

² И.А. Рундау, ²Н.М. Кочурова, аспирант
² И.О. Клембовский, аспирант, ² С.Д. Васильев, аспирант
² А.Н. Саланов, к.х.н., с.н.с., ² И.П. Просвирин, к.х.н., с.н.с.
^{1,2} Е.В. Матус, к.х.н., н.с., ² С.А. Яшник, к.х.н., с.н.с.
(¹НГТУ, г. Новосибирск, ИК СО РАН, г. Новосибирск,
²ИК СО РАН, г. Новосибирск)

РОЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ “АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ - НОСИТЕЛЬ” В НИКЕЛЬ-ЦЕРИЙ-ЦИРКОНИЙ-АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ РЕНИЕМ И ПЛАТИНОЙ, ДЛЯ РЕАКЦИИ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА

На сегодняшний день, улучшение существующих и разработка новых способов использования метана, как одного из видов газового углеводородного сырья, в качестве источника энергии являются одними из первостепенных задач для целого ряда областей науки и техники во всем мире. В частности, в обзорной статье ученых из Белорусского национального технического университета [1] отмечается, что перспективным направлением применения окислительных реакций метана является совмещение экзотермического парциального окисления кислородом с эндотермической паровой и углекислотной конверсией (ПОМ, ПКМ и УКМ, соответственно), что даст возможность, например, повысить энергетический потенциал биогаза. Целями данной работы являлись синтез и исследование новых катализаторов для реакции автотермического риформинга метана (АРМ), являющейся комбинацией ПОМ и ПКМ. Для этого решались задачи: во-первых, выбора составов катализаторов (главным образом на основе предыдущих разработок нашего коллектива); во-вторых, оптимизации способов их синтеза; в-третьих, исследования их свойств комплексом физико-химических методов; в-четвертых, измерения их активности и установления возможных закономерностей.

Катализаторы состава $0.9M-10Ni/10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$, (где $M = Re, Pt$, строчные цифры указывают весовое содержание составляющих), были выбраны по следующим причинам. В статье [2] отдельно изучено влияние никеля и металла-промотора (Pt и др.) на физико-химические свойства и активность катализаторов на нескольких типах носителей, например смешанных церий-циркониевых оксидах). Далее, в [3] такие же эффекты были изучены путем варьирования способа нанесения Pd как промотора и носителей в виде вторичных покрытий из

La₂O₃ и Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ на гранулированном Al₂O₃). Наконец, в [4] изучались эффекты способа нанесения Ni и Pd (совместная и последовательная пропитка по влагоемкости) на носитель Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃, а также возможности минимизации содержания палладия. В данной работе в качестве промоторов выбраны Re и Pt, поскольку предварительные результаты показывают, что первый из них проявляет сопоставимую с Pd активность и стабильность в реакции АРМ (при 850°С, конверсия СН₄ 100% и выход Н₂ около 70% в течение 24 ч), а второй, несмотря на близость в Периодической системе элементов, дает более низкие показатели.

Таблица 1(а). Результаты элементного ЭДС анализа катализатора на Рис. 1(а). Все значения представлены в весовых %.

Спектр	С	О	Al	Ni	Zr	Ce	Re
1	18.26	44.07	28.91	5.64	0	2.34	0.78
2	20.07	40.74	29.69	4.49	0	3.22	1.79
3	28.68	34.58	26.03	6.44	0.98	2.41	0.87
4	28.36	43.84	20.08	3.95	0.89	2.06	0.82
Среднее	23.84	40.81	26.18	5.13	0.93	2.51	1.06

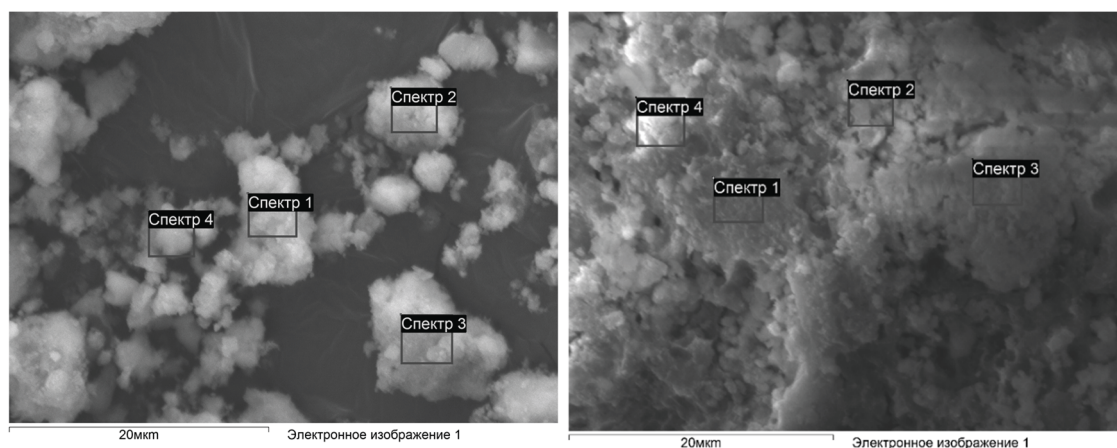


Рисунок 1(а). Изображение СЭМ свежего катализатора 0.9Re-10Ni/10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ (совместная пропитка по влагоемкости). Выделены 4 области съемки спектров ЭДС.

Рисунок 1(б). Изображение СЭМ свежего катализатора 0.9Re-10Ni/10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ (последовательная пропитка по влагоемкости). Выделены 4 области съемки спектров ЭДС.

Среди физико-химических методов исследования были применены сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной

рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Описание для СЭМ-ЭДС дано, например, в статье [5], а для РФЭС и других (рентгеноспектральный флуоресцентный метод для химического анализа, измерения текстурных характеристик, рентгенофазовый анализ, температурно-программируемое восстановление в H_2 , дифференциальный термический анализ с термогравиметрией) в [2-4].

Таблица 1(б). Результаты элементного ЭДС анализа катализатора на Рис. 1(б). Все значения представлены в весовых %.

Спектр	C	O	Al	Ni	Ce	Re
1	10.58	41.20	34.46	9.39	2.72	1.65
2	11.03	42.29	34.67	7.84	2.95	1.22
3	9.71	44.99	35.03	7.01	1.96	1.30
4	11.37	44.74	32.22	6.70	2.93	2.05
Среднее	10.67	43.31	34.10	7.73	2.64	1.55

На Рисунках 1(а, б) и в Таблицах 1(а, б) приведены результаты СЭМ-ЭДС для катализаторов $0.9Re-10Ni/10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$, приготовленных методами совместной и последовательной пропитки. Видно, что во втором случае, количество остаточного углерода меньше, что при более темном и однородном (соответствующем более электропроводящей фазе) изображении может означать активацию C-содержащих форм для восстановления катализатора. Это коррелирует с данными РФЭС, где во втором случае доля металлического Ni больше по сравнению с его оксидами. Также видно, что последовательная пропитка дает меньшее суммарное содержание кислорода по отношению ко всем основным элементам – Al, Ni, Ce, Re. Результаты сопоставления этих и других данных с активностями катализаторов в АРМ указывают на роль взаимодействия «активный компонент – носитель» в свойствах катализаторов.

Авторы выражают благодарность коллегам в ИК СО РАН, Новосибирск - И.Л. Краевской, Т.Я. Ефименко, Г.С. Литвак за помощь в исследовании катализаторов физико-химическими методами, а также В.В. Кузнецову за измерения активности катализаторов. Работа выполнена в рамках проекта РФФИ мол_a (№ 18-33-00882).

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Седнин, О.Ф. Краецкая, И.Н. Прокопья, Повышение энергетического потенциала биогаза, Энергетика. Известия ВУЗов и энергетических объединений СНГ 1 (2012) 73-77.

2. I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, V.V. Kuznetsov, N. Mota, R.M. Navarro, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, J.L.G. Fierro, Nanoscale control during synthesis of Me/La₂O₃, Me/Ce_xGd_{1-x}O_y and Me/Ce_xZr_{1-x}O_y (Me = Ni, Pt, Pd, Rh) catalysts for autothermal reforming of methane, *Catalysis Today* 210 (2013) 10-18.
3. I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, V.V. Kuznetsov, M.A. Kerzhentsev, S.A. Yashnik, I.P. Prosvirin, N. Mota, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, Z.R. Ismagilov, Hydrogen production by autothermal reforming of methane over NiPd catalysts: Effect of support composition and preparation mode, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 20992-21006.
4. М.А. Керженцев, Е.В. Матус, И.А. Рундау, В.В. Кузнецов, И.З. Исмагилов, В.А. Ушаков, С.А. Яшник, З.Р. Исмагилов, Разработка Ni-Pd/CeZrO₂/Al₂O₃-катализатора для эффективной переработки метана в водородсодержащий газ, *Кинетика и катализ* 58(5) (2017) 614-622.
5. S. Tikhov, T. Minyukova, K. Valeev, S. Cherepanova, A. Salanov, V. Kaichev, A. Saraev, A. Andreev, O. Lapina, V. Sadykov, Design of micro-shell Cu-Al porous ceramometals as catalysts for the water-gas shift reaction, *RSC Advances* 7 (2017) 42443-42454.

УДК 543.257.2

Ю.В. Матвейчук, доцент, к.х.н.
(БГУ, г. Минск)

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА В АНАЛИЗЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Сульфиты широко применяются в кожевенной, химической, фармацевтической, легкой промышленности, в пищевой промышленности в качестве дезинфектанта, консерванта (E221) и др. Для определения сульфитов применяют титриметрические, флуориметрические, гравиметрические, спектрофотометрические методики и др. Широкое распространение получили различные тест-наборы для определения сульфитов, которые предполагают проведение их ферментативного определения с помощью спектрофотометрии или обратной иодометрии.

Ионометрическое определение сульфитов не относится к распространенным методам их анализа, хотя и является простым в аппаратурном плане и экспрессным. Известны немногочисленные SO₃²⁻-селективные электроды (ИСЭ) на основе дитиокарбаматных комплексов ртути (II), на основе гуанидиния, гексадецилпиридиния [1, 2] и др.