УДК 546.057; 544.47

СИНТЕЗ ОКСИДОВ $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СПИРТАХ И КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА ИХ ОСНОВЕ

[1,2]М. Ю. Смирнова, [1]С. Н. Павлова, [1,2]Т. А. Кригер, [1]Ю. Н. Беспалко, [1]В. И. Аникеев, [1]Ю. А. Чесалов, [1]В. В. Каичев, [1]Н. В. Мезенцева, [1,2]В. А. Садыков*

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

*sadykov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 20.12.2016 г.

Изучено влияние исходных соединений циркония на фазовый состав и свойства продуктов синтеза смешанных Ce-Zr оксидов сольвотермальным методом в проточном реакторе в среде этанола и изопропанола в сверхкритическом состоянии. Фазовый состав и структурные характеристики синтезированных образцов исследованы методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния; морфология и текстура изучены методами просвечивающей электронной микроскопии и термодесорбции азота. Показано, что использование в качестве исходных веществ оксихлорида или ацетата циркония ведет к образованию смеси фаз, обогащенных церием или цирконием, тогда как использование бутоксида циркония с добавлением комплексующего агента (ацетилацетона) позволяет получить гомогенный твердый раствор. Сравнение каталитических свойств синтезированных оксидов с нанесенным никелем в реакции углекислотной конверсии метана показало, что образец на основе смешанного оксида со структурой гомогенного твердого раствора имеет значительно более высокие активность, селективность и устойчивость к закоксовыванию.

Ключевые слова: синтез в сверхкритических условиях, ацетилацетон, смешанные Ce-Zr оксиды, углекислотная конверсия метана.

ВВЕДЕНИЕ

Последние 15 лет смешанные оксиды церия-циркония, промотированные Ni, привлекают к себе внимание в качестве перспективных катализаторов углекислотной конверсии метана (УКМ) вследствие их высокой активности, термостабильности и устойчивости к закоксовыванию [1—5]. Известно, что кислород в оксиде церия имеет высокую подвижность и реакционную способность, что связано с легкостью перехода Ce^{4+}/Ce^{3+} [6—7]. Допирование катионами Zr^{4+} позволяет не только улучшить окислительно-восстановительные свойства оксида церия, но и значительно повысить его термическую стабильность [8], что является важным при использовании данной системы в качестве носителя для катализаторов. Введение небольшого количества ZrO_2 (не более 20 мольн. %), как правило, способствует формированию Ce/Zr твердого раствора с кубической структурой [9, 10]. При содержаниях ZrO_2 ~ 50 мольн. % и более возможно формирование двухфазной системы [11]. Кроме того, в области концентраций ZrO_2 30—70 мольн. %

возможно получение гомогенных образцов, содержащих метастабильные t' и t'' фазы [12]. Таким образом, литературные данные свидетельствуют о том, что структурная и фазовая однородность Ce-Zr образцов определяется не только содержанием Zr, но и способом приготовления данных систем.

Для синтеза церий-циркониевых оксидов используют различные методы, как традиционные (твердофазный синтез [13, 14], соосаждение [1, 4, 15], золь-гель методы [2, 11, 15]), так и нетрадиционные (микроэмульсионный метод [16], механохимический синтез [17, 18], целлюлозный темплатный синтез [19], синтез с использованием сверхкритических флюидов (СКС) [20—24]).

Большинство из перечисленных выше методов являются многостадийными, требуют больших временных и энергетических затрат. В отличие от них СКС характеризуется простотой и высокой производительностью.

Получение однофазных Ce-Zr оксидов с различным отношением Ce/Zr с использованием суб- и сверхкритической (СК) воды в реакторе проточного типа описано в работах [20, 22, 24]. Авторы данных работ отмечают высокую удельную поверхность и термическую стабильность образцов, полученных СКС.

Возможность получения оксидов церия и циркония и их твердых растворов с использованием СК спиртов в реакторе периодического действия показана в работах [21, 22]. Для образцов Ce-Zr оксидов, полученных в СК метаноле в присутствии муравьиной кислоты, также наблюдается высокая дисперсность. Авторы приводят картированные изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии с элементным анализом (ПЭМ-EDX), которые показывают однородность распределения церия и циркония по частицам оксида. Однако рентгенограммы полученных порошков с Ce/Zr > 0,25 содержат несимметричные рефлексы, что указывает на возможную фазовую неоднородность этих образцов.

Причиной возникновения структурной неоднородности, а также негомогенности распределения компонентов при СК синтезе Ce-Zr оксидов может быть преобладание конденсации над гидролизом (сольволизом), в первую очередь связанное с известной тенденцией к полимеризации тетрамерных оксо(гидроксо) комплексов катионов циркония. Введение хелатирующих агентов, таких как глицин или ацетилацетон, позволяет предотвратить такую селективную полимеризацию, стабилизировать коллоидные частицы [25] и тем самым повысить однородность распределения компонентов в сложном оксиде [26].

Важную роль комплексующего агента при СКС Ce-Zr оксидов демонстрируют результаты настоящей работы, в которой предпринята попытка объединить преимущества СКС и метода комплексонатной гомогенизации для получения гомогенных твердых растворов оксидов Ce и Zr. Также обсуждается влияние фазового состава на каталитические свойства синтезированных Ce-Zr оксидов с нанесенным никелем в реакции УКМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы смешанных оксидов Ce и Zr были получены сольвотермальным методом с использованием СК этанола ($T_{крит}$ = 240,7 °C, $P_{крит}$ = 6,14 МПа [27]) и СК изопропанола ($T_{крит}$ = 235,1 °C, $P_{крит}$ = 4,76 МПа [27]) в реакторе проточного типа, который представляет собой стальной капилляр объемом 7,2 мл. Максимальная рабочая температура 600 °C, максимальное рабочее давление 300 атм; точность поддержания температуры и давления составляла ±5 °C и ±10 атм соответственно. Принципиальная схема установки и описание основных ее узлов приведены в [28]. В

качестве исходных веществ при синтезе в СК этаноле использовали $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Реахим, марки «ч.»), $Zr(CH_3COO)_4$ (Sigma-Aldrich, раствор в уксусной кислоте) и $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Вектон, марки «ч.д.а.»). Исходные кристаллические соли растворяли в ректифицированном техническом этаноле для получения растворов с концентрацией 0,23 моль/л, полученные растворы смешивали в соотношении, необходимом для получения в конечном продукте нужного отношения Ce/Zr. Полученную смесь при помощи шприцевого насоса вводили в смеситель со скоростью 5 мл/мин. В этот же смеситель плунжерным насосом в непрерывном режиме подавали предварительно нагретый спирт со скоростью 9 мл/мин. Синтез проводили при температуре 400 °С и давлении 120—130 атм. После выхода из реактора и сброса давления продукт охлаждали в теплообменнике и собирали в накопительной емкости. Для отделения твердого продукта от маточного раствора использовали метод декантации. Полученные осадки сушили и прокаливали при температуре 600 °С в течение 2 часов для получения образца СК-А-1 и серии образцов СК-Х (таблица 1).

Синтез в СК изопропаноле проводили в аналогичных условиях за исключением того, что в качестве исходного соединения циркония брали 80 %-ный раствор бутоксида циркония в н-бутаноле, к которому добавляли двукратный мольный избыток ацетилацетона (Реахим, марка «ч.д.а.») и изопропанол (Реахим, марка «ос.ч.») для получения в конечном растворе концентрации циркония ~0,1 г-ат./л. После синтеза, сушки и прокаливания при 600 °С получили образец СК-Б-1 (таблица 1).

На синтезированные Ce/Zr оксиды методом пропитки по влагоемкости наносили никель из раствора нитрата никеля. Поскольку ранее нами было показано, что декорирование поверхности частиц никеля фрагментами флюоритоподобных оксидов позволяет подавить зауглероживание катализаторов конверсии метана и биотоплив [29], в пропиточный раствор вводили добавки нитрата церия и оксихлорида циркония с суммарной концентрацией в 10 раз меньшей по сравнению с концентрацией никеля. Предполагалось также, что это позволит обеспечить близкие параметры взаимодействия наносимого оксида никеля с носителями, отличающимися составом и удельной поверхностью. После пропитки образцы сушили в микроволновой печи и прокаливали на воздухе 2 часа при 600 °С.

Удельную поверхность образцов (S_{BET}, табл. 1) определяли на приборе СОРБИ N.4.1 по четырехточечному методу БЭТ. Для определения количества адсорбированного газа (азота) использовали метод термодесорбции. Перед началом измерений образцы тренировали в вакууме при 200 °С в течение часа.

Таблица 1

Особенности синтеза, структурные и текстурные свойства образцов Ce-Zr оксидов

Образец	Состав	СК среда	Исходные соли	РФА[1]	КР-спектроскопия	S_{BET}, $м^2/г$
СК-Х-0.43	$Ce_{0,3}Zr_{0,7}O_2$	C_2H_5OH	$ZrOCl_2$, $Ce(NO_3)_3$	Т+С	Т+С	70
СК-Х-1	$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	C_2H_5OH	$ZrOCl_2$, $Ce(NO_3)_3$	Т+С	С	89
СК-Х-2.33	$Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_2$	C_2H_5OH	$ZrOCl_2$, $Ce(NO_3)_3$	С+Т	С	90
СК-А-1	$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	C_2H_5OH	$Zr(CH_3COO)_4$, $Ce(NO_3)_3$	Т+С	—	114
СК-Б-1	$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	$i\text{-}C_3H_7OH$	$Zr(OC_4H_9)_4$, $Ce(NO_3)_3$	С	Т*	20

[1] Первой указана фаза, содержание которой в образце более 50 % масс.;
С — кубическая структура, Т — тетрагональная, Т* — метастабильная тетрагональная.

Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) образцов серии СК-Х снимали в геометрии рассеяния 180° при помощи Фурье-КР спектрометра RFS 100/S (Bruker, Германия) с разрешением 4 $см^{-1}$ и накоплением 300 сканов. Источником возбуждения служила линия 1064 нм Nd-YAG лазера. Мощность излучения на образце составляла 100 мВт.

Из-за наличия сильной фотолюминесценции в КР-спектре образца СК-Б-1 данный образец исследовали с помощью спектрометра LabRAM HR Evolution (Horiba, Япония) в геометрии обратного рассеяния с возбуждением линией 488 нм Ar ионного лазера. Мощность излучения в пятне диаметром ~2 мкм на поверхности образца составляла ~1 мВт.

Фазовый состав определяли с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия), используя Cu Kα излучение. Интенсивность регистрировалась позиционно чувствительным детектором LynxEye. Дифрактограммы снимали в интервале углов 2θ 20—85° с шагом 0,05° и временем накопления 3 с.

Исследование методом ПЭМ проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL Ltd., Япония) (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по решетке 0,14 нм), оснащенном EDX спектрометром для локального элементного анализа. Образцы для исследования готовили напылением взвеси из этилового спирта на медные подложки.

Исследование поверхностного химического состава образцов проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия). Для записи спектров использовали монохроматизированное излучение Al Ka (hν = 1486,61 эВ). Порошки исследуемых катализаторов закрепляли на держателе образцов с помощью двусторонней проводящей клейкой ленты. Определение относительного содержания элементов в зоне анализа осуществляли по интегральным интенсивностям РФЭС линий с учетом сечений фотоионизации соответствующих термов [30].

Эксперименты по изучению каталитических свойств Ce-Zr-оксидных катализаторов с нанесенным никелем в реакции УКМ проводили в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 10 мм) при атмосферном давлении и времени контакта 7,5 мс в интервале температур 650—800 °С при составах реакционной смеси (1 % об. CO_2 + 1 % об. CH_4), (5 % об. CO_2 + 5 % об. CH_4) и (15 % об. CO_2 + 15 % об. CH_4) в гелии. Концентрацию продуктов определяли с помощью газоанализатора «Тест-201», оборудованного оптическими и электрохимическими датчиками [29]. Для подготовки катализатора к загрузке в реактор его порошок прессовали в таблетки, которые дробили в агатовой ступке, отбирали фракцию с размером частиц 0,2—0,5 мм и смешивали с частицами кварца такого же размера в объемном соотношении 1 : 5. Предварительную тренировку образцов осуществляли в потоке 2 % O_2 в гелии при 500 °С в течение 40 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Согласно данным РФА все образцы в серии СК-Х после прокаливания при 600 °С являются неоднофазными (рис. 1, таблица 1). Действительно, на дифрактограммах образцов присутствуют рефлексы кубической (пространственная группа Fm3m) и тетрагональной (пространственная группа $P4_2/mnc$) фаз (рис. 1). Наиболее однородным по фазовому составу является СК-Х-0.43, который содержит более 90 % масс. обогащенного цирконием твердого раствора предположительного состава $Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$,

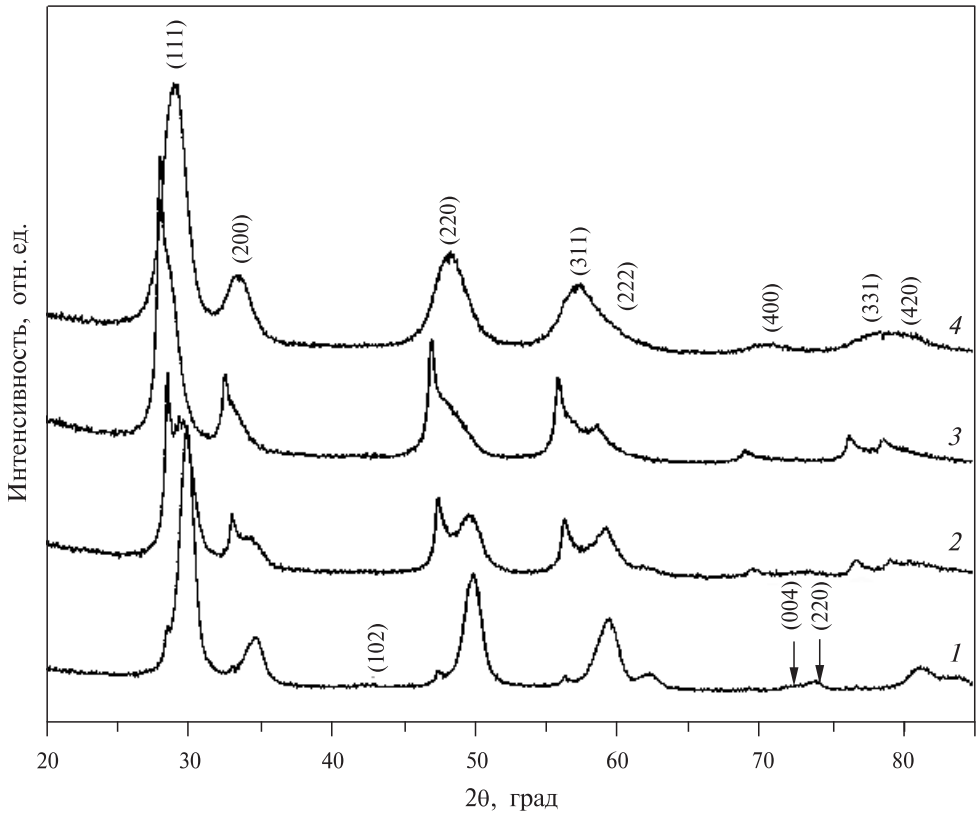


Рис. 1. Дифрактограммы оксидов $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ с различным отношением Ce/Zr после прокаливания при 600 °C:

1 — СК-Х-0.43; *2* — СК-Х-1; *3* — СК-Х-2.33; *4* — СК-Б-1

на дифракционной картине которого проявляются характерные для тетрагональной структуры рефлексы (102) и (004), (220). Помимо этого, данный образец содержит небольшую примесь кубической фазы, возможно с незначительным включением ионов циркония с параметрами решетки, близкими к параметрам CeO_2.

В образцах СК-Х-1, СК-А-1 и СК-Х-2.33 также были идентифицированы фазы CeO_2 и смешанного оксида тетрагональной модификации, обогащенного цирконием. Как видно из рис. 1, дифракционные пики этих фаз значительно различаются уширением и, следовательно, размерами кристаллитов D (таблица 2).

Полнопрофильный анализ дифрактограмм образцов СК-Х-1, СК-А-1 и СК-Х-2.33 показал присутствие еще одной кубической фазы с меньшим параметром решетки (таблица 2). Количество этой фазы сравнительно небольшое и для всех образцов не превышает 20 % масс. Меньший параметр решетки второй кубической фазы свидетельствует об образовании твердого раствора Ce-Zr-O. Для разных образцов содержание церия в твердом растворе кубической модификации варьируется в пределах 60—80 ат. %, а в твердом растворе тетрагональной структуры составляет 20—30 ат. %. Кубическая фаза CeO_2 лучше окристаллизована по сравнению с твердыми растворами кубической и тетрагональной модификации: размер кристаллитов сильно обогащенной Ce фазы составляет 25—30 нм, тогда как размер кристаллитов твердых растворов 8—12 нм (таблица 2).

Таблица 2

Фазовый состав и параметры решетки образцов серии СК-Х, СК-А-1 и СК-Б-1

Образец	Кубическая фаза 1 (CeO_2)		Кубическая фаза 2 ($Ce_{0,6\div0,8}Zr_{0,4\div0,2}O_2$)		Тетрагональная фаза ($Ce_{0,2\div0,3}Zr_{0,8\div0,7}O_2$)	
	Параметр решетки, Å	D, нм	Параметр решетки, Å	D, нм	Параметры решетки a—c, Å	D, нм
СК-Х-0.43	5,399	26,0	—	—	3,63—5,20	9,7
СК-Х-1	5,405	30,0	5,350	11,3	3,64—5,25	8,3
СК-Х-2.33	5,393	29,5	5,339	12,0	3,67—5,30	8,2
СК-А-1	5,399	21,2	5,288	12,8	3,63—5,24	8,3
СК-Б-1	—	—	5,311	5,5	—	—

На дифрактограмме образца СК-Б-1, синтезированного с использованием комплексона, в отличие от дифрактограмм других образцов наблюдаются только широкие рефлексы, проиндицированные в рамках пространственной группы Fm3m как псевдокубическая фаза твердого раствора CeO_2-ZrO_2 с размером кристаллитов ~5,5 нм (рис. 1, таблица 2).

Дифрактограммы образцов СК-А-1 и СК-Б-1 с нанесенным никелем приведены на рис. 2. Размер частиц оксида никеля, оцененный по уравнению Селякова —

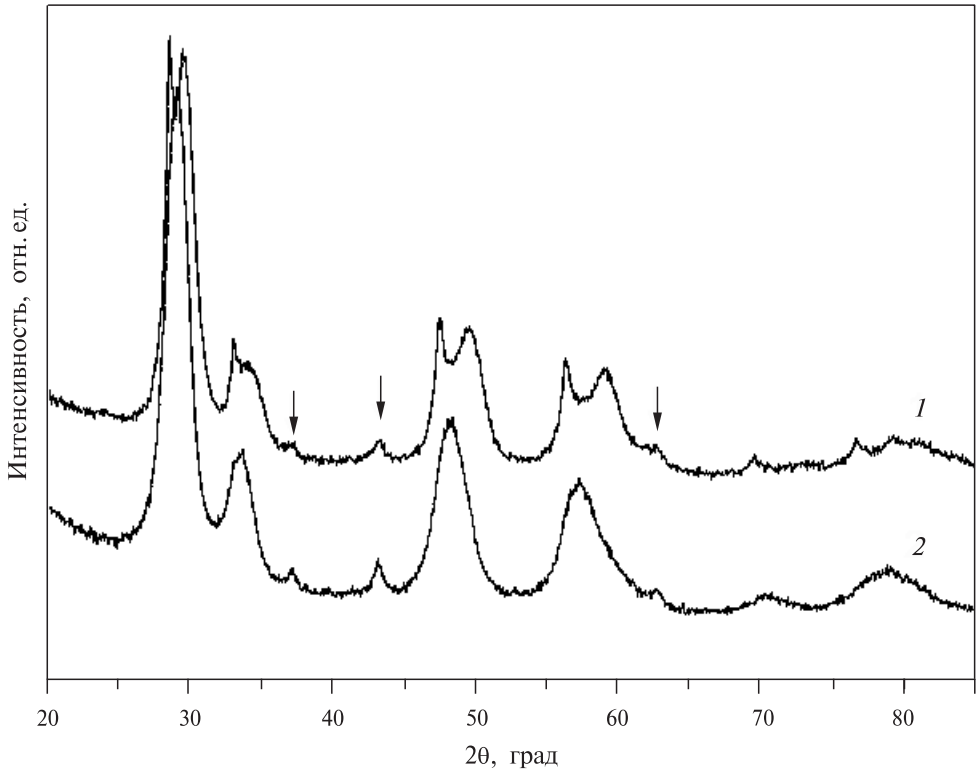


Рис. 2. Дифрактограммы образцов СК-Б-1 и СК-А-1 с нанесенным никелем:
1 — СК-А-1, *2* — СК-Б-1; ↓ — рефлексы NiO

Шеррера по наиболее интенсивной линии (43,25°), для обоих образцов примерно одинаков и составляет 12—15 нм. В то же время не исключено, что часть катионов никеля может внедряться в поверхностный слой носителя, а также присутствовать на его поверхности в виде изолированных ионов или эпитаксиальных кластеров, что типично для образцов с большой удельной поверхностью носителя [31] или разупорядоченностью вследствие многофазности [29].

Обработку дифрактограмм проводили с помощью комплекта программного обеспечения дифрактометра D8 Advance. Для идентификации фаз использовали базы рентгенографических данных ICDD PDF-2 и ICSD/retrieve. Структурные параметры были уточнены с использованием программы PowderCell for Windows (PCW-2.4) с аппроксимацией дифракционных пиков функцией pseudo-Voight [32].

КР-спектроскопия

Для получения дополнительной информации о структуре образцов была использована КР-спектроскопия. Как видно из рис. 3, КР-спектр образца СК-Х-0.43 содержит 6 полос (145, 260, 317, 464, 603, 633 см$^{-1}$), характерных для тетрагональной фазы $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ [33]. Кроме того, высокая интенсивность линии при 464 см$^{-1}$ в спектре этого образца указывает на наличие фазы с кубической структурой, так как данная линия является единственной КР-активной модой флюоритной струк-

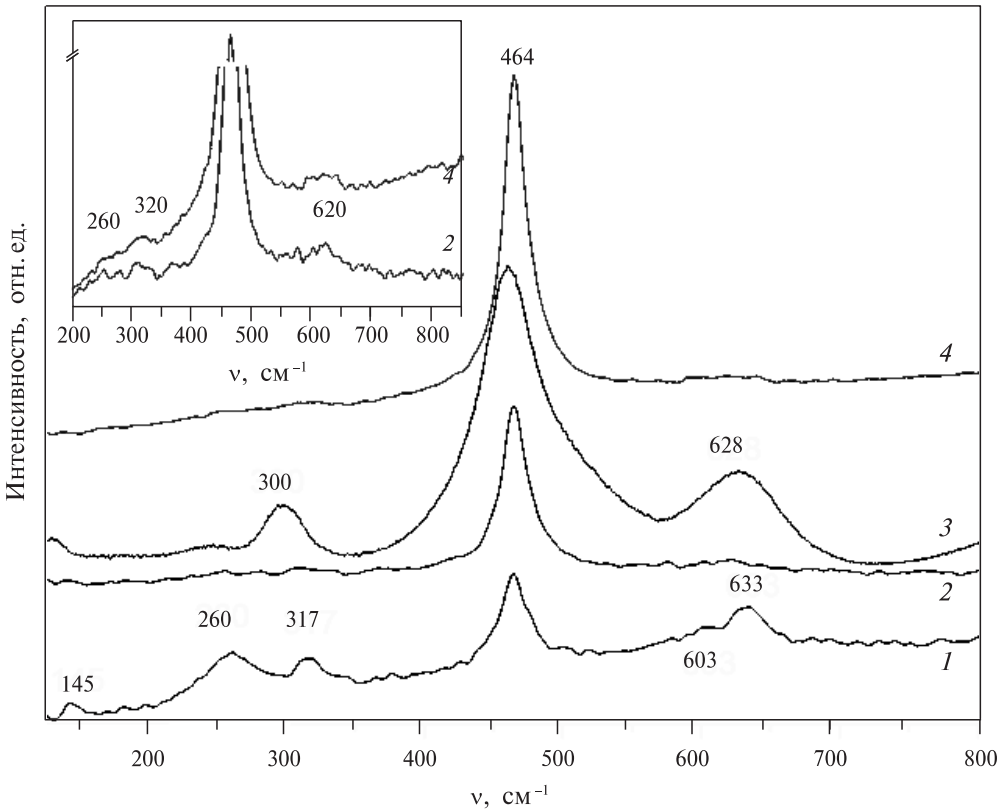


Рис. 3. КР-спектры образцов $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ с различным отношением Ce/Zr после прокаливания при 600 °С:

1 — СК-Х-0.43; *2* — СК-Х-1; *3* — СК-Б-1; *4* — СК-Х-2.33

туры CeO_2 [34]. Таким образом, образец СК-Х-0.43 содержит кубическую и тетрагональную фазы, что согласуется с данными РФА.

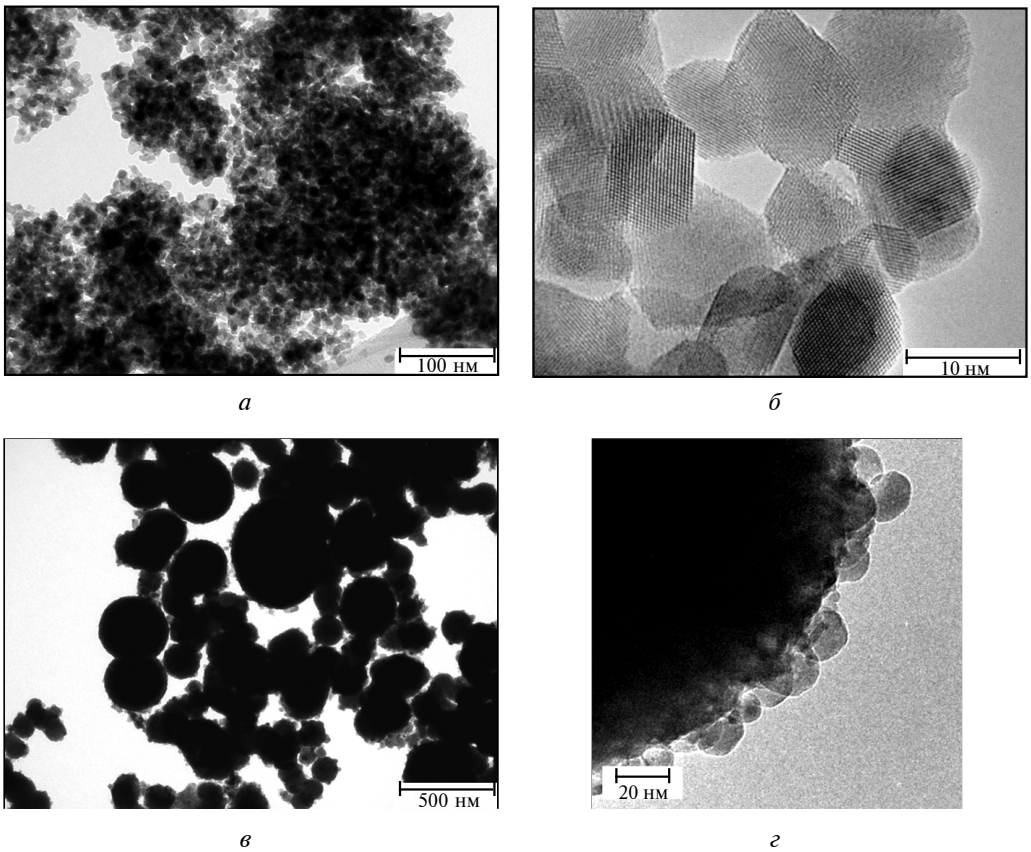
В отличие от СК-Х-0.43 в спектрах образцов СК-Х-1 и СК-Х-2.33 наблюдаются интенсивная полоса при 464 см$^{-1}$, соответствующая кубической фазе, и полосы с низкой интенсивностью при 260, 320, 620 см$^{-1}$, характерные для тетрагональной фазы, что согласуется с данными РФА. Низкая интенсивность линий тетрагональной фазы (рис. 3, вставка) может быть обусловлена ее высокой дисперсностью.

КР-спектр образца СК-Б-1 отличается от спектров образцов серии СК-Х: пик при 462 см$^{-1}$ сильно уширен, кроме того, в спектре присутствуют широкие интенсивные сигналы при 300 и 628 см$^{-1}$. Наличие этих сигналов свидетельствует о тетрагональном искажении кислородной подрешетки и согласно [12, 35] указывает на образование твердого раствора, соответствующего тетрагональной метастабильной фазе t''.

Таким образом, использование комплексона позволяет получать гомогенный твердый раствор $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, тогда как все образцы, синтезированные без него, являются неоднофазными.

Морфология и удельная поверхность

Согласно данным ПЭМ образцы серии СК-Х состоят из отдельных частиц размером ~10 нм и их агрегатов. В качестве примера на рис. 4*а* и 4*б* приведены



а *б* *в* *г*

Рис. 4. ПЭМ снимки СК-Х-1 (*а*, *б*) и СК-Б-1 (*в*, *г*)

снимки образца СК-Х-1. В случае образца СК-Б-1 на снимках наблюдаются крупные сферические образования диаметром от 50 до 500 нм, состоящие из более мелких частиц размером менее 20 нм (рис. 4*в* и 4*г*). Морфологические особенности образцов СК-Х и СК-Б-1 находят отражение в различной удельной поверхности. Согласно данным термодесорбции азота удельная поверхность полученных порошков в серии СК-Х незначительно увеличивается с увеличением содержания циркония от 70 м^2/г для СК-Х-0.43 до 89 и 90 для образцов СК-Х-1 и СК-Х-2.33 соответственно (таблица 1).

Для образца СК-Б-1, полученного с использованием бутоксида и комплексона, наблюдается заметно более низкая удельная поверхность (20 м^2/г), что, вероятно, является следствием более сильного агрегирования первичных частиц.

Активность катализаторов в углекислотной конверсии метана

Результаты изучения активности в УКМ Ni-содержащих катализаторов, полученных пропиткой различных $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ образцов, приведены на рис. 5—7. Типичная температурная зависимость конверсии метана и концентрации продуктов реакции CO и H_2 при проведении реакции в разбавленной смеси (1 % об. CH_4 + 1 % об. CO_2 в He) показана на рис. 5. Из рис. 6 видно, что в разбавленной реакционной смеси конверсия метана на СК-А-1 и всех образцах серии СК-Х значительно ниже, чем в случае образца СК-Б-1. Для всех катализаторов на основе $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, приготовленных без комплексона, при 650 °C конверсия метана не превышает 20 %, тогда как для СК-Б-1 ее величина больше 60 %.

На рис. 7 приведена температурная зависимость конверсии метана и отношения H_2/CO для образцов Ni/СК-А-1 и Ni/СК-Б-1 в реакционной смеси, содер-

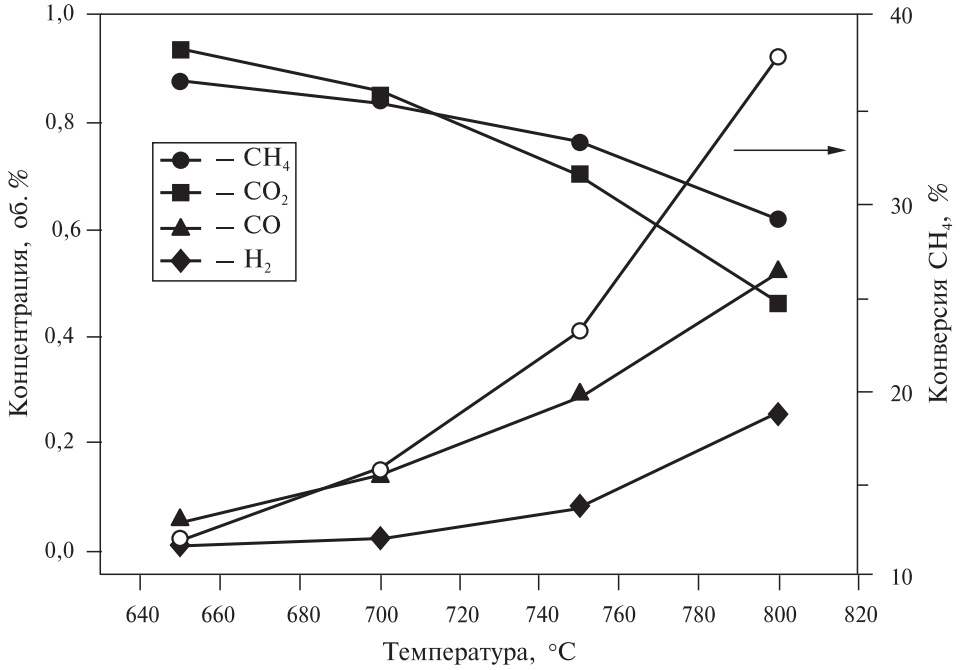


Рис. 5. Температурная зависимость конверсии метана и концентрации продуктов для катализатора 5 % Ni/0,5 % Ce + 0,5 % Zr/СК-Х-1; реакционная смесь — 1 % об. CH_4 + 1 % об. CO_2 в He

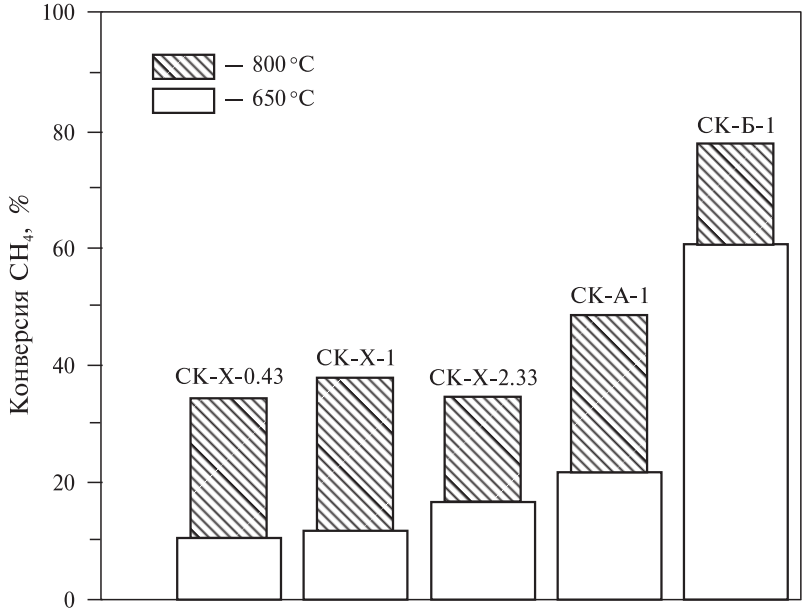


Рис. 6. Сравнение конверсии метана, полученной на образцах 5 %Ni/(0,5 %Ce + 0,5 %Zr)/ $Ce_{1-x}Zr_xO_2$; условия: 650 и 800 °C, реакционная смесь − 1 % об. CH_4 + 1% об. CO_2 в He

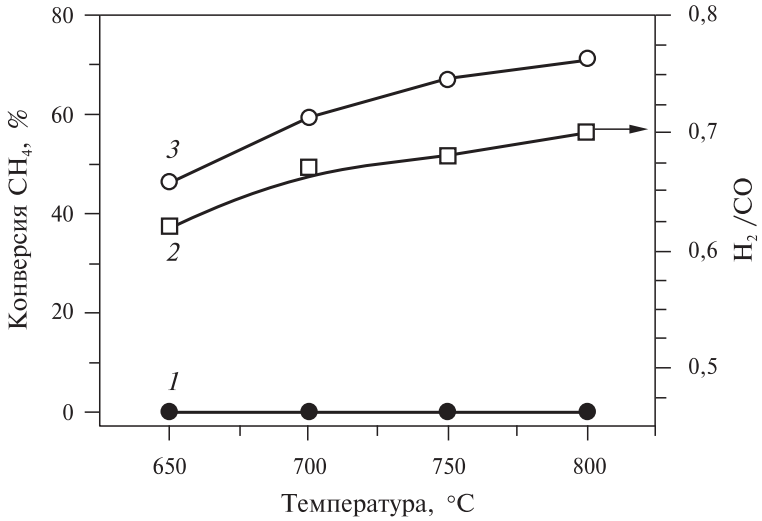


Рис. 7. Конверсия метана (*1*, *3*) и отношение H_2/CO (*2*), полученные на образцах 5 %Ni/ 0,5 %Ce + 0,5 %Zr/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$, в зависимости от температуры реакции:
1 — СК-А-1, *2*, *3* — СК-Б-1; реакционная смесь — 5 % об. CH_4 + 5 % об. CO_2 в He

жащей 5 % CH_4 и 5 % CO_2. Приведенные данные показывают, что конверсия метана на образце Ni/СК-Б-1 составляет 46—71 %, при этом отношение H_2/CO мало зависит от температуры и изменяется в интервале 0,62—0,70. В случае катализатора Ni/СК-А-1, наиболее активного в разбавленной смеси из серии образцов, нанесенных на носители, приготовленные без комплексона, даже при 800 °C конверсия метана не превышает 1 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование активности катализаторов в УКМ показало, что образец 5 % Ni/СК-Б-1 на основе гомогенного твердого раствора CeO_2-ZrO_2, синтезированного в присутствии комплексона, показывает высокую активность в УКМ, тогда как катализаторы на многофазных носителях СК-Х и СК-А-1 менее активны в разбавленной смеси (1 % об. CH_4 + 1 % об. CO_2 в He) и практически неактивны в реакционной смеси 5—15 % об. CH_4 + 5—15 % об. CO_2 в He.

Полученный результат является нетривиальным, поскольку удельная поверхность образцов СК-Х и СК-А-1 значительно выше, чем у образца СК-Б-1 (таблица 1), и размеры частиц оксида никеля в исходных образцах Ni/СК-А-1 и Ni/СК-Б-1 близки (12—15 нм) (рис. 2).

Для объяснения этих результатов методом РФЭС был исследован состав приповерхностного слоя катализаторов Ni/СК-Б-1 и Ni/СК-А-1. Полученные данные показывают, что для обоих образцов до и после реакции УКМ атомное отношение Ce/Zr в приповерхностном слое меньше, чем в объеме, что указывает на обогащение поверхности цирконием (таблица 3). В то же время для катализатора Ni/СК-Б-1 на носителе, содержащем только гомогенный раствор CeO_2-ZrO_2, атомное отношение Ni/Ce+Zr на порядок больше, чем в случае катализатора на многофазном носителе СК-А-1 (таблица 3). Хотя в основном данный эффект может быть объяснен большей в 5 раз удельной поверхностью образца СК-А-1 (таблица 1) при одинаковом содержании нанесенного никеля, очевидно, что должны быть рассмотрены и другие факторы. В первую очередь это может быть связано с внедрением катионов никеля в поверхностный слой многофазного носителя с высокой удельной поверхностью, а также их диффузией в объем частиц носителя по межфазным/доменным границам. Во-вторых, необходимо отметить существенно большее снижение поверхностной концентрации никеля для неоднофазного образца СК-А-1 после проведения реакции (таблица 3). По аналогии с подобными эффектами, ранее отмеченными для ряда металлических катализаторов, нанесенных на такие оксиды как La_2O_3, TiO_2, а также CeO_2 и Ce-содержащие смешанные оксиды [36], это может быть объяснено блокированием и/или капсулированием металлических частиц в результате диффузии частично восстановленных фрагментов оксида.

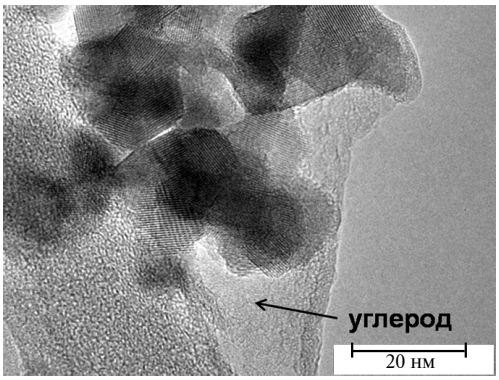
Таким образом, низкая активность образцов СК-Х и СК-А-1 в разбавленной смеси обусловлена низкой концентрацией никеля в приповерхностном слое. В концентрированной смеси происходит быстрое зауглероживание поверхности этих катализаторов (рис. 8).

Таблица 3

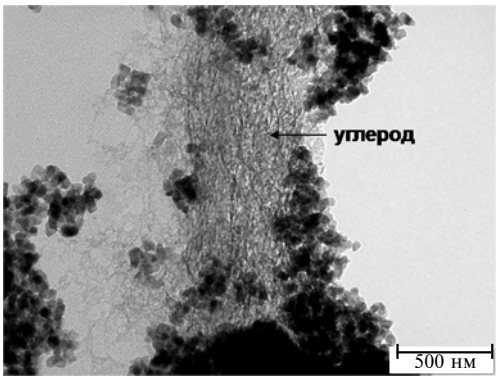
Атомные отношения элементов и концентрация Ce^{4+} в приповерхностном слое катализаторов по данным РФЭС

Катализатор	[Ce]/[Zr]	[Ni]/[Zr+Ce]	Ce^{4+}, %
5 % Ni/СК-Б-1* (свежий)	0,38	0,40	67
5 % Ni/СК-Б-1 (после реакции)	0,35	0,15	57
5 % Ni/СК-А-1* (свежий)	0,49	0,050	46
5 % Ni/СК-А-1 (после реакции)	0,53	0,010	35

*Атомное отношение в объеме Ce/Zr = 1.



а



б

Рис. 8. ПЭМ снимки образца СК-Х-0.43 после проведения реакции УКМ в смеси 15 % об. CH_4 + 15 % об. CO_2 в He

Зауглероживание явно связано с тем, что основная оксидная фаза в этих образцах — обогащенный цирконием твердый раствор с низкой концентрацией кислородных вакансий и низкой реакционной способностью кислорода поверхности, что не позволяет эффективно трансформировать в синтез-газ активированные на поверхности никеля молекулы метана. Кроме того, катионы циркония как кислотные центры поверхности могут способствовать полимеризации активированных фрагментов CH_x с образованием кокса.

В равной мере активация молекул CO_2 на катионах циркония менее эффективна, чем на восстановленных катионах Ce^{3+}, так как в этом случае их диссоциация с образованием CO и активного кислорода поверхности невозможна [37, 38]. Как было показано ранее в наших работах по исследованию механизма углекислотной конверсии метана с помощью импульсной микрокалориметрии и техники ТАП (Temporal Analysis of Products) [37, 38], на допированных смешанных оксидах церия и циркония с нанесенными наночастицами металлов и сплавов механизм описывается схемой с независимыми стадиями активации метана на металле, а CO_2 — на восстановленных центрах носителя с образованием CO и активного кислорода поверхности. Его быстрая диффузия к границе раздела металл — оксид по поверхности оксида или в его приповерхностном слое и реакция с адсорбированными на поверхности металлического компонента фрагментами CH_x с образованием CO и H_2 обеспечивает необходимое сопряжение стадий, высокую активность и устойчивость к зауглероживанию. Таким образом, высокая подвижность кислорода в смешанных гомогенных оксидах церия-циркония [17, 18] обеспечивает устойчивость к зауглероживанию катализаторов на их основе. Следует отметить, что даже введение катионов церия и циркония в пропиточный раствор не позволило подавить зауглероживание, связанное со спецификой состава и структуры гетерофазного оксидного носителя.

ВЫВОДЫ

Сольвотермальным методом в проточном реакторе с использованием в качестве сверхкритической среды этанола и изопропанола синтезированы смешанные оксиды $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0{,}3—0{,}7$). Показано, что использование в качестве исходных веществ оксихлорида или ацетата циркония ведет к образованию смеси фаз,

обогащенных церием или цирконием, тогда как использование бутоксида циркония с добавлением комплексующего агента (ацетилацетона) позволяет получить гомогенный твердый раствор. Изучение каталитических свойств синтезированных оксидов с нанесенным никелем в реакции углекислотной конверсии метана показало, что катализатор на основе оксида с гомогенным фазовым составом, полученный в присутствии ацетилацетона, проявляет значительно более высокую активность и селективность вследствие более высокой концентрации никеля в приповерхностном слое, большей устойчивости его к спеканию и к зауглероживанию.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках проекта NICE программы ERA Net Rus Plus (контракт № 14.616.21.0036 Министерства образования и науки Российской Федерации).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kambolis A., Matralis H., Trovarelli A., Papadopoulou Ch.* Appl. Catal. A. 2010. Vol. 377. P. 16.
2. *Montoya J.A., Romero-Pascual E., Gimon C., Del Angel P., Monzón A.* Catal. Today. 2000. Vol. 63. P. 71.
3. *Wolfbeisser A., Sophiphun O., Bernardi J., Wittayakun J., Föttinger K., Rupprechter G.* Catal. Today. 2016. Vol. 277. P. 234.
4. *Chen J., Wu Q., Zhang J., Zhang J.* Fuel. 2008. Vol. 87. P. 2901.
5. *Roh H.S., Potdar H.S., Jun K.W.* Catal. Today. 2004. Vol. 93—95. P. 39.
6. *Zamar F., Trovarelli A., Leitenburg C., Dolcetti G.* Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. Vol. 96. P. 1283.
7. *Hori C.E., Permana H., Ng K.Y.S., Brenner A., More K., Rahmoeller K.M., Belton D.* Appl. Catal. B. 1998. Vol. 16. P. 105.
8. *Yang Z., Wei Y., Fu Z., Lu Z., Hermansson K.* Surf. Sci. 2008. Vol. 602. P. 1199.
9. *Roh H.-S., Potdar H.S., Jun K.-W., Kim J.-W., Oh Y.-S.* Appl. Catal. A. 2004. Vol. 276. P. 231.
10. *Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M.* Catal. Today. 1999. Vol. 50. P. 285.
11. *Thammachart M., Meeyoo V., Risksomboon T., Osuwan S.* Catal. Today. 2001. Vol. 68. P. 53.
12. *Lamas D.G., Lascalea G.E., Juárez R.E., Djurado E., Pérez L., Walsöe de Reca N.E.* J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 904.
13. *Masui T., Peng Y., Machida K., Adachi G.* Chem. Mater. 1998. Vol. 10. P. 4005.
14. *Yashima M., Morimoto K., Ishizawa N., Yoshimura M.* J. Am. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76. P. 1745.
15. *Rossignol S., Madier Y., Duprez D.* Catal. Today. 1999. Vol. 50. P. 261.
16. *Masui T., Fujiwara K., Peng Y., Sakata T., Machida K., Mori H., Adachi G.* J. of Alloys and Compounds. 1998. Vol. 269. P. 116.
17. *De Leitenberg C., Trovarelli A., Zamar F., Maschio G., Dolcetti G., Llorca J.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. P. 2181.
18. *Trovarelli A., Zamar F., Llorca J., de Leitenberg C., Dolcetti G., Kiss J.T.* J. Catal. 1997. Vol. 169. P. 490.
19. *Shigapov A.N., Graham G.W., McCabe R.W., Plummer H.K. Jr.* Appl. Catal. A. 2001. Vol. 210. P. 287.
20. *Галкин А.А., Лунин В.В.* Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 1.
21. *Wang P., Ueno K., Takigawa H., Kobiro K.* J. Supercrit. Fluids. 2013. Vol. 78. P. 124.
22. *Pradeep E.K.C., Habu T., Tooriyama H., Ohtani M., Kobiro K.* J. Supercrit. Fluids. 2014. Vol. 97. P. 217.
23. *Cabanas A., Darr J.A., Lester E., Poliakoff M.* Chem. Commun. 2000. P. 901.
24. *Kim J.-R., Myeong W.-J., Ihm S.-K.* Appl. Catal. B. 2007. Vol. 71. P. 57.
25. *Sanchez C., Livage J., Henry M., Babonneau F.* J. Non-Crystal. Solids. 1988. Vol. 100. P. 65.
26. *Pederson L.R., Maupin G.D., Weber W.J., McReady D.J., Stephens R.W.* Mater. Letters. 1991. Vol. 10. P. 437.

27. *Baiker A.* Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 453.
28. *Аникеев В.И.* Ж. физ. химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 440.
29. *Sadykov V., Mezentseva N., Alikina G., Bunina R., Rogov V., Krieger T., Belochapkine S., Ross J.* Catal. Today. 2009. Vol. 145. P. 127.
30. *Scofield J.H.* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. Vol. 8. P. 129.
31. *Garbarino G., Campodonico S., Perez A.R., Carnasciali M.M., Riani P., Finocchio E., Busca G.* Appl. Catal. A: General. 2013. Vol. 452. P. 163.
32. *Kraus W., Nolze G.* J. Appl. Crystallogr. 1996. Vol. 29. P. 301.
33. *Kim D.-J., Jung H.-J., Yang I.-S.* J. Am. Ceram. Soc. 1994. Vol. 76. P. 2106.
34. *Fornasiero P., Fonda E., Di Monte R., Vlaic G., Kaspar J., Graziani M.* J. Catal. 1999. Vol. 187. P. 177.
35. *Yashima M., Arashi H., Kakihana M., Yoshimura M.* J. Am. Ceram. Soc. 1994. Vol. 77. P. 1067.
36. *Bernal S., Calvino J.J., Cauqui M.A., Gatica J.M., López Cartes C., Pérez Omil J.A., Pintado J.M.* Catal. Today. 2003. Vol. 77. P. 385.
37. *Sadykov V., Rogov V., Ermakova E., Arendarsky D., Mezentseva N., Alikina G., Sazonova N., Bobin A., Pavlova S., Schuurman Y., Mirodatos C.* Thermochimica Acta. 2013. Vol. 567. P. 27.
38. *Bobin A., Sadykov V., Rogov V., Mezentseva N., Alikina G., Sadovskaya E., Glazneva T., Sazonova N., Smirnova M., Veniaminov S., Mirodatos C., Galvita V., Marin G.* Topics in Catalysis. 2013. Vol. 56. P. 958.

SYNTHESIS OF $CE_{1-x}Zr_xO_2$ OXIDES IN SUPERCRITICAL ALCOHOLS AND BASED ON THEM CATALYSTS FOR CARBON DIOXIDE REFORMING OF METHANE

[1,2]M.Yu. Smirnova, [1]S.N. Pavlova, [1,2]T.A. Krieger, [1]Yu.N. Bespalko, [1]V.I. Anikeev, [1]Yu.A. Chesalov, [1]V.V. Kaichev, [1]N.V. Mezentseva, [1,2]V.A. Sadykov

[1]Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

[2]Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

The paper considers the effect of zirconium starting compounds on the properties of mixed Ce-Zr oxides synthesized by solvothermal method in a flow reactor using ethanol and isopropanol as a supercritical media. Phase composition and structural properties of synthesized samples were investigated by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The morphology and textural properties were studied by transmission electron microscopy and thermal desorption of nitrogen. If zirconium oxychloride or acetate are used, the formation of mixtures of phases enriched in cerium or zirconium is observed, whereas in the case of zirconium butoxide added with a complexing agent (acetylacetone) a homogeneous solid solution is formed. The comparison of catalytic properties of synthesized oxides with supported Ni in the reaction of methane dry reforming demonstrated that the catalyst based on the single-phase mixed ceria-zirconia oxide is significantly more active, selective and stable to coking.

Key words: synthesis in supercritical conditions, acetylacetone, mixed Ce-Zr oxides, dry reforming of methane.