

Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет  
Шосткинський інститут Сумського державного університету  
Управління освіти Шосткинської міської ради  
Виконавчий комітет Шосткинської міської ради

# ОСВІТА, НАУКА ТА ВИРОБНИЦТВО: РОЗВИТОК І ПЕРСПЕКТИВИ

## МАТЕРІАЛИ

### I Всеукраїнської науково-методичної конференції,

*присвяченої*

*15-й річниці заснування Шосткинського інституту  
Сумського державного університету*

(Шостка, 21 квітня 2016 року)



Суми  
Сумський державний університет

УДК 544.478-03

## КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА РЕСУРСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ Ni-ВМІСНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ (IV), ВІДПОВІДНО ДО ЇХ СКЛАДУ, В ПРОЦЕСІ ПАРОВОЇ КОНВЕРСІЇ БУТАНУ

Д.А. Сапальчук, В.І Супрунчук, М.Р. Канцерова

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»  
03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України 03028, м. Київ,  
проспект Науки, 31

[mitia.sapalchuk@gmail.com](mailto:mitia.sapalchuk@gmail.com)

На даний час все більшої актуальності набуває розробка екологічно чистих і ефективних способів отримання електроенергії, зокрема в паливних елементах. Ключовою проблемою використання твердооксидних паливних елементів (ТОПЕ) прямого перетворення вуглеводневого палива є розробка анодних матеріалів із заданими характеристиками механічної міцності, каталітичної активності, стійкості до завуглецювання і сполук сірки [1, 2]. Електрохімічне окиснення палива (природного газу, зрідженого нафтового газу) в ТОПЕ з Ni-вмісним анодом на основі діоксиду цирконію найбільш повно моделюється інтегрованим гетерогенно-каталітичним процесом - окси-вуглекислотно-паровою конверсією алканів:  $C_nH_{2n+2} + O_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CO + H_2$  (1). Для вивчення каталітичних властивостей анодних матеріалів використовують більш прості тестові реакції, зокрема парову конверсію C1-C4 алканів [3, 4].

У даній роботі досліджені структурні характеристики (фазовий склад, розмір кристалітів) і каталітична активність Ni-вмісних композитів, як прототипів анодних матеріалів ТОПЕ, в процесі парової конверсії бутану (табл. 1).

Каталітична активність композитів, в залежності від вмісту нікелю та платини наведено на рисунку 1.

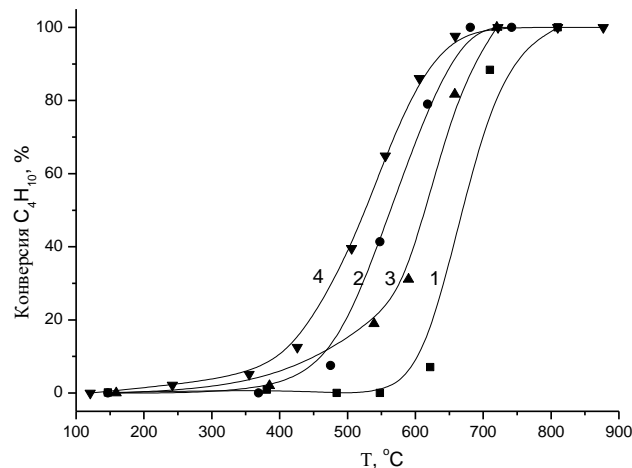


Рисунок 1 – Температурні залежності конверсії бутану водяним паром на каталізаторах на основі 10Sc1CeSZ з різним вмістом нікелю: 1 - 5 % Ni; 2 - 10 % Ni; 3 - 20 % Ni; 4 - 20 % Ni, 0,1 % Pt (склад реакційної газової суміші: 1 об.% C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 8 об.% H<sub>2</sub>O, He)

Як видно з рисунка, вміст нікелю 10÷20 % мас. у складі каталізатора на основі стабілізованого діоксиду цирконію (10Sc1CeSZ) забезпечує його високу активність у процесі парової конверсії бутану в діапазоні 600÷800 °C, характерному для середньотемпературних ТОПЕ (рис. 1). Допування нікелевого композиту платиною (0,1 % мас.) призводить до зниження як температури початку реакції (T<sub>10%</sub>), так і температури досягнення 90 %-ї конверсії бутану на 60÷100 °C. Причому чим більша концентрація нікелю в композиті тим менша у вказаному діапазоні температура і початку реакції і 90 %-ї конверсії бутану.

Модифікування діоксидом церію біметалічного Ni-Cu каталізатора запобігає утворенню нікель-мідного сплаву, підвищує дисперсність нанесених міді та нікелю, і, отже, збільшує кількість центрів активації бутану (Ni, Cu), водяної пари (CeO<sub>2</sub>), що забезпечує ефективність каталізатора в процесі парової конверсії бутану.

Залежно від кількості металевої фази по активності в процесі ПКБ каталізатори на основі 10Sc1CeSZ розташовуються в наступній послідовності (в дужках наведені температури досягнення 10, 50 і 100 % конверсії бутану, °C): 20Ni 0,1Pt (400, 527, 720) > 10Ni (455, 567, 682) > 20Ni (450, 616, 722) > 5Ni (604, 669, 810).

Наявність кисню в реакційній суміші зменшує коксування поверхні вивчених каталізаторів і знижує температуру досягнення повної конверсії бутану в присутності композиту Ni-Cu-CeO<sub>2</sub> / ScCeSZ.

Таблиця 1 – Структурні характеристики та каталітична активність Ni-вмісних композитів

Зразок	Проіндексовані фази (модифікація)*	L (ОКР), нм	Температури досягнення конверсії бутану, °C		
			T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>100%</sub>
10Ni,10Cu/ 10Sc1CeSZ	NiO (куб.); CuO <sup>1</sup>	24; 32	509	611	770
	NiCu (куб.) <sup>2</sup>	28			
	NiCu (куб.); Ni <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub> (орторомб.) <sup>3</sup>	35			
	Zr <sub>0,82</sub> Sc <sub>0,18</sub> O <sub>1,91</sub> (куб. 90%) Zr <sub>0,92</sub> Sc <sub>0,08</sub> O <sub>1,96</sub> (мон. 10%)	15-18			
10Ni,10Cu, 10CeO <sub>2</sub> / 10Sc1CeSZ	NiO (куб.); CuO; CeO <sub>2</sub> (куб.) <sup>1</sup>	22; 30; 10	464	527	680
	Ni (куб.); Cu; CeO <sub>2</sub> (куб.); Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2</sup>	24; 20; 24			
	Ni (куб.); Cu; CeO <sub>2</sub> (куб), Cu <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (тетраг.); Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>3</sup>	33; 25; 25			
	Zr <sub>0,82</sub> Sc <sub>0,18</sub> O <sub>1,91</sub> (куб. 90%) Zr <sub>0,92</sub> Sc <sub>0,08</sub> O <sub>1,96</sub> (мон. 10%)	15-18			
20Ni /10Sc1CeSZ	Ni (куб.) <sup>2</sup>	43	450	616	722
	Zr <sub>0,82</sub> Sc <sub>0,18</sub> O <sub>1,91</sub> (куб. 90%) Zr <sub>0,92</sub> Sc <sub>0,08</sub> O <sub>1,96</sub> (мон. 10%)	15-18			

\* фазовий склад і розмір частинок активного компонента зразків:

<sup>1</sup> свіжоприготованих в окисненому стані,

<sup>2</sup> відновлених воднем (до каталізу),

<sup>3</sup> після каталізу (парова конверсія бутану).

Список літератури

1. Prasad D.H., Park S.Y., Ji H. et al. // Appl. Catal. A General. – 2012. - 411 – 412. - P. 160–169.
2. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. // Journal of Power Sources. – 2007. – 163. - P. 943–951.
3. Sadykov V.A., Mezentseva N.M., Bunina R.V., et al. // Catalysis Today. - 2008. – 131. - P. 226–237.
4. Чедрик В.І., Бобир Н.І., Орлик С.М., Васильєв О.Д. // Український хімічний журнал. – 2012. – 78, N 7. - С. 54-58.