

Фионов Юрий Александрович

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

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертация выполнена на кафедре физической и коллоидной химии
ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса
Лумумбы»

Научный руководитель: **Жукова Анна Ивановна**

Кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры физической и коллоидной
химии ФГАОУ ВО «Российский университет
дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

**Официальные
оппоненты:**

Локтева Екатерина Сергеевна

Доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры физической химии
химического факультета ФГБОУ ВО
«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»

Сульман Михаил Геннадьевич

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой биотехнологии, химии и
стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской
государственный технический университет»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени Д.И.
Менделеева»

Защита состоится «10» ноября 2026 года в 15 час. 00 мин. на заседании
диссертационного совета ПДС 0200.002 «Химические науки» на базе ФГАОУ ВО
«Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы» по адресу:
Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал 2 (ауд. 708).

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке
ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»
по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6 и на сайте
<https://www.rudn.ru/science/dissocvet/dissertacionnye-sovety/pds-0200002>.

Автореферат разослан «9» октября 2026 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Е.Б. Маркова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 °С и восстановлением при 900 °С 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.

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние содержания Al_2O_3 в алюмо-циркониевом носителе на физико-химические свойства систем Ni/ Al_2O_3 - 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 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ 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 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ 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.

Основное содержание работы

Глава 1. Литературный обзор

Рассмотрены актуальные подходы к разработке катализаторов для процессов углекислотной конверсии и основные факторы, влияющие на эффективность протекания данных каталитических процессов. Описаны современные представления о механизме дезактивации никелевых катализаторов. Особое внимание уделено методам исследования активной фазы нанесенных катализаторов углекислотной конверсии.

Глава 2. Экспериментальная часть

Методы исследования

Фазовый состав был определен методом рентгенофазового анализа (РФА) («PowDIX 600», Республика Беларусь). Размеры кристаллитов были получены из полуширин дифракционных пиков соответствующих фаз по уравнению Шеррера. Количество углерода определялось методом термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе («NETZSCH STA449F5», Германия).

Магнитная структура наночастиц активной фазы определялась по ширине и асимметрии спектров ферромагнитного резонанса (ФМР) («ELEXSYS E500-10/12» с резонатором 4122 SHQE-W1, Германия).

Степень графитированности углерода определялась по относительной

интенсивности D- и G-полос на спектрах комбинационного рассеяния (КР) («Renishaw inVia Reflex», Великобритания; «LabRam HR800 UV», Франция).

Элементный количественный состав определялся с помощью методов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) («Zeiss EVO MA10», Германия) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) («Agilent 5800 VDV», США).

Морфология катализаторов и углеродных отложений была определена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) («JEM-2100», Япония).

Окислительно-восстановительные свойства поверхности катализаторов исследовались с помощью температурно-программируемого восстановления (H_2 -ТПВ), проводимого на установке, созданной на базе хроматографа «Хроматэк-Кристалл K2000M» (Россия) с ДТП.

Удельная поверхность металлического никеля определялась методом температурно-программируемой десорбции водорода (H_2 -ТПД), проводимой с использованием адсорбционно-десорбционной установки, собранной на базе хроматографа «Хроматэк-Кристалл K2000M» (Россия) с ДТП.

Основность поверхности катализаторов определялась методом температурно-программируемой десорбции углекислого газа (CO_2 -ТПД), проводимой на установке на базе хроматографа «Хроматэк-Кристалл K2000M» (Россия) с ДТП.

Элементный состав поверхности образцов был определен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) («Axis Ultra DLD», Великобритания).

Удельная поверхность образцов определялась по изотермам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота («ASAP 2020», США). Расчет удельной поверхности проводился по методу Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ). Размер пор рассчитывался по методу Баррета — Джойнера — Халенды (ВЖН).

Методика проведения каталитического эксперимента

Углекислотная конверсия этанола

Реакция углекислотной конверсии этанола проводилась в проточной каталитической установке, оборудованной системой для температурно-программируемого восстановления *in situ*, с газохроматографическим анализом продуктов (Хроматэк-Кристалл K5000, ПИД, ДТП). Реакцию осуществляли в проточном U-образном кварцевом реакторе при атмосферном давлении и температуре 650 °С в течение 7 часов. Этанол вводили с помощью барботеров при температуре барботирования 25 °С и смешивали с потоком CO_2 и аргона в молярном соотношении $C_2H_5OH:CO_2:Ar = 1:1,8:8$ — объемная скорость газа (GHSV) = 44 л/(г·ч).

Углекислотная конверсия глицерина

Реакция углекислотной конверсии глицерина проводилась в проточной каталитической установке, оборудованной системой для температурно-программируемого восстановления *in situ* и конденсационным модулем на базе элемента Пельтье для сбора непрореагировавшего глицерина; анализ продуктов осуществлялся газохроматографически (Хроматэк-Кристалл K5000, ПИД, ДТП). Реакцию осуществляли в проточном трубчатом кварцевом реакторе при

атмосферном давлении и температуре 700 °С в течение 7 часов. Глицерин вводили с помощью шприцевого насоса в испарительную зону и смешивали с потоком CO₂ и аргона в молярном соотношении C₃H₈O₃:CO₂:Ar = 1:1:11 — объемная скорость газа (GHSV) = 30 л/(г·ч).

Методика приготовления катализаторов

Синтез носителей производился методом обратного осаждения из 1 М растворов солей Al(NO₃)₃·9H₂O, ZrOCl₂·8H₂O и Ce(NO₃)₃·6H₂O по методике, разработанной в [3]. Церий (12 мол. % относительно суммы Zr + Ce) использовался как стабилизатор тетрагональной фазы ZrO₂ (t-ZrO₂). В качестве осадителя применялся 6 М раствор аммиака. Осаждение осуществлялось в течение 120 минут при комнатной температуре в режиме постоянного перемешивания при pH = 9,2–9,4. Затем осадок промывался дистиллированной водой с последующей сушкой при 180 °С с получением бледно-желтого порошка.

Нанесение солей Ni(NO₃)₂·6H₂O и Cu(NO₃)₂·3H₂O проводили пропиткой порошка избытком водного раствора. Полученную суспензию перемешивали и сушили при комнатной температуре. После высыхания образцы прокаливались при температуре 950 °С в течение 2 часов (скорость нагрева 15 °С/мин) в муфельной печи. Обозначения образцов и их расчетный состав указаны в таблице 1.

Таблица 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 алюмо-циркониевого носителя указан в мол. процентах.

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1. Влияние количества Al₂O₃ в системах Ni/Al₂O₃–ZrO₂ на их физико-химические характеристики и каталитические свойства в УКЭ

Зависимость форм никеля(II), из которых происходило восстановление в Ni⁰, от содержания Al₂O₃ в носителе была определена методом H₂-ТПВ. Установлено присутствие свободного NiO (300–400 °С), NiO, связанного с ZrO₂ (400–600 °С) и алюмината никеля (NiAl₂O₄) (>800 °С) (рис. 1, а). Соотношение этих форм зависело от химического состава образца: при увеличении содержания Al₂O₃ в носителе уменьшается количество форм NiO, связанного с ZrO₂ и увеличивается

доля алюмината никеля (рис. 1, б), восстановление которого, как известно, приводит к образованию наночастиц никеля с сильным взаимодействием с носителем.

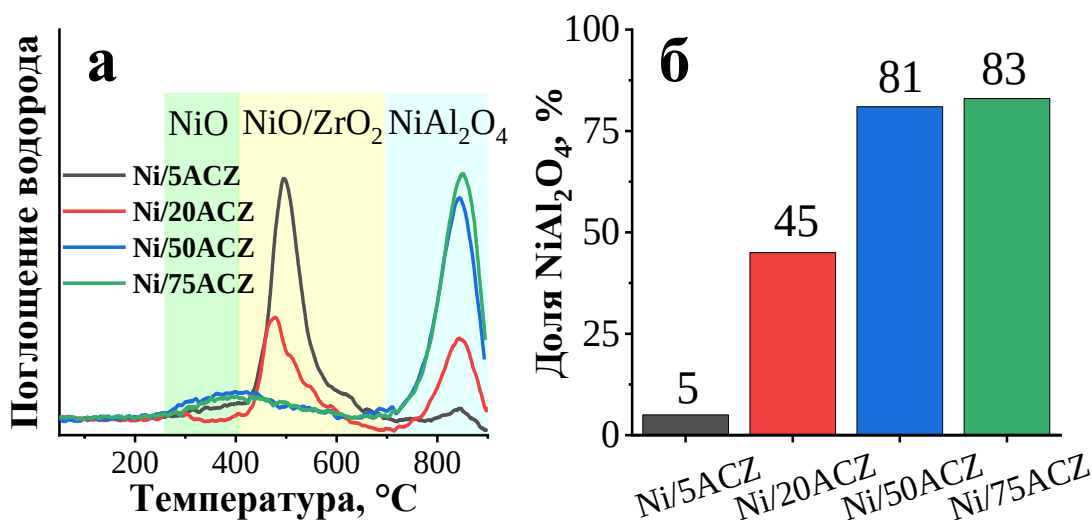


Рисунок 1. Профили H₂-ТПВ (а) и доля NiAl₂O₄ (б) в образцах с различным содержанием Al₂O₃

Фазовый состав восстановленных образцов был определен методом РФА. Показано наличие кристаллических фаз Ni (PDF-2 № 65-2865) и t-ZrO₂ (PDF-2 № 89-7710). Образцы с высокой концентрацией Al₂O₃ (Ni/50ACZ и Ni/75ACZ) содержали фазу γ -Al₂O₃ (PDF-2 № 75-0921). Изменение физико-химических свойств наночастиц никеля с увеличением содержания Al₂O₃ в носителе было определено комплексом методов. Размер кристаллитов фазы никеля (рис. 2, а) уменьшался с 34 нм для Ni/5ACZ до 15 нм для Ni/50ACZ и Ni/75ACZ. На микрофотографиях ПЭМ наблюдалось уменьшение наиболее вероятного размера наночастиц никеля с 33 нм (Ni/5ACZ) до 11 нм (Ni/75ACZ) (рис. 2, б). Методом H₂-ТПД установлено увеличение удельной поверхности никеля с 12 м²/г (Ni/5ACZ) до 24 м²/г (Ni/75ACZ) (рис. 2, в). Таким образом, установлено, что увеличение количества Al₂O₃ в носителе способствует повышению дисперсности наночастиц никеля.

Каталитические свойства образцов с различным содержанием Al₂O₃ были исследованы в реакции УКЭ (рис. 3). Наибольшие значения конверсий реагентов наблюдались для образца Ni/50ACZ (конверсия этанола составила 100 %, а конверсия CO₂ — 63 %, рис. 3, а, б). В случае образцов других составов наблюдались более низкие конверсии: для Ni/5ACZ, Ni/20ACZ и Ni/75ACZ конверсия этанола составляла 79 %, 87 % и 99 % соответственно, в то время как конверсия CO₂ составляла 44 %, 51 % и 60 % соответственно. Максимальные значения выходов H₂ и CO также зафиксированы для Ni/50ACZ (рис. 3, в, г) и составили 77 % и 78 % соответственно (мольное отношение H₂/CO = 0,98) (рис. 3, д). Для Ni/5ACZ, Ni/20ACZ и Ni/75ACZ выход H₂ составил 62 %, 71 % и 74 %

соответственно, тогда как выход CO — 58 %, 68 % и 76 % соответственно.

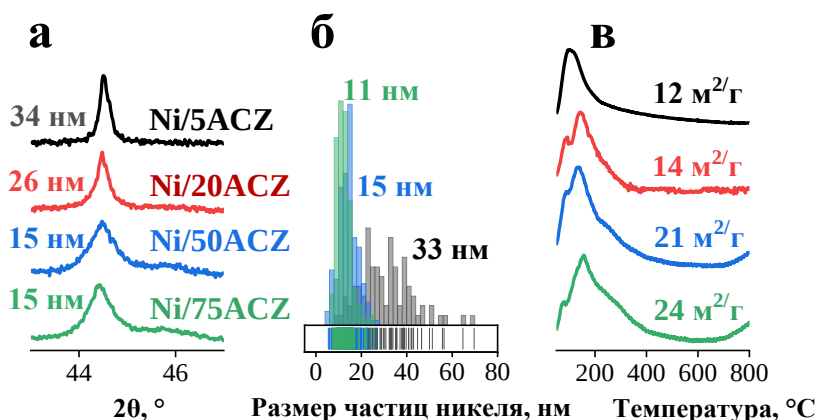


Рисунок 2. Характеристики активной фазы в образцах с различным содержанием Al_2O_3 : а — дифракционный пик Ni (111) с указанием размера кристаллитов никеля около соответствующей дифрактограммы, б — распределение частиц никеля по размерам, определенное из микрофотографий ПЭМ с обозначением наиболее вероятного размера частиц никеля около максимума соответствующего распределения, в — профили H_2 -ТПД с указанием удельной поверхности никеля около соответствующего профиля

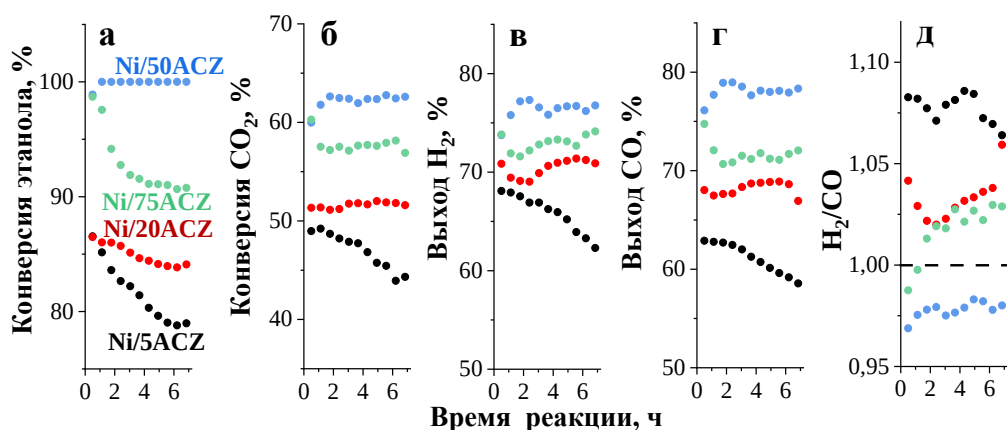


Рисунок 3. Каталитические характеристики в реакции УКО для образцов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ с различным содержанием Al_2O_3 в носителе: а — конверсия этанола, б — конверсия CO_2 , в — выход H_2 , г — выход CO, д — отношение H_2/CO

Для установления причин различий каталитических свойств образцов с разным содержанием Al_2O_3 образцы после катализа были изучены методами ПЭМ, РФА, КР-спектроскопии и ТГА. Методом ПЭМ на микрофотографиях образца Ni/5ACZ показано наличие частиц никеля в оболочке из графитированного углерода (рис. 4, ж, к). Для Ni/75ACZ наблюдалось укрупнение агрегатов носителя после УКО (рис. 4, и), указывающее на спекание образца и соотносящееся с увеличением размера кристаллитов фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для этого образца с 5 до 12 нм. Отличительной особенностью наиболее активного и стабильного Ni/50ACZ являлось присутствие углеродных нанотрубок, интегрированных в объем оксидного носителя (рис. 4, з),

что может являться одним из факторов его высокой устойчивости к спеканию и сохранению высокой дисперсности наночастиц никеля (рис. 4, л).

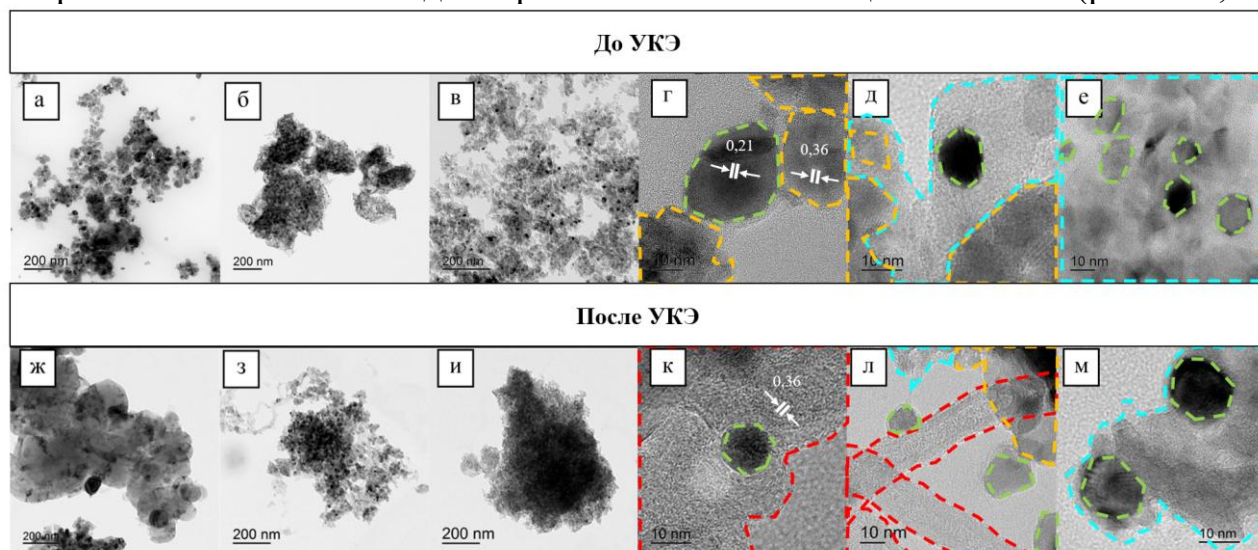


Рисунок 4. Микрофотографии ПЭМ для образцов до (а, б, в, г, д, е) и после (ж, з, и, к, л, м) реакции УКЭ с различным содержанием Al_2O_3 в носителе: Ni/5ACZ (а, г, ж, к), Ni/50ACZ (б, д, з, л), Ni/75ACZ (в, е, и, м). Зеленым контуром указаны наночастицы никеля, оранжевым — кристаллиты $t\text{-ZrO}_2$, голубым — аморфная фаза носителя, красным — углеродные отложения

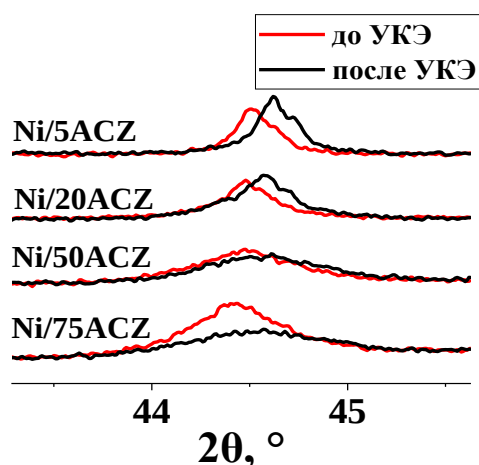


Рисунок 5. Смещение дифракционного пика Ni (111) в область больших углов после УКЭ

Было определено изменение кристаллической структуры активной фазы: для образцов Ni/5ACZ, Ni/20ACZ и Ni/50ACZ происходило смещение дифракционного пика Ni (111) в область больших углов 2θ (рис. 5, а), что свидетельствует об уменьшении параметра элементарной ячейки фазы никеля. Общее количество углеродных отложений, образовавшихся в процессе УКЭ, снижалось по мере увеличения содержания Al_2O_3 в носителе (рис. 6, а): для Ni/5ACZ и Ni/20ACZ — 6,4 и 3,9 масс. % соответственно, для Ni/50ACZ и Ni/75ACZ — по 0,4 масс. %.

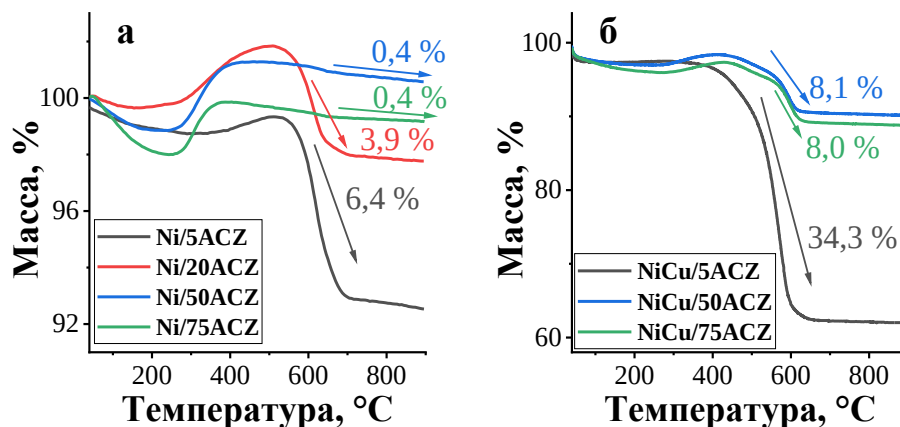


Рисунок 6. Результаты ТГА для Ni/ACZ (а) и NiCu/ACZ (б) после 7 часов УКЭ

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 результате модифицирования систем $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ медью были синтезированы образцы состава 9 мас. % Ni и 1 мас. % Cu ($\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$). Анализ профилей H_2 -ТПВ невосстановленных образцов $\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ показал смещение пиков поглощения водорода по сравнению с катализаторами без добавления меди (рис. 7, а): для $\text{NiCu}/5\text{ACZ}$ пики восстановления сместились в область более низких температур, а высокотемпературный пик $\text{NiCu}/75\text{ACZ}$ — в область более высоких температур. Доля алюмината никеля возрастала с ростом содержания Al_2O_3 в носителе образцов (рис. 7, б). Размер кристаллитов активной фазы по уравнению Шеррера составил 34, 11 и 15 нм для $\text{NiCu}/5\text{ACZ}$, $\text{NiCu}/50\text{ACZ}$ и $\text{NiCu}/75\text{ACZ}$ соответственно, что коррелирует с удельной поверхностью никеля, определенной методом H_2 -ТПД в этих образцах: 8,1, 20,9 и 9,0 $\text{м}^2/\text{г}$. Меньшая удельная поверхность никеля по сравнению с Ni/ACZ образцами согласуется с увеличением размеров кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при допировании медью: для $\text{Ni}/50\text{ACZ}$ и $\text{Ni}/75\text{ACZ}$ размеры кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляют 5 нм, тогда как для $\text{NiCu}/50\text{ACZ}$ и $\text{NiCu}/75\text{ACZ}$ — 15 и 14 нм соответственно.

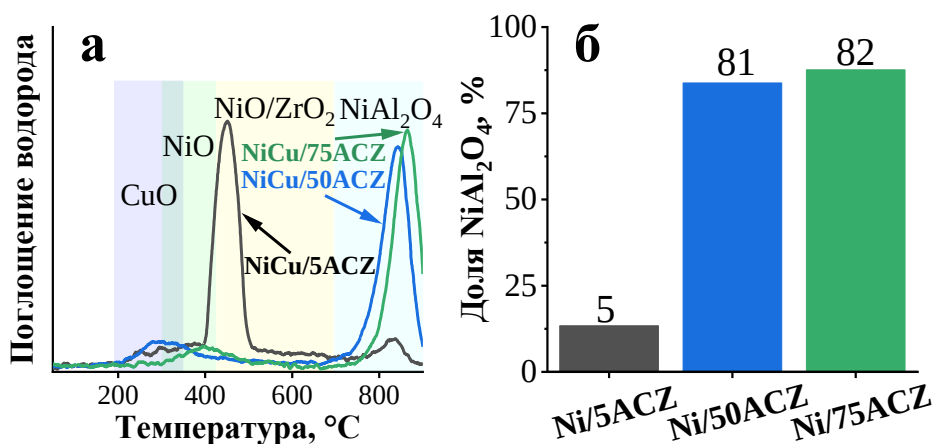


Рисунок 7. Профили H_2 -ТПВ (а) и доля NiAl_2O_4 (б) в образцах $\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ с различным содержанием Al_2O_3 в носителе

Каталитические свойства медно-никелевых образцов с различным содержанием Al_2O_3 были исследованы в реакции УКЭ (рис. 8). Наибольшими конверсиями реагентов обладал образец $\text{NiCu}/50\text{ACZ}$, для которого конверсии этанола и CO_2 достигали 88 и 54 % соответственно. Для $\text{NiCu}/5\text{ACZ}$ и $\text{NiCu}/75\text{ACZ}$ конверсия этанола составила 82 % и 77 % соответственно, тогда как конверсия CO_2 — 46 % и 53 % соответственно. Максимальные значения выходов H_2 и CO зафиксированы для $\text{NiCu}/50\text{ACZ}$ (рис. 8) и составили 79 % и 74 % соответственно. В случае образцов $\text{NiCu}/5\text{ACZ}$ и $\text{NiCu}/75\text{ACZ}$ выходы были ниже: выход водорода составил 77 % и 68 % соответственно; выход CO был равен 60 % для обоих образцов. Наиболее заметный эффект допирования образцов медью заключается в смещении селективности реакции УКЭ в сторону образования водорода (рис. 3, д и рис. 8, д). Наибольшее увеличение соотношения H_2/CO при допировании медью наблюдалось для образца с 5 мол. % Al_2O_3 — от 1,08 до 1,29. Однако в отличие от никелевых образцов, все медно-никелевые образцы подвергались более интенсивной дезактивации.

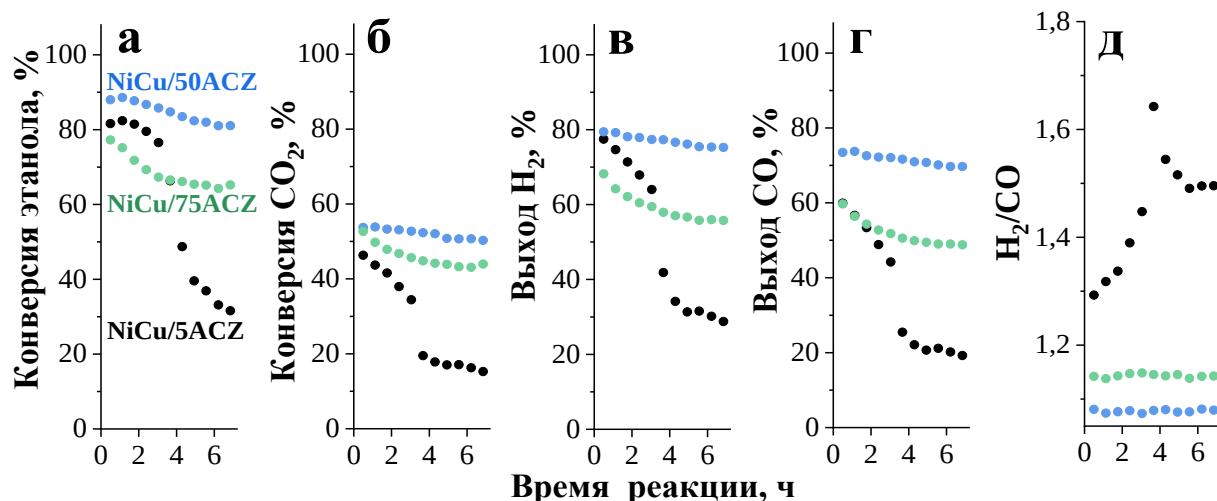


Рисунок 8. Каталитические характеристики в реакции УКЭ для образцов $\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ с различным содержанием Al_2O_3 в носителе: а — конверсия этанола, б — конверсия CO_2 , в — выход H_2 , г — выход CO , д — отношение H_2/CO

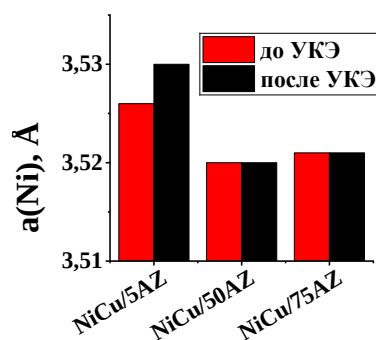


Рисунок 9. Параметр элементарной ячейки фазы никеля в образцах до и после УКЭ

Показано, что в случае образца $\text{NiCu}/5\text{ACZ}$ после УКЭ наблюдается увеличение параметра элементарной ячейки, что объясняется внедрением Cu (1,28 Å) в кристаллическую решетку Ni (1,24 Å) с образованием твердого раствора замещения. Для образцов $\text{NiCu}/50\text{ACZ}$ и $\text{NiCu}/75\text{ACZ}$ изменения кристаллической структуры активной фазы после реакции УКЭ не происходило (рис. 9).

Термогравиметрический анализ отработанных катализаторов показал, что образцы, допированные медью, склонны к накоплению углерода: массовая доля углерода в образцах NiCu/5ACZ, NiCu/50ACZ и NiCu/75ACZ составила 34,3 %, 8,0 % и 8,1 % соответственно (рис. 6, б), что объясняет их низкую каталитическую стабильность в процессе УКЭ.

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 УКГ

Каталитические характеристики образцов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ были исследованы в реакции УКГ. Начальная конверсия глицерина практически не зависела от содержания Al_2O_3 в носителе и составляла 55–58 % для всех исследованных образцов (Ni/20ACZ, Ni/50ACZ, Ni/75ACZ) (рис. 10, а). Конверсия CO_2 значительно различалась между образцами и увеличивалась в ряду Ni/20ACZ (38 %), Ni/75ACZ (42 %), Ni/50ACZ (49 %) (рис. 10, б). Выходы целевых продуктов УКГ — H_2 и CO — увеличивались в ряду Ni/75ACZ (43 %, 52 %), Ni/20ACZ (45 %, 53 %), Ni/50ACZ (48 %, 58 %).

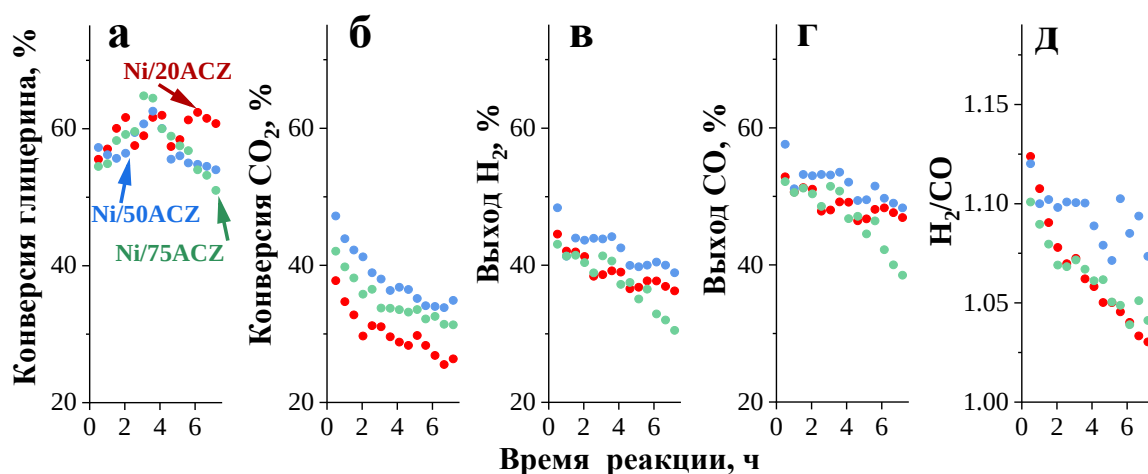


Рисунок 10. Каталитические характеристики в реакции УКГ для образцов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ с различным содержанием Al_2O_3 в носителе: а — конверсия глицерина, б — конверсия CO_2 , в — выход H_2 , г — выход CO , д — отношение H_2/CO

Кристаллическая структура активной фазы образцов после УКГ была исследована методом РФА. Относительное уменьшение параметра элементарной ячейки фазы никеля линейно коррелирует со снижением степени дезактивации катализатора, что проявляется в меньшем падении выходов H_2 и CO в течение 7 часов УКГ (рис. 11, а). В процессе УКГ на катализаторах всех составов происходило образование углеродных отложений, количество которых обратно коррелировало с величинами падения выходов H_2 и CO во время протекания УКГ (рис. 11, б). С увеличением содержания Al_2O_3 в носителе увеличивается дезактивация катализатора в ходе УКГ, что сопровождается менее выраженным уменьшением параметра

элементарной ячейки никеля и меньшим количеством углеродных отложений. Во время УКГ выход H_2 для Ni/20ACZ уменьшается на 19 %, а выход CO — на 11 %; для Ni/50ACZ — на 20 % и 16 % соответственно; для Ni/75ACZ — на 29 % и 26 % соответственно. Количество углеродных отложений составило 19,3, 16,3 и 7,7 масс. % для Ni/20ACZ, Ni/50ACZ и Ni/75ACZ соответственно. При этом наибольшую стабильность показал Ni/20ACZ, что сопровождается наибольшим изменением кристаллической решетки никеля и наибольшим количеством углеродных отложений в виде графитированного углерода. Наибольшую активность в реакции УКГ проявил образец Ni/50ACZ, что связано с образованием более дефектного углерода: отношение I_D/I_G составило 1,5, тогда как для Ni/20ACZ и Ni/75ACZ оно равнялось 1,1 и 1,2 соответственно.

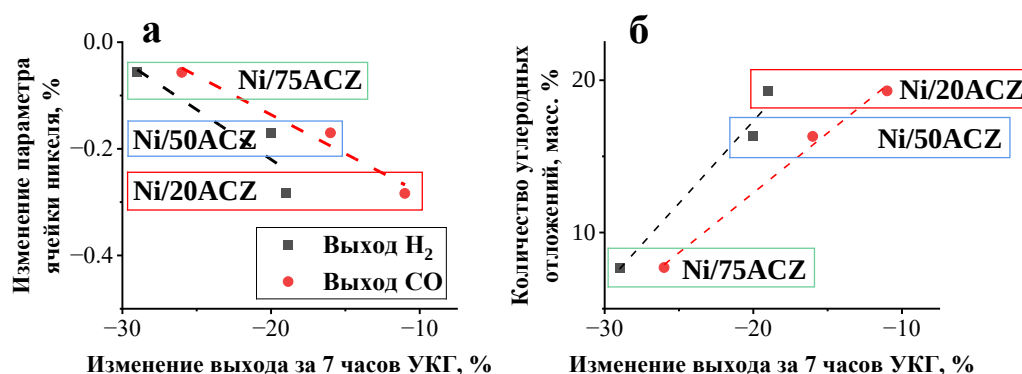


Рисунок 11. Корреляции между изменением выходов целевых продуктов и изменением параметра ячейки фазы никеля (а) и количеством углеродных отложений (б)

Выводы

1. Установлено влияние содержания Al_2O_3 в носителе на физико-химические характеристики систем Ni/ Al_2O_3 – 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 m^2/g .
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 ($H_2/CO = 0,98$) 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 Ni/ Al_2O_3 – 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 γ - Al_2O_3 с 5 до 12 нм).

4. При допировании систем Ni/ Al_2O_3 - 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 Ni/ Al_2O_3 - ZrO_2 и их физико-химическими характеристиками и активностью в процессе УКТ. Как и в случае с УКЭ, в процессе УКТ 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 УКТ (для Ni/20ACZ и Ni/75ACZ количество углеродных отложений составляет 19,3 и 7,7 масс. % соответственно).

Список научных трудов, входящих в международные базы данных:

1. **Fionov, Yu. A.** Unraveling the Active Phase of Nickel Catalysts in Ethanol Dry Reforming: Insights from Magnetic and Crystallographic Studies / **Yu. A. Fionov**, A. I. Zhukova, S. M. Semenova, S. V. Khaibullin, A. V. Fionov // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2025. – Vol. 63, No. 9. – P. 703–711. – DOI: 10.1002/mrc.70005. – Объем: 9 с.
2. **Fionov, Yu. A.** Active and Stable Ni/ Al_2O_3 -(Zr + Ce) O_2 Catalyst for Syngas Production via Glycerol Dry Reforming / **Yu. A. Fionov**, S. M. Semenova, S. V. Khaibullin, E. A. Fionova, I. G. Bratchikova, A. N. Kharlanov, A. I. Zhukova // *Kinetics and Catalysis*. – 2025. – Vol. 66, No. 2. – P. 240–247. – DOI: 10.1134/S0023158425600312. – Объем: 8 с.
3. **Fionov, Yu. A.** High-Performance Ni/ Al_2O_3 -(Zr + Ce) O_2 Catalysts for Syngas Production via Ethanol Dry Reforming / **Yu. A. Fionov**, K. S. Khlusova, S. G. Chuklina, A. G. Mushtakov, A. V. Fionov, D. Yu. Zhukov, A. A. Averin, A. I. Zhukova // *Fuel*. – 2024. – Vol. 376. – Art. 132685. – DOI: 10.1016/j.fuel.2024.132685. – Объем: 12 с.
4. Zhukova, A. I. Ethanol Dry Reforming for Hydrogen-Rich Syngas Production over Cu-Promoted Ni/ Al_2O_3 - ZrO_2 Catalysts / A. I. Zhukova, **Yu. A. Fionov**, S. M. Semenova, S. V. Khaibullin, S. G. Chuklina, K. I. Maslakov, D. Yu. Zhukov, O. Ya. Isaikina, A. G. Mushtakov, A. V. Fionov // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2024. – Vol. 128, No.

47. – Р. 20177–20194. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c07213. – Объем: 18 с.

Список конференций:

5. Жукова, А. И. Генезис частиц никеля и образование углерода в реакции углекислотного риформинга этанола: влияние состава Al–Zr–Ce-оксидного носителя / А. И. Жукова, **Ю. А. Фионов**, К. С. Хлусова, С. Г. Чуклина, А. В. Фионов // РОСКАТАЛИЗ : V Российский конгресс по катализу : сборник тезисов. – Санкт-Петербург, 2025. – С. 531–532. – Объем: 1 с.
6. Семенова, С. М. Влияние меди на активность и стабильность биметаллических Cu–Ni катализаторов CO₂ риформинга этанола / С. М. Семенова, С. В. Хайбуллин, **Ю. А. Фионов**, А. Г. Муштаков, А. В. Фионов, А. И. Жукова // РОСКАТАЛИЗ : V Российский конгресс по катализу : сборник тезисов. – Санкт-Петербург, 2025. – С. 612–613. – Объем: 1 с.
7. Жукова, А. И. Дизайн никелевых катализаторов со сложнооксидным носителем для получения водорода и синтез-газа в процессах риформинга биоспиртов / А. И. Жукова, **Ю. А. Фионов**, С. М. Семенова, С. В. Хайбуллин, Н. А. Каштанова, А. Г. Муштаков, О. Я. Исайкина, А. В. Фионов, И. Г. Братчикова // Актуальные проблемы нефтехимии : сборник тезисов докладов VII Российской конференции с международным участием. – Москва : Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 2025. – С. 363–365. – Объем: 2 с.
8. Сыхраннова, М. В. Вовлечение диоксида углерода в переработку глицерина с целью получения синтез-газа / М. В. Сыхраннова, **Ю. А. Фионов**, С. В. Хайбуллин, А. И. Жукова // Актуальные проблемы нефтехимии : сборник тезисов докладов VII Российской конференции с международным участием. – Москва: Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 2025. – С. 548–551. – Объем: 3 с.
9. Хайбуллин, С. В. Механизм зауглероживания Ni-нанесенных сложнооксидных Al–Ce–Zr катализаторов в реакциях углекислотной и паровой конверсии глицерина / С. В. Хайбуллин, **Ю. А. Фионов**, М. В. Сыхраннова, А. В. Фионов, А. И. Жукова // Перспективные материалы и технологии (ПМТ–2025) : сборник докладов Национальной научно-технической конференции с международным участием. – Москва : МИРЭА – Российский технологический университет, 2025. – С. 616–619. – Объем: 3 с.
10. **Фионов, Ю. А.** Получение водорода в реакции углекислотной конверсии глицерина на катализаторах состава Ni/Al₂O₃–ZrO₂ / **Ю. А. Фионов**, С. В. Хайбуллин, С. М. Семенова, А. И. Жукова // РОСКАТАЛИЗ : V Российский конгресс по катализу : сборник тезисов. – Санкт-Петербург, 2025. – С. 646. – Объем: 1 с.
11. Khaibullin, S. V. The influence of the composition of nickel catalysts on their activity and stability in steam and dry reforming of glycerol / S. V. Khaibullin, M. V. Sykhrannova, **Yu. A. Fionov**, A. I. Zhukova // Успехи синтеза и комплексообразования : сборник тезисов седьмой Международной научной конференции. – Москва, 2025. – С. 272. – Объем: 1 с.
12. **Фионов, Ю. А.** Использование метода ферромагнитного резонанса для

идентификации причин дезактивации Ni-катализаторов углекислотного риформинга этанола / Ю. А. Фионов, С. В. Хайбуллин, С. М. Семенова, А. И. Жукова // Успехи синтеза и комплексообразования : сборник тезисов седьмой Международной научной конференции. – Москва, 2025. – С. 289. – Объем: 1 с.

13. **Fionov, Yu. A.** High-Performance Ni/Al₂O₃–(Zr+Ce)O₂ Catalysts for Syngas production via Ethanol Dry Reforming / **Yu. A. Fionov**, K. S. Khlusova, S. G. Chuklina, S. M. Semenova, S. V. Khaibullin, A. I. Zhukova // Catalysis: from science to industry : Proceedings of VIII International scientific school-conference for young scientists "Catalysis: from science to industry". – Томск, 2024. – Р. 60. – Объем: 1 с.

14. **Фионов, Ю. А.** Углекислотный риформинг этанола на катализаторах Ni/Al₂O₃–(Zr+Ce)O₂: влияние отношения Al/Zr на природу и активность наночастиц никеля / **Ю. А. Фионов**, К. С. Хлусова, А. В. Фионов, А. И. Жукова // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2024» [Электронный ресурс] / отв. ред. И. А. Алешковский [и др.]. – М. : МОО СИПНН Н.Д. Кондратьева, 2024. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM). – ISBN 978-5-901-64042-5. – Объем: 1 с.

15. **Фионов, Ю. А.** Применение метода ферромагнитного резонанса для изучения частиц Ni⁰ в катализаторах Ni/Al₂O₃–(Zr+Ce)O₂ для процесса углекислотной конверсии этанола / **Ю. А. Фионов**, К. С. Хлусова, А. В. Фионов, А. И. Жукова // Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2024) : Сборник докладов Международной научно-технической конференции ИПТИП РТУ МИРЭА. – Москва, 2024. – С. 404. – Объем: 2 с.

Список использованной литературы

1. Yu, J. Dry Reforming of Ethanol and Glycerol: Mini-Review / J. Yu, J. A. Odriozola, T. R. Reina // Catalysts. – 2019. – Vol. 9, No. 12. – P. 1015-1033. – DOI: 10.3390/catal9121015.
2. Alipour, Z. Syngas production through dry reforming: A review on catalysts and their materials, preparation methods and reactor type / Z. Alipour, V. B. Borugadda, H. Wang, A. K. Dalai // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 452. – Art. 139416. – DOI: 10.1016/j.cej.2022.139416.
3. Podzorova, L. I. Effect of Synthesis Conditions on the Phase Composition of ZrO₂–CeO₂–Al₂O₃ Sol–Gel Powders / L. I. Podzorova, A. A. Il'icheva, N. A. Mikhailina, [et al.] // Inorganic Materials. – 2001. – Vol. 37. – P. 51-57. – DOI: 10.1023/A:1026737411203.

Аннотация

Фионов Юрий Александрович

Влияние состава алюмо-циркониевого оксидного носителя на активность никелевых катализаторов углекислотной конверсии этанола и глицерина

Установлено влияние химического состава алюмо-циркониевого оксидного носителя на физико-химические и каталитические свойства никелевых катализаторов углекислотной конверсии этанола и глицерина, а также медно-никелевых катализаторов углекислотной конверсии этанола. Катализаторы $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (10 масс. % Ni) и $\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (9 масс. % Ni, 1 масс. % Cu) с содержанием Al_2O_3 от 5 до 75 мол. % синтезированы методом обратного осаждения с последующим нанесением активной фазы, прокаливанием при 950 °С и восстановлением при нагреве в токе смеси H_2/Ar до 900 °С. Церий (12 мол. % относительно суммы $\text{Zr} + \text{Ce}$) введен в качестве стабилизатора тетрагональной фазы ZrO_2 , обеспечивающего устойчивость кристаллической структуры носителя при температурах реакции. Комплексом физико-химических методов установлено, что увеличение содержания Al_2O_3 в носителе с 5 до 75 мол. % приводит к уменьшению размера наночастиц никеля, росту дисперсности фазы никеля и силы ее взаимодействия с носителем. Выявлены механизмы дезактивации катализаторов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ в процессе углекислотной конверсии этанола в зависимости от содержания Al_2O_3 : для образцов с низким содержанием Al_2O_3 преобладает пассивация наночастиц никеля графитированным углеродом, тогда как для образца с 75 мол. % Al_2O_3 определяющим фактором становится спекание фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Стабильность катализатора с 50 мол. % Al_2O_3 обеспечивается оптимальным размером частиц никеля, температурной стабильностью носителя и образованием 0,4 масс. % углеродных нанотрубок, сохраняющих дисперсность активной фазы. Допирование никелевых катализаторов медью смещает селективность углекислотной конверсии этанола в сторону образования водорода (наибольший выход H_2 — 79 % — получен на образце $\text{NiCu}/50\text{ACZ}$). Для реакции углекислотной конверсии глицерина выявлена корреляция между содержанием Al_2O_3 в носителе, стабильностью протекания реакции углекислотной конверсии глицерина, степенью изменения кристаллической структуры фазы никеля и количеством углеродных отложений. Полученные закономерности позволяют осуществлять направленный подбор состава никелевых катализаторов углекислотной конверсии спиртов с оптимальными физико-химическими и каталитическими свойствами.

Fionov Iurii Alexandrovich**The influence of the composition of an alumina–zirconia oxide support on the activity of nickel catalysts for the dry reforming of ethanol and glycerol**

The effect of the chemical composition of an alumina-zirconia oxide support on the physicochemical and catalytic properties of nickel catalysts for the dry reforming of ethanol and glycerol, as well as copper-nickel catalysts for the dry reforming of ethanol, has been established. Ni/Al₂O₃–ZrO₂ catalysts (10 wt. % Ni) and NiCu/Al₂O₃–ZrO₂ (9 wt. % Ni, 1 wt. % Cu) with an Al₂O₃ content ranging from 5 to 75 mol. % were synthesized using the reverse precipitation method, followed by the application of the active phase, calcination at 950 °C, and reduction upon heating in a H₂/Ar mixture to 900 °C. Cerium (12 mol. % of the zirconia component) was introduced as a stabilizer of the tetragonal ZrO₂ phase, ensuring the preservation of the support crystal structure under reaction conditions. A set of physicochemical methods revealed that an increase in the Al₂O₃ content in the support from 5 to 75 mol. % leads to a reduction in the size of nickel nanoparticles, an increase in the dispersion of the nickel phase, and an increase in the strength of its interaction with the support. The mechanisms of deactivation of Ni/Al₂O₃–ZrO₂ catalysts in the process of ethanol dry reforming have been identified, depending on the Al₂O₃ content: for samples with a low Al₂O₃ content, passivation of nickel nanoparticles by graphitic carbon predominates, whereas for the sample with 75 mol. % Al₂O₃, the sintering of the γ -Al₂O₃ phase becomes the determining factor. The stability of the catalyst with 50 mol. % Al₂O₃ is ensured by the optimal particle size of nickel, the thermal stability of the support, and the formation of 0,4 wt. % of carbon nanotubes that preserve the dispersion of the active phase. Doping nickel catalysts with copper shifts the selectivity of ethanol dry reforming towards hydrogen formation (the highest H₂ yield — 79 % — was obtained on the NiCu/50ACZ sample). For the dry reforming of glycerol, a correlation has been identified between the content of Al₂O₃ in the support, the stability of the reaction, the degree of change in the crystal structure of the nickel phase, and the amount of carbon deposits. The established correlations enable the targeted selection of the composition of nickel catalysts for the dry reforming of alcohols with optimal physicochemical and catalytic properties.