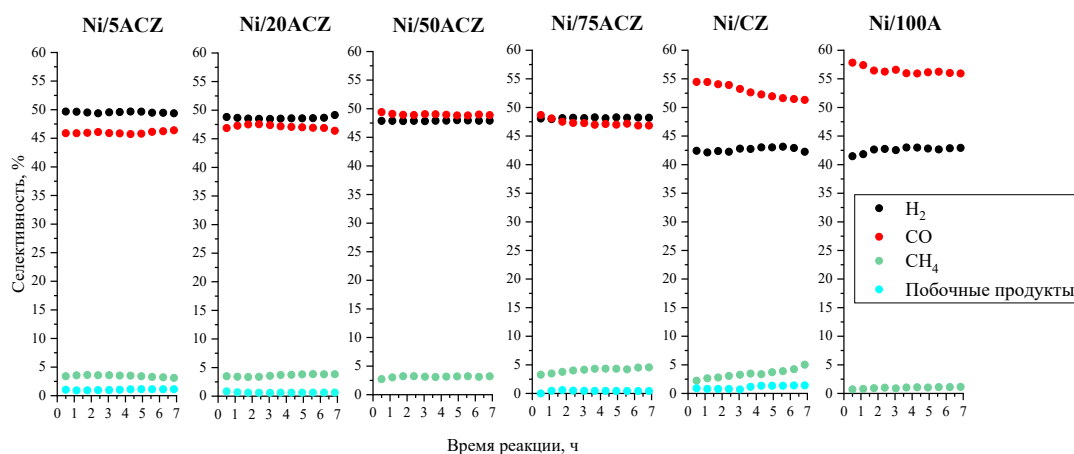


Рисунок 3.1.17. Селективность по продуктам в течение 7 часов УКЭ на образцах с различным содержанием Al_2O_3 .

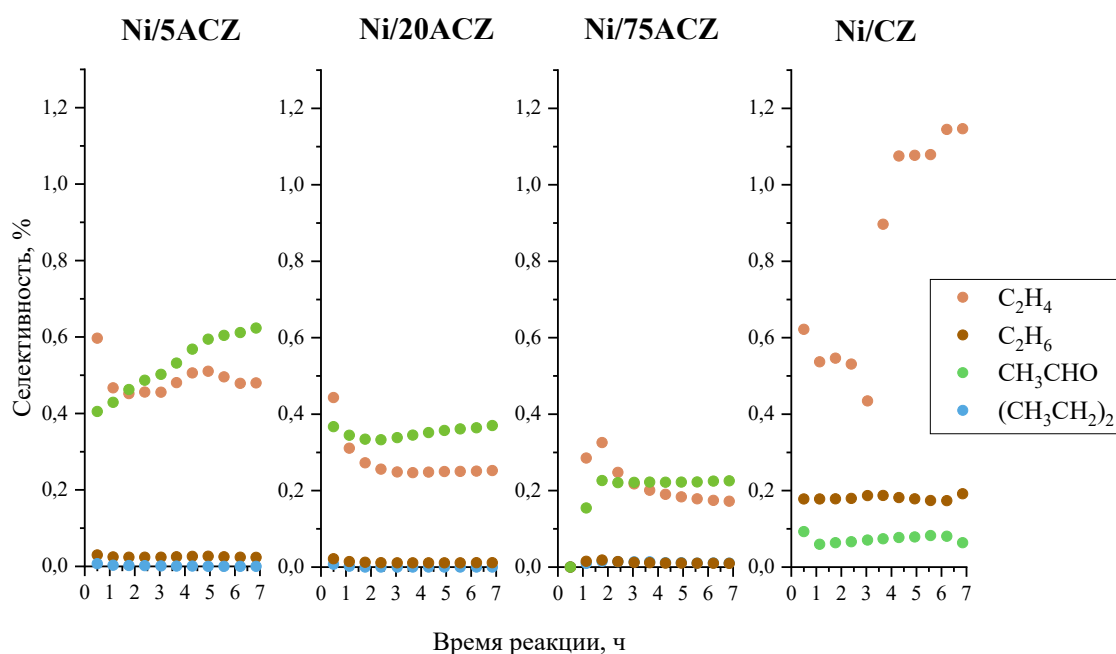


Рисунок 3.1.18. Селективность по побочным продуктам в течение 7 часов УКЭ на образцах с различным содержанием Al_2O_3 .

3.1.4. Характеристики образцов после УКЭ

РФА. Анализ отработанных катализаторов после 7 часов УКЭ (рисунки 3.1.19–3.1.22) показал, что качественный фазовый состав образцов после реакции не изменился по сравнению с исходным состоянием, за исключением того, что появилась фаза графитированного углерода в образцах **Ni/5ACZ** и **Ni/20ACZ** (рисунки 3.1.19, 3.1.20).

Размер кристаллитов фазы никеля (таблица 3.1.7) остался практически неизменным для большинства образцов. Исключение составляет **Ni/75ACZ** (рисунок 3.1.22), для которого наблюдается кажущееся уменьшение размера кристаллитов, обусловленное асимметрией профиля дифракционного пика Ni (111) ($2\theta = 44,5^\circ$) со стороны больших углов, вызванной наложением дифракционного пика Al (200) от алюминиевой кюветы дифрактометра.

Для остальных образцов (**Ni/5ACZ**, **Ni/20ACZ**, **Ni/50ACZ**) наблюдается смещение пика Ni (111) в область больших углов. Уменьшение параметра элементарной ячейки (таблица 3.1.8) свидетельствует об изменении кристаллической структуры активной фазы.

Фазы носителя $t\text{-ZrO}_2$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически не изменились; исключение составил лишь размер кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ у образца **Ni/75ACZ**, у которого было зафиксировано значительное увеличение размера с 5 нм (до реакции) до 12 нм (после реакции).

Таблица 3.1.7. Размеры ОКР фаз в образцах с различным содержанием Al_2O_3 после УКЭ

Образец	Средний размер кристаллитов, нм		
	Ni (111)	$t\text{-ZrO}_2$ (101)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (440)
Ni/5ACZ	32	16	—
Ni/20ACZ	26	15	—
Ni/50ACZ	14	12	4
Ni/75ACZ	11*	9	12

Примечание: размер ОКР может быть меньше вследствие наложения пиков Ni (111) и Al (200). Погрешность определения размеров ОКР составляет ± 10 отн. %.

Таблица 3.1.8. Параметры кристаллической решетки фаз образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКЭ

Образец	Ni	t-ZrO ₂			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
	a, Å	a, Å	c, Å	c/a	a, Å
Ni/5ACZ	3,516(1)	3,608(1)	5,175(5)	1,434(1)	—
Ni/20ACZ	3,519(1)	3,619(3)	5,18(1)	1,431(3)	—
Ni/50ACZ	3,524(2)	3,618(2)	5,18(2)	1,432(6)	7,909(4)
Ni/75ACZ	3,523(4)	3,617(4)	5,14(3)	1,421(8)	7,908(3)

Примечание: параметр ячейки фазы Ni образца Ni/75ACZ может быть меньше вследствие наложения пиков Ni (111) и Al (200).

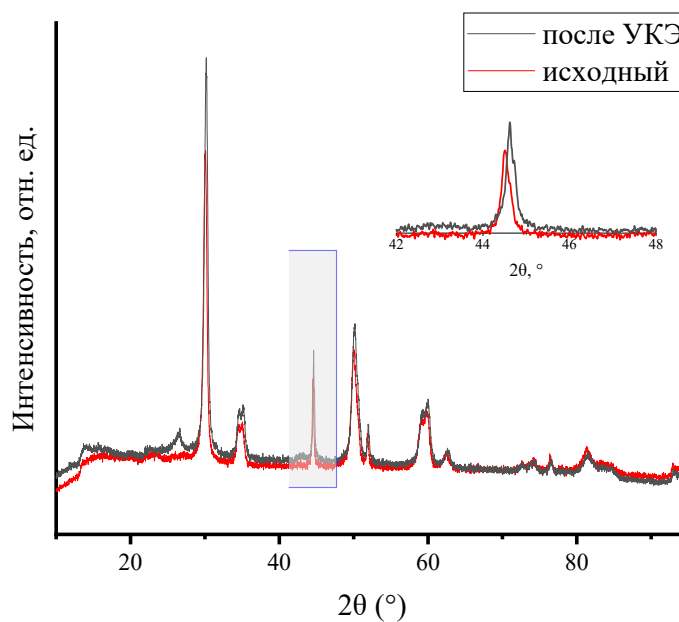


Рисунок 3.1.19. Дифрактограммы образца Ni/5ACZ в исходном состоянии и после УКЭ.

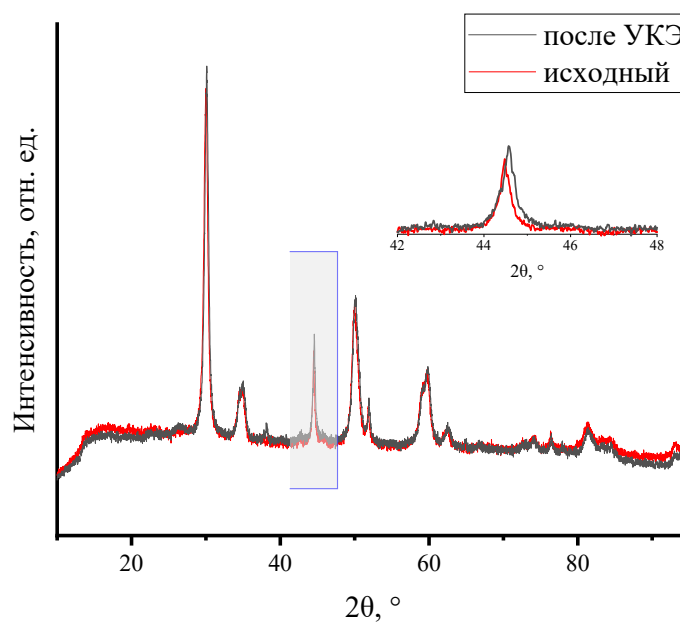


Рисунок 3.1.20. Дифрактограммы образца Ni/20ACZ в исходном состоянии и после УКЭ.

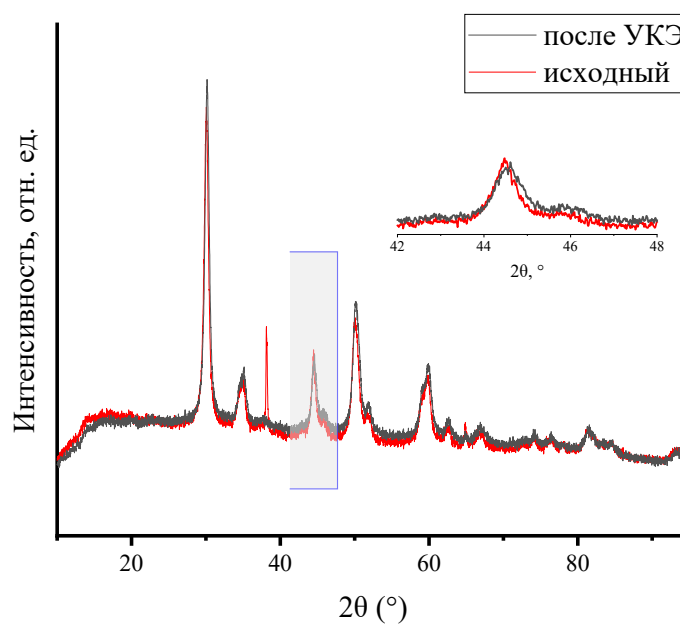


Рисунок 3.1.21. Дифрактограммы образца Ni/50ACZ в исходном состоянии и после УКЭ.

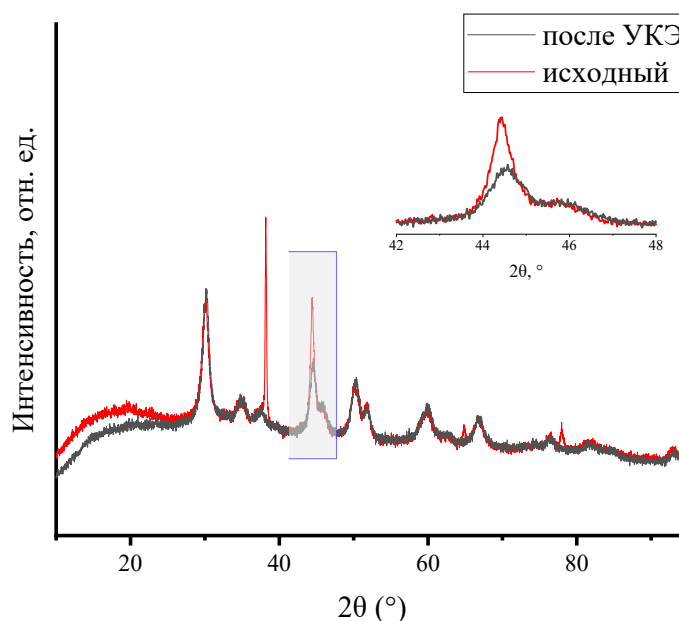


Рисунок 3.1.22. Дифрактограммы образца Ni/75ACZ в исходном состоянии и после УКЭ.

Спектроскопия ферромагнитного резонанса. Применение систем Ni/ACZ в реакции УКЭ оказало существенное влияние на параметры спектров ФМР (рисунок 3.1.23), в частности, на ширину линии сигнала ФМР от наночастиц никеля и фактор асимметрии. Так, для образцов Ni/5ACZ (рисунок 3.1.23, а), Ni/20ACZ (рисунок 3.1.23, б) и Ni/50ACZ (рисунок 3.1.23, в) зафиксировано заметное сужение линии сигнала ФМР с одновременным ростом фактора асимметрии по сравнению с исходными образцами. Противоположная тенденция выявлена для образца Ni/75ACZ, в котором наблюдалось уширение сигнала ФМР и уменьшение фактора асимметрии.

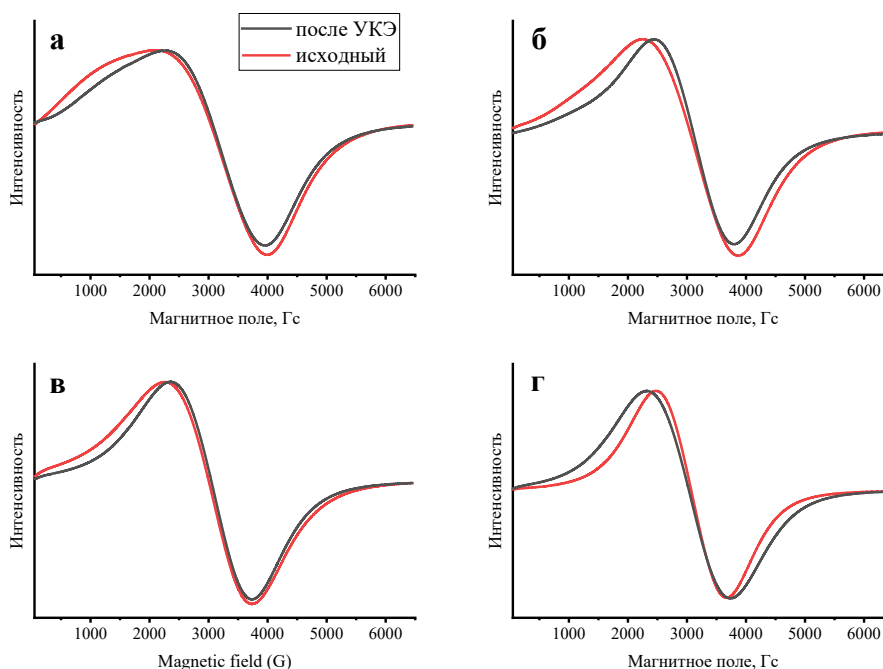


Рисунок 3.1.23. Спектры ферромагнитного резонанса образцов Ni/ACZ в исходном состоянии и после УКЭ: (а) Ni/5ACZ; (б) Ni/20ACZ; (в) Ni/50ACZ; (г) Ni/75ACZ.

Спектроскопия комбинационного рассеяния. В спектрах комбинационного рассеяния (КР) отработанных катализаторов зарегистрированы две полосы с максимумами при 1378 и 1581 см^{-1} (**рисунок 3.1.24**). Согласно литературным данным [98], эти полосы соответствуют D- и G-модам углеродных структур. Их присутствие свидетельствует о наличии углеродных отложений в области записи спектра.

D- и G-полосы наблюдались преимущественно в образцах **Ni/5ACZ** и **Ni/20ACZ**. В то же время для образцов с высоким содержанием Al_2O_3 в носителе интенсивность данных полос была крайне низкой (**Ni/50ACZ**) либо они отсутствовали вовсе (**Ni/75ACZ**).

Следует отметить, что углеродные отложения в образцах **Ni/5ACZ**, **Ni/20ACZ** и **Ni/50ACZ** распределены по поверхности катализатора неравномерно (**рисунок 3.1.25**), о чем свидетельствуют разные интенсивности D- и G-полос в разных точках анализа. Отношение интенсивностей полос I_D/I_G показывает степень дефектности углеродной структуры: более высокие значения указывают на большую дефектность углерода. Установлено, что величина I_D/I_G

коррелирует с содержанием Al_2O_3 (образцы **Ni/5ACZ**, **Ni/20ACZ**, **Ni/50ACZ**): увеличение доли Al_2O_3 в носителе приводило к росту этого соотношения, что свидетельствует о формировании более аморфного углерода. Кроме того, наблюдались полосы при 550 и 1100 см^{-1} (**рисунок 3.1.25**), соответствующие оксиду никеля [143].

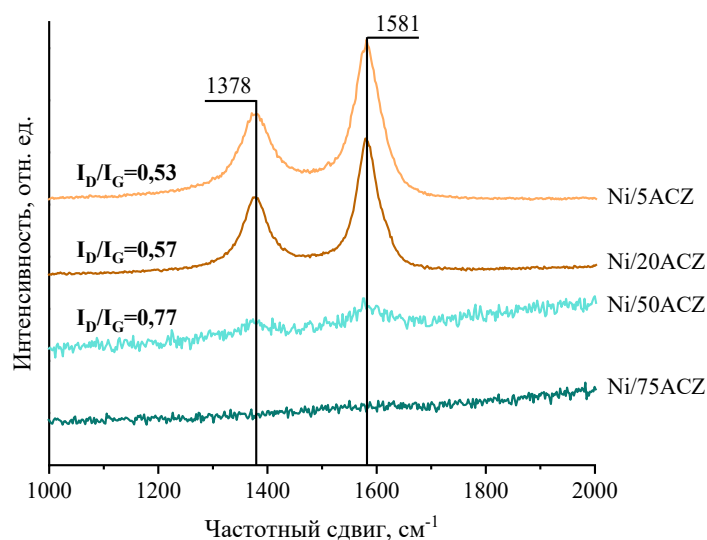


Рисунок 3.1.24. КР-спектры в области нахождения D- и G-полос для образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКЭ ($\lambda_{\text{возб}} = 405\text{ нм}$).

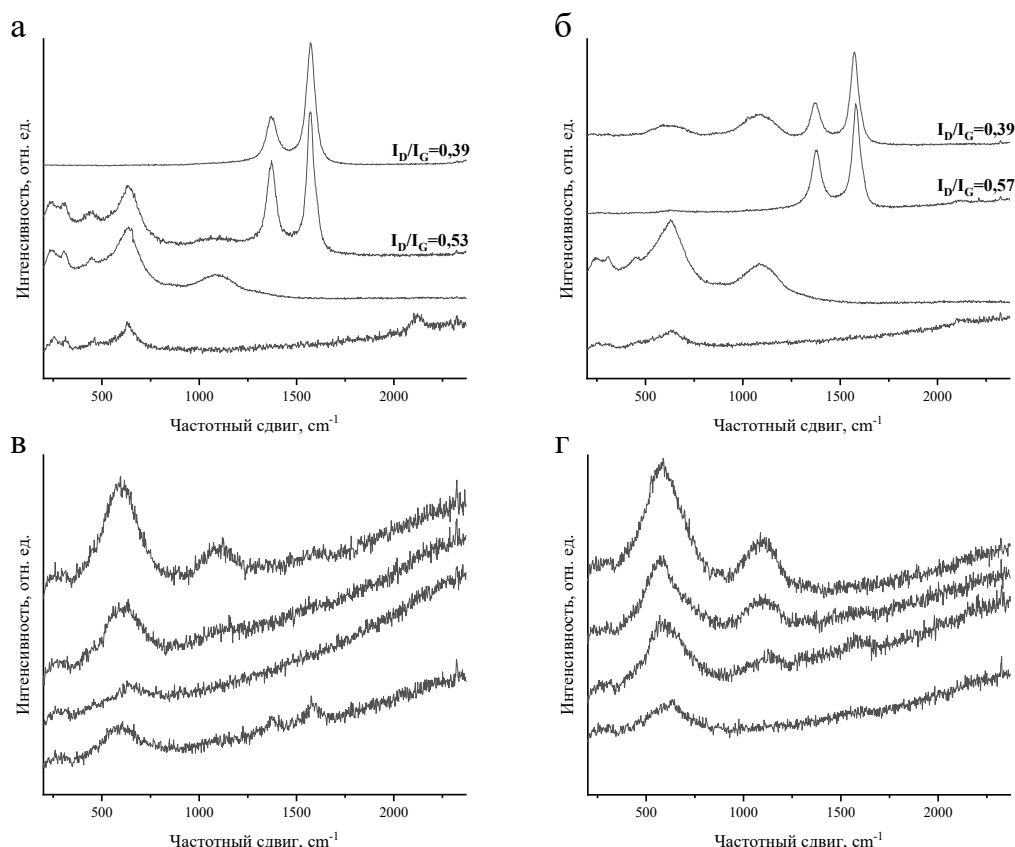


Рисунок 3.1.25. КР-спектры образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКЭ, зарегистрированные в различных точках поверхности ($\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$): (а) Ni/5ACZ; (б) Ni/20ACZ; (в) Ni/50ACZ; (г) Ni/75ACZ.

Термогравиметрический анализ. Отработанные в процессе УКЭ катализаторы были исследованы методом термогравиметрического анализа (ТГА) в токе воздуха (**рисунок 3.1.26**). На кривых ТГА зафиксировано несколько этапов изменения массы: десорбция воды и продуктов реакции (до 260 °С) [144], окисление никеля (260–500 °С) и окисление углерода (500–700 °С) [145].

Во всех образцах в интервале температур 260–500 °С наблюдалось увеличение массы, обусловленное окислением металлических наночастиц Ni. Следует отметить, что с ростом содержания Al_2O_3 в носителе температура окисления частиц никеля смещается в область более низких температур: с 450 °С для образца Ni/5ACZ до 310 °С для Ni/75ACZ. Анализ дифференциальных кривых изменения массы (**рисунок 3.1.27**) показывает, что при высоком

содержании Al_2O_3 процесс окисления протекает более интенсивно, тогда как для образцов, обогащенных ZrO_2 , он менее выражен.

По величине потери массы в диапазоне 500–700 °C было определено массовое содержание углерода в отработанных катализаторах. Установлено, что количество углеродных отложений снижалось по мере увеличения содержания Al_2O_3 в носителе: в образцах **Ni/5ACZ** и **Ni/20ACZ** зафиксировано 6,4 и 3,9 масс. % углерода соответственно, тогда как в **Ni/50ACZ** и **Ni/75ACZ** количество углерода составляло по 0,4 масс. % (**рисунк 3.1.26**).

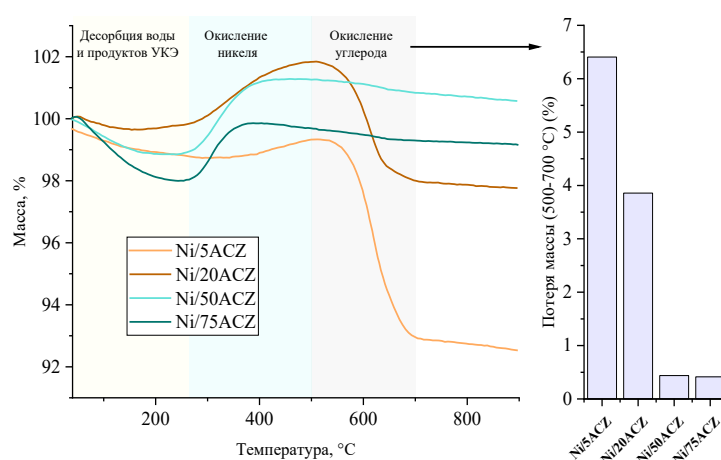


Рисунок 3.1.26. Результаты термогравиметрического анализа для образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКЭ.

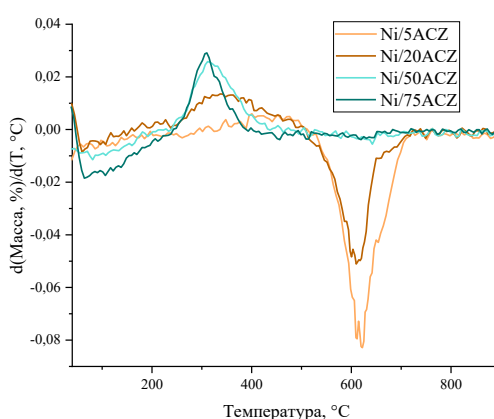


Рисунок 3.1.27. Дифференциальные термогравиметрические кривые для образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКЭ.

ПЭМ-ДЭВО. Образцы после УКЭ были исследованы методом ПЭМ-ДЭВО. Сравнение с образцами до проведения УКЭ выявило существенные

изменения морфологии отработанных катализаторов, характер которых определяется содержанием Al_2O_3 в носителе.

В образце **Ni/5ACZ** наблюдается изменение формы частиц никеля, проявляющееся в образовании полосчатого рельефа на поверхности (**рисунок 3.1.28, г**). Кроме того, зафиксировано интенсивное отложение углерода: выявлен рост углеродных нановолокон и образование значительного количества графитированного углерода с «луковичной» структурой и толщиной до 100 нм. Данные углеродные образования инкапсулируют частицы никеля и формируют отдельные агрегаты, у которых отсутствует контакт с оксидным носителем (**рисунки 3.1.29 и 3.1.30**).

Для образца **Ni/50ACZ** также характерно появление полосчатого рельефа на частицах никеля (**рисунок 3.1.28, д**). Углеродные отложения представлены как аморфным углеродом (**рисунок 3.1.31**), так и нитевидными структурами типа «рыбья кость» («herringbone») [146], формирование которых сопровождается перемещением наночастиц металла (**рисунок 3.1.30, б, и**).

В отличие от других образцов, микрофотографии **Ni/75ACZ** не демонстрируют видимых изменений морфологии частиц активной фазы или образования углеродных отложений (**рисунок 3.1.28, в, е; рисунок 3.1.30, в, к**). Однако для данного образца отмечено формирование крупных плотных агрегатов, непрозрачных для электронного пучка, что не наблюдалось в исходном образце. Это может свидетельствовать о спекании образца в условиях реакционной среды.

Анализ гистограмм (**рисунок 3.1.32**) показал, что распределение частиц никеля по размерам для всех образцов после реакции осталось сопоставимым с распределением для исходных образцов. Следует отметить, что для образца **Ni/75ACZ** измерения проводились преимущественно по периферии агрегатов ввиду непрозрачности их центральной части.

Анализ электронограмм ДЭВО показал кольцевые рефлексы, подтверждающие поликристаллическую структуру материалов. Соотнесение рассчитанных межплоскостных расстояний с литературными данными

подтвердило сохранение фаз $t\text{-ZrO}_2$ и металлического Ni, а для образцов с высоким содержанием алюминия (Ni/50ACZ и Ni/75ACZ) — наличие фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, как и в исходных образцах.

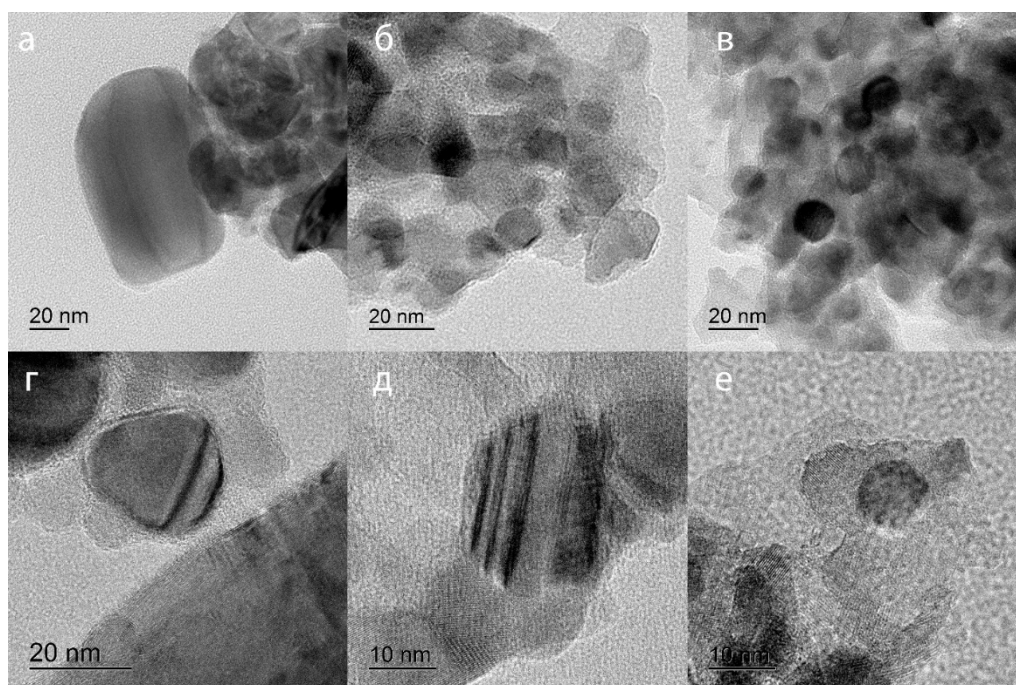


Рисунок 3.1.28. Сравнительные микрофотографии ПЭМ для катализаторов с различным содержанием Al_2O_3 в исходном состоянии: (а) Ni/5ACZ; (б) Ni/50ACZ; (в) Ni/75ACZ и после УКЭ: (г) Ni/5ACZ; (д) Ni/50ACZ; (е) Ni/75ACZ.

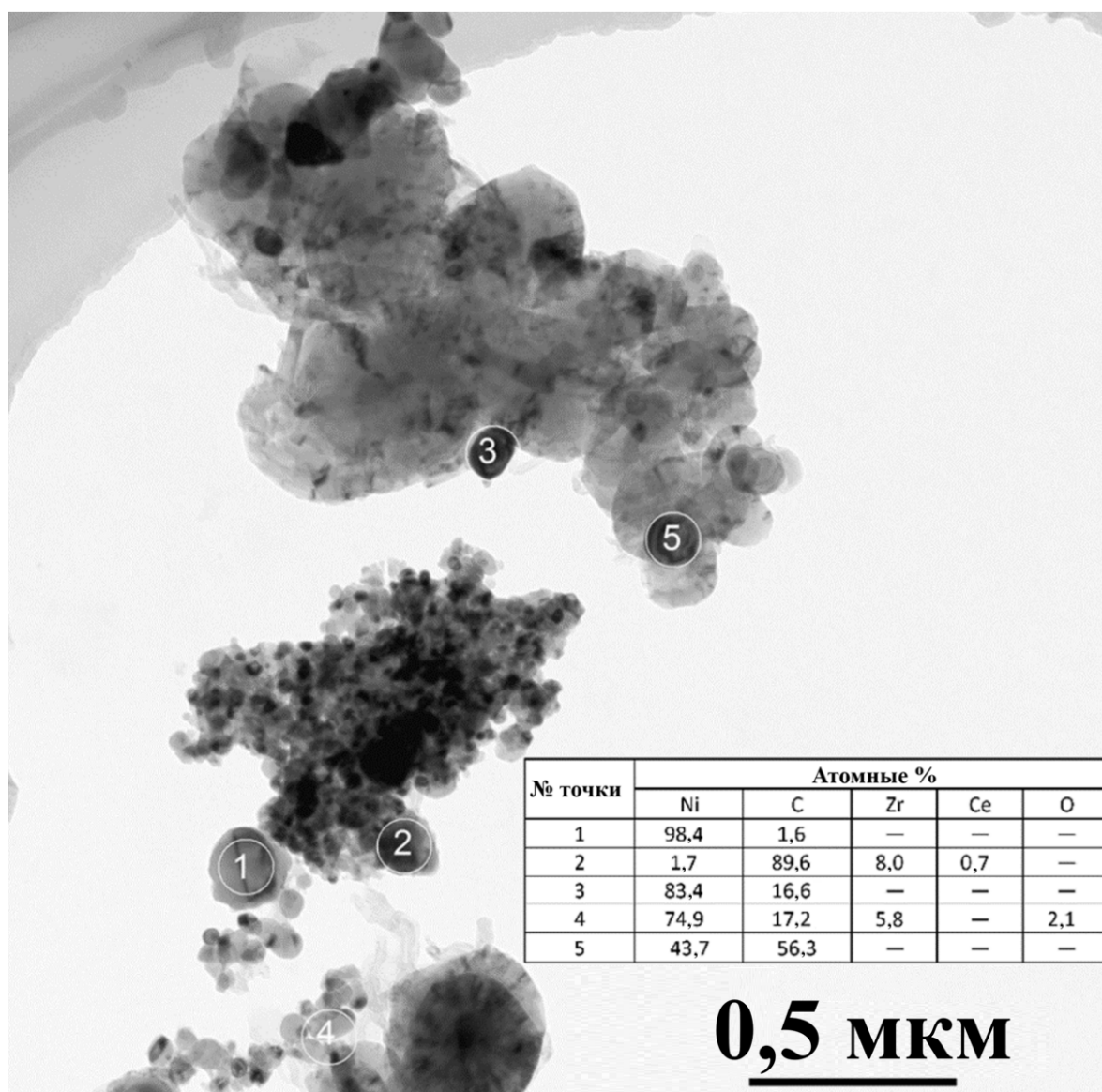


Рисунок 3.1.29. Микрофотография ПЭМ и данные энергодисперсионного анализа образца Ni/5ACZ после УКЭ. Погрешность определения элементного состава составляет ± 10 отн. %.

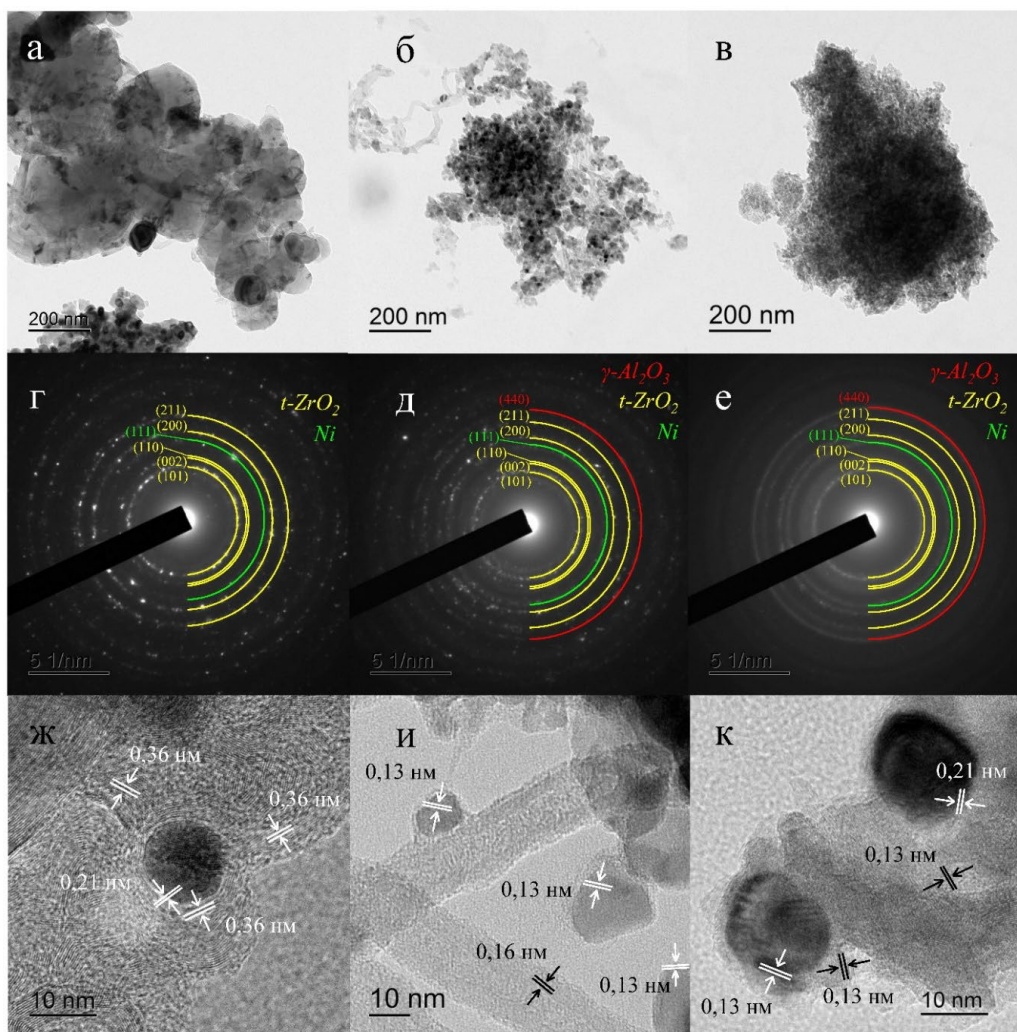


Рисунок 3.1.30. Результаты ПЭМ-ДЭВО для образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКЭ: (а, г, ж) — Ni/5ACZ; (б, д, и) — Ni/50ACZ; (в, е, к) — Ni/75ACZ.

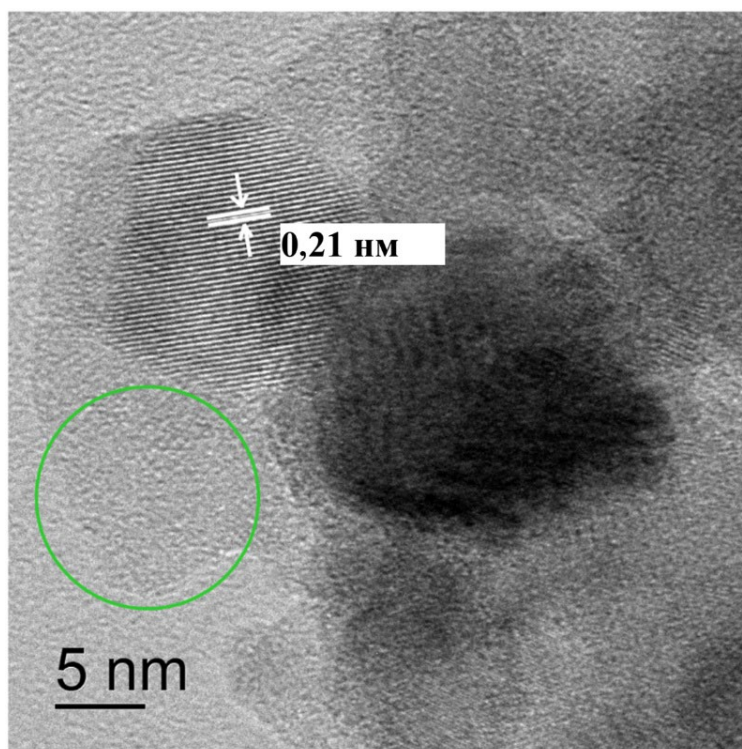


Рисунок 3.1.31. Микрофотография ПЭМ высокого разрешения образца Ni/50ACZ после УКЭ. Область локализации аморфного углерода выделена зеленым контуром.

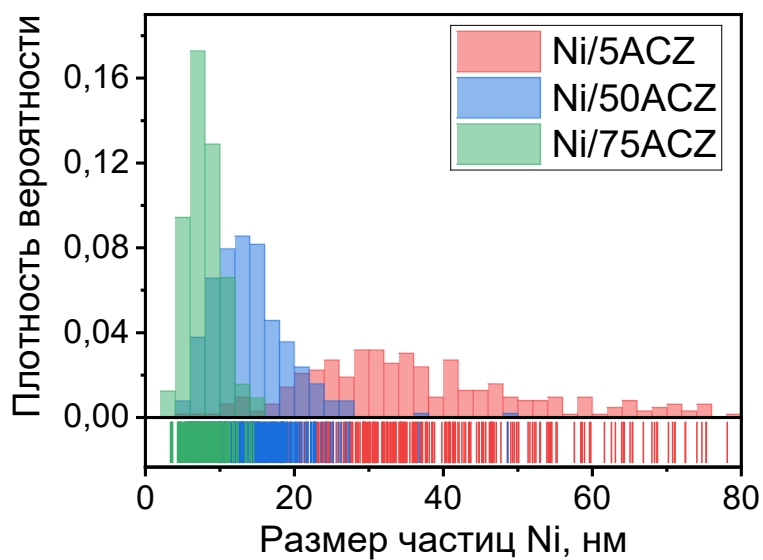


Рисунок 3.1.32. Гистограммы распределения частиц никеля по размерам, полученные из микрофотографий ПЭМ для образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКЭ.

3.1.5. Структурно-фазовые характеристики восстановленных Ni/ACZ систем

Таким образом, совокупность данных физико-химических методов исследования позволяет установить, что к началу каталитических испытаний образцы представляли собой нанокompозитные системы, морфология и структура которых зависели от содержания оксида алюминия. Увеличение концентрации Al_2O_3 в носителе приводило к росту удельной поверхности катализаторов (таблица 3.1.2) и смене фазового состава от преимущественного содержания $t\text{-ZrO}_2$ (для Ni/5ACZ и Ni/20ACZ) ко все большему преобладанию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (для Ni/50ACZ и Ni/75ACZ) (рисунок 3.1.4).

Рост содержания Al_2O_3 в носителе оказал влияние на характеристики фазы никеля: наблюдалось уменьшение среднего размера частиц никеля и снижение их анизотропии (таблица 3.1.5). При этом сопоставимость размеров частиц, определенных методами РФА (таблица 3.1.3) и ПЭМ (рисунок 3.1.6), свидетельствует об их монокристаллической структуре [147]. Сопоставление полученных размеров частиц (рисунок 3.1.6) с литературными данными указывает на их монокристаллическое магнитное состояние, характерное для частиц никеля размером менее 45 нм [83]. Это позволяет использовать ширину и фактор асимметрии сигнала ФМР (таблица 3.1.5) для оценки относительного размера и формы частиц никеля соответственно. При этом результаты ФМР согласуются с данными ПЭМ и РФА, также указывая на уменьшение размера частиц никеля при увеличении содержания оксида алюминия в носителе.

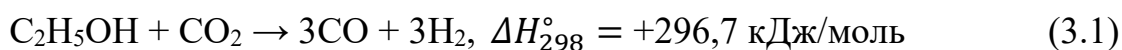
Усиление взаимодействия металл-носитель в образцах с высоким содержанием Al_2O_3 (рисунки 3.1.1, 3.1.4) обеспечило рост дисперсности и удельной активной поверхности металла (таблица 3.1.6). Следует отметить сопоставимость значений удельной поверхности никеля, определенной методом $\text{H}_2\text{-ТПД}$ (таблица 3.1.6) и удельной поверхности (таблица 3.1.2) для образца Ni/20ACZ. Это свидетельствует о формировании высокодефектной поверхности активной фазы никеля, характеризующейся более высокой способностью к

хемосорбции водорода, чем к адсорбции азота [148]. Данный эффект коррелирует с менее изотропной формой частиц никеля на Zr-обогащенных образцах (таблица 3.1.5). Выявленные структурно-текстурные характеристики послужили основой для интерпретации каталитических данных в процессе УКЭ.

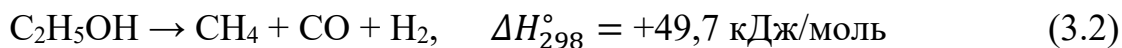
3.1.6. Каталитическая активность Ni/ACZ систем в УКЭ

Эффективность протекания реакции УКЭ (уравнение 3.1) возрастает при повышении температуры (рисунки 3.1.11 и 3.1.12). Данная тенденция характерна для всех исследованных образцов. Максимальные показатели конверсии этанола и CO₂ (рисунок 3.1.11), а также выходов H₂ и CO (рисунок 3.1.12) наблюдаются на катализаторе Ni/50ACZ.

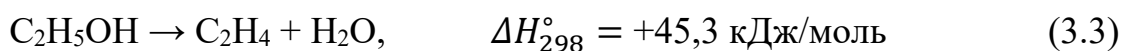
Углекислотная конверсия этанола:



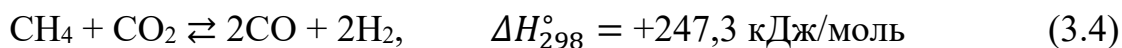
Разложение этанола:



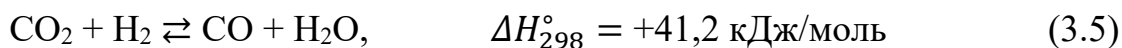
Внутримолекулярная дегидратация:



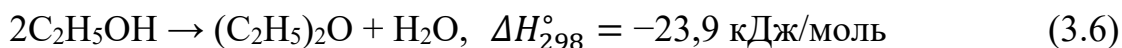
Углекислотная конверсия метана:



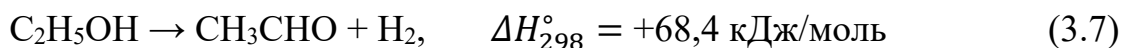
Обратная реакция водяного газа:



Межмолекулярная дегидратация:



Дегидрирование этанола:



Превышение конверсии этанола над конверсией CO₂ свидетельствует о существенном вкладе реакции разложения спирта, продуктами которой могут

быть метан (*уравнение 3.2*) или этилен (*уравнение 3.3*). Поскольку концентрация этилена для всех образцов не превышает 1 мол. % (**рисунок 3.1.13**), можно сделать вывод о незначительном вкладе реакции внутримолекулярной дегидратации этанола. При повышении температуры процесса фиксируется существенное снижение концентрации метана, наиболее выраженное для образцов с высоким содержанием алюминия. Это указывает на протекание углекислотной конверсии метана (*уравнение 3.4*), образующегося при разложении этанола на наночастицах никеля [1]. Заметное снижение мольного отношения H_2/CO при повышении температуры объясняется увеличением вклада обратной реакции конверсии водяного газа (*уравнение 3.5*) и более эффективной газификацией образующегося углерода. Следует отметить, что для образцов с содержанием Al_2O_3 в носителе ≥ 50 мол. % при температурах реакции 600 и 650 °C зафиксированы следовые количества диэтилового эфира (*уравнение 3.6*) (**рисунок 3.1.13**), что свидетельствует о повышенной кислотности образцов **Ni/50ACZ** и **Ni/75ACZ**.

Температура 650 °C была выбрана для проведения реакции УКЭ в течение 7 часов, поскольку именно в этих условиях начинается реакция УКМ (**рисунок 3.1.13**), которая позволяет избежать образования метана как основного побочного продукта и повысить выходы H_2 и CO (**рисунок 3.1.12**).

Испытания стабильности Ni-содержащих катализаторов проводились в течение 7 часов реакции УКЭ. Образец **Ni/5ACZ** продемонстрировал заметное снижение активности за 7 часов эксперимента: конверсии этанола и CO_2 уменьшились на 7,6 и 4,6 % соответственно (**рисунок 3.1.14**). Также было зафиксировано снижение выходов водорода и CO на протяжении 7 часов эксперимента (**рисунок 3.1.15**) при сохранении постоянных значений селективности по основным продуктам (**рисунок 3.1.17**). Неизменность селективности свидетельствует о сохранении механизма реакции при проведении УКЭ на **Ni/5ACZ** и указывает на диффузионные ограничения. Затруднение доступа реагентов к активным центрам никеля обусловлено блокировкой поверхности наночастиц никеля углеродными отложениями,

существование которых подтверждается методами ТГА (**рисунок 3.1.26**), РФА (**рисунок 3.1.19**), ПЭМ (**рисунок 3.1.30**) и КР-спектроскопии (**рисунок 3.1.25, а**). Согласно данным ПЭМ, углеродные отложения распределены неравномерно: выявлены области с «луковичным» графитированным углеродом, закрывающим крупные частицы (полупрозрачная серая фаза), и области, содержащие мелкодисперсный носитель и мелкие, непрозрачные для электронного пучка частицы никеля (**рисунок 3.1.29**). Неоднородность отложений подтверждается данными КР-спектроскопии: на спектрах присутствуют участки как с D- и G-полосами, так и без них (**рисунок 3.1.25**).

Анализ побочных продуктов для **Ni/5ACZ** показал постепенный рост селективности по ацетальдегиду (*уравнение 3.7*) во времени (**рисунок 3.1.18**). Это согласуется с предположением о диффузионных ограничениях при образовании графитированного углерода: этанол, не достигая активных центров никеля вследствие «луковичного» углерода, вступает в реакцию дегидрирования на сильных основных центрах носителя, наличие которых подтверждено методом CO_2 -ТПД (**рисунок 3.1.10**). После реакции УКЭ наблюдалось изменение структуры кристаллической решетки никеля, что подтверждается уменьшением параметра элементарной ячейки фазы никеля (**таблица 3.1.8**) и сужением линии сигнала ФМР (**рисунок 3.1.23**). О протекании процессов поверхностной реконструкции свидетельствует появление полосчатой структуры на частицах никеля (**рисунок 3.1.28**). На КР-спектрах были зафиксированы полосы при 550 и 1100 см^{-1} , характерные для NiO. Поскольку дифракционные пики фазы NiO отсутствуют (**рисунок 3.1.19**), можно сделать вывод, что детектируемый сигнал относится к поверхностной оксидной пленке, образовавшейся в результате пассивации металлических частиц никеля при контакте с воздухом в ходе подготовки к пост-каталитическим анализам. Отсутствие объемной фазы NiO подтверждается практически полным отсутствием кислорода в частицах никеля, исследованных методом ПЭМ с применением энергодисперсионного анализа (**рисунок 3.1.29, точка 1**).

Для образца **Ni/20ACZ** реакция УКЭ протекала более стабильно: уменьшение конверсии этанола составило 2 % (**рисунок 3.1.14**). Кроме того, наблюдалось образование ацетальдегида (**рисунок 3.1.18**), что согласуется с присутствием основных центров (**рисунок 3.1.10**). По данным ТГА, количество углеродных отложений на данном образце было почти в два раза меньше по сравнению с **Ni/5ACZ** (**рисунок 3.1.26**) (6,4 масс. % и 3,9 масс. % для **Ni/5ACZ** и **Ni/20ACZ** соответственно), что коррелирует с уменьшением доли пика восстановления NiO на профиле H₂-ТПВ и свидетельствует об образовании крупных частиц никеля со слабым взаимодействием с носителем. КР-спектроскопия зафиксировала полосы NiO (**рисунок 3.1.25, б**), причем в одной из точек интенсивность полосы 1100 см⁻¹ превышала интенсивность полосы 550 см⁻¹, что указывает на высокую кристалличность оксидной пленки на крупных частицах никеля, характерных для этого образца [149], тогда как фаза NiO на дифрактограммах по-прежнему отсутствовала (**рисунок 3.1.20**). Уменьшение параметра элементарной ячейки никеля и ширины сигнала ФМР свидетельствует о возможном внедрении углерода в структуру никеля и релаксации микронапряжений решетки металла.

Образец **Ni/50ACZ** проявил высокую активность и стабильность при отсутствии побочных продуктов (**рисунки 3.1.14 и 3.1.17**), что отличалось от результатов, полученных при анализе влияния температуры (**рисунок 3.1.13, в**). Данный катализатор продемонстрировал наименьшее соотношение H₂/CO среди исследованных ACZ-систем (**рисунок 3.1.16**), что указывает на высокую скорость газификации углерода и его выделение в виде CO. Низкое содержание углерода подтверждается данными ТГА и составляет 0,4 масс. % (**рисунок 3.1.26**). Методом КР-спектроскопии D- и G-полосы практически не регистрировались (**рисунок 3.1.25, в**). Исследование методом ПЭМ выявило нанотрубки углерода, внедренные в структуру носителя и способствующие распределению частиц никеля (**рисунок 3.1.30, б, и**). Наличие полос NiO в КР-спектрах (**рисунок 3.1.25, в**) совместно с отсутствием фазы NiO на дифрактограммах (**рисунок 3.1.21**) указывает на присутствие оксидной пленки

на поверхности никелевых частиц. Уменьшение параметра элементарной ячейки фазы никеля и ширины сигнала ФМР, а также появление полос на частицах никеля (**рисунок 3.1.28**) указывают на перестройку частиц в условиях реакции УКЭ.

Для образца **Ni/75ACZ** наблюдалось уменьшение конверсий этанола и CO_2 в течение первых двух часов реакции с последующим выходом на стационарный режим (**рисунок 3.1.14**). Селективность по водороду оставалась стабильной (**рисунок 3.1.17**), по CO — снижалась, селективность по метану увеличивалась. Рост селективности по метану указывает на уменьшение числа активных центров для газификации углерода. Наблюдаемая дезактивация объясняется спеканием носителя, подтвержденным комплексом методов. Показано увеличение размера кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**таблицы 3.1.3 и 3.1.7**). Уширение сигнала ФМР (**рисунок 3.1.33**) у образца после катализа по сравнению с исходным свидетельствует об образовании кластеров из частиц никеля (**рисунок 3.1.23, г**), а микрофотографии ПЭМ (**рисунок 3.1.28, е; рисунок 3.1.30, к**) демонстрируют отсутствие углеродных отложений, которые могли бы увеличить структурную устойчивость катализатора. Невысокое количество углеродных отложений на **Ni/75ACZ** по данным ПЭМ (**рисунок 3.1.28, в; рисунок 3.1.30, к**) и ТГА (**рисунок 3.1.26**) связано с небольшим размером частиц никеля (**рисунок 3.1.32**), препятствующим нуклеации и последующему отложению углерода. Наличие полос NiO в КР-спектрах при отсутствии его рефлексов на дифрактограммах свидетельствует о том, что NiO присутствует в виде поверхностной пленки наночастиц никеля.

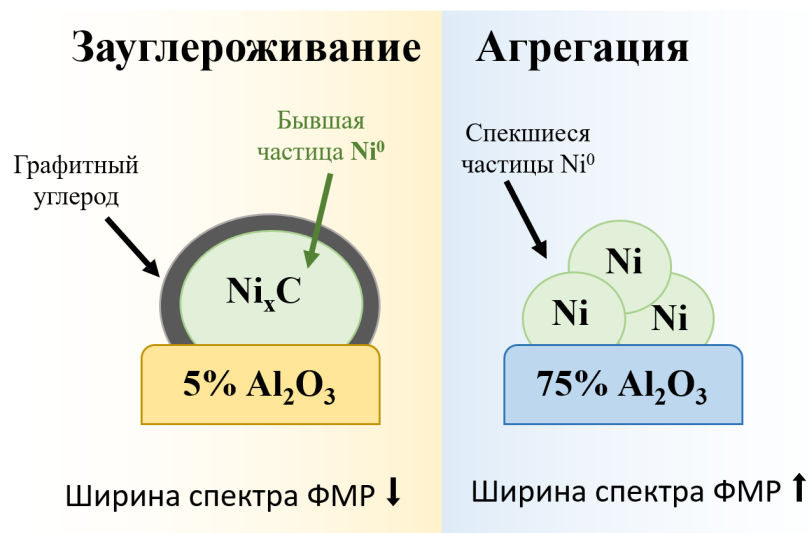


Рисунок 3.1.33. Влияние механизма дезактивации никелевых наночастиц в реакции УКЭ на ширину спектра ферромагнитного резонанса.

Обобщая полученные результаты, можно сделать заключение, что стабильность каталитической системы Ni/ACZ определяется наличием двух процессов дезактивации (**рисунок 3.1.33**): зауглероживания поверхности и спекания катализатора под воздействием высокой температуры, вклад которых зависит от содержания Al_2O_3 в носителе. Для образцов **Ni/5ACZ** и **Ni/20ACZ** фактором снижения активности является блокировка активных центров плотными слоями графитированного углерода. Напротив, для образца **Ni/75ACZ** основным фактором дезактивации становится спекание носителя. Оптимальным балансом структурных свойств обладает катализатор **Ni/50ACZ**, продемонстрировавший наиболее высокую активность и стабильность: в ходе реакции не происходит спекания носителя вследствие его высокой температурной устойчивости, кроме того, углеродные нанотрубки способствуют сохранению дисперсности, предотвращая спекание носителя и активной фазы, что позволяет рассматривать состав **Ni/50ACZ** как наиболее перспективный для проведения процесса УКЭ.

3.2. Влияние количества Al_2O_3 в системах $\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ на их физико-химические характеристики и каталитические свойства в УКЭ

В данном разделе рассматривается влияние содержания Al_2O_3 в носителе на физико-химические и каталитические свойства никельсодержащих образцов, допированных медью, в реакции УКЭ. Как было показано в предыдущем разделе, эффективность никелевых катализаторов во многом определяется носителем, который влияет на дисперсность активной фазы, силу взаимодействия металл-носитель и устойчивость к зауглероживанию.

В качестве объектов исследования использовалась серия катализаторов с активной фазой состава 1 масс. % Cu — 9 масс. % Ni, нанесенной на смешанные оксиды $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ с различным содержанием оксида алюминия (5, 50 и 75 мол. %). Основной задачей данного этапа работы являлось установление корреляции между концентрацией Al_2O_3 в носителе, физико-химическими свойствами никель-медных наночастиц и активностью образцов в процессе УКЭ.

Для достижения поставленной цели был использован комплекс современных физико-химических методов анализа. Элементный состав синтезированных образцов определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Форма соединений Ni(II), из которых восстанавливались наночастицы никеля, а также их взаимодействие с носителем изучались методом H_2 -ТПВ. Фазовый состав и размеры кристаллитов определялись методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Для оценки дисперсности и удельной поверхности никеля применялся метод H_2 -ТПД, тогда как магнитные свойства наночастиц никеля исследовались методом спектроскопии ФМР.

Проанализировано влияние реакционной среды УКЭ на никель-медную активную фазу, а также на форму углеродных отложений, влияющих на дезактивацию. Использование методов КР-спектроскопии и ТГА для качественного и количественного определения углеродных отложений

позволило установить связь между природой носителя и механизмом зауглероживания активной фазы.

3.2.1. Характеристики образцов до УКЭ

Элементный анализ (ИСП-АЭС). Содержание активной фазы в образцах было количественно проанализировано методом ИСП-АЭС. Расчетные и экспериментальные данные элементного состава согласуются в пределах погрешности и представлены в **таблице 3.2.1.**

Таблица 3.2.1. Химический состав активной фазы по данным ИСП-АЭС.

Образец	Ni, масс. %	Cu, масс. %
	Расч. / Эксп.	Расч. / Эксп.
NiCu/5ACZ	9,0 / 8,9	1,0 / 0,9
NiCu/50ACZ	9,0 / 8,7	1,0 / 0,9
NiCu/75ACZ	9,0 / 9,1	1,0 / 1,1

Примечание: погрешность определения химического состава активной фазы составляет ± 5 отн. %.

Температурно-программируемое восстановление водородом. Восстановимость прокаленных образцов NiCu/ACZ была исследована методом H₂-ТПВ. Полученные профили представлены на **рисунке 3.2.1.**

Для образца **NiCu/5ACZ** характерно наличие двух максимумов поглощения водорода при 450 и 840 °С. На профилях H₂-ТПВ образцов **NiCu/50ACZ** и **NiCu/75ACZ** зафиксированы пики поглощения в области 300–400 и 800–900 °С. Высокотемпературный пик поглощения водорода у **NiCu/75ACZ** (865 °С) значительно смещен в область более высоких температур относительно пика образца **NiCu/50ACZ** (842 °С), что указывает на замещение никеля из тетраэдрических позиций медью [150]. Кроме ранее описанных пиков поглощения водорода при восстановлении NiO, NiO/ZrO₂ и NiAl₂O₄, на профиле H₂-ТПВ у NiCu/50ACZ также наблюдался пик поглощения водорода при 300 °С,

соответствующий восстановлению оксида меди(II) [151]. Наименьшая степень восстановления наблюдалась у образца **NiCu/5ACZ** (75 %).

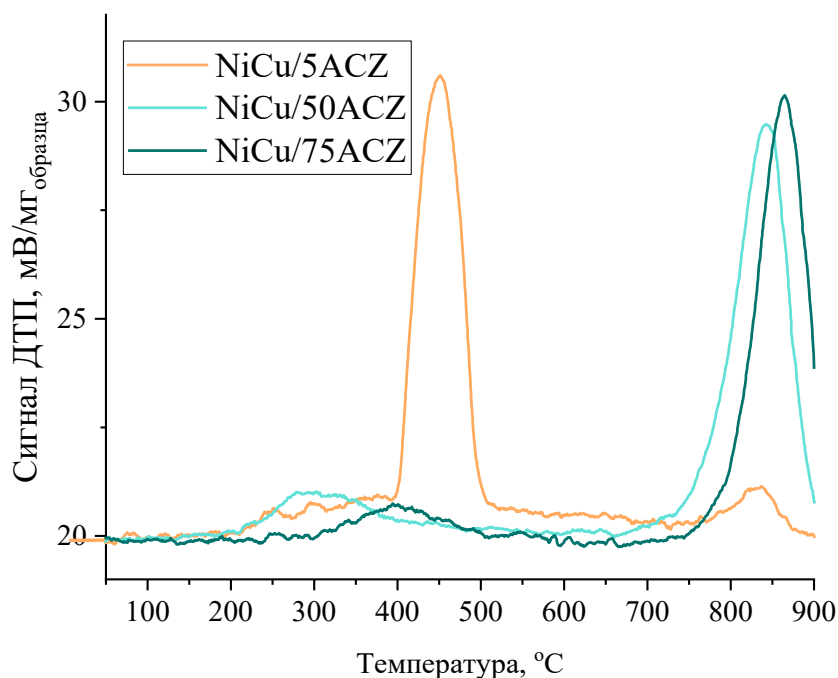


Рисунок 3.2.1. Профили температурно-программируемого восстановления водородом прокаленных образцов с различным содержанием Al_2O_3 .

Таблица 3.2.2. Количество поглощенного водорода и степень восстановления образцов NiCu/ACZ с различным содержанием Al_2O_3 .

Образец	Поглощение H_2 , ммоль(H_2)/г _{кат}	Степень восстановления, %
NiCu/5ACZ	0,96	75
NiCu/50ACZ	1,31	93
NiCu/75ACZ	1,25	86

Примечание: погрешность определения количества поглощенного водорода и степени восстановления составляет ± 10 отн. %.

РФА. На дифрактограммах всех образцов (**рисунок 3.2.2**) зафиксированы дифракционные пики при $2\theta = 45$, 52 и 77° , соответствующие гранецентрированной кубической решетке металлического никеля (Ni^0 , PDF-2 № 65-2865). Установлено, что с ростом содержания оксида алюминия размер

кристаллитов никеля уменьшался: от 34 нм для **NiCu/5ACZ** до 11 и 15 нм для **NiCu/50ACZ** и **NiCu/75ACZ** соответственно (таблица 3.2.3).

Дифракционные максимумы при $2\theta = 30, 35, 50, 59, 60$ и 81° , присутствующие во всех образцах, отнесены к тетрагональной модификации оксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$, PDF-2 № 89-7710). Отмечено уменьшение размера кристаллитов и тетрагональности структуры $t\text{-ZrO}_2$ при увеличении концентрации Al_2O_3 в носителе.

В образцах **NiCu/50ACZ** и **NiCu/75ACZ** наблюдались широкие пики слабой интенсивности при $2\theta = 46$ и 67° , характерные для фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 № 75-921). Параметры кристаллической решетки и размер ОКР фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оставались неизменными в пределах погрешности эксперимента.

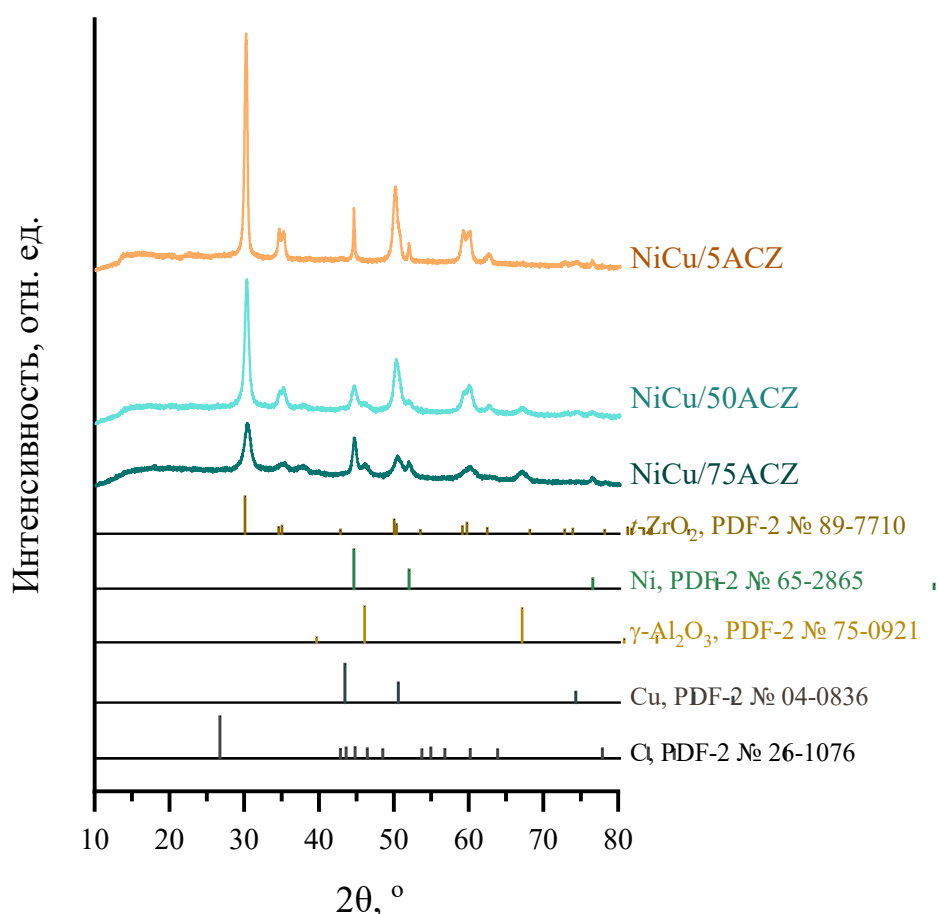


Рисунок 3.2.2. Дифрактограммы исходных образцов с различным содержанием Al_2O_3 .

Таблица 3.2.3. Размеры ОКР фаз в исходных образцах с различным содержанием Al_2O_3 .

Образец	Средний размер кристаллитов, нм		
	Ni (111)	t-ZrO ₂ (101)	γ -Al ₂ O ₃ (440)
NiCu/5ACZ	34	19	—
NiCu/50ACZ	11	15	15
NiCu/75ACZ	15	9	14

Примечание: погрешность определения размеров ОКР составляет ± 10 отн. %.

Таблица 3.2.4. Параметры кристаллической решетки фаз исходных образцов с различным содержанием Al_2O_3 .

Образец	Ni	t-ZrO ₂			γ -Al ₂ O ₃
	a, Å	a, Å	c, Å	c/a	a, Å
NiCu/5ACZ	3,526(1)	3,609(2)	5,202(3)	1,441(1)	—
NiCu/50ACZ	3,520(2)	3,616(1)	5,174(5)	1,431(1)	7,919(7)
NiCu/75ACZ	3,521(1)	3,612(2)	5,158(8)	1,428(2)	7,917(4)

Таблица 3.2.5. Содержание металлов активной фазы в исходных катализаторах.

Образец	Содержание металла в объеме по данным ИСП-АЭС, масс. %		Содержание металла на поверхности по данным РФЭС, масс. %		Атомные отношения, определенные методом РФЭС		
	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni:Cu	Zr:Ce	Al:Zr
NiCu/5ACZ	8,9	0,9	12,2	2,6	5,9	5,2	0,3
NiCu/50ACZ	8,7	0,9	8,1	1,3	7,8	3,5	5,3
NiCu/75ACZ	9,1	1,1	5,0	0,8	8,0	3,5	9,3

Примечание: погрешность определения содержания металла в катализаторах составляет ± 5 отн. %.

РФЭС. Исследование химического состояния элементов и состава поверхности катализаторов проводилось методом РФЭС. Обзорные спектры подтвердили наличие всех элементов, входящих в состав катализатора: O, Zr, Al,

Ce, Cu и Ni. Количественный анализ (таблица 3.2.5) выявил различия между объемным и поверхностным составами образцов.

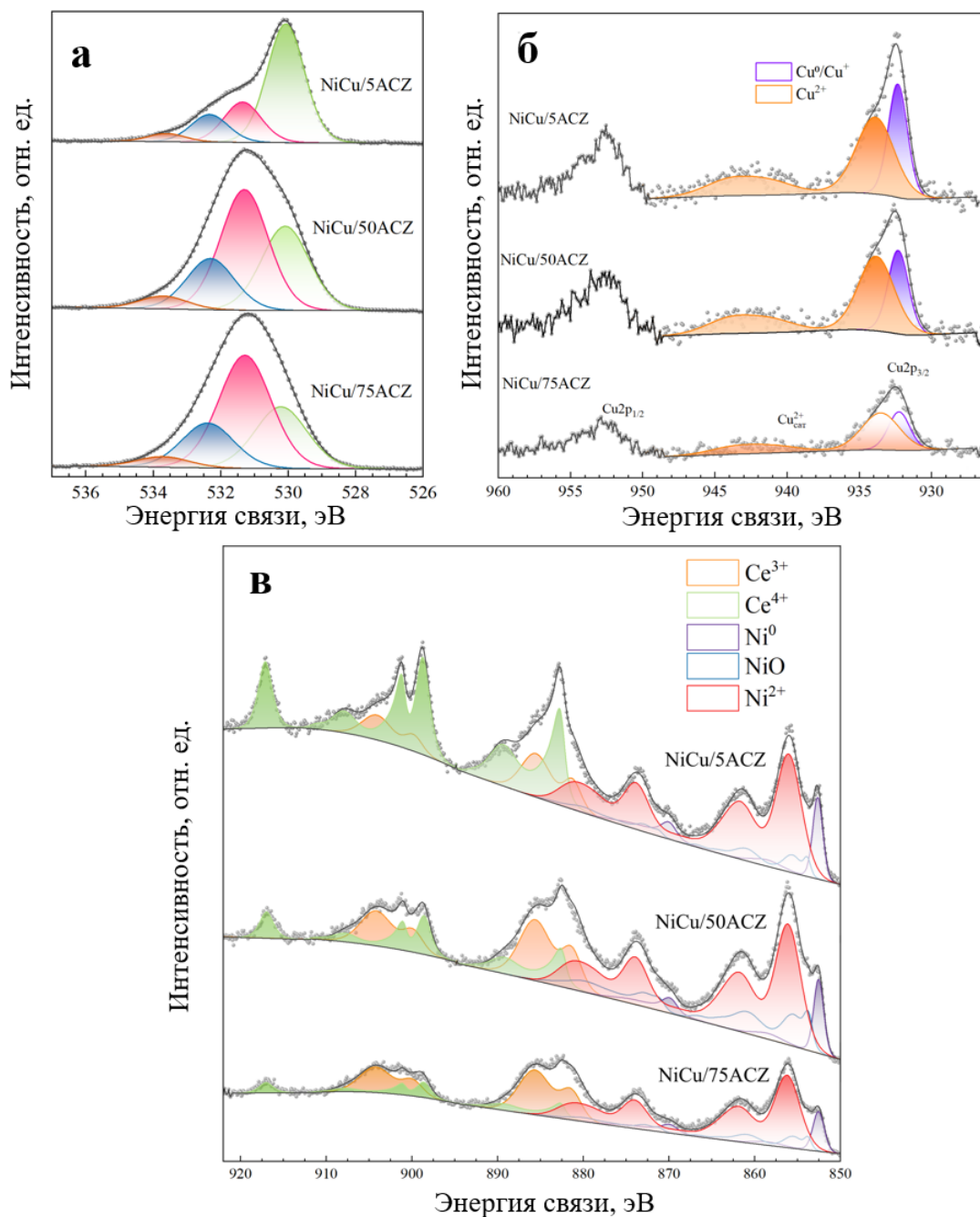


Рисунок 3.2.3. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения O 1s (а), Cu 2p (б), Ce 3d и Ni 2p (в) исходных катализаторов NiCu/xACZ.

Таблица 3.2.6. Относительное содержание химических состояний элементов на поверхности катализаторов по данным РФЭС.

Образец	Процентное содержание и энергии связи (эВ) компонентов в спектрах O 1s					Относительное содержание химических состояний элементов						
	v(O), %				(O _α +O _β)/(O _γ +O _δ)	v(Cu), %		v(Ni), %			v(Ce), %	
	O _α 530,1	O _β 531,3	O _γ 532,3	O _δ 533,7		Cu ⁰ /Cu ⁺	Cu ²⁺	Ni ⁰	NiO	Ni ²⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺
NiCu/5ACZ	61	21	14	4	4,6	34	66	11	23	66	28	72
NiCu/50ACZ	31	45	19	5	3,2	30	70	11	27	62	59	41
NiCu/75ACZ	27	49	19	5	3,2	29	71	15	12	73	74	26

Примечание: погрешность определения процентного содержания химических состояний элементов составляет ±5 отн. %.

Таблица 3.2.7. Поверхностное содержание компонентов (ат. %), определенное методом РФЭС.

Образец	Поверхностное содержание компонентов, ат. %						
	Ce	Ni	Cu	O	C	Zr	Al
NiCu/5ACZ	2,6	5,9	1,0	49,1	24,0	13,5	3,9
NiCu/50ACZ	1,1	3,9	0,5	50,0	20,4	3,8	20,3
NiCu/75ACZ	0,8	2,4	0,3	55,0	12,8	2,8	25,9

Примечание: погрешность определения содержания компонентов составляет ±5 отн. %.

Установлено, что для биметаллических систем NiCu/xACZ атомное отношение Ni/Cu на поверхности возрастает с увеличением содержания алюминия: от 5,9 для NiCu/5ACZ до 7,8 и 8,0 для NiCu/50ACZ и NiCu/75ACZ соответственно. Также отмечено обогащение поверхности образцов с высоким содержанием Al₂O₃ церием: отношение Zr/Ce снизилось до 3,5 по сравнению с 5,2 для образца NiCu/5ACZ.

Анализ спектров O 1s (рисунок 3.2.3, а) позволил выявить различные состояния кислорода. Низкоэнергетические компоненты (530,1 и 531,3 эВ) были отнесены к решеточному кислороду (O_α и O_β), а высокоэнергетические (532,3 и 533,7 эВ) — к поверхностным формам (O_γ и O_δ), таким как гидроксильные группы и пероксиды. Показано (таблица 3.2.6), что концентрация поверхностных форм кислорода в образцах NiCu/50ACZ и NiCu/75ACZ выше, чем в NiCu/5ACZ.

В спектрах Cu 2p (**рисунок 3.2.3, б**) наблюдались сателлиты, подтверждающие присутствие ионов Cu^{2+} . Разложение спектров выявило узкую компоненту при 932,3 эВ, соответствующей восстановленным формам меди (Cu^0/Cu^+), и широкую полосу, характерную для Cu^{2+} . Наибольшая доля восстановленной меди обнаружена в образце **NiCu/5ACZ** (**таблица 3.2.6**).

Спектры Ni 2p и Ce 3d (**рисунок 3.2.3, в**) анализировались с учетом их взаимного перекрытия. Сигнал никеля представлен суперпозицией состояний Ni^0 , NiO и Ni^{2+} в структуре смешанного оксида. Для всех образцов доминировала форма Ni^{2+} , тогда как соотношение зарядовых состояний никеля не зависело от состава носителя. При увеличении содержания оксида алюминия отношение $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ увеличивалось.

Спектроскопия ФМР. Исследование образцов проводилось методом спектроскопии ФМР (**рисунок 3.2.4**). Увеличение содержания Al_2O_3 в образце сопровождалось сужением линии резонансного поглощения, что свидетельствует об уменьшении размера магнитных доменов частиц никеля (**таблица 3.2.8**). Дополнительно был рассчитан фактор асимметрии сигнала; показано, что повышение содержания Al_2O_3 в носителе с 5 до 50 и 75 мол. % приводит к формированию более изотропных магнитных доменов.

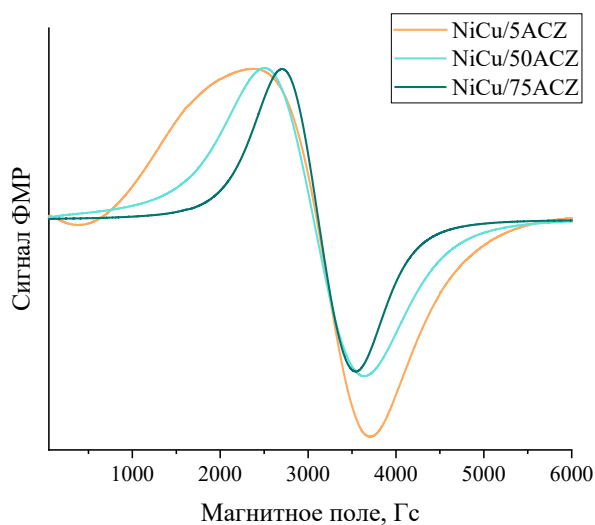


Рисунок 3.2.4. Спектры ферромагнитного резонанса для образцов с различным содержанием Al_2O_3 .

Таблица 3.2.8. Значения ширины сигнала ФМР и фактора асимметрии для образцов с различным содержанием Al_2O_3 .

Образец	Ширина сигнала, Гс	Фактор асимметрии
NiCu/5ACZ	1311	0,62
NiCu/50ACZ	1133	1,01
NiCu/75ACZ	831	1,01

Примечание: погрешность определения ширины сигнала ФМР и фактора асимметрии составляет ± 10 отн. %.

Результаты исследования методом H_2 -ТПД. Удельная поверхность и дисперсность фазы металлического никеля были определены методом H_2 -ТПД (рисунок 3.2.5, таблица 3.2.9). На основании площадей под профилями десорбции водорода в диапазоне до 600°C были рассчитаны значения удельной поверхности и дисперсности металлического никеля. Наибольшие значения удельной поверхности активной фазы и доли поверхностных атомов никеля наблюдались для образца NiCu/50ACZ.

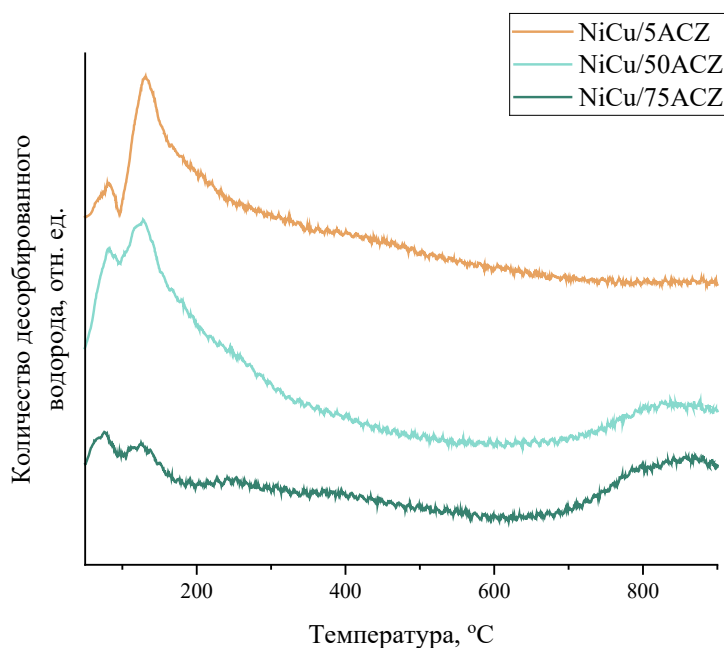


Рисунок 3.2.5. Профили H_2 -ТПД для образцов с различным содержанием Al_2O_3 .

Таблица 3.2.9. Количество десорбированного водорода, удельная поверхность и дисперсность активной фазы никеля.

Образец	$n(\text{H}_2)$, мкмоль/г	$S(\text{Ni})$, м ² /г	Доля поверхностных атомов от общего числа атомов никеля, %
NiCu/5ACZ	104	8,1	10,1
NiCu/50ACZ	267	20,9	23,6
NiCu/75ACZ	114	9,0	9,9

Примечание: количество десорбированного водорода определялось по площади под кривой в области температур до 600 °С. Погрешность определения количества десорбированного водорода, удельной поверхности никеля и доли поверхностных атомов от общего числа атомов никеля составляет ± 10 отн. %.

3.2.2. Оценка каталитической активности в УКЭ

Активность NiCu-катализаторов с различным содержанием оксида алюминия была исследована в УКЭ при температурах 600–750 °С. Температурная зависимость конверсии этанола представлена на **рисунке 3.2.6, а**. Установлено, что степень превращения этанола возрастает в области температур выше 650 °С, при этом активность образцов увеличивается в ряду: **NiCu/75ACZ < NiCu/5ACZ < NiCu/50ACZ**. По конверсии CO₂ (**рисунок 3.2.6, б**) наиболее эффективным оказался образец **NiCu/50ACZ**. Максимальный выход водорода при 600 °С наблюдался у образца **NiCu/5ACZ**. Образцы **NiCu/50ACZ** и **NiCu/75ACZ** показали схожую активность, однако при температуре 750 °С выход на **NiCu/75ACZ** оказался выше, чем для **NiCu/50ACZ**.

Влияние содержания оксида алюминия в носителе на выход CO представлено на **рисунке 3.2.7, б**. Наибольший выход CO при 600 и 650 °С наблюдался у образца **NiCu/5ACZ**, тогда как при повышении температуры реакции до 700–750 °С более высокую активность проявили **NiCu/50ACZ** и **NiCu/75ACZ**.

На **рисунке 3.2.7, в** показано постепенное снижение соотношения H₂/CO при росте температуры реакции с 600 до 750 °С. Наиболее значительное уменьшение зафиксировано для **NiCu/5ACZ** (с 1,77 до 1,10). Для Al-

обогащенных образцов снижение было менее выраженным: для **NiCu/50ACZ** и **NiCu/75ACZ** соотношение H_2/CO уменьшилось с 1,20 до 1,05 и с 1,21 до 1,08 соответственно.

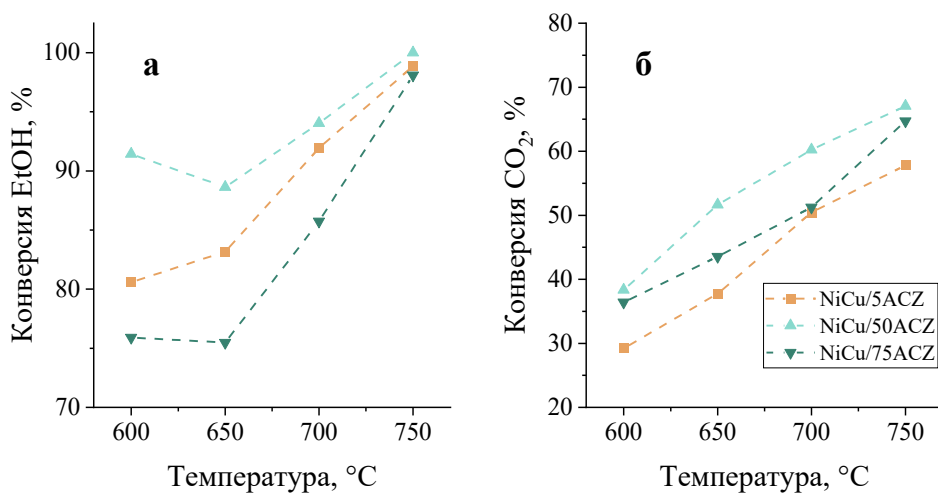


Рисунок 3.2.6. Температурная зависимость конверсии реагентов в УКЭ на катализаторах с различным содержанием Al_2O_3 : (а) конверсия этанола, (б) конверсия CO_2 .

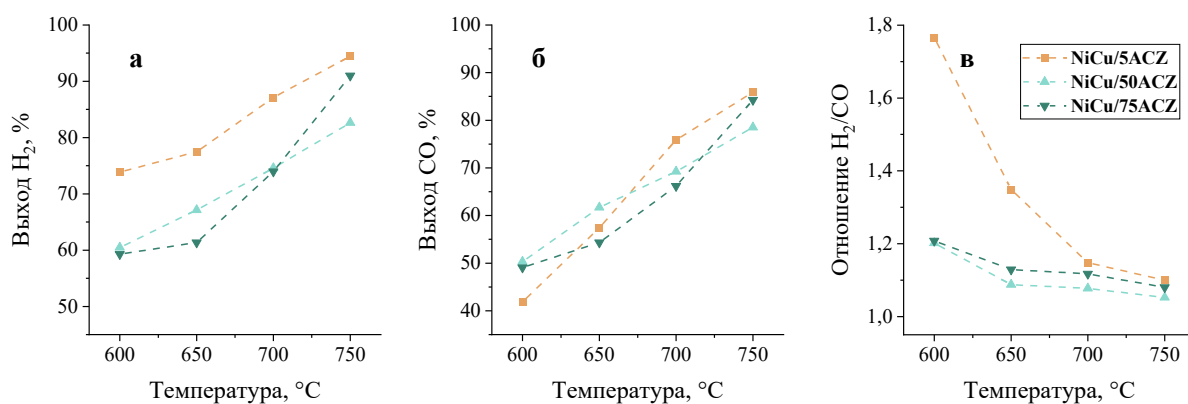


Рисунок 3.2.7. Температурная зависимость выходов целевых продуктов в УКЭ на катализаторах с различным содержанием Al_2O_3 : (а) выход H_2 , (б) выход CO , (в) молярное отношение H_2/CO .

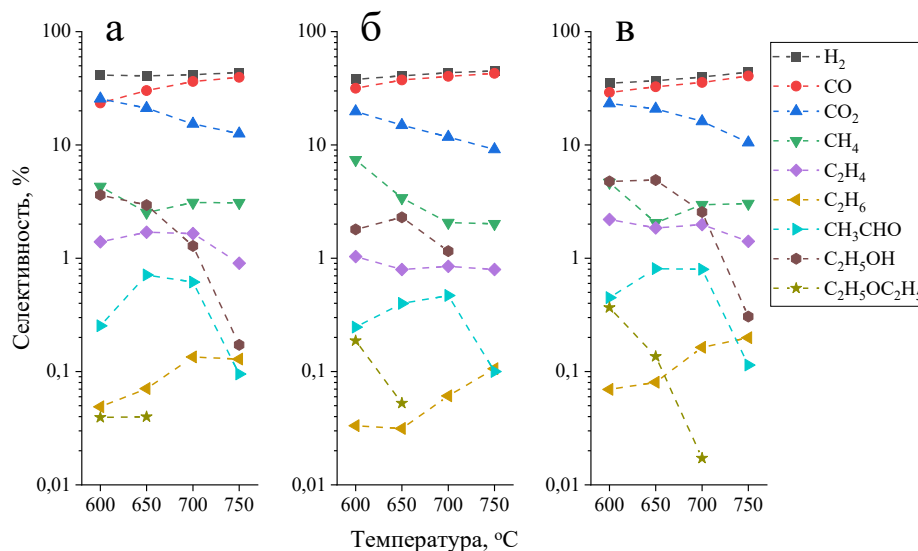


Рисунок 3.2.8. Температурная зависимость селективности по веществам в газовой фазе в УКЭ на катализаторах с различным содержанием Al_2O_3 : (а) NiCu/5ACZ, (б) NiCu/50ACZ, (в) NiCu/75ACZ.

3.2.3. Исследование стабильности работы катализаторов в УКЭ

Исследование стабильности катализаторов NiCu/ACZ в УКЭ проводилось в течение 7 часов при температуре 650 °C и мольном соотношении CO_2 :этанол = 1,8:1. Установлено, что соотношение Al/Zr в катализаторе оказывает значительное влияние на стабильность в реакции УКЭ. Наибольшими конверсиями реагентов обладал образец **NiCu/50ACZ**, для которого конверсии этанола и CO_2 достигали 88 и 54 % соответственно. Для **NiCu/5ACZ** и **NiCu/75ACZ** конверсия этанола составила 82 % и 77 % соответственно, тогда как конверсия CO_2 – 46 % и 53 % соответственно. Наименьшую стабильность проявил катализатор **NiCu/5ACZ**: снижение конверсии этанола через 3 часа реакции составило 50 %, тогда как для CO_2 — 31 %.

Катализатор **NiCu/50ACZ** продемонстрировал более высокую стабильность по сравнению с **NiCu/5ACZ**: в течение 7 часов УКЭ конверсия этанола на **NiCu/50ACZ** уменьшилась всего на 7 %, а конверсия CO_2 — на 3 %. Дальнейшее увеличение содержания оксида алюминия (образец **NiCu/75ACZ**) обеспечило относительно высокие показатели конверсий: снижение конверсии этанола и CO_2 через 2 часа работы (12 и 9 % соответственно).

Стабильность выходов H_2 и CO коррелировала с конверсией — при снижении конверсии этанола и CO_2 наблюдалось уменьшение выходов H_2 и CO , тогда как выход метана оставался стабильным для образцов всех составов. Наибольший выход H_2 (79 %) в начале 7-часового эксперимента достигнут для образца **NiCu/50ACZ**. Отношение H_2/CO было наименьшим для образца **NiCu/50ACZ** (1,08), для **NiCu/75ACZ** оно было выше (1,14), тогда как для **NiCu/5ACZ** наблюдался рост отношения H_2/CO с 1,29 в начале реакции до значения 1,64 через 3 часа протекания процесса, после чего показатель снизился до 1,50 и оставался стабильным до конца 7-часовой реакции УКЭ (рисунок 3.2.11).

Пунктирными линиями на **рисунке 3.2.10** обозначены равновесные выходы продуктов УКЭ при 650 °С, давлении 1 атм и соотношении реагентов $\text{CO}_2/\text{этанол} = 1,8$.

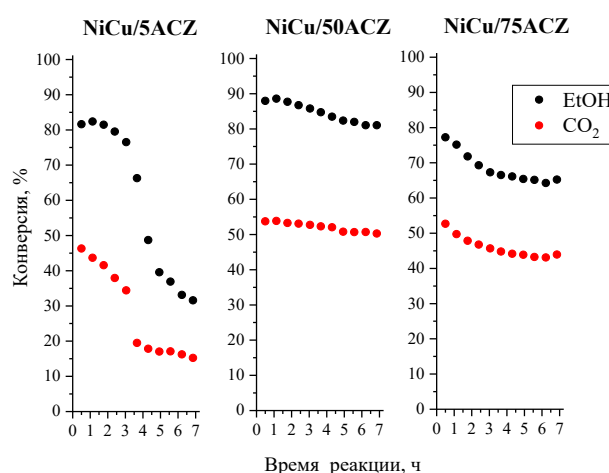


Рисунок 3.2.9. Конверсии этанола и CO_2 в течение 7 часов УКЭ на образцах с различным содержанием Al_2O_3 .

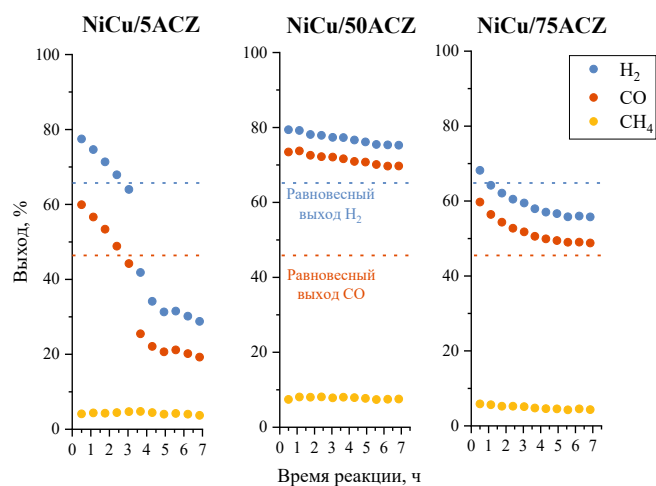


Рисунок 3.2.10. Выходы H_2 , CO и CH_4 в течение 7 часов УКЭ на образцах с различным содержанием Al_2O_3 .

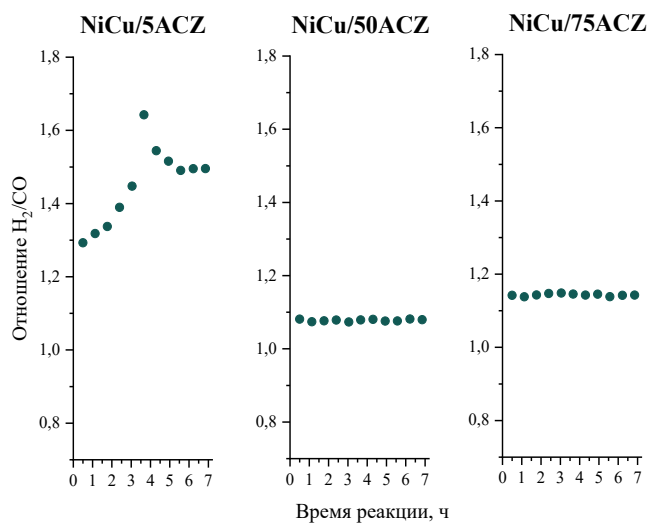


Рисунок 3.2.11. Отношение H_2/CO в течение 7 часов УКЭ на образцах с различным содержанием Al_2O_3 .

Селективность по основным продуктам (H_2 , CO , а также CH_4 , образующемуся в следовых количествах) была высокой для всех образцов ($>90\%$) (рисунок 3.2.12). Максимальное значение зафиксировано для NiCu/50ACZ, для которого селективность достигала 99 %.

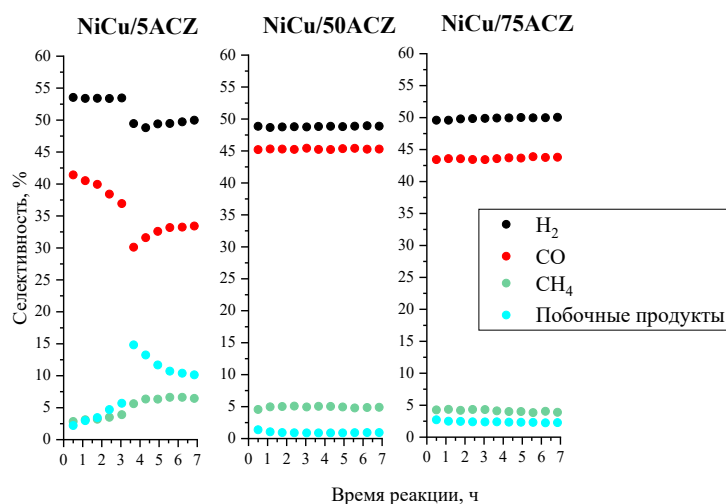


Рисунок 3.2.12. Селективность по продуктам в течение 7 часов УКЭ на образцах с различным содержанием Al_2O_3 .

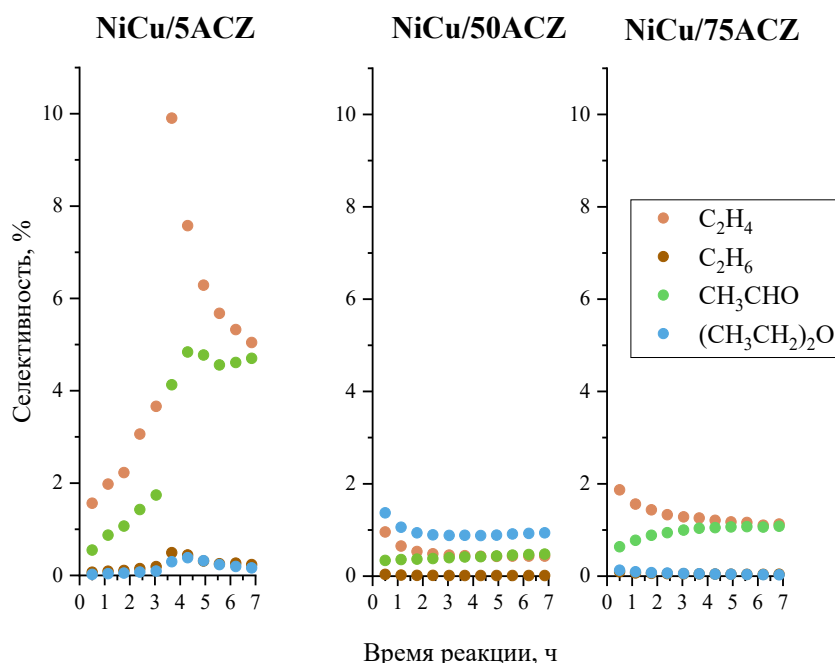


Рисунок 3.2.13. Селективность по побочным продуктам в течение 7 часов УКЭ на образцах с различным содержанием Al_2O_3 .

3.2.4. Характеристики образцов после УКЭ

РФА. Качественный анализ образцов после УКЭ показал, что фазовый состав образцов после реакции идентичен исходному, за исключением наличия фазы графитированного углерода (рисунки 3.2.14–3.2.16).

Размер кристаллитов (таблица 3.2.10) металлической фазы Ni остался неизменным. Кроме того, отсутствовало смещение дифракционного пика Ni (111) в область меньших углов 2θ для образцов NiCu/50ACZ и NiCu/75ACZ,

тогда как для образца **NiCu/5ACZ** такое смещение наблюдалось по сравнению с образцом до реакции.

Фаза $t\text{-ZrO}_2$ не претерпела изменений. Для образцов **NiCu/50ACZ** и **NiCu/75ACZ**, содержащих фазу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, наблюдалось уменьшение размеров кристаллитов фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 14–15 до 6 нм. Параметры элементарной ячейки фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответствовали значениям исходных образцов.

Таблица 3.2.10. Размеры кристаллитов фаз в образцах с различным содержанием Al_2O_3 после УКЭ.

Образец	Средний размер кристаллитов, нм		
	Ni (111)	$t\text{-ZrO}_2$ (101)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (440)
NiCu/5ACZ	35	18	—
NiCu/50ACZ	10	13	6
NiCu/75ACZ	13	8	6

Примечание: погрешность определения размеров ОКР составляет ± 10 отн. %.

Таблица 3.2.11. Параметры кристаллической решетки фаз образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКЭ

Образец	Ni	$t\text{-ZrO}_2$			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
	a, Å	a, Å	c, Å	c/a	a, Å
NiCu/5ACZ	3,530(1)	3,622(1)	5,203(2)	1,437(1)	—
NiCu/50ACZ	3,520(2)	3,606(1)	5,164(8)	1,432(2)	7,911(8)
NiCu/75ACZ	3,521(1)	3,610(1)	5,139(3)	1,423(1)	7,916(5)

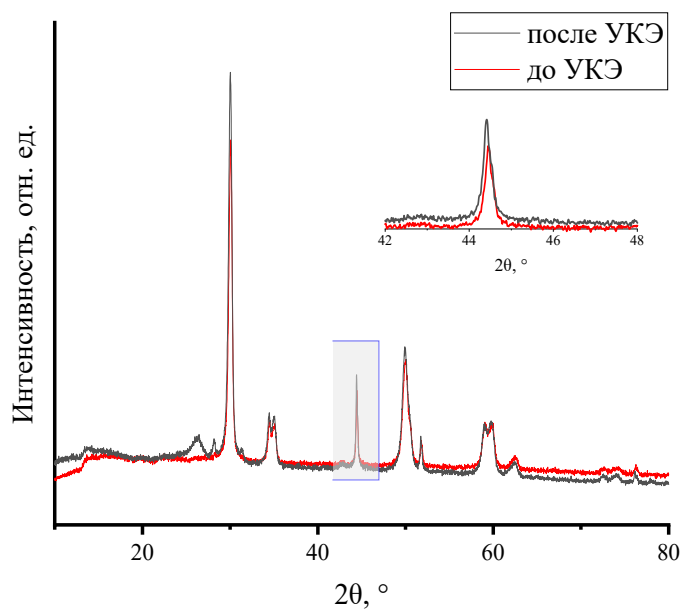


Рисунок 3.2.14. Дифрактограммы катализатора NiCu/5ACZ в исходном состоянии и после реакции УКЭ.

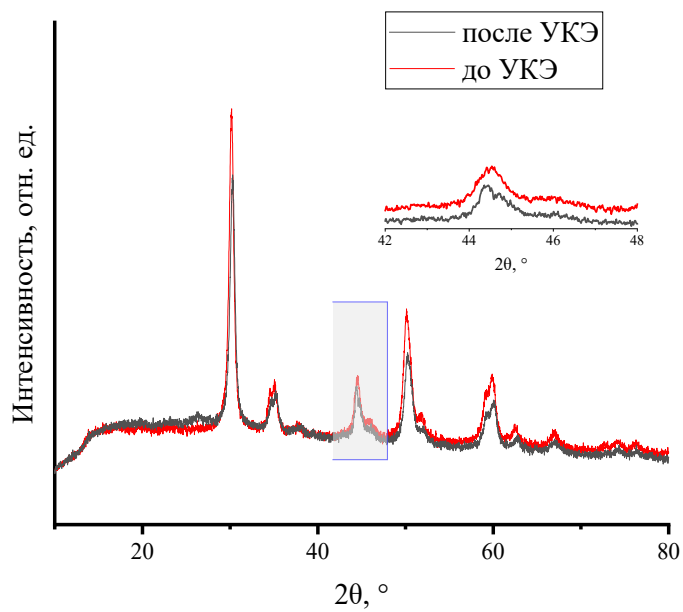


Рисунок 3.2.15. Дифрактограммы катализатора NiCu/50ACZ в исходном состоянии и после реакции УКЭ.

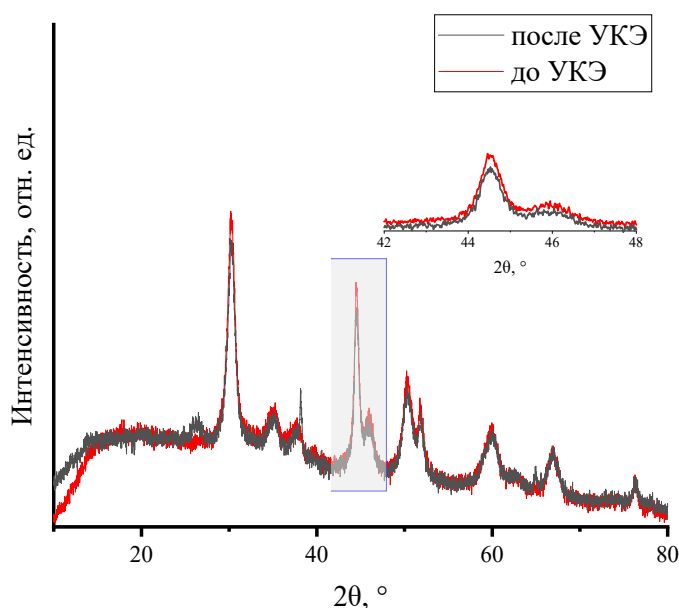


Рисунок 3.2.16. Дифрактограммы катализатора NiCu/75ACZ в исходном состоянии и после реакции УКЭ.

ФМР-спектроскопия. Образцы после УКЭ были исследованы методом ФМР. На полученных спектрах (**рисунок 3.2.17**) наблюдалось существенное влияние реакционной среды УКЭ на параметры спектров ФМР для образца **NiCu/5ACZ**, в частности, на ширину линии сигнала ФМР и фактор асимметрии. Для **NiCu/5ACZ** зафиксировано заметное сужение линии сигнала ФМР с одновременным ростом фактора асимметрии относительно исходного катализатора. Для образцов **NiCu/50ACZ** и **NiCu/75ACZ** изменения магнитного состояния частиц активной фазы не наблюдались.

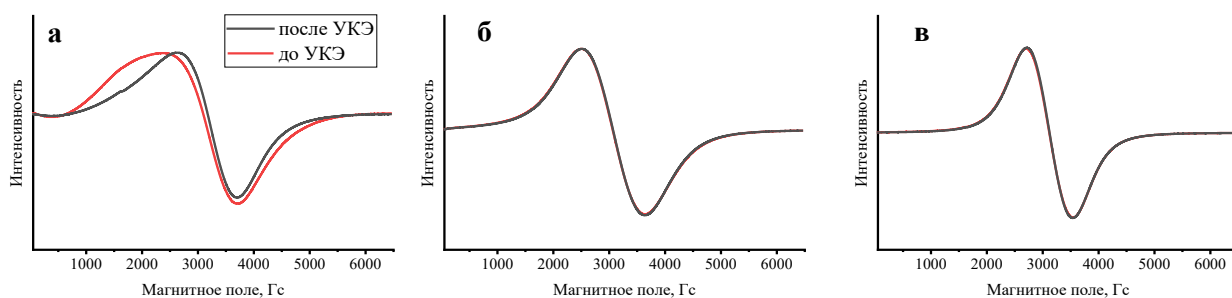


Рисунок 3.2.17. Спектры ферромагнитного резонанса катализаторов NiCu/ACZ в исходном состоянии и после реакции УКЭ: (а) NiCu/5ACZ; (б) NiCu/50ACZ; (в) NiCu/75ACZ.

КР-спектроскопия. В КР-спектрах образцов после УКЭ зарегистрированы две полосы с максимумами при 1378 и 1581 см^{-1} (**рисунок 3.2.18**). Углеродные отложения наблюдались во всех точках записи КР-спектров, что свидетельствует об их однородности (**рисунок 3.2.19**). Установлено, что наибольшее отношение I_D/I_G зафиксировано для образца **NiCu/50ACZ** и составляет 1,35, тогда как наименьшее значение наблюдалось для **NiCu/5ACZ** и составило 1,21.

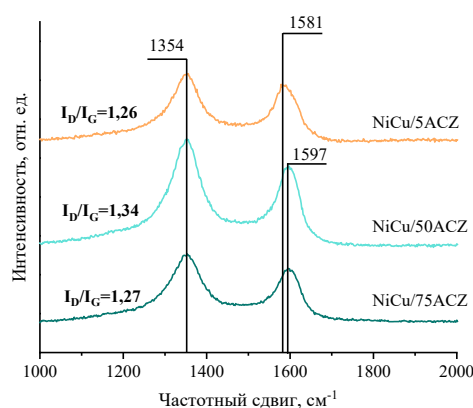


Рисунок 3.2.18. КР-спектры в области нахождения D- и G-полос для образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКЭ ($\lambda_{\text{возб}} = 514,5 \text{ нм}$).

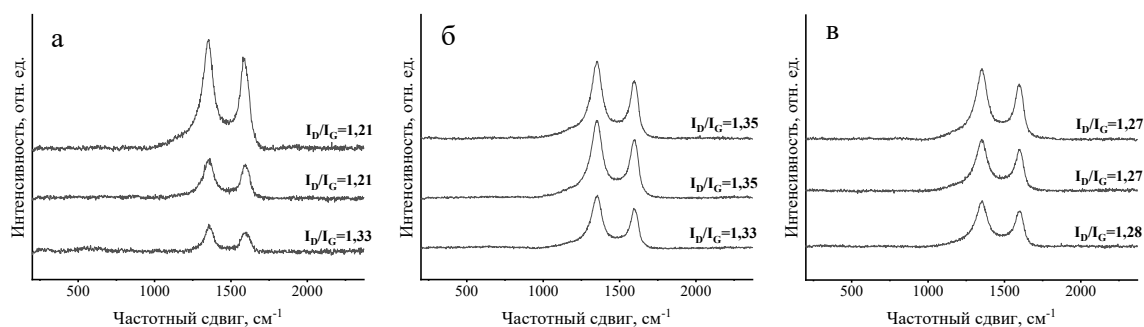


Рисунок 3.2.19. КР-спектры образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКЭ, зарегистрированные в различных точках поверхности ($\lambda_{\text{возб}} = 514,5 \text{ нм}$): (а) NiCu/5ACZ; (б) NiCu/50ACZ; (в) NiCu/75ACZ.

ТГА. Оработанные в процессе УКЭ катализаторы были исследованы методом ТГА в токе воздуха (**рисунки 3.2.20, 3.2.21**). На профилях ТГА зафиксировано несколько этапов изменения массы: десорбция воды и продуктов реакции (до 260 $^{\circ}\text{C}$) [144], окисление никеля (260–500 $^{\circ}\text{C}$) и окисление углерода (500–700 $^{\circ}\text{C}$) [145].

Во всех образцах, кроме **NiCu/5ACZ**, в интервале температур 260–500 °C наблюдалось увеличение массы, обусловленное окислением никеля. Следует отметить, что отсутствие явного пика окисления наночастиц никеля для образца **NiCu/5ACZ** связано с блокировкой углеродом, вследствие чего окисление частиц происходит параллельно с окислением углеродной оболочки при более высоких температурах.

На основании потери массы в диапазоне 500–700 °C было определено содержание углерода в отработанных катализаторах. Установлено, что наибольшее количество углеродных отложений было у образца **NiCu/5ACZ** и составило 34,3 масс. %, тогда как в образцах **NiCu/50ACZ** и **NiCu/75ACZ** оно составило 8,0 и 8,1 масс. % соответственно (рисунок 3.2.20).

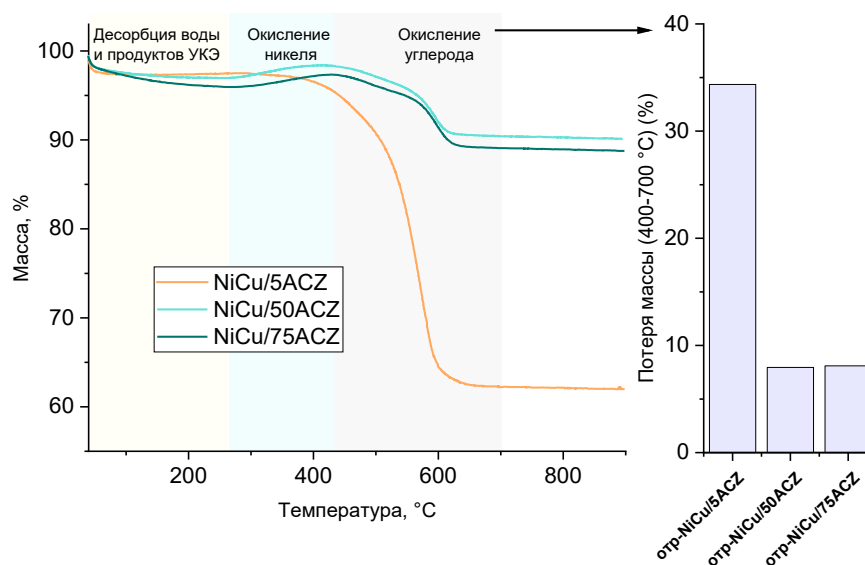


Рисунок 3.2.20. Результаты термогравиметрического анализа для образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКЭ.

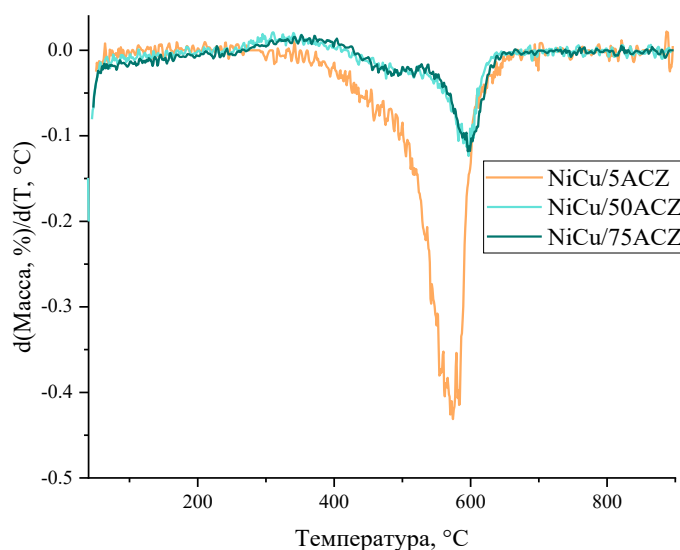


Рисунок 3.2.21. Дифференциальные термогравиметрические кривые для образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКЭ.

3.2.5. Структурно-фазовые характеристики восстановленных NiCu/ACZ систем

К началу каталитических испытаний образцы представляли собой системы, морфология и структура которых зависели от содержания Al_2O_3 в носителе. Увеличение концентрации оксида алюминия приводило к изменению фазового состава: от преобладающего содержания $t\text{-ZrO}_2$ для **NiCu/5ACZ** к появлению кристаллической фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для **NiCu/50ACZ** и **NiCu/75ACZ** (рисунок 3.2.2).

Наименьший размер ОКР активной фазы, составивший 11 нм, был зафиксирован для образца **NiCu/50ACZ** (таблица 3.2.3). В то же время методом ФМР наблюдалось сужение сигнала с ростом содержания оксида алюминия. Это свидетельствует о поликристаллическом строении частиц активной фазы в образце **NiCu/50ACZ**. Наблюдаемое расхождение данных объясняется тем, что из ширины дифракционных пиков фазы никеля определяются размеры кристаллитов, которые можно связать с размером отдельных областей когерентного рассеяния, тогда как методом ФМР эти кристаллиты идентифицируются как единая магнитосвязанная частица (рисунки 3.2.2, 3.2.4).

При сравнении ширины сигнала ФМР у образцов Ni/ACZ и NiCu/ACZ наблюдается её уменьшение (таблицы 3.1.5 и 3.2.8) — признак образования медно-никелевого сплава.

Восстановление активной фазы никеля из шпинельных форм на образцах **NiCu/50ACZ** и **NiCu/75ACZ** позволяет получить наночастицы Ni, обладающие сильным взаимодействием с носителем и развитой удельной поверхностью (таблица 3.2.9). Стоит отметить более высокую температуру восстановления шпинельных форм для образца **NiCu/75ACZ** (865 °C) по сравнению с **NiCu/50ACZ** (842 °C), что связано с присутствием дополнительных диффузионных ограничений вследствие образования более крупных кристаллитов во время формирования фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (таблица 3.2.3). Выявленные структурно-текстурные характеристики послужили основой для интерпретации данных каталитической активности в процессе УКЭ.

3.2.6. Каталитическая активность NiCu/ACZ систем в УКЭ

Для всех образцов конверсии реагентов и выходы целевых продуктов возрастают при повышении температуры (рисунки 3.2.6, 3.2.7). Наиболее высокие конверсии этанола и CO_2 — 100 % и 67 % соответственно — достигаются на катализаторе **NiCu/50ACZ** при 750 °C (рисунок 3.2.6).

Превышение конверсии этанола над конверсией CO_2 указывает на высокий вклад реакции разложения спирта, продуктами которой могут выступать метан (раздел 3.1, уравнение (3.2)) или этилен (раздел 3.1, уравнение (3.3)). Наибольшая селективность по этилену, составившая около 2 мол. %, наблюдалась для образца **NiCu/75ACZ**. При повышении температуры фиксируется существенное снижение концентрации метана, наиболее выраженное для образца **NiCu/50ACZ**. Это указывает на протекание углекислотной конверсии метана (раздел 3.1, уравнение (3.4)), образующегося при разложении этанола на наночастицах никеля [1].

Заметное снижение мольного отношения H_2/CO и повышение выхода CO при сохранении выхода водорода с ростом температуры объясняются как

увеличением вклада реакции углекислотного риформинга метана, так и увеличением вклада обратной реакции конверсии водяного газа (*раздел 3.1, уравнение (3.5)*). При росте концентрации оксида алюминия в составе носителя наблюдалось повышение селективности по диэтиловому эфиру при температурах 600 и 650 °С (*раздел 3.1, уравнение (3.6)*) (**рисунок 3.2.8**), что связывают с повышенной кислотностью образцов с высоким содержанием оксида алюминия [152].

Исследование стабильности катализаторов с биметаллической активной фазой в процессе УКЭ проводилось в течение 7 часов. Для образца **NiCu/5ACZ** было зафиксировано значительное уменьшение каталитической активности после 3 часов реакции. Конверсии этанола и CO₂ снизились на 50,0 и 31,1 % соответственно (**рисунок 3.2.9**). Одновременно со снижением конверсий наблюдалось уменьшение выходов целевых продуктов (**рисунок 3.2.10**).

Распределение селективности по основным и побочным продуктам на **NiCu/5ACZ** также претерпело существенные изменения в период дезактивации катализатора. Резкое падение селективности по H₂ и CO, сопровождающееся ростом селективности по побочным продуктам, свидетельствует о дезактивации металлической фазы вследствие блокировки активных центров углеродными отложениями. Данный вывод подтверждается результатами термогравиметрического анализа (**рисунок 3.2.20**), показавшими высокое содержание углерода (~34 масс. %) в образце после УКЭ.

На рентгеновских дифрактограммах **NiCu/5ACZ** наблюдался сдвиг дифракционных пиков фазы никеля в область меньших углов по сравнению с дифрактограммами образца до реакции УКЭ, что является признаком обогащения Ni-Cu фазы медью (**рисунок 3.2.14**). Кроме того, результаты ФМР указали на уменьшение магнитной упорядоченности частиц никеля вследствие образования твердого раствора замещения с медью.

Селективность **NiCu/5ACZ** по продуктам позволяет сделать выводы о протекании побочных реакций. Селективность по водороду после 3 часов УКЭ значительно снижается, а затем остается стабильной, что может объясняться

блокировкой части активной фазы никеля углеродом. Повышение соотношения H_2/CO (до 1,6) в момент дезактивации указывает на низкую степень газификации углерода. Рост селективности по метану и ацетальдегиду с последующей стабилизацией их выходов свидетельствует об уменьшении вклада реакции риформинга метана и о преобладании побочных процессов, предположительно происходящих на участках носителя, удаленных от пассивированной углеродом металлической фазы.

Образец **NiCu/50ACZ** продемонстрировал существенно более высокую стабильность в УКЭ по сравнению с **NiCu/5ACZ**: снижение конверсии этанола и CO_2 составило всего 6,9 и 3,4 % соответственно. Селективность по основным продуктам реакции УКЭ оставалась стабильной, а содержание побочных продуктов не превышало 2 %.

Анализ образования побочных продуктов (**рисунок 3.2.13**) показал, что в течение 7 часов реакции селективность по этилену и диэтиловому эфиру снижалась, выходя на плато. Это позволяет сделать вывод о наличии на поверхности образца кислотных центров дегидратации, которые частично дезактивируются в ходе процесса. Следует отметить, что выход диэтилового эфира на данном катализаторе был выше, чем на остальных образцах.

Характерным отличием **NiCu/75ACZ** от **NiCu/50ACZ** стало более интенсивное снижение конверсии реагентов и выходов продуктов. Конверсии этанола и CO_2 уменьшились на 12 и 9 % соответственно, тогда как выходы водорода и CO уменьшились на 12,4 и 10,9 % соответственно. Причиной дезактивации **NiCu/75ACZ** является образование углерода с более высокой степенью графитированности ($I_D/I_G = 1,27$) по сравнению с **NiCu/50ACZ** ($I_D/I_G = 1,35$). Кроме того, более сильное взаимодействие металл-носитель для **NiCu/75ACZ** препятствует передвижению частиц активной фазы от углеродных отложений, что приводит к пассивации наночастиц никеля углеродом. Одновременно со снижением конверсии и выходов основных продуктов фиксировалось уменьшение селективности по этилену и рост селективности по ацетальдегиду. Отсутствие спекания $\gamma-Al_2O_3$ в оксидном носителе во время УКЭ

для образца **NiCu/75ACZ** объясняется возможным разрыхлением носителя углеродом, что было зафиксировано методом ТГА (рисунок 3.2.20). Стоит отметить, что для образцов **NiCu/50ACZ** и **NiCu/75ACZ** изменений магнитной структуры частиц активной фазы не наблюдалось, что подтверждается постоянством ширины сигнала ФМР для образцов до и после УКЭ.

Обобщая полученные результаты, можно сделать заключение, что стабильность каталитической системы **NiCu/ACZ** определяется характером протекания процессов коксообразования. В случае образца **NiCu/5ACZ** дезактивация проявляется наиболее интенсивно после 3 часов реакции УКЭ вследствие интенсивного углеродоотложения с образованием графитированного углерода. Для катализатора **NiCu/75ACZ** частичная потеря активности обусловлена образованием углерода на поверхности наночастиц активной фазы, которые сильно взаимодействуют с носителем, что не позволяет избежать их пассивации углеродом. Для **NiCu/50ACZ** более высокая активность и стабильность объясняются высокой удельной поверхностью никеля и образованием углерода с более низкой степенью графитированности, способного окисляться с последующим очищением поверхности наночастиц никеля.

3.3. Влияние количества Al_2O_3 в системах $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ на их физико-химические характеристики и каталитические свойства в реакции УКГ

Процесс УКГ характеризуется более сложным механизмом реакции по сравнению с конверсией этанола. Это обусловлено более высоким содержанием углерода в молекуле, высокой вязкостью глицерина, склонностью к термическому разложению и полимеризации, в результате чего, помимо газообразных продуктов, образуются жидкие кислородсодержащие соединения и смолообразные продукты, которые могут приводить к быстрой дезактивации катализатора [153].

Процесс углекислотной конверсии глицерина может быть описан уравнением ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow 3\text{H}_2 + 4\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), однако на практике он

сопровождается реакцией термического разложения глицерина ($C_3H_8O_3 \rightarrow 3CO + 4H_2$) и побочными реакциями, описанными в главе 1.

Рассмотренные в разделе 3.2 биметаллические системы, промотированные медью, продемонстрировали недостаточную стабильность в условиях реакции УКЭ. В связи с этим для дальнейшего исследования процесса УКГ были выбраны катализаторы Ni/xACZ с никелевой активной фазой, характеристики которых представлены в разделе 3.1.

Образцы серии Ni/xACZ с различным содержанием Al_2O_3 были исследованы в процессе углекислотной конверсии глицерина при температуре 700 °С. Установлено, что, аналогично результатам для углекислотной конверсии этанола, состав носителя оказывает определяющее влияние на устойчивость системы к коксованию. В данном разделе особое внимание уделено установлению взаимосвязи состава носителя, формы образующихся углеродных отложений и стабильности процесса УКГ. Для детального изучения причин дезактивации и состояния активной фазы после реакции использовался комплекс физико-химических методов, включая РФА, КР-спектроскопию, ТГА и ФМР.

3.3.1. Исследование стабильности катализаторов в процессе УКГ

Исследование стабильности катализаторов в УКГ проводилось в течение 7 часов при температуре 700 °С. Установлено, что состав носителя оказывает заметное влияние на каталитические свойства систем. Образец **Ni/50ACZ** продемонстрировал наиболее высокие начальные значения конверсии CO_2 (49 %) и глицерина (58 %). Образец **Ni/75ACZ** показал колебания конверсии глицерина, которая сначала увеличивалась с 55 % до 65 % в течение первых 3 часов, а затем снизилась до 52 % (**рисунок 3.3.1**). Наибольшую стабильность конверсии глицерина продемонстрировал образец **Ni/20ACZ**, у которого начальная конверсия глицерина составляла 56 % с увеличением до 61 % через 7 часов УКГ.

Для всех исследуемых образцов отмечалось постепенное снижение конверсии CO_2 со временем, что является признаком дезактивации фазы никеля. Кроме того, наблюдалось постепенное уменьшение выходов H_2 и CO . Характерной особенностью процесса является динамика образования метана. В отличие от целевых продуктов, его выход монотонно возрастал на протяжении всего эксперимента для всех составов. Наиболее заметный рост выхода CH_4 (с 9 % до 16 %) зафиксирован для образца **Ni/75ACZ**, что свидетельствует об ухудшении способности к разрыву связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ на наночастицах никеля. Выходы побочных углеводородов C_2H_4 и C_2H_6 оставались низкими (менее 8 %) и изменялись незначительно (**рисунок 3.3.2**).

Отношение H_2/CO и его стабильность во времени зависели от состава катализатора. Для образца **Ni/20ACZ** зафиксировано снижение отношения с 1,28 до 0,98, что указывает на улучшение протекания реакции газификации углерода по мере протекания процесса. Наибольшую стабильность отношения H_2/CO проявил **Ni/50ACZ**, поддерживая значение на уровне $\sim 1,1$ на протяжении 7 часов УКГ. Для **Ni/75ACZ** наблюдалось постепенное снижение соотношения с 1,10 до 1,04 (**рисунок 3.3.3**).

Селективность по водороду и CO оставалась на высоком уровне ($>85\%$), однако имела тенденцию к небольшому снижению к концу каталитического эксперимента, что сопровождалось ростом селективности по метану. Образец **Ni/50ACZ** продемонстрировал наилучшее сохранение селективности по целевым продуктам (**рисунок 3.3.4**): селективность по водороду и CO составила 90 %, тогда как для **Ni/20ACZ** и **Ni/75ACZ** она составляла 86 %.

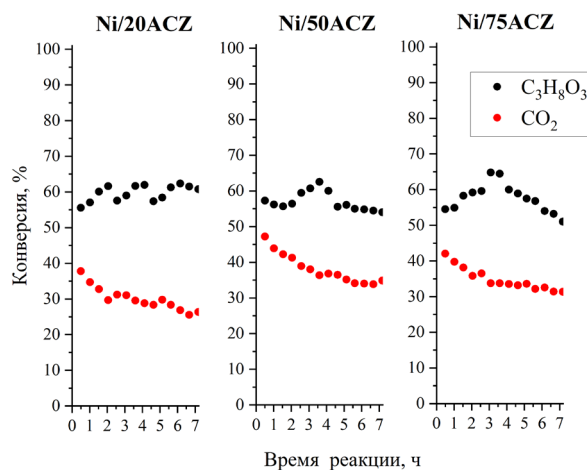


Рисунок 3.3.1. Конверсии глицерина и CO_2 в течение 7 часов УКГ на образцах с различным содержанием Al_2O_3 .

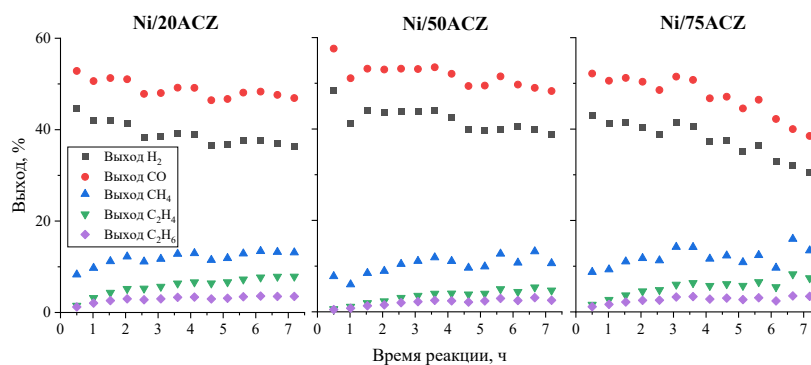


Рисунок 3.3.2. Выходы H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 и C_2H_6 в течение 7 часов УКГ на образцах с различным содержанием Al_2O_3 .

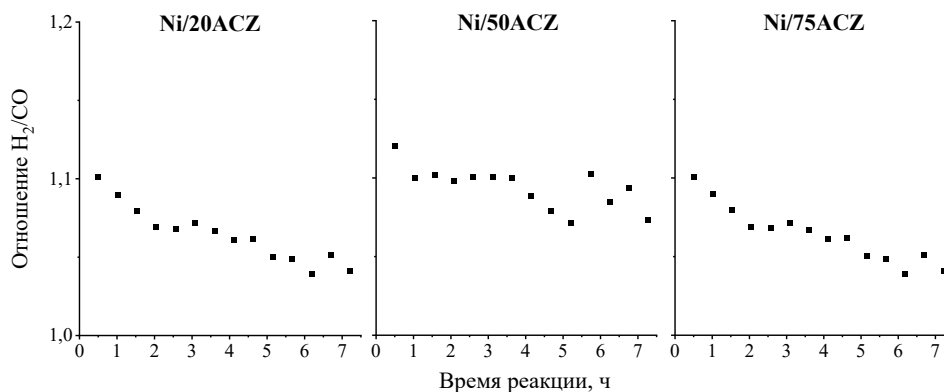


Рисунок 3.3.3. Отношение H_2/CO в течение 7 часов УКГ на образцах с различным содержанием Al_2O_3 .

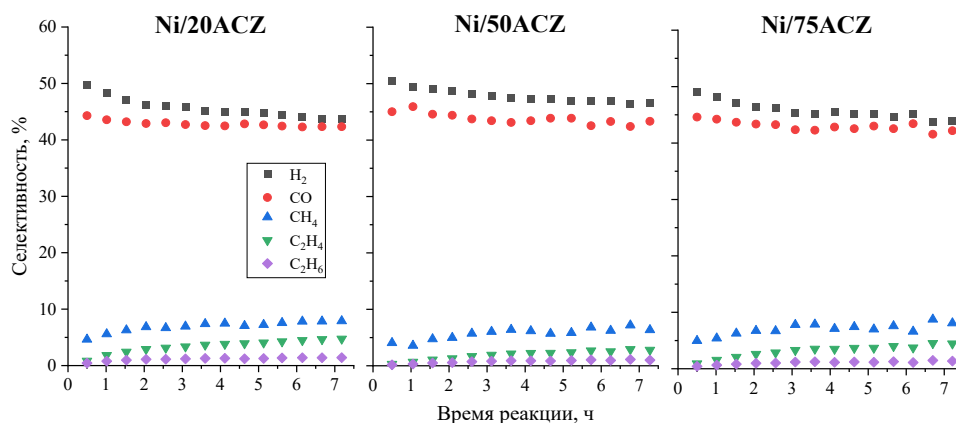


Рисунок 3.3.4. Селективность по продуктам в течение 7 часов УКГ на образцах с различным содержанием Al_2O_3 .

3.3.2. Характеристики образцов после реакции УКГ

РФА. Анализ образцов после 7 часов УКГ показал наличие дифракционных пиков, характерных для фаз t-ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Ni , а также появление дифракционного пика при $2\theta = 26^\circ$, соответствующего графитированному углероду (рисунок 3.3.5).

Наблюдался сдвиг дифракционных пиков фазы никеля после УКГ в область больших углов, свидетельствующий об изменении кристаллической структуры активной фазы. Сдвиг дифракционных пиков фазы никеля зависел от количества оксида алюминия и уменьшался в ряду: $\text{Ni/20ACZ} > \text{Ni/50ACZ} > \text{Ni/75ACZ}$. Анализ размеров ОКР (таблица 3.3.1) показал, что средний размер кристаллитов никеля в образцах практически не изменился после УКГ.

Таблица 3.3.1. Размеры ОКР фаз в образцах с различным содержанием Al_2O_3 после УКГ.

Образец	Средний размер кристаллитов, нм		
	Ni (111)	t-ZrO ₂ (101)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (440)
Ni/20ACZ	26	13	—
Ni/50ACZ	15	12	9
Ni/75ACZ	13	8	6

Примечание: погрешность определения размеров ОКР составляет ± 10 отн. %.

Таблица 3.3.2. Параметры кристаллической решетки фаз образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКГ.

Образец	Ni	t-ZrO ₂			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
	a, Å	a, Å	c, Å	c/a	a, Å
Ni/20ACZ	3,515(1)	3,620(2)	5,162 (3)	1,426(1)	—
Ni/50ACZ	3,523(3)	3,618(1)	5,168(6)	1,428(2)	7,917(8)
Ni/75ACZ	3,529(1)	3,622(1)	5,169(8)	1,427(1)	7,911(5)

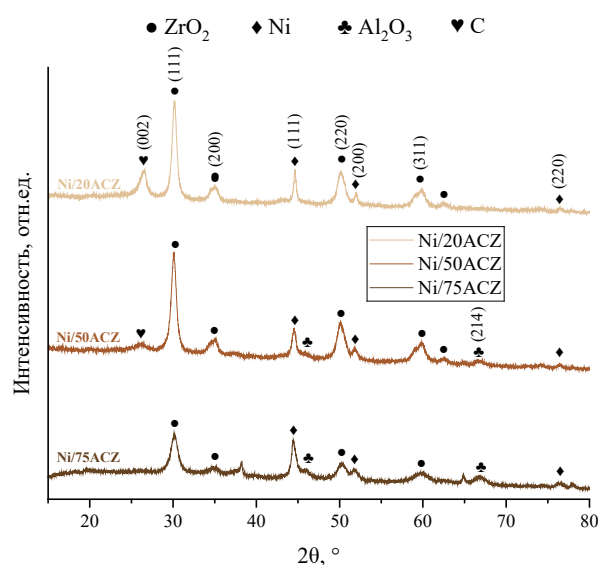


Рисунок 3.3.5. Дифрактограммы образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКГ.

Спектроскопия ФМР. Образцы после УКГ были исследованы методом спектроскопии ФМР (рисунок 3.3.6). Для всех образцов зафиксировано уменьшение ширины линии ФМР по сравнению с образцами до проведения УКГ, что указывает на нарушение магнитной упорядоченности, которое может быть вызвано внедрением атомов углерода в кристаллическую решетку никеля. Для образца Ni/20ACZ ширина линии ФМР уменьшилась с 1622 до 1183 Гс, для Ni/50ACZ — с 1471 до 1119 Гс, а для Ni/75ACZ — с 1186 до 971 Гс.

Абсолютное значение ширины сигнала ФМР снижалось с увеличением содержания Al_2O_3 в составе носителя. Кроме того, установлено, что рост содержания Al_2O_3 приводит к уменьшению различия в ширине сигнала ФМР у образцов до и после УКГ — уменьшение ширины сигнала составило 27,1 %, 23,9 % и 18,1 % для катализаторов Ni/20ACZ, Ni/50ACZ и Ni/75ACZ соответственно.

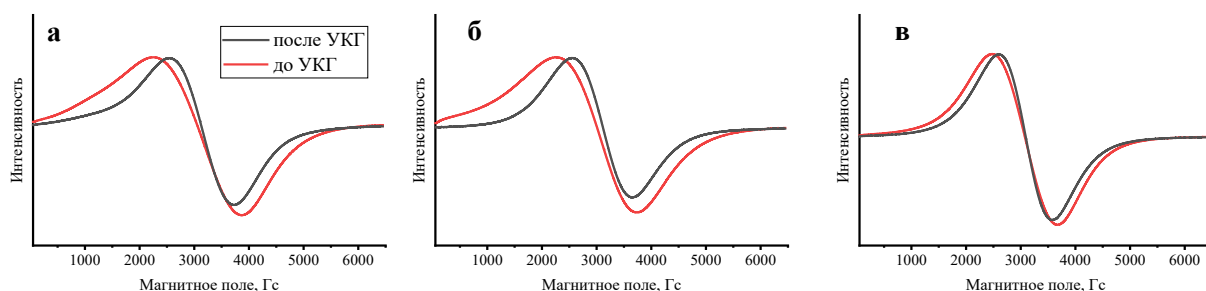


Рисунок 3.3.6. Спектры ферромагнитного резонанса катализаторов Ni/ACZ в исходном состоянии и после реакции УКГ: (а) Ni/20ACZ; (б) Ni/50ACZ; (в) Ni/75ACZ.

КР-спектроскопия. В КР-спектрах образцов после УКГ (рисунок 3.3.7) зарегистрированы полосы, характерные для углеродных дефектов — D (≈ 1350 см^{-1}) и sp^2 гибридного углерода — G (≈ 1600 см^{-1}). Установлено, что поверхность всех катализаторов характеризуется неоднородным распределением углеродных отложений. Наименьшее значение I_D/I_G (1,03–1,17) зафиксировано для образца Ni/20ACZ, что указывает на преобладание графитированного углерода. Для образца Ni/50ACZ значение I_D/I_G составило 1,40–1,61, что свидетельствует о формировании менее упорядоченного углерода. Для Ni/75ACZ значение I_D/I_G составило 1,17–1,27.

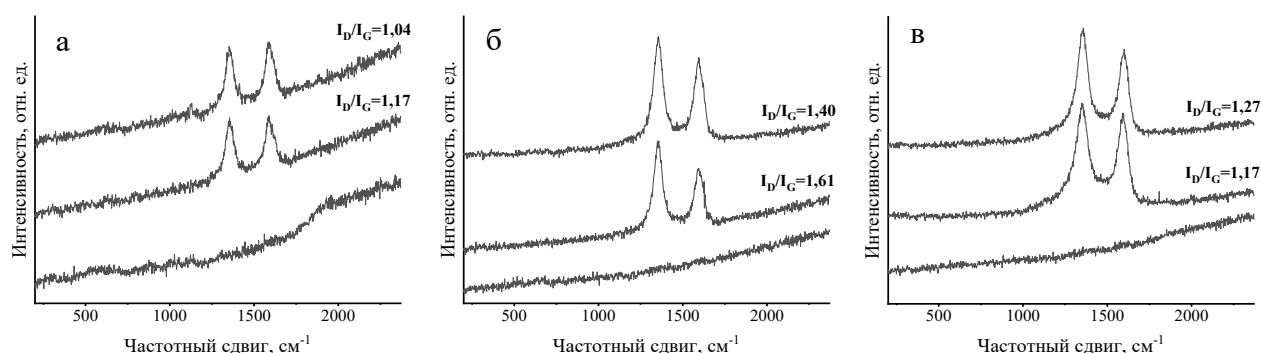


Рисунок 3.3.7. КР-спектры образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКГ, зарегистрированные в различных точках поверхности ($\lambda_{\text{возб}} = 514,5$ нм): (а) Ni/20ACZ; (б) Ni/50ACZ; (в) Ni/75ACZ.

ТГА. Для изучения природы и количества углеродных отложений катализаторы после УКГ были исследованы методом ТГА. На ТГ-профиле образца Ni/20ACZ наблюдалась потеря массы в количестве 19,3 масс. % с

наиболее интенсивным уменьшением массы при 600 °С, что является характерной температурой для окисления графитированных форм углерода.

В случае образца **Ni/75ACZ** потеря массы составила 7,7 % в диапазоне температур менее 600 °С, что указывает на аморфную форму углерода (**рисунок 3.3.8**). Для **Ni/50ACZ** наблюдались как аморфные, так и графитированные формы углерода в количестве 16,3 масс. %.

Отсутствие значительного увеличения массы в области 250–400 °С для всех образцов обусловлено закрытием поверхности никелевой фазы углеродом, который пассивирует активную фазу (**рисунок 3.3.9**).

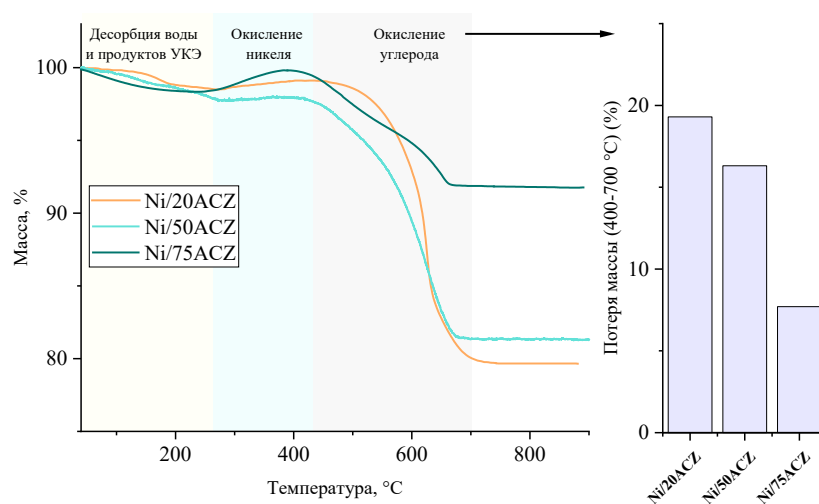


Рисунок 3.3.8. Результаты термогравиметрического анализа для образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКГ.

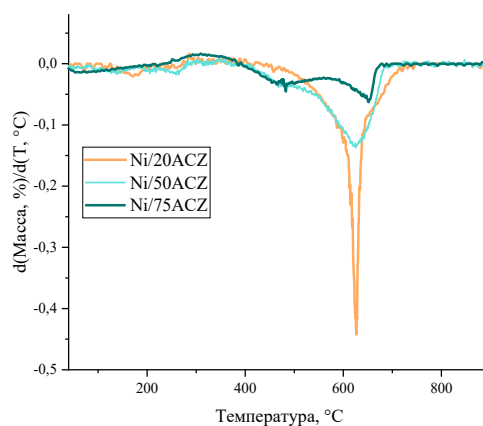


Рисунок 3.3.9. Дифференциальные термогравиметрические кривые для образцов с различным содержанием Al_2O_3 после УКГ.

3.3.3. Активность и стабильность катализаторов, факторы дезактивации в процессах УКЭ и УКГ

Совокупность данных, полученных комплексом физико-химических методов, показывает, что активность каталитической системы в УКГ (рисунок 3.3.10) определяется природой углеродных отложений, а именно степенью их графитированности. В частности, образец **Ni/20ACZ** показал наименьшую начальную активность (таблица 3.3.3), что сопровождалось образованием графитированного углерода, характеризующегося низким значением отношения интенсивностей полос I_D/I_G по данным КР-спектроскопии. Напротив, катализатор **Ni/50ACZ** продемонстрировал наиболее высокую активность. Установлено, что на поверхности данного образца формируется преимущественно аморфный углерод с высоким значением I_D/I_G , который обладает повышенной реакционной способностью в реакции газификации CO_2 , что предотвращает пассивацию активных центров. Катализатор **Ni/75ACZ** показал меньшую активность вследствие образования углерода с более высокой степенью графитированности, чем у **Ni/50ACZ** (рисунок 3.3.7, в).

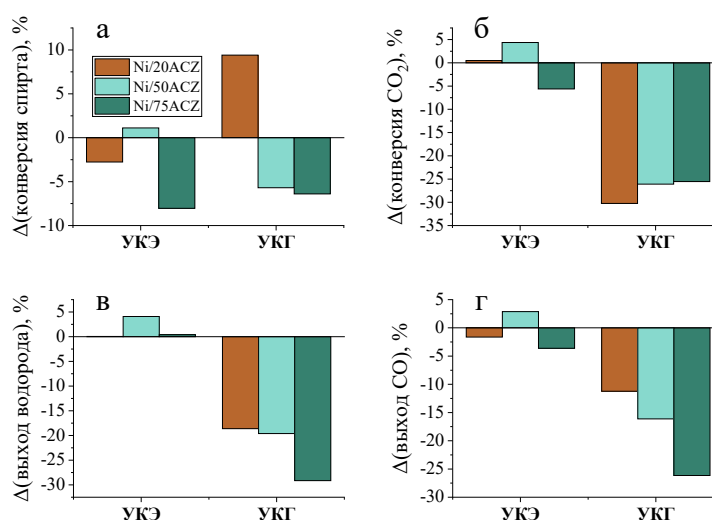


Рисунок 3.3.10. Разница между конверсиями реагентов (или выходами основных продуктов) в конце и начале реакции углекислотной конверсии: (а) конверсия этанола/глицерина; (б) конверсия CO_2 ; (в) выход водорода; (г) выход CO .

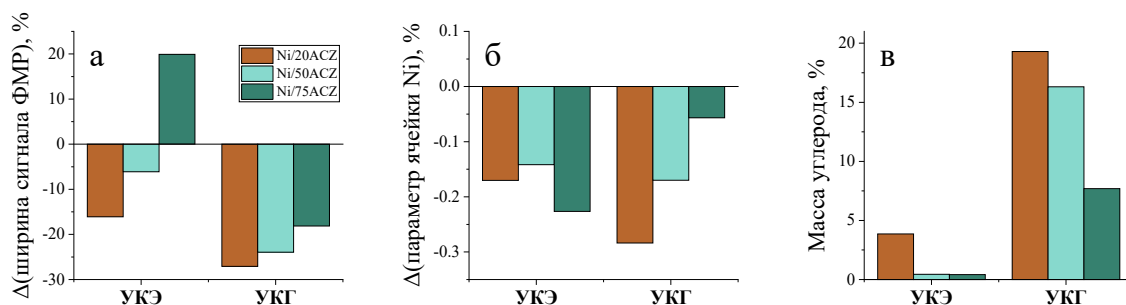


Рисунок 3.3.11. Разница между характеристиками образцов до и после реакций углекислотной конверсии: (а) ширина сигнала ФМР; (б) параметр ячейки фазы никеля; (в) масса углерода.

Таблица 3.3.3. Конверсии реагентов и выходы целевых продуктов в начале 7-часового протекания реакций УКЭ и УКГ для катализаторов с различным содержанием Al_2O_3 .

Образец	УКЭ				УКГ			
	конверсии, %		выходы, %		конверсии, %		выходы, %	
	этанол	CO_2	H_2	CO	глицерин	CO_2	H_2	CO
Ni/5ACZ	79	44	62	58	—	—	—	—
Ni/20ACZ	87	51	71	68	56	38	45	53
Ni/50ACZ	100	63	77	78	58	49	48	58
Ni/75ACZ	99	60	74	76	55	42	43	52

Примечание: Ni/5ACZ в реакции УКГ не исследовали

Для количественной оценки стабильности катализаторов целесообразно использовать изменение конверсии реагентов и выходов водорода и CO за 7 часов эксперимента. Сравнение процессов УКЭ и УКГ выявило существенные различия в поведении систем (рисунки 3.3.10 и 3.3.11). В процессе УКЭ конверсия спирта либо незначительно снижается, либо поддерживается на уровне 99–100 % для Ni/50ACZ, что может быть связано с разрыхлением носителя под действием небольших количеств углеродных отложений, чего не наблюдается в случае Ni/75ACZ, который дезактивируется в УКЭ вследствие спекания.

Конверсия глицерина зависит от количества Al_2O_3 в носителе. Так, для образца Ni/20ACZ конверсия глицерина за 7 часов возрастает, тогда как образцы

Ni/50ACZ и **Ni/75ACZ** демонстрируют снижение конверсии. Наблюдаемое увеличение конверсии глицерина для образца **Ni/20ACZ** объясняется частичной пассивацией активной фазы никеля по отношению к реакции риформинга и преобладанием побочных процессов разложения глицерина с образованием H_2 , CH_4 , C_2H_4 и C_2H_6 , что влияет на расчетное значение конверсии.

Установлено, что в условиях УКЭ конверсия CO_2 в значительной мере сохраняется, в частности для **Ni/50ACZ** она практически неизменна, тогда как в процессе УКТ она значительно снижается на протяжении 7 часов эксперимента. Выявлена корреляция между величиной падения конверсии CO_2 и изменением выходов продуктов: более интенсивное уменьшение конверсии CO_2 сопровождается меньшим снижением выходов по водороду и CO . Это указывает на протекание побочных реакций разложения глицерина, что частично компенсирует потребление глицерина в реакции риформинга и влияет на расчетные показатели конверсии глицерина и CO_2 . Данное наблюдение подтверждает ранее высказанное предположение о конкуренции процессов конверсии и термического разложения.

Для образцов **Ni/ACZ** наблюдается корреляция между степенью дезактивации в УКТ, уменьшением ширины сигнала ФМР, уменьшением параметра элементарной ячейки никеля и количеством углеродных отложений у образцов после использования в реакции УКТ (**рисунок 3.3.12**). Ранее проведенные исследования методом ПЭМ для образцов с низким содержанием Al_2O_3 в носителе показали отсутствие контакта наночастиц никеля с оксидным носителем (**рисунок 3.1.5, а, ж**). Кроме того, в образцах с низкой концентрацией Al_2O_3 , используемых в процессе УКТ, образуется значительное количество углеродных отложений с температурой окисления выше $600\text{ }^{\circ}C$ (**рисунок 3.3.9**), которые не вызывают значительной дезактивации катализатора. Такие отложения представляют собой графитированный углерод, вероятно, углеродные нанотрубки, формирующиеся благодаря подвижности частиц никеля. Высокая подвижность частиц никеля в случае **Ni/20ACZ** способствует

их диспергированию под действием растущих углеродных нанотрубок, что позволяет сохранять активность этого образца на протяжении реакции УКТ.

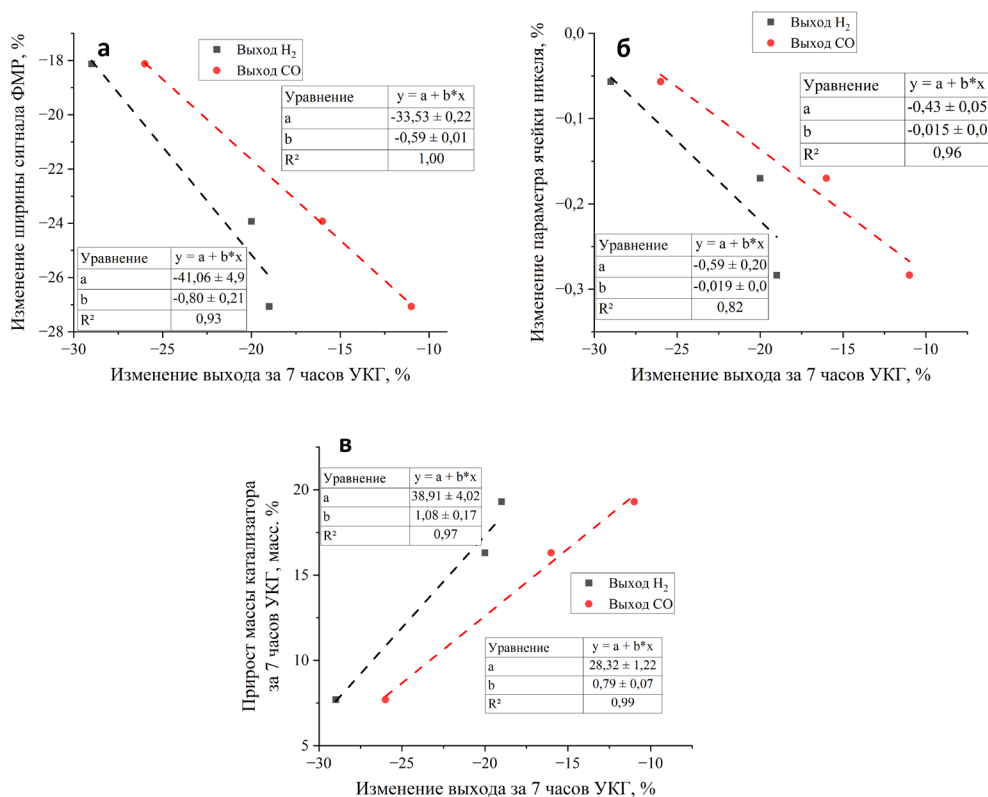


Рисунок 3.3.12. Корреляции между изменением выходов H_2 и CO и изменением ширины сигнала ФМР (а), параметра ячейки никеля (б) и приростом массы катализатора (в).

Для реакции УКЭ, в отличие от УКТ, конверсия CO_2 коррелирует с выходами основных продуктов и показывает, что основным вкладом в активность образца является дисперсность активной фазы, увеличивающаяся при условии наличия достаточного количества Al_2O_3 в носителе (≥ 50 мол. %) и небольшого количества углерода (менее 3 масс. %), разрыхляющего катализатор. Таким образом, для процесса УКТ требуются катализаторы с высокой способностью к сохранению доступности активной фазы при образовании углерода, тогда как для УКЭ определяющими факторами являются размер частиц активной фазы никеля и их дисперсность, определяемая в том числе морфологией и количеством углерода, способствующего разрыхлению носителя.

Выводы:

1. Установлено влияние содержания Al_2O_3 в носителе на физико-химические характеристики систем $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$: увеличение концентрации Al_2O_3 с 5 до 75 мол. % (от Ni/5ACZ до Ni/75ACZ) приводит к снижению размера кристаллитов никеля с 34 до 15 нм, увеличению доли восстанавливаемого NiAl_2O_4 с 0,05 до 0,83 и увеличению удельной поверхности никеля с 12 до 24 $\text{м}^2/\text{г}$.
2. Показано, что наибольшей стабильностью в процессе УКЭ обладает Ni/50ACZ. Этот образец обеспечивает полную конверсию этанола (100 %), конверсию CO_2 на уровне 63 %, выходы H_2 и CO на уровне 77 % и 78 % соответственно ($\text{H}_2/\text{CO} = 0,98$) при селективности по целевым продуктам, близкой к 100 % в течение 7 часов процесса УКЭ. Установлено, что высокая стабильность данной системы обусловлена образованием небольшого (0,4 масс. %) количества углеродных нанотрубок, которые обеспечивают сохранение дисперсности активной фазы.
3. Установлены различные механизмы дезактивации систем $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ в УКЭ в зависимости от содержания Al_2O_3 в носителе: для Ni/5ACZ и Ni/20ACZ преобладает пассивация частиц никеля графитированным углеродом (количество углеродных отложений 6,4 и 3,9 масс. % соответственно), тогда как для Ni/75ACZ происходит спекание оксидного носителя (рост размера кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 5 до 12 нм).
4. При допировании систем $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ медью (NiCu/ACZ) наибольшую стабильность в УКЭ сохранял образец NiCu/50ACZ. Допирование медью приводит к смещению селективности в сторону образования водорода в процессе УКЭ и увеличению количества углеродных отложений. Наибольшее увеличение соотношения H_2/CO и количества углеродных отложений при допировании медью наблюдалось для образца NiCu/5ACZ: H_2/CO увеличилось с 1,08 до 1,29, а количество углеродных отложений — с 6,4 до 34,3 масс. %.
5. Выявлены корреляции между содержанием Al_2O_3 в алюмо-циркониевом носителе систем $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и их физико-химическими характеристиками и активностью в процессе УКГ. Как и в случае с УКЭ, в процессе УКГ наиболее высокую активность в начале реакции проявил Ni/50ACZ. Увеличение концентрации Al_2O_3 в носителе с 20 мол. % до 75 мол. % приводит к более быстрой дезактивации катализатора (для Ni/20ACZ уменьшение выхода H_2 составляет 19 %, а выхода CO — 11 %, тогда как для Ni/75ACZ выход H_2 уменьшается на 29 %, а выход CO — 26 %), меньшему изменению параметра элементарной ячейки никеля и снижению количества углеродных отложений после УКГ (для Ni/20ACZ и Ni/75ACZ количество углеродных отложений составляет 19,3 и 7,7 масс. % соответственно).

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

БЭТ — метод Брунауэра — Эммета — Теллера

ВАК — Высшая аттестационная комиссия

$G_{\text{кат}}$ — грамм катализатора

ДТП — детектор по теплопроводности

ИСП-АЭС — атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

КР — спектроскопия комбинационного рассеяния

ПВД — пламенно-ионизационный детектор

ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМ-ДЭВО — просвечивающая электронная микроскопия с дифракцией электронов в выбранной области

РФА — рентгенофазовый анализ

РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ-ЭДС — сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией

ТГА — термогравиметрический анализ

УКГ — углекислотная конверсия глицерина

УКЭ — углекислотная конверсия этанола

УКМ — углекислотная конверсия метана

ФМР — ферромагнитный резонанс

ЦКП — центр коллективного пользования

ACZ — алюмо-циркониевый оксидный носитель на основе Al_2O_3 и $(\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2)$

ВЖН — метод Баррета — Джойнера — Халенды

CO_2 -ТПД — температурно-программируемая десорбция углекислого газа

D-полоса — полоса комбинационного рассеяния около 1350 см^{-1} , связанная с дефектными и неупорядоченными sp^2 -структурами углерода

EtOH — этанол

G-полоса — полоса комбинационного рассеяния около 1600 см^{-1} , связанная с упорядоченными sp^2 -структурами углерода

GHSV — объемная скорость газа

H₂-ТПВ — температурно-программируемое восстановление водородом

H₂-ТПД — температурно-программируемая десорбция водорода

ICDD — Международный центр дифракционных данных

I_D/I_G — отношение интенсивностей D- и G-полос на спектре комбинационного рассеяния

Ni/ACZ — никелевая каталитическая система на носителе ACZ

NiCu/ACZ — медно-никелевая каталитическая система на носителе ACZ

Ni⁰ — металлический никель

PDF-2 — база данных порошковой дифракции ICDD, второе издание

ppm — частей на миллион

xACZ — обозначение носителя ACZ, в котором x соответствует содержанию

Al₂O₃, мол. %

Список используемой литературы:

1. Yu J., Odriozola J. A., Reina T. R. Dry Reforming of Ethanol and Glycerol: Mini-Review // *Catalysts*. 2019. Т. 9, № 12. С. 1015.
2. Alipour Z. и др. Syngas production through dry reforming: A review on catalysts and their materials, preparation methods and reactor type // *Chemical Engineering Journal*. 2023. Т. 452. С. 139416.
3. Lan X. и др. Trends in globally-averaged CO₂ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. NOAA GML, 2023.
4. Ma H. и др. Upper Atmosphere Responses to IPCC's Worst Scenario of CO₂ Increase in the 21st Century // *Geophysical Research Letters*. 2025. Т. 52, № 12. С. e2025GL115452.
5. Friedlingstein P. и др. Global Carbon Budget 2025 // *Earth System Science Data*. 2026. Т. 18, № 5. С. 3211–3288.
6. Friedlingstein P. и др. Emerging climate impact on carbon sinks in a consolidated carbon budget // *Nature*. 2026. Т. 649, № 8095. С. 98–103.
7. Zong Z. и др. CO₂-negative fuel production using low-CO₂ electricity: Syngas from a combination of methane pyrolysis and dry reforming with techno-economic analysis // *Energy Conversion and Management*. 2023. Т. 277. С. 116624.
8. Wiltink T., Ramírez A., Pérez-Fortes M. Optimal CO₂-based syngas supply chain configurations in Europe: Insights into location and scaling // *Computers & Chemical Engineering*. 2025. Т. 201. С. 109187.
9. Moreno-Gonzalez M. и др. Carbon-neutral fuels and chemicals: Economic analysis of renewable syngas pathways via CO₂ electrolysis // *Energy Conversion and Management*. 2021. Т. 244. С. 114452.
10. Escribà-Gelonch M. и др. Techno-economic and life-cycle assessment for syngas production using sustainable plasma-assisted methane reforming technologies // *Energy Environ. Sci*. 2025. Т. 18, № 12. С. 6043–6062.
11. Zhang Z. и др. A comparison of the bio-syngas production costs from biomass using gas post-treatment of water scrubber and Selexol // *Biomass Conv. Bioref*. 2025. Т. 15, № 3. С. 4513–4526.

12. Syngas Price - Historical & Current | Intratec.us [Электронный ресурс]. URL: <https://www.intratec.us/solutions/primary-commodity-prices/commodity/syngas-prices> (дата обращения: 09.06.2024).
13. Pei P. и др. Cost comparison of syngas production from natural gas conversion and underground coal gasification // Mitig Adapt Strateg Glob Change. 2016. Т. 21, № 4. С. 629–643.
14. Homepage - U.S. Energy Information Administration (EIA) [Электронный ресурс]. URL: <https://www.eia.gov/index.php> (дата обращения: 09.06.2024).
15. Центральный металлический портал [Электронный ресурс]. URL: <https://metallischekiy-portal.ru/> (дата обращения: 09.06.2024).
16. ICE [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ice.com/index> (дата обращения: 10.06.2024).
17. <https://ember-climate.org> [Электронный ресурс] // Ember. URL: <https://ember-energy.org/> (дата обращения: 10.06.2024).
18. Поставка глицерина технического дистиллированного 98% (№87763776) - тендеры и закупки [Электронный ресурс] // TenderGuru.RU. URL: <https://www.tenderguru.ru/tender/87763776> (дата обращения: 10.06.2024).
19. Why accurate biogenic CO₂ measurement matters: Insights from Jürgen Reinmann and the future of emissions trading in Europe [Электронный ресурс] // Envea. URL: <https://envea.global/blog-post/why-accurate-biogenic-co2-measurement-matters-insights-from-jurgen-reinmann-and-the-future-of-emissions-trading-in-europe/> (дата обращения: 14.06.2024).
20. Цены на газ | Газпром межрегионгаз Ижевск [Электронный ресурс]. URL: <https://www.udmurtgaz.ru/org/services/prices/> (дата обращения: 16.06.2024).
21. Thermal Kinetics expands 40 MMGY ethanol plant to 105 MMGY [Электронный ресурс]. URL: <https://decarbonisationtechnology.com/news/2673/thermal-kinetics-expands-40-mmgy-ethanol-plant-to-105-mmgy> (дата обращения: 18.06.2024).

22. Kale G. R., Gaikwad T. M. Thermodynamic Analysis of Ethanol Dry Reforming: Effect of Combined Parameters // *ISRN Thermodynamics*. 2014. T. 2014. C. 1–10.
23. Wang W., Wang Y. Dry reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic investigation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. T. 34, № 13. C. 5382–5389.
24. Wang X. и др. Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production // *Fuel*. 2009. T. 88, № 11. C. 2148–2153.
25. Kappé B. T. и др. Nickel Nanoparticles Prepared via Colloidal Synthesis as CO₂ Hydrogenation Catalysts on Various Support Materials // *Adv Synth Catal*. 2026. T. 368, № 8. C. e70376.
26. Gothandapani K. и др. Nickel nanoparticles supported on carbon surface as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. T. 52. C. 1137–1146.
27. Chen C. и др. Impact of preparation method on nickel speciation and methane dry reforming performance of Ni/SiO₂ catalysts // *Front. Chem*. 2022. T. 10. C. 993691.
28. Manukyan K. V. и др. Nickel Oxide Reduction by Hydrogen: Kinetics and Structural Transformations // *J. Phys. Chem. C*. 2015. T. 119, № 28. C. 16131–16138.
29. Bautista F. M. и др. Gas-phase selective oxidation of chloro- and methoxy-substituted toluenes on TiO₂–Sepiolite supported vanadium oxides // *Applied Catalysis A: General*. 2009. T. 352, № 1–2. C. 251–258.
30. Jia C. и др. The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO₂ hydrogenation process // *Journal of Energy Chemistry*. 2016. T. 25, № 6. C. 1027–1037.
31. Juan-Juan J., Román-Martínez M. C., Illán-Gómez M. J. Nickel catalyst activation in the carbon dioxide reforming of methane // *Applied Catalysis A: General*. 2009. T. 355, № 1–2. C. 27–32.

32. Li H. и др. Design an in-situ reduction of Ni/CeSiO₂ catalyst and new insights into pretreatment effect for CH₄–CO₂ reforming reaction // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Т. 42, № 31. С. 19747–19757.
33. Qin Z. и др. CO₂ reforming of CH₄ to syngas over nickel-based catalysts // Environ Chem Lett. 2020. Т. 18, № 4. С. 997–1017.
34. Wang Y. и др. Low-temperature catalytic CO₂ dry reforming of methane on Ni-based catalysts: A review // Fuel Processing Technology. 2018. Т. 169. С. 199–206.
35. Al-Dalama K., Stanislaus A. Temperature programmed reduction of SiO₂–Al₂O₃ supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA // Thermochimica Acta. 2011. Т. 520, № 1–2. С. 67–74.
36. Mosinska M. и др. Influence of NiO/La₂O₃ Catalyst Preparation Method on Its Reactivity in the Oxy-Steam Reforming of LNG Process // Catalysts. 2021. Т. 11, № 10. С. 1174.
37. Yang B. и др. Coking-resistant dry reforming of methane over Ni/γ-Al₂O₃ catalysts by rationally steering metal-support interaction // iScience. 2021. Т. 24, № 7. С. 102747.
38. Голубина Е. В. и др. Влияние температуры прокаливания на эффективность Ni/Al₂O₃ в реакции гидродеchlorирования // Кинет. и катал. 2020. Т. 61, № 3. С. 410–427.
39. Wang R. и др. Effect of metal–support interaction on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ for selective hydrogenation of isoprene // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2011. Т. 344, № 1–2. С. 122–127.
40. Pham-Ngoc N. и др. Homogeneous formation of a disordered NiAl₂O₄ structure in three-dimensional macroporous Ni/Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane and coke-resistant catalytic behavior on its Ni-oxygen vacancy interface // Chemical Engineering Journal. 2025. Т. 510. С. 161545.
41. Zhou L. и др. Effect of NiAl₂O₄ Formation on Ni/Al₂O₃ Stability during Dry Reforming of Methane // ChemCatChem. 2015. Т. 7, № 16. С. 2508–2516.

42. Kwon Y., Eichler J. E., Mullins C. B. NiAl_2O_4 as a beneficial precursor for $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the dry reforming of methane // *Journal of CO₂ Utilization*. 2022. T. 63. C. 102112.
43. Qiu H. и др. Unrevealing the influence that preparation and reaction parameters have on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for dry reforming of methane // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. T. 47, № 80. C. 34066–34074.
44. Numaguchi T. Reduction of NiAl_2O_4 containing catalysts for steam methane reforming reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. 1997. T. 22, № 12. C. 1111–1115.
45. Недоливко В. В. Углекислотная конверсия метана (обзор) // *Zh. Prikl. Khim.* 2020. T. 93, № 6. C. 763–787.
46. Akri M. и др. Atomically dispersed nickel as coke-resistant active sites for methane dry reforming // *Nat Commun.* 2019. T. 10, № 1. C. 5181.
47. Agún B., Abánades A. Comprehensive review on dry reforming of methane: Challenges and potential for greenhouse gas mitigation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2025. T. 103. C. 395–414.
48. Manabayeva A. и др. Dry Reforming of Methane over Rare-Earth Metal Oxide Ni-M-Al ($\text{M} = \text{Ce}, \text{La}$) Catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. T. 62, № 48. C. 20588–20607.
49. Fang Y. и др. Beyond Equilibrated Structures: Sequential Lattice Oxygen Evolution Shapes Mars–van Krevelen Catalytic Oxidation on $\beta\text{-MnO}_2$ (110) // *ACS Catal.* 2025. T. 15, № 11. C. 9940–9948.
50. Wang Y., Zhang R., Yan B. $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ with enhanced coke resistance for dry reforming of methane // *Journal of Catalysis*. 2022. T. 407. C. 77–89.
51. Turkdogan E. T., Vinters J. V. Kinetics of oxidation of graphite and charcoal in carbon dioxide // *Carbon*. 1969. T. 7, № 1. C. 101–117.
52. Li B., He J., Yuan X. Effect of lanthanum modification on core–shell structured nitrogen-doped carbon coated nickel catalysts for dry reforming of methane // *Fuel*. 2025. T. 388. C. 134495.

53. Xiao Z. и др. Effects of Metal-Support Interactions and Interfaces on Catalytic Performance over M_2O_3 - ($M = La, Al$) Supported Ni Catalysts // International Journal of Energy Research / под ред. Santos R. M. 2023. Т. 2023. С. 1–14.
54. Shen J., Reule A. A. C., Semagina N. Ni/MgAl₂O₄ catalyst for low-temperature oxidative dry methane reforming with CO₂ // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Т. 44, № 10. С. 4616–4629.
55. Donphai W. и др. Effect of Ni-CNTs/mesocellular silica composite catalysts on carbon dioxide reforming of methane // Applied Catalysis A: General. 2014. Т. 475. С. 16–26.
56. Colombo R., Maestri M. Carbon formation pathways and kinetic implications in methane dry reforming on nickel revealed by spatio-temporal operando Raman spectroscopy // Applied Catalysis B: Environment and Energy. 2026. Т. 388. С. 126557.
57. Jung M. и др. Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition // Diamond and Related Materials. 2001. Т. 10, № 3–7. С. 1235–1240.
58. Xu Z., Park E. D. Recent Advances in Coke Management for Dry Reforming of Methane over Ni-Based Catalysts // Catalysts. 2024. Т. 14, № 3. С. 176.
59. Hassanzadeh H., Abedini R., Mosayebi A. Combined steam and CO₂ reforming of ethanol over Ni–Cu/ZrO₂ catalyst: Experimental and statistical optimization for sustainable syngas and hydrogen production // Fuel Processing Technology. 2026. Т. 283. С. 108408.
60. Cheng F., Dupont V., Twigg M. V. Temperature-programmed reduction of nickel steam reforming catalyst with glucose // Applied Catalysis A: General. 2016. Т. 527. С. 1–8.
61. Da Ros S. и др. Phenomenological approaches for quantitative temperature-programmed reduction (TPR) and desorption (TPD) analysis // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2021. Т. 94. С. 425–434.
62. Janković B., Adnađević B., Mentus S. The kinetic study of temperature-programmed reduction of nickel oxide in hydrogen atmosphere // Chemical Engineering Science. 2008. Т. 63, № 3. С. 567–575.

63. Jones A. Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization. Boca Raton : CRC Press, 2014. 208 p.
64. Liu J. и др. Effect of reduction degree of Ni-phyllsilicate on the catalytic performance for CO₂ methanation: Regulation of catalyst structure and hydroxyl group concentration // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. Т. 48, № 5. С. 1842–1851.
65. Afzal M., Theocharis C. R., Karim S. Temperature programmed reduction of silica supported nickel catalysts // Colloid Polym Sci. 1993. Т. 271, № 11. С. 1100–1105.
66. Pramanik S., Das P. Metal-Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites // Nanomaterials and Polymer Nanocomposites. Elsevier, 2019. С. 91–121.
67. Hu M. и др. Determination of multiple impurity elements in high-temperature alloys based on nickel-matched-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Spectroscopy Letters. 2026. С. 1–9.
68. Gazulla M. F. Determination of trace metals by ICP-OES in petroleum cokes using a novel microwave assisted digestion method // Talanta Open. 2022. Т. 6. С. 100151.
69. Goldstein J. I. и др. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. New York, NY: Springer New York, 2018.
70. Floberg S. E. и др. Scanning electron microscope analysis of elements in amalgam restorations to determine when a deceased person may have lived. A method based on data from Scandinavia // Int J Legal Med. 2025. Т. 139, № 6. С. 3063–3069.
71. Lee S. и др. Studies on Electron Penetration Versus Beam Acceleration Voltage in Energy-Dispersive X-Ray Microanalysis // 2006 IEEE International Conference on Semiconductor Electronics. Kuala Lumpur, Malaysia: IEEE, 2006. С. 610–613.
72. Yoon J. S. и др. Effect of Metal Oxide–Support Interactions on Ethylene Oligomerization over Nickel Oxide/Silica–Alumina Catalysts // Catalysts. 2019. Т. 9, № 11. С. 933.

73. Samikannu P. и др. Polylactic acid-based plastic activated NiAl_2O_4 nanoparticles as highly active positive electrode materials for energy storage supercapacitor // *Environ Sci Pollut Res*. 2024. T. 31, № 18. С. 26606–26617.
74. Pellicer E. и др. Grain Boundary Segregation and Interdiffusion Effects in Nickel–Copper Alloys: An Effective Means to Improve the Thermal Stability of Nanocrystalline Nickel // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. T. 3, № 7. С. 2265–2274.
75. Levin E. E., Chertkova V. P., Arkharova N. A. Electrodeposition of Copper–Nickel Foams: From Separate Phases to Solid Solution // *Crystals*. 2026. T. 16, № 1. С. 20.
76. Colín J. и др. Effect of Cu additions over the lattice parameter and hardness of the NiAl intermetallic compound // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. T. 489, № 1. С. 26–29.
77. Xing M. и др. Magnetic properties of nickel carbide nanoparticles with enhanced coercivity // *AIP Advances*. 2018. T. 8, № 5. С. 056308.
78. Greenidge G., Price S., Erlebacher J. Carbon transformations in rapidly solidified nickel–carbon ribbon // *Carbon*. 2021. T. 184. С. 669–679.
79. Diarra M. и др. Carbon solubility in nickel nanoparticles: A grand canonical Monte Carlo study // *Physica Status Solidi (b)*. 2012. T. 249, № 12. С. 2629–2634.
80. Gili A. и др. Discovery and Characterization of a Metastable Cubic Interstitial Nickel–Carbon System with an Expanded Lattice // *ACS Nano*. 2025. T. 19, № 2. С. 2769–2776.
81. Liu B. и др. Variation of crystal structure in nickel nanoparticles filled in carbon nanotubes // *Materials Science and Technology*. 2012. T. 28, № 11. С. 1345–1348.
82. Sheng J., Welzel U., Mittemeijer E. J. Nonmonotonic crystallite-size dependence of the lattice parameter of nanocrystalline nickel // *Applied Physics Letters*. 2010. T. 97, № 15. С. 153109.

83. Manukyan A. и др. Structure and size dependence of the magnetic properties of Ni@C nanocomposites // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. Т. 467. С. 150–159.
84. Castro-Lopes S. и др. Tailoring structural and magnetic properties of NiCu nanowires by electrodeposition // *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2024. Т. 39. С. 101309.
85. Usov N. A., Serebryakova O. N. Deconvolution of ferromagnetic resonance spectrum of magnetic nanoparticle assembly using genetic algorithm // *Sci Rep*. 2022. Т. 12, № 1. С. 3126.
86. Manukyan A. S. и др. Nickel nanoparticles in carbon structures prepared by solid-phase pyrolysis of nickel-phthalocyanine // *J Nanopart Res*. 2012. Т. 14, № 7. С. 982.
87. Youssef J. B., Brosseau C. Magnetization damping in two-component metal oxide micropowder and nanopowder compacts by broadband ferromagnetic resonance measurements // *Phys. Rev. B*. 2006. Т. 74, № 21. С. 214413.
88. Rojas T. C. и др. TEM, EELS and EFTEM characterization of nickel nanoparticles encapsulated in carbon // *J. Mater. Chem*. 2000. Т. 10, № 3. С. 715–721.
89. Turner S. J. и др. In Situ TEM Study of the Genesis of Supported Nickel Catalysts // *J. Phys. Chem. C*. 2023. Т. 127, № 16. С. 7772–7783.
90. Trifonov D. V. и др. DFT simulation of bilayer graphene Raman spectrum // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2025. Т. 2994, № 1. С. 012022.
91. López-Díaz D. и др. Towards Understanding the Raman Spectrum of Graphene Oxide: The Effect of the Chemical Composition // *Coatings*. 2020. Т. 10, № 6. С. 524.
92. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B*. 2000. Т. 61, № 20. С. 14095–14107.
93. Wang J. и др. The effect of graphitization degree of carbonaceous material on the electrochemical performance for aluminum-ion batteries // *RSC Adv*. 2019. Т. 9, № 67. С. 38990–38997.

94. Cançado L. G. и др. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies // *Nano Lett.* 2011. Т. 11, № 8. С. 3190–3196.
95. Tuinstra F., Koenig J. L. Raman Spectrum of Graphite // *The Journal of Chemical Physics.* 1970. Т. 53, № 3. С. 1126–1130.
96. Yuan R. и др. Raman spectroscopy analysis of disordered and amorphous carbon materials: A review of empirical correlations // *Carbon.* 2025. Т. 238. С. 120214.
97. Pócsik I. и др. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1998. Т. 227–230. С. 1083–1086.
98. Elnour A. Y. и др. Dry Reforming of Methane (DRM) over Hydrotalcite-Based Ni-Ga/(Mg, Al)O_x Catalysts: Tailoring Ga Content for Improved Stability // *Catalysts.* 2024. Т. 14, № 10. С. 721.
99. Alajtal A. I. и др. The effect of laser wavelength on the Raman Spectra of phenanthrene, chrysene, and tetracene: Implications for extra-terrestrial detection of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2010. Т. 76, № 1. С. 1–5.
100. Thorley F. C. и др. Dependence of the Raman spectra of drug substances upon laser excitation wavelength // *J Raman Spectroscopy.* 2006. Т. 37, № 1–3. С. 335–341.
101. Hardy M., Chu H. O. M. Laser wavelength selection in Raman spectroscopy // *Analyst.* 2025. Т. 150, № 10. С. 1986–2008.
102. Mohsenzadeh A., Bolton K., Richards T. DFT study of the adsorption and dissociation of water on Ni(111), Ni(110) and Ni(100) surfaces // *Surface Science.* 2014. Т. 627. С. 1–10.
103. Ewald S., Standl S., Hinrichsen O. Characterization of nickel catalysts with transient methods // *Applied Catalysis A: General.* 2018. Т. 549. С. 93–101.
104. Lee P. Adsorption-desorption kinetics of H₂ from supported nickel catalysts // *Journal of Catalysis.* 1982. Т. 73, № 2. С. 272–287.

105. Miller J. T. и др. Hydrogen Temperature-Programmed Desorption (H_2 -TPD) of Supported Platinum Catalysts // *Journal of Catalysis*. 1993. Т. 143, № 2. С. 395–408.
106. Liu X., Fu Q., Shen X. Theoretical study of hydrogen desorption on the Ni(100) surface through simulated temperature programmed desorption spectra // *Surface Science*. 2024. Т. 744. С. 122467.
107. Lu X., Depover T., Johnsen R. Evaluation of hydrogen diffusion and trapping in nickel Alloy 625 by thermal desorption spectroscopy // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. Т. 47, № 74. С. 31673–31683.
108. Znak L., Zieliński J. Interaction of Hydrogen with Unsupported and Supported Nickel // *Langmuir*. 2006. Т. 22, № 21. С. 8758–8763.
109. Ewald S., Hinrichsen O. On the interaction of CO_2 with Ni-Al catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2019. Т. 580. С. 71–80.
110. Schreiter N., Kirchner J., Kureti S. A DRIFTS and TPD study on the methanation of CO_2 on Ni/ Al_2O_3 catalyst // *Catalysis Communications*. 2020. Т. 140. С. 105988.
111. Smoláková L. и др. Determination of basic sites in Mg–Al mixed oxides by combination of TPD- CO_2 and CO_2 adsorption calorimetry: When the same basic sites are reported from both techniques? // *J Therm Anal Calorim*. 2017. Т. 127, № 3. С. 1921–1929.
112. Hernández W. Y. и др. Tuning the acidic–basic properties by Zn-substitution in Mg–Al hydrotalcites as optimal catalysts for the aldol condensation reaction // *J Mater Sci*. 2017. Т. 52, № 1. С. 628–642.
113. Kreitz B. и др. Microkinetic Modeling of the CO_2 Desorption from Supported Multifaceted Ni Catalysts // *J. Phys. Chem. C*. 2021. Т. 125, № 5. С. 2984–3000.
114. Zhang H. и др. Structure and Catalytic Performance of Mg-SBA-15-Supported Nickel Catalysts for CO_2 Reforming of Methane to Syngas // *Chem Eng & Technol*. 2013. Т. 36, № 10. С. 1701–1707.

115. Bej B. и др. Production of hydrogen by dry reforming of ethanol over alumina supported nano-NiO/SiO₂ catalyst // *Catalysis Today*. 2017. Т. 291. С. 58–66.
116. Zawadzki A. и др. Dry reforming of ethanol over supported Ni catalysts prepared by impregnation with methanolic solution // *Fuel Processing Technology*. 2014. Т. 128. С. 432–440.
117. Arapova M. и др. Ethanol dry reforming over Ni supported on modified ceria-zirconia catalysts– the effect of Ti and Nb dopants // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Т. 46, № 79. С. 39236–39250.
118. Bahari M. B. и др. Hydrogen-rich Syngas Production from Ethanol Dry Reforming on La-doped Ni/Al₂O₃ Catalysts: Effect of Promoter Loading // *Procedia Engineering*. 2016. Т. 148. С. 654–661.
119. Bahari M. B. и др. Ethanol dry reforming for syngas production over Ce-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016. Т. 4, № 4. С. 4830–4838.
120. Kashani M. G., Ramezani Y., Meshkani F. Nickel nanocatalyst on lanthanum aluminate: Optimizing preparation and evaluating performance in glycerol dry reforming for syngas production // *Materials Today Communications*. 2024. Т. 40. С. 109999.
121. Pirzadi Z., Meshkani F. Investigating the effects of synthesis procedures on textural and catalytic properties of nickel/magnesium silicate catalyst in glycerol dry reforming // *Chemical Engineering Science*. 2022. Т. 255. С. 117676.
122. Dehghanpoor-Gharashah A., Rezaei M., Meshkani F. Preparation and improvement of the mesoporous nanostructured nickel catalysts supported on magnesium aluminate for syngas production by glycerol dry reforming // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Т. 46, № 43. С. 22454–22462.
123. Shakeri M., Iranshahi D., Meshkani F. Promotional effect of Mn in nickel catalysts supported on MgO: Engineering Ni-oxygen vacancy interfaces to boost glycerol dry reforming // *Journal of CO₂ Utilization*. 2025. Т. 101. С. 103202.

124. Shakeri M. и др. Simultaneous contribution of surface oxygen defects and stabilized metallic Ni⁰ on the catalyst promoted by Mo to boost CO₂ reforming of glycerol // *Applied Surface Science*. 2026. Т. 727. С. 165888.
125. Pham L. K. H. и др. Ce-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst for enhanced sustainable syngas production from CO₂ reforming of crude glycerol // *Journal of the Energy Institute*. 2025. Т. 123. С. 102281.
126. Cai M. и др. Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Effects of ZrO₂ promoter and preparation method of novel ZrO₂-Al₂O₃ carrier // *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2011. Т. 20, № 3. С. 318–324.
127. Sagar G. V. и др. Dispersion and Reactivity of Copper Catalysts Supported on Al₂O₃-ZrO₂ // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Т. 110, № 28. С. 13881–13888.
128. Yamaguchi T. Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support // *Catalysis Today*. 1994. Т. 20, № 2. С. 199–217.
129. Dominguez J. M., Hernandez J. L., Sandoval G. Surface and catalytic properties of Al₂O₃-ZrO₂ solid solutions prepared by sol-gel methods // *Applied Catalysis A: General*. 2000. Т. 197, № 1. С. 119–130.
130. Mateos-Pedrero C. и др. The influence of the support composition on the physicochemical and catalytic properties of Cu catalysts supported on Zirconia-Alumina for methanol steam reforming // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. Т. 277. С. 119243.
131. Jongsomjit B. Effect of zirconia-modified alumina on the properties of Co/γ-Al₂O₃ catalysts // *Journal of Catalysis*. 2003. Т. 215, № 1. С. 66–77.
132. Zhang Y. и др. Synergies of surface-interface multiple active sites over Al-Zr oxide solid solution supported nickel catalysts for enhancing the hydrodeoxygenation of anisole // *Applied Catalysis A: General*. 2022. Т. 631. С. 118481.
133. Morales Anzures F. и др. Synthetic gas production by dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts: High H₂/CO ratio // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Т. 46, № 51. С. 26224–26233.

134. Therdthianwong S. Synthesis gas production from dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃ stabilized by ZrO₂ // International Journal of Hydrogen Energy. 2008. T. 33, № 3. С. 991–999.
135. Salehi S. и др. Syngas production from dry reforming of glycerol by the NiO/M-Al₂O₃ catalysts: Effect of various support promoters and various ZrO₂ content // Journal of CO₂ Utilization. 2024. T. 81. С. 102737.
136. Patterson A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // Phys. Rev. 1939. T. 56, № 10. С. 978–982.
137. Podzorova L. I. и др. Effect of Synthesis Conditions on the Phase Composition of ZrO₂–CeO₂–Al₂O₃ Sol–Gel Powders // Inorganic Materials. 2001. T. 37, № 1. С. 51–57.
138. Chen Z. и др. Methane Dry Reforming over Ni/NiO Supported on Ce-, Zr-, and Al-Modified Y₂O₃ for Hydrogen Production // Catalysts. 2023. T. 13, № 2. С. 430.
139. Kumar P., Sun Y., Idem R. O. Comparative Study of Ni-based Mixed Oxide Catalyst for Carbon Dioxide Reforming of Methane // Energy Fuels. 2008. T. 22, № 6. С. 3575–3582.
140. Thommes M. и др. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2015. T. 87, № 9–10. С. 1051–1069.
141. Kittel C. On the Gyromagnetic Ratio and Spectroscopic Splitting Factor of Ferromagnetic Substances // Phys. Rev. 1949. T. 76, № 6. С. 743–748.
142. Uytendhouwen Y. и др. On the kinetics and equilibria of plasma-based dry reforming of methane // Chemical Engineering Journal. 2021. T. 405. С. 126630.
143. Sunny A., Balasubramanian K. Raman Spectral Probe on Size-Dependent Surface Optical Phonon Modes and Magnon Properties of NiO Nanoparticles // J. Phys. Chem. C. 2020. T. 124, № 23. С. 12636–12644.
144. Alkhoori A. A. и др. Mechanistic Features of the CeO₂ -Modified Ni/Al₂O₃ Catalysts for the CO₂ Methanation Reaction: Experimental and Ab Initio Studies // ACS Appl. Energy Mater. 2023. T. 6, № 16. С. 8550–8571.

145. He L. и др. Tuning Metal–Support Interactions on Ni/Al₂O₃ Catalysts to Improve Catalytic Activity and Stability for Dry Reforming of Methane // *Processes*. 2021. Т. 9, № 4. С. 706.
146. Monthieux M. и др. Texturising and structuring mechanisms of carbon nanofilaments during growth // *J. Mater. Chem.* 2007. Т. 17, № 43. С. 4611.
147. Bousnina M. A. и др. From Ni–P Metastable Alloy Nanoparticles to Bulk Submicrometer Grain-Sized MMCs with Tunable Mechanical and Magnetic Properties // *Metals*. 2020. Т. 10, № 1. С. 112.
148. Xiang J., Wen X., Zhang F. Supported Nickel–Cobalt Bimetallic Catalysts Derived from Layered Double Hydroxide Precursors for Selective Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Т. 53, № 40. С. 15600–15610.
149. Mironova-Ulmane N. и др. Polarisation dependent Raman study of single-crystal nickel oxide // *Open Physics*. 2011. Т. 9, № 4. С. 1096–1099.
150. Akika F. Z. и др. Structural and optical properties of Cu-substitution of NiAl₂O₄ and their photocatalytic activity towards Congo red under solar light irradiation // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2018. Т. 364. С. 542–550.
151. Wang Z. и др. Enhancing the Ethynylation Performance of CuO–Bi₂O₃ Nanocatalysts by Tuning Cu–Bi Interactions and Phase Structures // *Catalysts*. 2019. Т. 9, № 1. С. 35.
152. Zhukova A. I. Study of Cu modified Zr and Al mixed oxides in ethanol conversion: The structure-catalytic activity relationship // *Catalysis Today*. 2021. Т. 379. С. 159–165.
153. Liu B., Greeley J. Decomposition Pathways of Glycerol via C–H, O–H, and C–C Bond Scission on Pt(111): A Density Functional Theory Study // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Т. 115, № 40. С. 19702–19709.