

Синтез и исследование никелевых катализаторов на основе упорядоченного SBA-15, модифицированного оксидами La, Ce и Mn

М. Грабченко¹, Н. Дорофеева¹, Ю. Ларичев², Л. Лиотта³, О. Водянкина¹

1 - Томский государственный университет, Томск

2 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

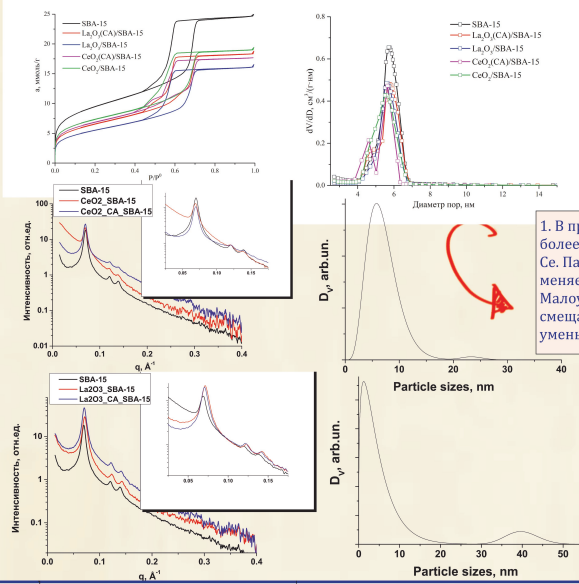
3 - Институт исследования наноструктурных материалов, Палермо

marygra@mail.ru

Контроль размера и морфологии Ni наночастиц (НЧ) имеет первостепенное значение для высокотемпературных процессов, таких как углекислотная конверсия метана и паровая конверсия этанола, с точки зрения активности и стабильности катализатора. Эффективным способом улучшения диспергирования и подавления агрегации Ni НЧ является введение его в пористое пространство носителей с высокой удельной поверхностью и пористостью, среди которых SBA-15 представляет особый интерес. Однако, Ni НЧ способны диффундировать из мезопористых каналов на внешнюю поверхность носителя при повышенных температурах из-за лабого взаимодействия Ni-носитель. Возможным решением данной проблемы является использование модифицирующих оксидов, усиливающих взаимодействие Ni-носитель. Таким образом, настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия предшественника активного компонента NiO с носителем SBA-15, модифицированного бинарными и индивидуальными оксидами La, Ce, Mn.

Экспериментальная часть: 10% Ni/SBA-15 и 10% Ni/MeO_x/SBA-15 (Me = La, Ce, Mn) получены методом последовательной пропитки SBA-15 по влагеомкости с использованием соответствующих водных растворов нитратов и добавкой лимонной кислоты. Синтезированные образцы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции N₂, РФА, МУРР и H₂-ТПВ.

1. Влияние лимонной кислоты на распределение CeO₂ и La₂O₃ в структуре SBA-15

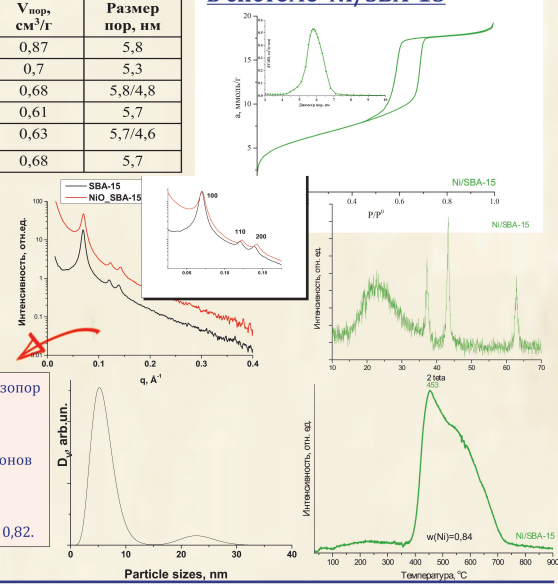


№	Образец	СВЕТ, м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	Размер пор, нм
1	SBA-15	763	0,87	5,8
1	Ni/SBA-15	494	0,7	5,3
2	La ₂ O ₃ (CA)/SBA-15 (1:1)	528	0,68	5,8/4,8
3	La ₂ O ₃ /SBA-15	446	0,61	5,7
4	CeO ₂ (CA)/SBA-15	542	0,63	5,7/4,6
5	CeO ₂ /SBA-15	589	0,68	5,7

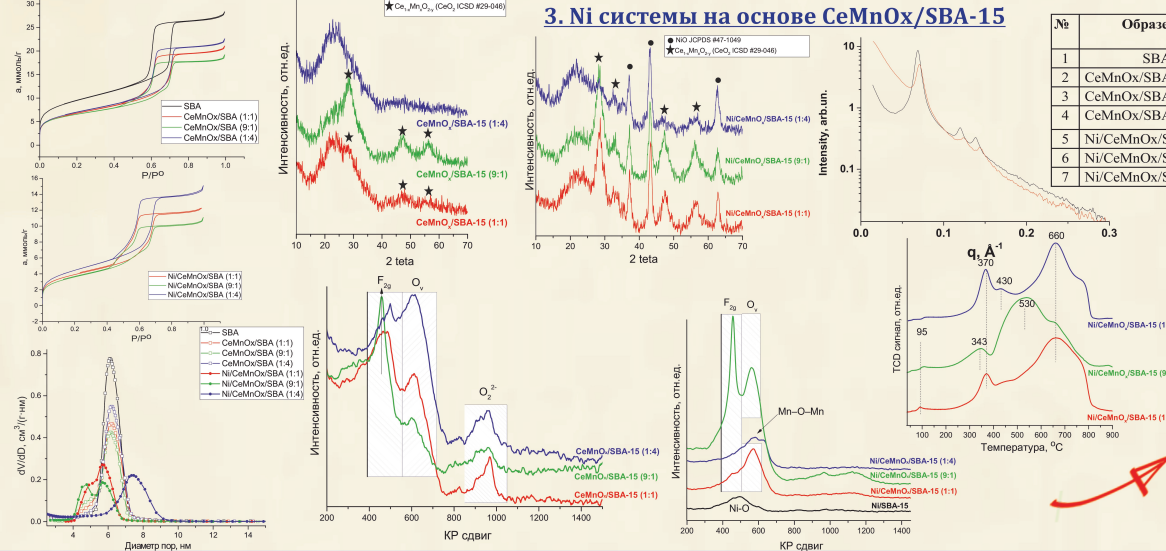
1. В присутствии лимонной кислоты удается достичь более равномерного распределения частиц оксидов La и Ce. Параметр решетки SBA-15 при введении CeO₂ меняется слабо в сравнении с исходной матрицей SBA-15. Малоугловые рефлексы SBA-15 при нанесении La₂O₃ смещаются в сторону больших углов вследствие уменьшения параметра решетки исходной структуры.

2. При введении никеля происходит заполнение мезопор носителя, характеризуется мономодальным распределением пор со средним диаметром 3 нм. Исходная структура SBA-15 сохраняется, однако происходит утолщение стенки за счет внедрения ионов Ni²⁺
ОКР (NiO) = 14,8 нм
Формирование Ni НЧ в потоке H₂/Ar протекает в диапазоне 400-725 °С со степенью восстановления 0,82.

2. Формирование частиц NiO в системе Ni/SBA-15



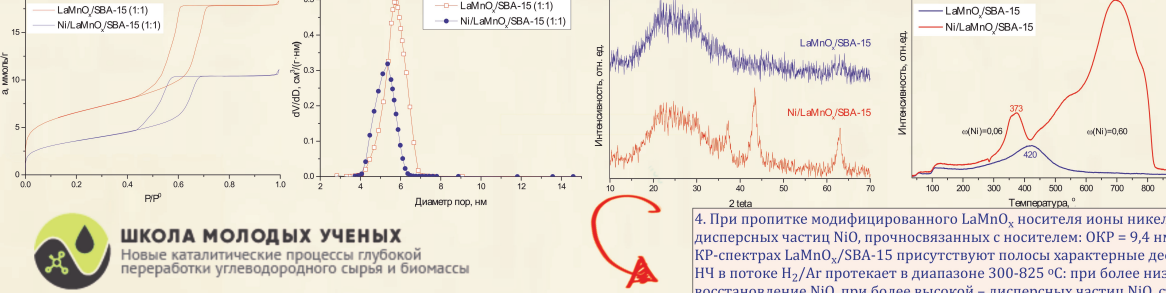
3. Ni системы на основе CeMnOx/SBA-15



№	Образец	СВЕТ, м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	Размер пор, нм	d ₁₁₁ (CeO ₂), нм	D(NiO), нм
1	SBA	763,2	0,98	5,1	-	-
2	CeMnOx/SBA (1:1)	546,9	0,75	5,3	3,10	-
3	CeMnOx/SBA (9:1)	524,8	0,66	5,4	3,10	-
4	CeMnOx/SBA (1:4)	564,5	0,80	5,5	-	-
5	Ni/CeMnOx/SBA (1:1)	317,6	0,47	5,5	3,11	11,4
6	Ni/CeMnOx/SBA (9:1)	293,9	0,41	5,1	3,14	7,9
7	Ni/CeMnOx/SBA (1:4)	362,8	0,57	5,7	3,13	8,4

3. MnO_x сильно диспергирован в решетке CeO₂, образуя твердый раствор Ce_{1-x}Mn_xO_{2-δ}. При увеличении содержания CeO₂ (9:1 и 1:1) и нанесения NiO происходит увеличение дефектности кристаллической решетки за счет внедрения MnO_x и/или NiO в CeO₂ (увеличение d₁₁₁(CeO₂)). Одновременное восстановление Ni²⁺ до Ni⁰ и Ce⁴⁺ до Ce³⁺ наблюдается в широком диапазоне температур. NiO, синтезированные с SBA-15: 300-400 °С NiO, стабилизированные твердым раствором Ce_{1-x}Mn_xO_{2-δ}: выше 400 °С

4. Формирование Ni НЧ на Ni/LaMnOx/SBA-15



4. При пропитке модифицированного LaMnO_x носителя ионы никеля заполняют мезопоры с формированием дисперсных частиц NiO, прочносвязанных с носителем: ОКР = 9,4 нм. Оксиды-модификаторы рентгеноаморфны, на КР-спектрах LaMnO_x/SBA-15 присутствуют полосы характерные дефектным манганитам лантана. Формирование Ni НЧ в потоке H₂/Ar протекает в диапазоне 300-825 °С: при более низкой температуре (373 °С) происходит восстановление NiO, при более высокой – дисперсных частиц NiO, стабилизированных LaMnO_x.

Заключение: Введение лимонной кислоты на стадии пропитки носителя позволяет достичь более равномерного распределения модификаторов и существенного уменьшения доли крупных частиц. Модифицирование SBA-15 двойными оксидами CeMnO_x и LaMnO_x приводит к образованию более дисперсных частиц NiO по сравнению с Ni/SBA-15, восстанавливающихся при более высоких температурах

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-73-30026.

