

УДК 544.344

В.І.Чедрик, Н.І.Бобир, С.М.Орлик, О.Д.Васильєв

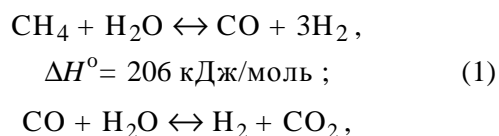
КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Ni-ВМІСНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СТАБІЛІЗОВАНОГО ZrO₂ В ПРОЦЕСІ ПАРОВОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ

Досліджено каталітичні властивості Ni-вмісних композитів на основі стабілізованого діоксиду цирконію в процесі парової конверсії метану. Активність композитів визначається їх складом (вміст Ni — 20–40 %) та природою стабілізуючої добавки (Y₂O₃, Sc₂O₃, Sc₂O₃-CeO₂). Введення до складу композиту Ni/ScCeSZ промоторів (Pt, Pd) підвищує його активність та сиркостійкість.

ВСТУП. Твердооксидні паливні елементи (ТОПЕ) з цирконійкерамічним електролітом цікаві перш за все завдяки своїй здатності споживати як паливо неочищений водень, вуглеводні, сірководень та інше шляхом внутрішнього риформінгу або прямого окиснення [1, 2]. Каталітичні властивості анодних матеріалів у реакціях окиснювального перетворення метану впливають на ефективність роботи ТОПЕ при використанні природного газу як палива [3, 4].

Сумарним процесом, що перебігає в паливній комірці, є глибоке окиснення метану киснем. Оскільки утворені вода та діоксид вуглецю знаходяться в анодному просторі паливного елемента, то в умовах роботи середньотемпературного ТОПЕ (600–800 °С), окрім глибокого та парціального окиснення, можливий перебіг реакцій парової та вуглекислотної конверсії метану, а також реакції зсуву водяного газу. Тому найбільш повним відображенням електрохімічного окиснення природного газу в ТОПЕ є гетерогенно-каталітична окси-вуглекислотно-парова конверсія метану.

Як тестові для вивчення каталітичних властивостей прототипів анодних матеріалів використовують більш прості реакції окиснювальної конверсії метану — парціальне та глибоке окиснення, парову та вуглекислотну конверсію в синтез-газ [5, 6]. Процес парової конверсії метану описується рівнянням (1) з урахуванням взаємодії монооксиду вуглецю з водяною парою в реакції зсуву водяного газу (2) [7, 8]:



$$\Delta H^0 = -41 \text{ кДж/моль}. \quad (2)$$

Компоненти анодних матеріалів повинні забезпечувати достатню змішану іоно-електронну провідність і високу каталітичну активність. Як матеріали електроліту найбільш часто використовують композити складу (8–12) % Y₂O₃ + ZrO₂ і (8–12) % Sc₂O₃ + ZrO₂, середнє значення провідності для яких становить 1.04·10⁻² і 5.96·10⁻² Ом⁻¹·см⁻¹ відповідно, в інтервалі температур 600–800 °С [9–12]. Як електропровідну частину композитного аноду найчастіше використовують нікель, оскільки він виявляє високу активність у процесах каталітичної конверсії метану. Тому було синтезовано і досліджено ряд композитів з масовою часткою Ni 10–40 % на основі носія 10 % Sc₂O₃—1 % CeO₂—ZrO₂ та зразки каталізаторів з вмістом нікелю 20 %, імпрегнованого на різних носіях стабілізованого діоксиду цирконію: 10 % Sc₂O₃—1 % CeO₂—ZrO₂, 8 % Sc₂O₃—ZrO₂ та 12 % Y₂O₃—ZrO₂.

Природний газ (метан) часто містить невеликі домішки сірковмісних сполук (сірководень, меркаптани), які є отрутою для анодних матеріалів на основі Ni. Для запобігання дезактивації таких композитів під дією сірковмісних сполук їх допують невеликими кількостями металів платинової групи [13, 14]. Тому було приготовано зразки каталізатора 20 % Ni/10 % Sc₂O₃—1 % CeO₂—ZrO₂, допованого 0.1 % платини та паладію.

У даній роботі представлено результати дослідження Ni-вмісних композитів на основі Y-, Sc-стабілізованого діоксиду цирконію (Y(Sc,Ce)-SZ), у тому числі допованих металами платинової групи (Pd, Pt), в реакції парової конверсії метану (ПКМ).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Нікелеві каталізатори готували просоченням порошків складу (% мол.) 10 % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 , 8 % Sc_2O_3 — ZrO_2 та 12 % Y_2O_3 — ZrO_2 розплавом нітрату нікелю $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = 56.7^\circ\text{C}$) з наступною сушкою та прожарюванням на повітрі при 500°C протягом 5 год. Вміст металу в зразках 10—40 % мас. (у перерахунку на метал). Зразок з вмістом NiO 40 % готували спіканням суміші порошків (% мол.) 10 % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 та NiO + 5 % (ваг.) полівінілового спирту (пороутворювач). Pd та Pt (0.1 % мас.) вводили просоченням порошків $\text{NiO}/\text{ScCe}(\text{Y})\text{SZ}$ за вологоємністю водними розчинами $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ та H_2PtCl_6 з наступною сушкою та прожарюванням на повітрі при 500°C протягом 5 год.

Каталітичні властивості зразків у реакції парової конверсії метану досліджували в проточному кварцевому реакторі при атмосферному тиску і об'ємній швидкості газової суміші (5—10 % об. CH_4 в He (Ar) — 6600 або 7200 год^{-1} з хроматографічним аналізом (детектор по теплопровідності) вихідних речовин та продуктів реакції (CH_4 , CO_2 , CO , H_2). Каталітичну активність синтезованих зразків характеризували конверсією CH_4 в CO , CO_2 , H_2 та температурою досягнення певної конверсії метану (T_{10} , T_{50} , T_{90}). Зразки каталізаторів (1 см^3 , фракція 1—2 мм) перед каталізом відновлювали воднем *in situ* (суміш 10 % об. H_2 в He , швидкість потоку 100 мл/хв) при 800°C , після чого каталізатор охолоджували в гелії до кімнатної температури протягом 1 год. Реакційну суміш (5—10 % об. CH_4 в He (Ar)) насичували водяною парою у співвідношенні ($\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$) ≥ 2 для запобігання завуглювання.

Фазовий склад порошків стабілізованого діоксиду цирконію, які використовували як носії каталізаторів, досліджували методом РФА (ДРОН-3М, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Встановлено, що при кімнатній температурі зразки ZrO_2 , стабілізовані 10 % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 , 8 % Sc_2O_3 та 12 % Y_2O_3 , ідентифікуються як кубічна модифікація ZrO_2 . На основі аналізу рентгенограм зразка 40 % $\text{NiO}/10\% \text{Sc}_2\text{O}_3$ —1 % CeO_2 — ZrO_2 до і після роботи каталізатора в процесі парової конверсії метану встановлено, що активний компонент не утворює сполук з матеріалом твердого електроліту 10 % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 (рис. 1). Ана-

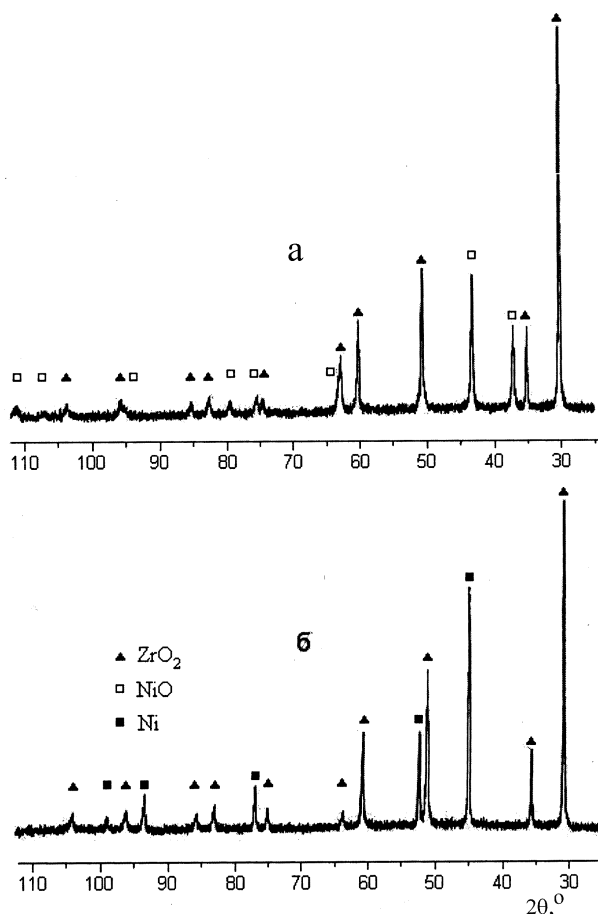


Рис. 1. Рентгенограми зразка 40 % $\text{NiO}/10\% \text{Sc}_2\text{O}_3$ —1 % CeO_2 — ZrO_2 до (а) і після (б) роботи каталізатора в процесі парової конверсії метану.

лізуючи електронні мікрофотографії (ПЕМ) порошку носія 10 % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 можна побачити, що він містить частинки розміром 20—50 нм, об'єднані в агломерати розміром до 8.5 $\mu\text{м}$.

На основі визначення питомої поверхні нікельвмісних композитів по тепловій десорбції аргону можна сказати, що збільшення вмісту нікелю в каталізаторі від 5 до 40 % мас. призводить до зменшення питомої поверхні каталізатора з 28.5 до 22.1 $\text{м}^2/\text{г}$, імовірно, за рахунок зменшення дисперсності часток Ni в композиті на основі ScCeSZ :

Ni , %	10	15	20	30	40
S , $\text{м}^2/\text{г}$	28.5	27.0	27.1	24.6	22.1

На рис. 2 представлені залежності конверсії метану від температури на зразках каталізаторо-

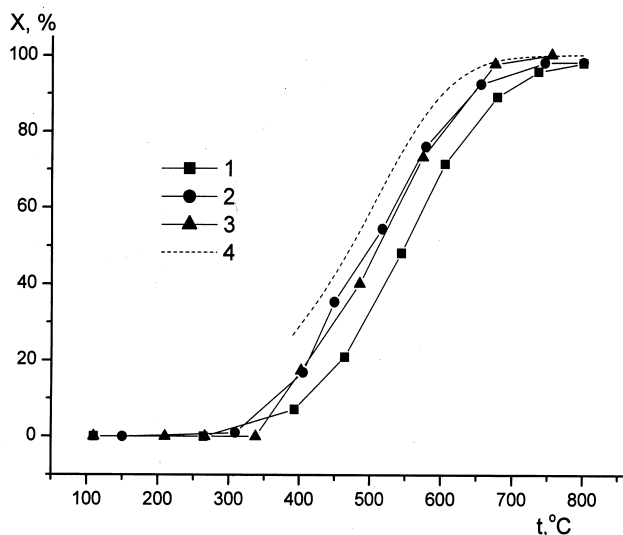


Рис. 2. Залежність конверсії метану (X) від температури в реакції парової конверсії ($5\% \text{CH}_4 + 10\% \text{H}_2\text{O}$ в $\text{He}(\text{Ar})$, $V=6600 \text{ год}^{-1}$) для зразків $\text{Ni}/10\% \text{Sc}_2\text{O}_3 - 1\% \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ з різним вмістом нікелю: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 40 % Ni ; 4 — рівноважна крива.

рив, приготовлених на основі $10\% \text{Sc}_2\text{O}_3 - 1\% \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ з різним вмістом нікелю, в процесі парової конверсії метану. Видно, що каталізатор з 20 % мас. Ni більш активний у порівнянні зі зразком, що містить 10 % мас. Ni : 10, 50 та 90 % конверсія метану досягається на ньому при температурах на $40-45^\circ\text{C}$ нижче, тоді як активність зразків з вмістом 20 и 40 % мас. Ni практично однакова. Порівняння з розрахованою [15, 16] рівноважною кривою реакції при співвідношеннях реагентів $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 : \text{He}(\text{Ar}) = 10:5:95$ свідчить про те, що це не пов'язано з досягненням рівноваги в умовах експериментів. Однакову активність зразків, які містять 20 та 40 % Ni , можна пояснити тим, що зі збільшенням вмісту Ni в композиті зменшується площа активної поверхні внаслідок агломерації часток металу, тому кількість Ni , здатного активувати молекули метану, змінюється незначно.

Вплив природи стабілізуючої добавки (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$) на активність композиту досліджено на зразку, що містить 20 % Ni . При температурах $730-800^\circ\text{C}$ на всіх зразках досягається висока (98—99 %) конверсія метану, тоді як при більш низьких температурах зразок на основі YSZ показує дещо кращу активність порівняно з каталізатором на основі $\text{Sc}(\text{Ce})\text{SZ}$:

10—90 % конверсія метану досягається при температурах, нижчих на $20-25^\circ\text{C}$. Як показано в роботі [17], причиною меншої активності композиту на основі ScSZ є більш сильна взаємодія між частинками Ni та стабілізованого скандієм діоксиду цирконію, що приводить до іншого розподілу поверхневих часток металу.

На рис. 3 представлено температурні залежності парової конверсії метану на композиті $20\% \text{Ni}/10\% \text{Sc}_2\text{O}_3 - 1\% \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$, допованому Pt і Pd . Для більш точного врахування зменшення активності Ni -вмісного композиту в резуль-

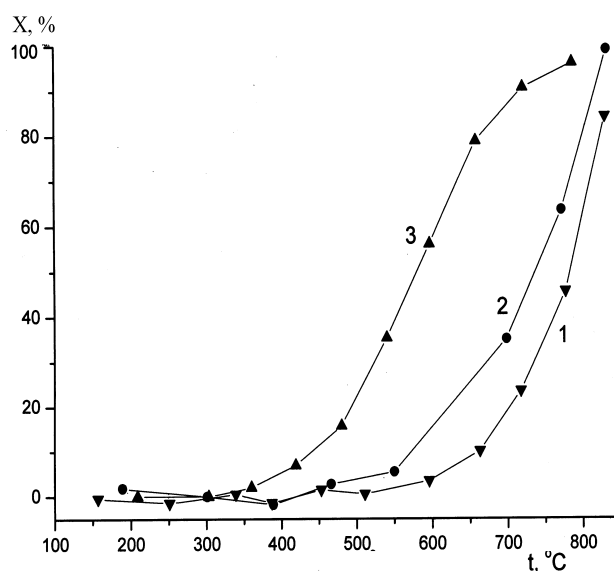


Рис. 3. Залежність конверсії метану (X) від температури в реакції парової конверсії ($10\% \text{CH}_4 + 20\% \text{H}_2\text{O}$ в $\text{He}(\text{Ar})$, $V=7200 \text{ год}^{-1}$) для каталізатора $20\% \text{Ni}/10\% \text{Sc}_2\text{O}_3 - 1\% \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ (1), промотованого 0.1 % Pd (2) та 0.1 % Pt (3).

таті агломерації часток при введенні МПГ (Pt , Pd), зразок $20\% \text{Ni}/10\% \text{Sc}_2\text{O}_3 - 1\% \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ (рис. 3, крива 1) був додатково прожарений (5 год при 550°C), тому його активність нижча від наведеної на рис. 2 (крива 2). Видно, що введення невеликих кількостей благородних металів підвищує активність каталізатора, більше у випадку Pt : спостерігається зниження температури досягнення 50 %-ї конверсії CH_4 на 200°C , для Pd — на 45°C . Зниження температури досягнення високих ступенів перетворення (90 %) складає 120°C для Pt та 20°C для Pd . Метали платинової групи відрізняються за активністю в реакції парової конверсії метану: активність платини вища за акти-

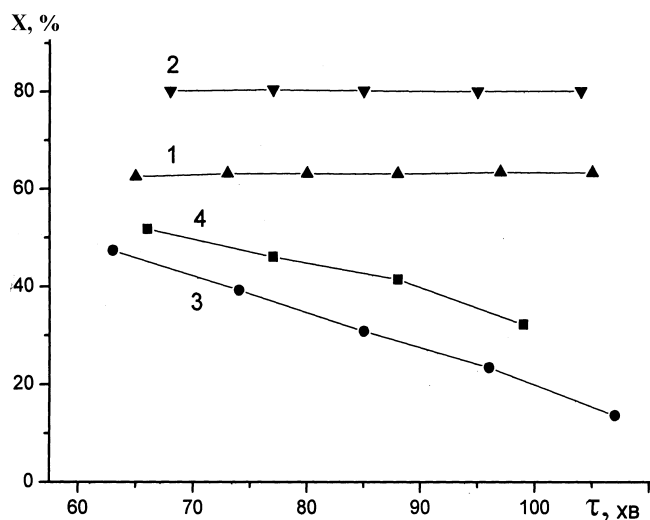


Рис. 4. Зміна конверсії метану (X) в часі (ПКМ, 10 % $\text{CH}_4 + 20$ % H_2O в He , $V=7200 \text{ год}^{-1}$, 800°C (1, 2); в присутності 0.02 % SO_2 (3, 4) на каталізаторах: 1, 3 — 20 % $\text{Ni}/10\text{Sc}1\text{CeSZ}$; 2, 4 — 0.1 % $\text{Pd}/20$ % $\text{Ni}/10$ % $\text{Sc}1\text{CeSZ}$.

вність паладію. Це узгоджується з літературними даними. Так, у роботі [7] дано наступний ряд активності металів платинової групи, які нанесені на стабілізований діоксид цирконію: Rh , $\text{Pt} > \text{Ir}$, $\text{Pd} > \text{Ru}$.

При високих температурах, характерних для роботи паливних елементів ($700\text{--}800^\circ\text{C}$), на всіх зразках каталізаторів серед продуктів реакції парової конверсії метану хроматографічно фіксується лише моноксид вуглецю та водень, отже, досягається близько 100 % селективність по CO та H_2 .

На рис. 4 показано результати дослідження впливу SO_2 на каталітичну активність композитів на основі стабілізованого діоксиду цирконію. Видно, що активність Ni -вмісних зразків каталізаторів, у тому числі допованого Pd , у процесі парової конверсії метану залишається стабільною протягом майже двох годин (криві 1, 2). Однак при введенні в реакційну суміш діоксиду сірки в кількості 0.02 % спостерігається зниження ступеня перетворення метану в часі, більше протягом другої години каталізу. Це можна пояснити блокуванням активної поверхні утвореними малоактивними сульфїтами NiSO_3 . Через ~ 100 хв після введення SO_2 перетворення метану знижується до 20 % для непромотованого зразка та до 33 % для допованого Pd і,

відповідно, становить 32 та 41 % від значення їх початкової активності за відсутності SO_2 у реакційній суміші, тобто зразок, допований паладієм, виявляє дещо більшу стійкість до дії SO_2 .

Оскільки анод твердооксидного паливного елемента є металокерамічним композиційним матеріалом, було проведено порівняльне дослідження каталітичної активності композитів, приготованих методами просочення та спікання в процесі парової конверсії метану. Обидва зразки — 40 % $\text{Ni}/10$ % $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—}1$ % $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$, приготовлений просоченням носія 10 % $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—}1$ % $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ розчином нітрату нікелю з наступним прожарюванням та відновленням, і зразок 34 % $\text{Ni}/10$ % $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—}1$ % $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$, приготовлений спіканням порошків 10 % $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—}1$ % $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ та NiO (при $P=19\text{MPa}$, $T_{\text{спікання}}=1450^\circ\text{C}$) показали високу активність (рис. 5). При температурах вищих за 700°C досягається 95—99 % конверсія метану.

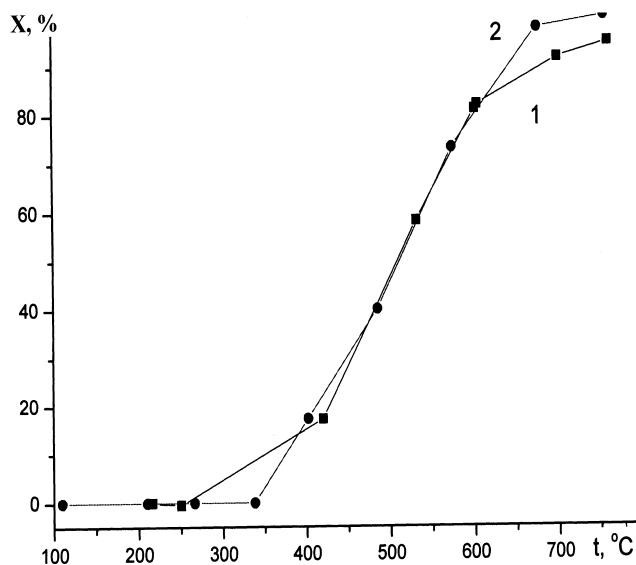


Рис. 5. Залежність конверсії метану (X) від температури в реакції парової конверсії (5 % $\text{CH}_4 + 10$ % H_2O в He , $V=6600 \text{ год}^{-1}$) для зразків $\text{Ni}/10$ % $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—}1$ % $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ різного способу приготування: 1 — 40 % $\text{Ni}/10$ % $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—}1$ % $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$, нанесений імпрегуванням з розчину; 2 — 34 % $\text{Ni}/10$ % $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—}1$ % $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$, спечений (одержаний спіканням порошків NiO та 10 % $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—}1$ % $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$).

ВИСНОВКИ. Отже, Ni -вмісні каталізатори на основі композитів $\text{Y}(\text{Sc,Ce})\text{SZ}$, прототиби анодних матеріалів ТОПЕ, виявляють високу акти-

вність у реакції парової конверсії метану в інтервалі температур 600—800 °С. При цьому їх активність залежить від кількості нанесеного нікелю (вищу активність виявив зразок, що містить 20 % Ni) і практично не залежить від природи стабілізуючої добавки носія (Y₂O₃ або Sc₂O₃, CeO₂). Допування композиту 0,1%Pt та Pd суттєво підвищує каталітичну активність в ПКМ та дещо знижує негативний вплив SO₂.

РЕЗЮМЕ. Исследованы каталитические свойства Ni-содержащих композитов на основе стабилизированного диоксида циркония в процессе паровой конверсии метана. Активность композитов определяется их составом (содержание Ni — 20–40 %) и природой стабилизирующей добавки (Y₂O₃, Sc₂O₃, Sc₂O₃-CeO₂). Введение в состав композита Ni/ScCeSZ промоторов (Pt, Pd) увеличивает его активность и сероустойчивость.

SUMMARY. Catalytic properties of Ni-containing composites based on stabilized zirconia in steam conversion of methane are studied. Activity of catalysts is caused by their composition (Ni content — 20–40 %) and nature of the stabilizing additive (Y₂O₃, Sc₂O₃, Sc₂O₃-CeO₂). Introduction of promoters (Pt, Pd) in structure of composite Ni/ScCeSZ causes increase in its activity and sulphur resistance.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського
НАН України, Київ
Національний технічний університет України
„Київський політехнічний інститут”
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича
НАН України, Київ

ЛІТЕРАТУРА

1. NATO ARW “Fuel Cell Technologies: State and Perspectives”, June 06–10 2004, Kyiv.
2. Williams M.C., Strakey J.P., Surdoyal W.A. *et al.* // Solid State Ionics. -2006. -**177**. -P. 2039–2044.
3. Atkinson A., Barnett S., Gorte R.J. *et al.* // Nature mater. -2004. -**3**. -P. 17–27.
4. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. // J. Power Sources. -2007. -**163**. -P. 943–951.
5. Shashkova T.K., Kantserova M.R., Chedryk V.I. *et al.* // Polish J. Chem. -2008. -**82**. -P. 371–376.
6. Канцєрова М.Р., Шаїшкова Т.К., Орлик С.Н. // Теорет. і експерим. хімія. -2006. -**42**, № 3. -С. 184–188.
7. Ван ден Оостеркамп П., Вагнер Э., Росс Дж. // Рос. хим. журн. -2000. -**44**, № 1. -С. 34–42.
8. Boder M., Dittmeyer R. // J. Power Sourc. -2006. -**155**. -P. 13–22.
9. Wincewicz K.C., Cooper J.S. // Ibid. -2005. -**140**. -P. 280–296.
10. Haering C., Roosen A., Schichl H. // Solid State Ionics. -2005. -**176**. -P. 261–268.
11. Haering C., Roosen A., Schichl H. // Ibid. -2005. -**176**. -P. 253–259.
12. Lee D.-S., Kim W. S., Choi S. H. *et al.* // Ibid. -2005. -**176**. -P. 33–39.
13. Escandon L.S., Ordonez S., Vega A., Diez F.V. // J. Hazardous Materials. -2008. -**153**. -P. 742–750.
14. Орлик С.Н., Шаїшкова Т.К. // Теорет. і експерим. хімія. -2008. -**44**, № 3. -С. 170–174.
15. Мельников Е.Я. Справочник азотчика: в 2 т. -М.: Химия, 1967.
16. Астрелін Ш.М., Запольський А.К., Супрунчук В.І., Прокоф'єва Г.М. Теорія процесів виробництва неорганічних речовин. -Київ: Вищ. шк., 1992.
17. Eguchi K., Tanaka K., Matsui T., Kikuchi R. // Catal. Today. -2009. -**146**. -P. 154–159.

Надійшла 29.11.2011