

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 74 с., 17 рис., 7 табл., 1 додаток, 103 посилання.

Об'єкт дослідження – Ni-вмісні композити на основі стабілізованого Sc та Ce цирконій (IV) оксиду (10Sc1CeSZ) як прототипи анодних матеріалів твердооксидних паливних елементів (ТОПЕ).

Предмет дослідження – з'ясування впливу складу Ni-вмісних композитів на основі 10Sc1CeSZ на їх каталітичну активність та ресурсні характеристики (стабільність роботи, стійкість до завуглецювання та дії SO₂) в процесах окислювального риформінгу C₁, C₄ алканів (парова конверсія бутану, інтегрований процес три-риформінгу метану) при робочих температурах ТОПЕ (600÷800 °C).

Мета роботи полягає у розробці Ni-вмісних композитів на основі 10Sc1CeSZ, як прототипів анодних матеріалів ТОПЕ, із заданими каталітичною активністю та ресурсними характеристиками в процесах парової конверсії бутану та три-риформінгу метану.

Метод дослідження – комплекс фізико-хімічних методів дослідження каталізаторів та каталітичних реакцій, в тому числі проточний для визначення каталітичної активності зразків з газохроматографічним контролем, рентгенофазовий аналіз (РФА), просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ).

Розроблено Ni, Cu- вмісні композити на основі 10Sc1CeSZ, які характеризуються високою каталітичною активністю (100% конверсія бутану та метану при 700 °C), стійкістю до завуглецювання і стабільністю роботи в процесах парової конверсії бутану (8 год), три-риформінгу метану (32,5 год в повторних циклах роботи) при температурах 600÷800 °C.

Пропозиції щодо напрямку подальших досліджень – пошук допантів-проторів, що забезпечують підвищення сіркостійкості прототипів анодних матеріалів на основі 10Sc1CeSZ.

СТАБІЛІЗОВАНИЙ ЦИРКОНІЙ (IV) ОКСИД, НІКЕЛЬ, МІДЬ, ПАРОВА КОНВЕРСІЯ, ТРИ-РИФОРМІНГ, МЕТАН, БУТАН, АНОД, ТВЕРДООКСИДНИЙ ПАЛИВНИЙ ЕЛЕМЕНТ

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка: 74 с., 17 рис., 7 табл., 1 приложение, 103 ссылки.

Объект исследования – Ni-содержащие композиты на основе стабилизированного Sc и Ce цирконий (IV) оксида (10Sc1CeSZ) как прототипы анодных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЕ).

Предмет исследования – выяснение влияния состава Ni-содержащих композитов на основе 10Sc1CeSZ на их каталитическую активность и ресурсные характеристики (стабильность работы, устойчивость к зауглероживанию и действия SO₂) в процессах окислительного риформинга C₁, C₄ алканов (паровая конверсия бутана, интегрированный процесс три-риформинга метана) при рабочих температурах ТОТЕ (600÷800 °C).

Цель работы заключается в разработке Ni-содержащих композитов на основе 10Sc1CeSZ, как прототипов анодных материалов ТОТЕ, с заданными каталитической активностью и ресурсными характеристиками в процессах паровой конверсии бутана и три-риформинга метана.

Метод исследования – комплекс физико-химических методов исследования катализаторов и каталитических реакций, в том числе проточный для определения каталитической активности образцов с газохроматографическим контролем, рентгенофазный анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

Разработаны Ni, Cu-содержащие композиты на основе 10Sc1CeSZ, которые характеризуются высокой каталитической активностью, стойкостью к зауглероживанию и стабильностью работы в процессах паровой конверсии бутана, три-риформинга метана при температурах 600÷800 °C.

Предложения относительно направления дальнейших исследований – поиск допантов-промогаторов, обеспечивающих повышение сероустойчивости прототипов анодных материалов на основе 10Sc1CeSZ.

СТАБИЛИЗИРОВАННЫЙ ЦИРКОНИЙ (IV) ОКСИД , НИКЕЛЬ, МЕДЬ,
ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ, ТРИ-РИФОРМИНГ, МЕТАН, БУТАН, АНОД,
ТВЕРДООКСИДНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

ABSTRACT

Explanatory note: 74 p., 17 fig., 7 tab., 1 addition, 103 references.

The object of research – Ni-containing composites based on stabilized by Sc, Ce zirconium (IV) oxide (10Sc1CeSZ) as anode materials prototype solid oxide fuel cells (SOFC).

The subject of research – clarify the influence of Ni-containing composites based on 10Sc1CeSZ on their catalytic activity and resource characteristics (stability, resistance to carbonization and actions SO_2) in the processes of oxidation reforming of C_1 , C_4 alkanes (butane steam conversion, integrated process three-reforming of methane) at operating temperatures of SOFC ($600\div 800\text{ }^\circ\text{C}$).

The purpose of work is to develop Ni-containing composites based on 10Sc1CeSZ, a prototype anode materials SOFC with desired catalytic activity and resource characteristics in the process of steam reforming of butane and three-reforming of methane.

Methods of research – complex of physical and chemical researching methods of catalysts and catalytic reactions, including flowing method for determining the catalytic activity of samples with chromatographic control, X-ray diffraction analysis (XRD), and translucent electron microscopy (TEM).

Developed Ni, Cu- containing composites based on 10Sc1CeSZ, which are characterized by high catalytic activity (100% conversion of butane and methane at $700\text{ }^\circ\text{C}$), resistant to carbonization and stability in the process of steam reforming of butane (8 hours), three-reforming of methane (32,5 hours in repeated cycles of work) at temperatures of $600\div 800\text{ }^\circ\text{C}$.

Suggestions for future research – search dopant-promoter that increase resistant to carbonization of prototypes anode materials based on 10Sc1CeSZ.

STABILIZED ZIRCONIUM (IV) OXIDE, NICKEL, COPPER, STEAM
CONVERSION, THREE-REFORMING, METHANE, BUTANE, ANODE, SOLID
OXIDE FUEL CELL

ВСТУП

Постійне нарощування виробничого потенціалу призводить до збільшення споживання енергії, тому потрібно шукати нові напрямки її добування. Одним з таких напрямків є отримання енергії за допомогою твердооксидних паливних елементів (ТОПЕ), що набуває розвитку на даний час завдяки своїй екологічності та інноваційності. ТОПЕ з цирконійкерамічним електролітом цікаві перш за все завдяки своїй здатності споживати як паливо неочищений водень, вуглеводні, сірководень, тощо, шляхом внутрішнього риформінгу або прямого окиснення. Нікель-вмісні композити на основі твердого кисеньпровідного електроліту – цирконій (IV) оксиду, стабілізованого скандієм (ScSZ) та церієм (CeSZ) у високотемпературній кубічній модифікації, є активними анодними електродами ТОПЕ прямого перетворення вуглеводневого палива. Каталітичні властивості анодних матеріалів, їх стійкість до завуглецювання та дії сірковмісних сполук (H_2S , меркаптани) – основні фактори, які впливають на ефективність роботи ТОПЕ прямого перетворення вуглеводневого палива. При електрохімічному окисненні вуглеводневого палива в анодному просторі ТОПЕ утворюються CO_2 , CO , H_2O , H_2 . Тому, електрохімічне окиснення палива, зокрема природного газу, в ТОПЕ найбільш повно моделюється інтегрованим гетерогенно-каталітичним процесом – окси-вуглекисотно-паровою конверсією метану (три-риформінг, ТРМ): $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (1). Як тестові для вивчення каталітичних властивостей прототипів анодних матеріалів використовують більш прості реакції окиснювальної конверсії метану – парціальне та глибоке окиснення, парову та вуглекислотну конверсію до синтез-газу.

Завуглецювання нікелевої металокераміки внаслідок утворення «капсульованого» вуглецю або вуглецевих волокон, які блокують поверхню анодних матеріалів, призводить до зниження ефективності роботи ТОПЕ. Іншою проблемою, пов'язаною з внутрішнім риформінгом палива в ТОПЕ, є дезактивація анодних матеріалів під впливом сірчаних сполук, що містяться в паливі.

Отже, розроблення композитних анодних матеріалів, які характеризуються високими показниками активності, стійкості до завуглецювання та дезактивації сірчаними сполуками в процесах окиснювального риформінгу C_1 , C_4 алканів, є актуальною науковою задачею, важливою для підвищення ефективності сучасних ТОПЕ.

Об'єкт дослідження – Ni-вмісні композити на основі цирконій (IV) оксиду, стабілізованого скандієм та церієм (10Sc1CeSZ) як прототипи анодних матеріалів ТОПЕ.

Предмет дослідження – з'ясування впливу складу Ni-вмісних композитів на основі 10Sc1CeSZ на їх каталітичну активність та ресурсні характеристики (стабільність роботи, стійкість до завуглецювання та дії SO_2) в процесах окиснювального риформінгу C_1 , C_4 алканів (парова конверсія бутану, інтегрований процес три-риформінгу метану) при робочих температурах ТОПЕ ($600 \div 800$ °C).

Мета дослідження – розробка Ni-вмісних композитів на основі 10Sc1CeSZ, як прототипів анодних матеріалів ТОПЕ, із заданими каталітичними властивостями та ресурсними характеристиками в процесах парової конверсії бутану та три-риформінгу метану.

Для досягнення поставленої мети вирішувалось наступні завдання:

- приготування композитних каталізаторів на основі перехідних металів (Ni, Cu) та 10Sc1CeSZ, модифікованих CeO_2 та допованих Pt;
- визначення структурно-розмірних характеристик композитних каталізаторів (рентгено-фазовий аналіз, електронна мікроскопія);
- дослідження каталітичної активності композитних каталізаторів в процесах парової конверсії бутану та три-риформінгу метану;
- встановлення ресурсних можливостей (стабільність роботи, стійкість до завуглецювання та дії SO_2) композитних каталізаторів в зазначених процесах;
- встановлення залежності каталітичної активності та ресурсних характеристик композитних каталізаторів в процесах окиснювального риформінгу бутану та метану від їх складу.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ

На даний час паливно-енергетичний комплекс України є надзвичайно залежним від країн-експортерів нафти та газу, енергоємність українського валового внутрішнього продукту у три п'ять разів перевищує показники розвинених країн. Це об'єктивно обмежує конкурентну здатність національного виробництва і лягає важким тягарем на економіку. Потенціал енергозбереження в Україні становить від 42 % до 48 % від обсягу споживання паливно-енергетичних ресурсів.

Одночасно й у світі, зростаючі потреби у нафті і газі, які мають тенденцію збільшитися на 50 % вже до 2030 року, політична нестабільність у регіонах його видобування, потреба в істотному зменшенні викидів у атмосферу парникових газів спонукають уряди розвинених країн до створення так званої «водневої економіки», де основним джерелом енергії є водень, який вважається найкращим як через свою найвищу теплотворну здатність, так і екологічну чистоту, оскільки при його спалюванні утворюється тільки вода, з якої він, власне, і видобувається, бо у природі сам по собі не існує [1].

З огляду на сучасний стан розвитку технологій генерації електрики, головною технологією використання водню як палива для виробництва електричної енергії могли би бути так звані «паливні комірки». І саме через це водень і паливні комірки у світі є зв'язаними поняттями. Ця технологія добування електроенергії має потенціал досягти значно вищої ефективності, тобто виробляти більше енергії з її носія, ніж існуючі двигуни внутрішнього згоряння та теплові електричні станції. Саме паливні комірки змогли б суттєво, у 2÷3 рази, скоротити потреби в органічному паливі та істотно покращити стан довкілля, скоротивши викиди шкідливих речовин майже до нуля [2].

Паливна комірка – це пристрій для прямого перетворення хімічної енергії палива в електричну з високою ефективністю. Процес роботи паливного елемента не включає більшість традиційних стадій процесу отримання електричної енергії – спалювання палива для отримання тепла, нагрівання і випаровування води, рух парової турбіни, передача руху на електричний генератор і нарешті отримання

електричної енергії. Паливна комірка дозволяє спростити цей процес до двох ланок: окиснення палива безпосередньо в паливній комірці і отримання на її виході електричної енергії. На відміну від звичайної теплової машини (ККД приблизно 40 %, що пов'язано з циклом Карно) ефективність паливного елемента знаходиться на рівні 60÷70 %. На відміну від газової турбіни, ККД якої теж приблизно 70 %, необхідно відмітити той факт, що паливний елемент працює з максимальною ефективністю при будь-яких навантаженнях [3].

Найбільш перспективними є твердооксидні паливні комірки (ТОПЕ). ТОПЕ більш стабільні і надійні завдяки своїй твердокерамічній конструкції. Високотемпературна робота, до 1000 °С, дозволяє більшу гнучкість у виборі палива і дає дуже хорошу продуктивність при когенерації електрики за рахунок тепла, що виділяється в процесі роботи.

Конструктивно ТОПЕ виготовляються або трубчатими або плоскими – планарна форма (рис. 1.1). В останньому випадку, при рівній потужності, габаритні розміри паливного елемента набагато менші, крім того можна досягнути кращої теплової стабільності при роботі. На сьогодні увага дослідників зосереджена саме на планарній конструкції твердооксидного паливного елемента та розробці ТОПЕ прямого окиснення вуглеводневого палива без його попереднього риформінгу до CO і H₂. ТОПЕ не містить дорогоцінних металів, через високу робочу температуру придатний для когенерації тепла, в якості палива здатний використовувати більшість горючих газів та речовини які є отрутою для інших типів паливних комірок.



Рисунок 1.1 – Планарий ТОПЕ – виробництва Siemens-Westinghouse Corp.

ТОПЕ складається з поруватих катоду (повітряний електрод) та аноду (паливний електрод) розділених газонепроникним шаром електроліту, в ролі якого виступає діоксид цирконію, стабілізований ітрієм (ітрій-стабілізований цирконій (IV) оксид – Y_2O_3 – стабілізований ZrO_2) для покращення іонної провідності [4].

Анод – це місце паливної комірки де відбувається гетерогенно-каталітичне, електрохімічне окиснення палива. Аноди прямого окиснення компонентів природного газу – новий напрямок застосування концепцій гетерогенного каталізу в ТОПЕ. Здійснення електрохімічного окиснення палива потребує глибокого розуміння поверхневих реакцій, що відбуваються на аноді. Це зумовлює додатковий рівень складності дослідження процесу порівняно з гетерогенно-каталітичним окисненням.

В процесі роботи в паливний елемент безперервно подають реагенти (вуглеводневе паливо і кисень) і відводять продукти реакції. Принцип роботи ТОПЕ прямого окиснення вуглеводневого палива показаний на рисунку 1.2[4].

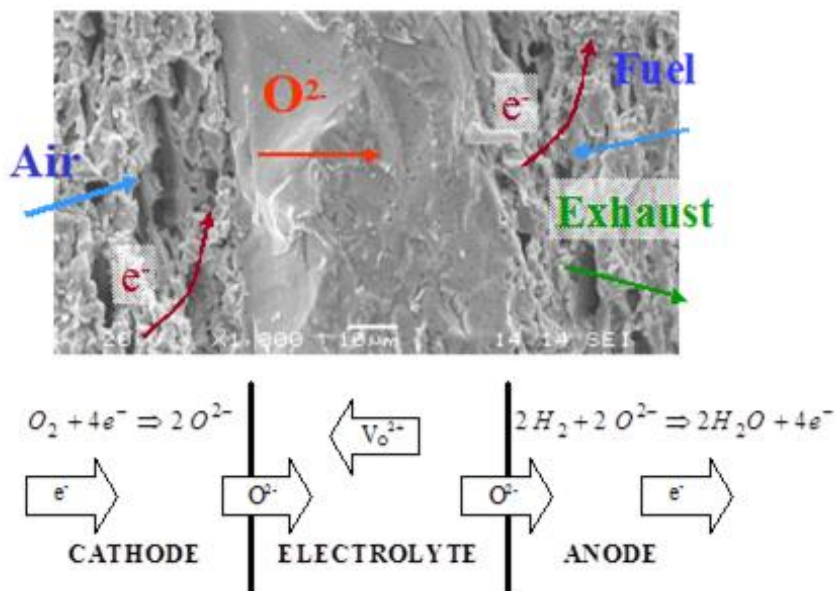
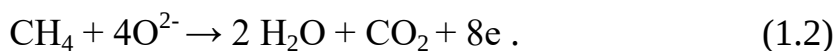


Рисунок 1.2 – Принцип роботи ТОПЕ.

На катоді молекулярний кисень відновлюється до аніонів O^{2-} за реакцією:



Через різницю хімічного потенціалу для O_2 між паливним та повітряним електродами аніони кисню переміщуються крізь електроліт до анода, де вони використовуються для окиснення палива згідно з реакцією:



Основна відмінність між гетерогенним каталізом та анодними процесами ТОПЕ полягає в необхідності трифазної межі на аноді – газова фаза (паливо), електропровідна фаза і іонопровідна фаза (рис. 1.3) [4]. У випадку розриву зв'язку з будь-якою з цих фаз, реакція проходити не буде. Тобто, якщо іони з електроліту не будуть досягати місця реакції, молекули газового палива не будуть досягати місця реакції, або електрони не будуть відходити від місця реакції, то ці центри не будуть підтримувати діяльність елемента.

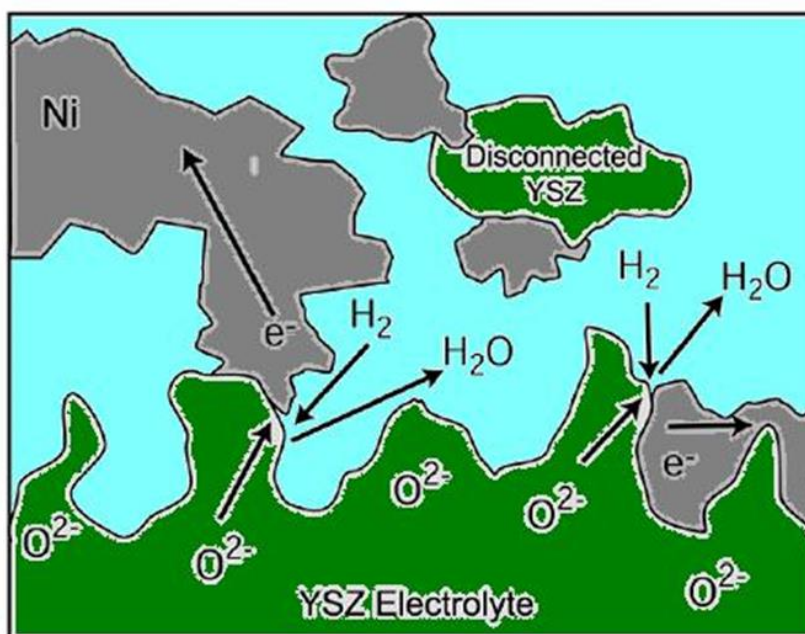


Рисунок 1.3 – Трифазна межа на аноді в ТОПЕ [5].

1.1 Анодні матеріали твердооксидних паливних елементів на основі стабілізованого Sc та Y цирконій (IV) оксиду

Матеріали які використовуються при виготовленні анодів для ТОПЕ умовно поділені на 4 групи:

- матеріали на основі нікелю: NiO/YSZ, NiO/SSZ, NiO/GDC, NiO/SDC, NiO/YDC;
- матеріали на основі міді: CuO₂/CeO₂/YSZ, CuO₂/YSZ, Cu/YZT, CuO₂/CeO₂/SDC;
- матеріали на основі лантану: La_{1-x}Sr_xCrO₃, La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}M_yO₃, LST, LAC;
- інші матеріали: CeO₂/GDC, TiO₂/YSZ, Ru/YSZ, платинові та кобальтові матеріали.

Серед всіх цих матеріалів нікель найбільш придатний і найчастіше використовуваний, тому що він відносно недорогий і задовольняє більшість вимог, що накладаються на конструкцію анода. Нікель звичайно використовують в анодній металокераміці, для того щоб узгодити коефіцієнт термічного розширення з ScSZ та забезпечити достатню електронну провідність (мінімальна вимога – 30 %). Для полегшення масообміну аноди мають пористість 20÷40 %.

Не дивлячись на їх популярність, аноди на основі нікелю мають також ряд проблем. Вони не здатні працювати на сухому метані та вищих вуглеводнях при температурах вище за 700 °C через утворення вуглецевих волокон. Для використання у якості палива вуглеводнів необхідно мати достатньо водяної пари для реакції парової конверсії – співвідношення пара/метан повинно бути більше 2÷3. Вміст сірки в паливі повинен бути меншим за 10 ppm. При високих температурах нікель чутливий до таких низьких концентрацій сірки як 0,1 ppm. Ще одна проблема з анодами на основі нікелю – структурні пошкодження через циклічно багаторазово повторювані нагрівання та охолодження системи [6].

Тому актуальним є розробка вуглець- та сіркостійких композитів на основі нікелю та Ce- і Sc-стабілізованого ZrO₂ як електрокаталізаторів ТОПЕ в процесах окиснювального риформінгу компонентів природного газу та з'ясування їх каталітичних властивостей, стійкості до впливу дезактиваторів, стабільності роботи.

Аноди прямого окиснення вуглеводневого палива – новий напрямок використання концепцій окиснювального гетерогенного каталізу в твердооксидних паливних елементах. Композити на основі твердого

кисеньпровідного електроліту – ітрійстабілізованого цирконій (IV) оксиду (YSZ), модифікованого перехідними металами, є активними електродами-каталізаторами у процесі прямого електрохімічного перетворення палива. Порувата термостійка матриця YSZ дозволяє оптимізувати склад аноду і каталітично активних часток (Cu, CeO_2 , оксиди лантаноїдів) .

Компоненти анодних матеріалів (анод, електроліт) ТОПЕ сумісно повинні забезпечувати достатню змішану іоно-електронну провідність і високу каталітичну активність. Як матеріали електроліту найбільш часто використовують композити складу $8\text{--}12\%\text{Y}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ (YSZ) і $8\text{--}12\%\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ (ScSZ), середнє значення провідності для яких становить $1,04 \cdot 10^{-2}$ і $5,96 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, відповідно, в інтервалі температур $600\div 800^\circ\text{C}$ [6,7]. На сьогодні найкращим з точки зору іонної провідності є електроліт на основі цирконій (IV) оксиду, стабілізований оксидом скандію з домішками оксиду церію (CeScSZ). Невелику кількість CeO_2 додають для запобігання переходу кубічної модифікації ZrO_2 в ромбоєдричну структуру, що спостерігається в системі $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ і супроводжується зміною об'єму на 0,15 % [8].

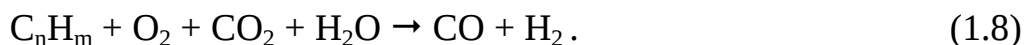
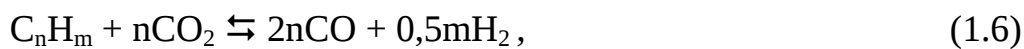
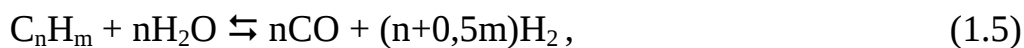
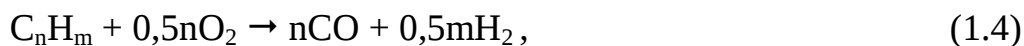
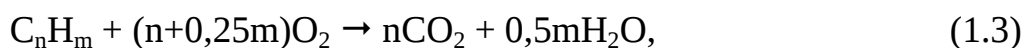
Як електропровідну частину композитного аноду найчастіше використовують нікель. Однак такі анодні матеріали мають ряд недоліків – при роботі на сухому метані втрачають свою активність в результаті завуглецювання та отруєння сірчаними сполуками [9].

Біметалічні (Cu-Ni/YSZ (ScSZ), Cu-Co/YSZ(ScSZ)) і тріметалічні ($\text{Fe}_x\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_{0,5}/\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$) сплави, використовуються як анодні матеріали ТОПЕ з досить високою електронною провідністю, які працюють на паливних сумішах $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ без зниження каталітичної активності на відміну від нікельвмісних анодів (Ni-YSZ, Ni-ScSZ) [10].

Метали платинової групи (МПГ) виявляють високу каталітичну та електрокаталітичну активність, стійкість до завуглецювання в процесах окиснювального риформінгу алканів, в тому числі в ТОПЕ [11,12,13]. Зокрема, в роботі [14] встановлено, що додавання 1 % мас. Rh в анод на основі церій (IV) оксиду, допованого Sc, не впливає на потужність ТОПЕ при використанні водню

як палива, проте значно збільшує швидкість електрохімічної реакції, коли в ролі палива використовували метан. Церій (IV) оксид має змішану іон-електронну провідність і дозволяє розширити трифазну межу анода [15,16]. Крім того, церій (IV) оксид характеризується високою рухливістю кисню в кристалічній решітці, що сприяє підвищенню стійкості до завуглецювання та стабільності роботи анодних матеріалів [17]. Так, в роботах [18] показано, що Ru-Ni-GDC ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) анод при 600 °C виявив досить високу активність та стабільність роботи при внутрішньому риформінгу вуглеводнів, зокрема метану, етану та пропану. Анод на основі $(\text{La},\text{Sr})\text{TiO}_3$, допований Ni, Co, Cu, Cr та Fe, і CeO_2 , також виявився стійким до завуглецювання [19].

Каталітичні властивості анодних матеріалів в реакціях окислювального перетворення метану та $\text{C}_2\text{-C}_4$ гомологів, впливають на ефективність роботи ТОПЕ прямого перетворення вуглеводневого палива (природного газу, пропан-бутанової суміші) [4]. При електрохімічному окисненні вуглеводневого палива (метану та $\text{C}_2\text{-C}_4$ гомологів) в анодному просторі ТОПЕ з Ni-вмісним анодом на основі стабілізованого цирконій (IV) оксиду утворюється CO_2 та CO, H_2 та H_2O , а висока температура (600÷800 °C) та наявність металевого Ni сприяють перебігу реакцій парової та вуглекислотної конверсії алканів. Тому гетерогенно-каталітичними процесами, що моделюють електрохімічне окиснення палива в анодному просторі ТОПЕ, є глибоке та парціальне окиснення, парова та вуглекислотно конверсія алканів. З урахуванням реакції водяного зсуву, ці реакції в підсумку описуються інтегрованим процесом – окси-вуглекислотно-паровою конверсією $\text{C}_1\text{-C}_4$ алканів:



Як тестові для вивчення каталітичних властивостей анодних матеріалів використовують більш прості реакції – складові інтегрованого процесу – глибоке (1.3) і парціальне (1.4) окиснення, парову (1.5) та вуглекислотну (1.6) конверсію (C_1, C_4) алканів. Крім того може перебігати реакція водяного зсуву (1.7). Тому найбільш повним відображенням процесу, що перебігає в анодному просторі твердооксидного паливного елемента з Ni-вмісним анодом на основі стабілізованого цирконій (IV) оксиду є гетерогенно-каталітична оксидно-вуглекислотно-парова конверсія, тобто супраження реакцій конверсії та окиснення (1.8).

В даному огляді літератури будуть проаналізовані результати дослідження у вищезазначених реакціях каталізаторів, що містять МПГ (Pt, Pd, Rh, Ru), перехідні метали (Ni, Co, Cu, Fe) та/або їх оксиди, які нанесені на ZrO_2 , CeO_2 , Y_2O_3 та змішані оксиди на їх основі.

1.2 Глибоке окиснення (C_1 - C_4) алканів в присутності каталізаторів на основі цирконій (IV) оксиду і церій (IV) оксиду

Розглянемо більш детально гетерогенно-каталітичну реакцію глибокого окиснення метану:



Гетерогенно-каталітичне глибоке окиснення (спалювання) легких вуглеводнів, зокрема найбільш термодинамічно стійкого метану є екологічно чистим методом одержання енергії, при якому 95÷100 % окиснення CH_4 в CO_2 відбувається при температурах 650÷700 °C, що забезпечує рівень емісії NO_x близько 1 ppm. Для глибокого окиснення (C_1 - C_4) алканів застосовуються метали платинової групи (МПГ: Pt, Pd, Rh), Au, Ag, прості оксиди (марганцю, кобальту, заліза, хрому, міді та ін.). А також оксидні системи (шпінелі або перовскіти, зокрема ферити, кобальтити, хроміти), які використовують у вигляді масивних і нанесених на різні носії каталізаторів.

Цирконій (IV) оксид часто використовується як носій каталізаторів різних процесів завдяки високим термомеханічним та абразивним характеристикам, а

також широкого спектру кислотних властивостей його модифікованих форм. На відміну від оксидів алюмінію і кремнію, індивідуальний цирконій (IV) оксид проявляє деяку активність у реакціях глибокого окиснення алканів завдяки рухливості іонів граткового кисню в його структурі [20,21].

Згідно з літературними даними, активність каталізаторів Pd/ZrO₂ в реакції глибокого окиснення метану співставна або перевершує активність каталізаторів на основі Al₂O₃ [22,23]. Використання в якості носія ZrO₂ перешкоджає розкладанню PdO в області високих температур (600÷900 °C), що обумовлює високу активність каталізатора [23]. В роботах [24,25] виявлено, що каталітична активність Pd/Al₂O₃ і Pd/ZrO₂ в спалюванні метану підвищується зі збільшенням ступеня окиснення паладію і пов'язана з утворенням PdO, що містить до 3÷4 моношарів кисню у випадку Pd/Al₂O₃ і 6÷7 – для Pd/ZrO₂. В інших роботах [26,27] в якості оптимального стану нанесених каталізаторів також розглядаються Pd в окисненій формі або шар PdO на поверхні металевого паладію. Згідно [27], саме тонкий шар PdO на поверхні металевого паладію є активною складовою каталізатора, в той час як об'ємний PdO не активний у процесі спалювання метану. Таким чином, в процесі спалювання легких вуглеводнів паладій піддається окисненню і його окиснений стан визначає активність каталізатора.

Згідно з існуючими уявленнями, глибоке окиснення метану на паладієвих каталізаторах здійснюється за redox–механізмом, запропонованим Марсом і Ванкревеленом: на першій стадії відбувається відновлення PdO метаном, за нею слідує стадія реокислення Pd киснем. В [28] вивчено спалювання метану на каталізаторі Pd/ZrO₂. Результати дослідження каталізатора ізотопним методом (введення ¹⁸O) свідчать про те, що утворення CO₂ відбувається за redox-механізмом. Цей механізм підтверджується також в роботах [22, 28]. Раніше в роботі [29] показано, що redox-механізм реалізується до температури 923 K (верхня температурна межа реокиснення металевого Pd).

В роботах [30, 31] розглядається вплив кислотної сили носія на активність платинових і паладієвих каталізаторів низькотемпературного окиснення пропану. Так, збільшення кислотної сили Pt- і Pd-вмісних каталізаторів, нанесених на ZrO₂ і

Al_2O_3 в результаті модифікування H_2SO_4 призводить до зниження температури запалювання реакції. Носії, що володіють більш сильними кислотними властивостями, перешкоджають об'ємному окисненню нанесених платини і паладію, що забезпечує високу активність каталізаторів [31, 32]. Згідно [65] максимальна активність каталізатора $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ спостерігається коли платина є частково окисненою.

У роботі [33] повідомляється про можливість зменшення чутливості каталізаторів Pt/ZrO_2 та $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до завуглецювання при варіюванні кислотно-основних властивостей носія шляхом введення BaO (14,8 мас. % в перерахунку на метал) та Y_2O_3 (2,03 і 3,42 мас. % у перерахунку на метал).

В роботі [34] показано, що серед Pd каталізаторів, нанесених на різні оксиди (MeO_x ; $\text{Me} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Y}$) в низькотемпературному глибокому окисненні метану зразки Pd/ZrO_2 і Pd/SnO_2 проявили найбільшу активність. При цьому активність Pd/ZrO_2 залежить від типу кристалічної модифікації носія: використання моноклінної модифікації ZrO_2 збільшує активність каталізатора в порівнянні з тетрагональною. Наявність взаємодії Pd - носій і висока дисперсність активних центрів каталізатора зумовлюють його високу активність в досліджуваному процесі, як і в роботі [35].

Платинові і паладієві каталізатори проявляють високу активність в процесах окиснення легких вуглеводнів, проте недоліки таких систем (висока вартість, дефіцитність, недостатня термічна стійкість і чутливість до каталітичних отрут) зумовили необхідність пошуку низькотемпературних оксидних каталізаторів, що не містять благородних металів.

У роботах [36, 37] встановлено, що легування ZrO_2 оксидами перехідних металів Mn , Co , Cr і Fe призводить до появи дефектів в кристалічній структурі, посиленню реакційної здатності ґраткового кисню і, в результаті, до збільшення активності оксидної системи в реакції глибокого окиснення метану. Перебігання реакцій глибокого окиснення алканів по окисно-відновному механізму за участю атомів ґраткового кисню цирконійоксидних систем підтверджено результатами ряду досліджень [38].

В роботі [39] проведено зіставлення активностей масивного Co_3O_4 і нанесеного на ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , в процесі глибокого окиснення метану. Формування на поверхні ZrO_2 більш високодисперсних частинок Co_3O_4 обумовлює велику активність цього каталізатора в порівнянні зі зразком, нанесеним на Al_2O_3 . Помірну активність каталізаторів на основі MgO і TiO_2 автори пояснюють можливістю взаємодії активного компонента і носія з утворенням менш активного твердого розчину.

Недоліком каталізаторів на основі цирконій (IV) оксиду є їх невисока термостабільність. При температурах вище 1000°C відбувається зниження їх активності внаслідок спікання частинок каталізаторів, що супроводжується зменшенням питомої поверхні [39]. У відповідності [40,41] модифікування ZrO_2 оксидом лантану підвищує термічну стійкість каталізаторів. Дисперсність, склад і кристалічна структура цирконійоксидних систем чутливі до умов приготування, до вмісту активного оксидного компоненту [39], що знаходить своє відображення в зміні їх каталітичних властивостей.

В [42] проведено порівняльне дослідження активності у спалюванні метану кобальтоксидних каталізаторів, нанесених на цирконій (IV) оксид, ZrO_2 , модифікований La_2O_3 та індивідуальний La_2O_3 залежно від способу їх приготування. Показано, що каталізatori на основі модифікованого і чистого ZrO_2 , синтезовані методом атомної шарової епітаксії проявляють значно більшу активність в порівнянні зі зразками аналогічного складу, приготованими просоченням і каталізатором на основі La_2O_3 .

В [43], для каталізатора Mn/ZrO_2 встановлено, що його максимальна активність в глибокому окисненні метану досягається при мольному співвідношенні $\text{Mn/Zr} = 0,25$. Відзначено також, що каталізатор на основі ZrO_2 кубічної модифікації проявляє велику активність в порівнянні з аналогічним зразком, що містить моноклінну модифікацію носія. Стабілізація низькотемпературної кубічної модифікації цирконій (IV) оксиду, що характеризується більшою дисперсністю в порівнянні з моноклінною, здійснюється шляхом модифікування носія оксидами Y, Yb, Gd, Sc, Mg, Ca, Al,

Fe, [44,45]. Зокрема в роботі [46] показано, що введення 4,17÷17,65 мас. % Y_2O_3 забезпечує стійку стабілізацію кубічної модифікації ZrO_2 в інтервалі температур до 1200 °C. Велика накопичувальна ємність за киснем [47] і висока киснева провідність [48] бінарної композиції $ZrO_2 - Y_2O_3$ (YSZ) зумовлюють її використання як електроліту ТОПЕ, так і в якості ефективного носія каталізаторів глибокого окиснення алканів [49].

Каталізатори на основі ZrO_2 та його модифіковані форми, леговані оксидами перехідних металів, по активності перевершують перовскіт, шпінелі і нанесені каталізатори, що містять благородні метали. Крім того, наявність родовищ цирконій (IV) оксиду в Україні визначає його доступність як носія оксидних каталізаторів багатьох гетерогенних каталітичних реакцій.

Одним з найбільш важливих компонентів каталізаторів глибокого окиснення ненасичених вуглеводнів є церій (IV) оксид, що володіє високою здатністю до відновлення і, як згадувалося раніше, великою накопичувальною ємністю за киснем [50, 51].

Ряд робіт присвячений дослідженню каталітичних властивостей оксидів різних металів, нанесених на CeO_2 [52,53,54]. Так, в [55] показано, що тверді розчини CeO_2 з оксидами Ca, Mn і Nd більш активні в глибокому окисненні метану в порівнянні з індивідуальним діоксидом церію (таблиця 1.1) [55].

Таблиця 1.1 – Структурні характеристики та каталітична активність металооксидних каталізаторів на основі CeO_2 (1,4% CH_4 та 25% O_2 в He)

Каталізатор	S, $\text{м}^2/\text{г}^*$	L, нм^*	$T_{20\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$
$\text{CeO}_{2-\lambda}$	29,5	20,9	826	880
$\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{2-\lambda}$	29,3	17,8	820	873
$\text{Ce}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{2-\lambda}$	42,6	15,9	803	858
$\text{Ce}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{2-\lambda}$	33,8	15,5	798	852
$\text{Ce}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{O}_{2-\lambda}$	35,7	13,8	882	-

* - питома поверхня і розмір частинок свіжоприготованого каталізатора.

У роботах [56,57] модифікування CeO_2 оксидами цирконію та лантану призводить до посилення його здатності до відновлення і в результаті, до збільшення активності і термостабільності каталізатора. Легування бінарної композиції $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ оксидами Mn і Cu також збільшує активність каталізатора в реакції глибокого окиснення метану [58].

Згідно до [59], при введенні ZrO_2 в CeO_2 відбувається формування кубічної фази оксиду зі структурою флюориту $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ (при $x < 0,5$), що володіє більшою здатністю до відновлення, і отже більш високою активністю окиснення метану в порівнянні з тетрагональною фазою $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x > 0,5$). Подібні результати отримали автори роботи [60], що спостерігали збільшення активності CeO_2 у спалюванні метану при його модифікуванні гафнієм і цирконієм завдяки формуванню оксиду з оберненою структурою флюориту.

В [61] зазначено також, що активність індивідуального та модифікованого оксидом лантану CeO_2 , синтезованого методом конденсації інертного газу, істотно вища активності зразків аналогічного складу, приготованих співосадженням з розчинів солей металів: в їх присутності температура запалювання реакції глибокого окиснення метану на $100\div 180\text{ }^\circ\text{C}$ нижче.

Аналіз періодичної літератури показав, що МПГ (Pt, Pd) і оксиди перехідних металів (Co, Cu, Cr, Mn, Fe), нанесені на цирконій (IV) оксид та церій (IV) оксид проявляють високу каталітичну активність у гетерогенно-каталітичній

реакції глибокого окиснення (C_1 - C_4) алканів. Активність каталізаторів залежить від розміру їх частинок і визначається окисно-відновними властивості поверхні.

1.3 Парціальне окиснення метану в присутності каталізаторів на основі ZrO_2 , Y_2O_3 , YSZ, CeO_2

Гетерогено-каталітичне парціальне окиснення метану використовується для отримання синтез-газу ($CO+H_2$) в екзотермічному режимі з подальшим використанням його для синтезу спиртів, компонентів моторного палива. Беручи до уваги те, що реакція парціального окиснення метану використовується також як тестова для вивчення каталітичних властивостей анодних матеріалів, в даному розділі ми розглянемо більш детально роботи, які присвячені парціальному окисненню метану до синтез-газу в присутності МПГ та перехідних металів, нанесених на ZrO_2 , Y_2O_3 , YSZ, CeO_2 .

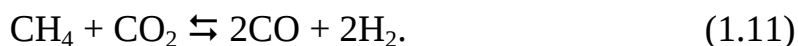
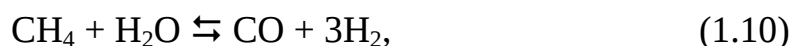
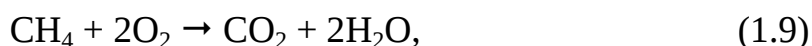
Реакція парціального окиснення метану в синтез-газ описується рівнянням:



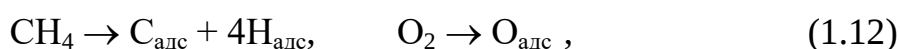
Співвідношення $H_2:CO$, а також склад продуктів реакції парціального окиснення метану можуть варіюватись в залежності від температури, тиску реакційної суміші та концентрації реагентів.

В літературі розглядається два основних гетерогенно-каталітичних механізми парціального окиснення метану в синтез-газ:

1) стадійний механізм, який включає в себе послідовність реакцій глибокого окиснення, з наступними паровою та вуглекислотою конверсією:



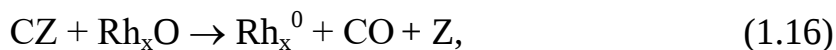
2) прямий механізм, згідно з яким метан та кисень дисоціюють на поверхні:



з наступною взаємодією адсорбованих атомів:



В роботах [62,63] запропоновано прямий механізм реакції парціального окиснення метану в присутності родієвих та платинових контактів:



В роботах [64,65] на підставі розгляду температурного профілю шару каталізатора в проточному реакторі підтверджена можливість існування стадійного механізму парціального окиснення метану.

В парціальному окисненні метану широко застосовуються Ni-вмісні каталізатори на основі Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, цеоліт H-Y [66]. Їх активність залежить від вмісту нікелю та кислотних властивостей носія. Згідно [66] на більш кислотних носіях катіони нікелю не відновлюються повністю до металічного нікелю, а на невідновленому Ni практично не утворюється H_2 .

В роботах [67,68] досліджено окиснення метану ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$) в синтез-газ в присутності індивідуальних носіїв - YSZ та ZrO_2 . Наявність значної кількості кисневих вакансій, що утворюються при легуванні цирконій (IV) оксиду оксидом ітрію, полегшує активацію молекул кисню на поверхні, які окиснюють метан, що пояснює більш високу активність YSZ у порівнянні з ZrO_2 . Згідно [69], при температурах 600÷800 °C на поверхні CeO_2 відбувається окиснення метану в синтез-газ ($\text{CO}:\text{H}_2 = 2:1$) при відсутності кисню у газовій фазі.

Значна частина робіт присвячена дослідженню Ni-вмісних каталізаторів на основі цирконій (IV) оксиду, модифікованого CeO_2 , Y_2O_3 та Al_2O_3 [70,71]. Введення церій (IV) оксиду до складу Ni-вмісних каталізаторів на основі ZrO_2 приводить до підвищення їх дисперсності, рухливості поверхневого кисню, та в результаті, до підвищення активності та стабільності в реакції парціального окиснення метану [72]. Так, в присутності каталізатора Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 90%-ва конверсія метану досягається при 550 °C, в той час як на Ni/ ZrO_2 – при 650 °C [73,74].

В роботах [74,75] досліджено вплив розміру часток нікелю на стійкість каталізаторів до завуглецювання. Зокрема, в роботі [75] встановлено, що каталізатори на основі цирконій (IV) оксиду, які містили частки Ni меншого розміру ($L=29$ нм та 36 нм) виявили більш високу стійкість до завуглецювання та стабільність роботи, ніж каталізатор аналогічного складу з більшим розміром часток Ni ($L=46$ нм). В роботах [74] дослідження Ni/SiO₂ за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії показало, що на більш крупних частках нікелю ($20\div 30$ нм) спостерігається ріст вуглецевих волокон, тоді як на менших частках Ni ($5\div 7$ нм) утворення вуглецю не спостерігали.

На рис. 1.4. зображені конверсія та розподіл продуктів реакції парціального окиснення метану на каталізаторах – металах VIII групи, нанесених на Y₂O₃.

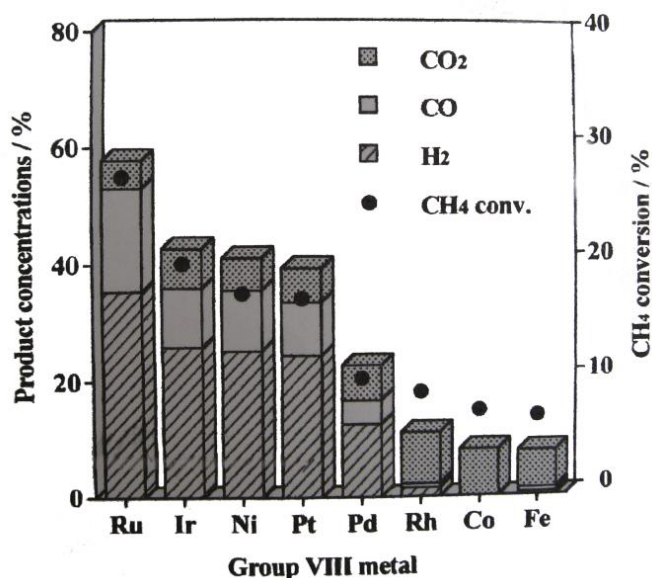


Рисунок 1.4 – Парціальне окиснення метану на перехідних металах нанесених на Y₂O₃ при CH₄/O₂=5 та 873K [76].

Таким чином, в присутності Ni-вмісних каталізаторів на основі ZrO₂, Y₂O₃, YSZ, CeO₂ досягаються високі конверсії метану та селективність за CO та H₂ в реакції парціального окиснення метану. Активність, стабільності та стійкість до завуглецювання каталізаторів визначаються дисперсністю активного компоненту, а також *redox*- та кислотно-основними властивостями їх поверхні.

1.4 Вуглекислотна конверсія метану в присутності каталізаторів, які містять перехідні метали (Ni, Cu, Co, Fe) та МПГ (Pt, Rh, Ru)

Вуглекислотна конверсія метану в синтез-газ одна з найважливіших хімічних реакцій, придатна для промислового отримання водню, диметилового ефіру та інших технічно цінних продуктів.

Нікель-вмісні каталізатори проявляють найбільшу активність в даній реакції. Однак, вони дезактивуються в наслідок завуглецювання. Тому, основна увага дослідників зосереджена на пошуку шляхів підвищення стійкості нікель-вмісних каталізаторів до завуглецювання (придушення відкладання вуглецю на поверхні каталізаторів). Відкладання вуглецю на поверхні каталізаторів відбувається за рахунок перебігання реакцій:



З термодинамічної точки зору при високих температурах вуглець утворюється за реакцією (1.18). Оскільки реакція (1.18) перебігає на кислотних центрах, то одним з методів придушення відкладання вуглецю на поверхні каталізатора є зниження його кислотності шляхом використання основних носіїв (MgO, CaO, MnO, ZrO₂) [77] і введення лужних добавок (CaO, MgO) [78,79]. Так, каталізатор Ni/ZrO₂ проявляє більшу активність і стійкість до завуглецювання в порівнянні із Ni/Al₂O₃.

У присутності оксидів лужних елементів адсорбований карбон (IV) оксид реагує з поверхневим вуглецем по реакції, відповідній до зворотної реакції Будуара:



Імовірно, утворення нестабільних карбонатів полегшує їх взаємодію з вуглецем. В роботі [80] показано, що каталітична активність системи Ni_{0,03}Mg_{0,97}O в конверсії CH₄ + CO₂ корелює з кількістю найбільш слабо зв'язаного аморфного α-вуглецю.

На стійкість до зауглецювання нікелевих каталізаторів впливає також природа солі-прекурсора, яку використовують для їх приготування [81]. У разі застосування органічних солей нікелю, зокрема ацетилацетонату нікелю, відбувається формування щільного вуглецю, який далі служить ядром для коксоутворення. Це явище не виникає, якщо для приготування каталізатора використовуються неорганічні солі нікелю (нітрати, хлориди та ін.).

Активність і стабільність нікелевих каталізаторів залежить від форми частинок нанесеного металу, його окисного стану і дисперсності [82,83]. Згідно [84] фасетовані або плоскі частки металу виробляють мало нитковидного вуглецю, в той час як сферичні частинки призводять до утворення закапсульованого вуглецю. На думку авторів дезактивація каталізатора Ni/MgO викликана не стільки утворенням вуглецю, скільки переокисненням Ni до NiO [82]. В роботі [83] встановлено, що в процесі вуглекислотної конверсії метану на високодисперсних частинках нікелю, нанесених на CaO-SiO₂ утворюються вугільні нитки, що не дезактивують каталізатор. В роботі [83] зроблено припущення, що Льюїсовські кислотні центри можуть служити центрами кристалізації частинок металу.

Високу активність проявляють нікелеві каталізатори, що містять церій (IV) оксид: Ni/CeO₂ Ni/Al₂O₃-CeO₂ [85]. Добавка CeO₂ у складі каталізаторів призводить до збільшення дисперсності і відновлюваності нікелю. Церій (IV) оксид сприяє також зменшенню зауглецювання поверхні каталізаторів завдяки окисненню вуглецю киснем.

В роботі [86] досліджено вплив добавок перехідних металів (Co, Cu, Fe) на активність нікелевого каталізатора, нанесеного на α -Al₂O₃. За активністю модифіковані каталізатори розташовуються в наступному порядку: Ni-Co, Ni > Ni-Cu > Ni-Fe. Добавки перехідних металів збільшують дисперсність нікелю, однак зменшують його відновлюваність. Ni-Co каталізатор проявив найбільшу стабільність (12 год при температурі 700 °C) та стійкість до зауглецювання.

Промотування нікелевих каталізаторів МПГ (Ru, Rh, Pt, Pd,) підвищує їх активність, стійкість до зауглецювання і стабільність при високих температурах

(850 °C) [87,88]. Ru, Rh - найбільш активні і менше інших піддаються отруєнню. Присутність Ru у складі нікелевого каталізатора значно підвищує його активність за рахунок утворення в біметалевих кластерах більш дисперсного нікелю, сприяючого формуванню більш реакційно здатного вуглецю [89]. В роботі [90] досліджена окси-вуглекислотна конверсія метану (з додаванням 3÷14 % кисню в реакційну суміш) у присутності платини, нанесеної на цирконій (IV) оксид. Каталізатор Pt/ZrO₂ показав стабільну активність і стійкість до завуглецювання протягом 30 год роботи [90]. Автори припустили, що цирконій (IV) оксид сприяє дисоціації CO₂, що дозволяє прибирати вуглець, що утворюється при дисоціації CH₄.

Таким, чином Ni-вмісні каталізатори на основі ZrO₂ і CeO₂, промотовані МПГ (Pt, Rh, Ru), проявляють високу активність і стійкість до завуглецювання в реакції вуглекислотної конверсії метану в інтервалі температур 600÷800 °C, характерному для ТОПЕ.

1.5 Парова конверсія (C₁-C₄) алканів в присутності Ni-вмісних каталізаторів

Реакції парової каталітичної конверсії (C₂-C₄) алканів (вміст в природному газі складає від 5% до 30 % [91]) досліджені значно менше, ніж метану (вміст в природному газі складає від 72% до 92 %) [92]. Проте, пропан і н-бутан – основні компоненти зрідженого нафтового газу (сумарний вміст C₃H₈ та C₄H₁₀ складає 95 %) [91], який є альтернативою природному газу. Україна забезпечена власним пропан-бутаном, більше того, значна кількість цієї суміші (близько 60 %) йде на експорт. Тому розширення діапазону вуглеводневих палив для ТОПЕ, а також сировинної бази для виробництва водню і технологічних газів є актуальним економічним завданням.

Для здійснення процесу парової конверсії вуглеводнів, орієнтованого на отримання водень- і метановмісних газів, широко застосовують нанесені нікелеві каталізатори. Як носії використовують оксиди металів Al₂O₃, MgO, ZrO₂ або бінарні оксидні композиції Al-Ca-O, Al-Mg-O, Al-Zr-O та ін. В роботі [93]

повідомляється про перспективність застосування багатошарових вуглецевих нанотрубок як носіїв нікелевих каталізаторів парової конверсії пропану. Рідше застосовуються змішані нікелеві каталізатори, отримані на основі оксиду нікелю в суміші з наповнювачами (каолін, бентоніт, магнезит, Al_2O_3 , MgO та інші тугоплавкі оксиди), зв'язуючими добавками (цемент, алюмінат кальцію) і промоторами (оксиди калію, натрію, титану, марганцю тощо) [94].

Значна частина робіт присвячена пошуку шляхів зниження завуглецювання каталізаторів, оскільки утворення коксу в процесі парового риформінгу гомологів метану перебігає особливо легко. Завуглецювання нікелевої металокераміки в результаті утворення «капсульованого» вуглецю або вуглецевих «волокон», які блокують поверхню анодних матеріалів, призводить до зниження ефективності комірки.

В умовах конверсії ($\text{C}_2\text{-C}_4$) алканів водяною парою нікель є одночасно каталізатором крекінгу, метанування, гідрогенолізу та ін. Процесам крекінгу та коксоутворення сприяє кислотність носія та каталізатора, яку нейтралізують шляхом введення модифікуючих добавок оксидів лужних, лужно-земельних (ЛЗЕ: Li , Na , K , Mg) та рідкісноземельних елементів (РЗЕ: La , Ce , Y , Sm). Регулювання окисно-відновних властивостей поверхні шляхом модифікування каталітичних композицій оксидами РЗЕ (CeO_2 , La_2O_3) дозволяє уникнути утворення вуглецевих відкладень на поверхні каталізаторів за рахунок збільшення швидкості взаємодії вуглеводневих фрагментів з активованими формами кисню (висока дифузійна рухливість поверхневого кисню і кисню кристалічної ґратки), що мігрують з поверхні оксидного носія до металевих кластерів активної фази. Це може сприяти підвищенню стійкості каталізаторів до завуглецювання в умовах комбінованого риформінгу алканів, а також запобігати окисненню металевого нікелю в присутності кисню.

Добавки ЛЗЕ та РЗЕ у складі каталізаторів також сприяють адсорбції водяної пари і її взаємодії з вуглецем:



В роботі [30] показано, що ступінь завуглецювання Ni/Al_2O_3 каталізатора в реакції парового риформінгу етану ($700 \div 900$ °C) зменшується при введенні до складу каталізатора CeO_2 в кількості 14%. У ряді робіт відзначена висока стійкість до завуглецювання каталізаторів, що містять рутеній і срібло. Зокрема в роботі показано, що комбінування $Ru-CeO_2$ каталізатора зі звичайним анодом (Ni-YSZ) дозволяє проводити внутрішній риформінг ізооктану без завуглецювання поверхні. Згідно з [95] даними роботи на електрокаталізаторі Ru/CGO конверсія пропану в синтез-газ досягала 90% при 800 °C. При цьому не спостерігалось відкладень вуглецю в процесі внутрішнього риформінгу C_3H_8 при 750 °C. Авторами робіт [96,97] встановлено, що $Ru-Ni-GDC$ ($Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$) анод при 600 °C виявив досить високу активність та стабільність роботи при внутрішньому риформінгу вуглеводнів, зокрема метану, етану та пропану. Згідно введення срібла в нанесений нікелевий каталізатор на основі шпінелі $MgAl_2O_4$ сприяє зменшенню його закоксування та збільшенню селективності за воднем в реакції парової конверсії бутану при температурах нижче 750 °C.

Відомо, що реакції окиснювальної конверсії легких алканів на нікелевих каталізаторах є структурно чутливими, що обумовлено особливостями активації і розриву зв'язку C–C. Тому одним із способів підвищення стійкості каталізатора до завуглецювання може бути регулювання структурно-розмірних характеристик активного компонента – металевго нікелю. Це здійснювали шляхом нанесення на керамічні носії покриття із алюмінату нікелю, при відновленні якого відбувається формування каталітичного шару у вигляді часток металевго нікелю, стабілізованих в матриці із оксиду алюмінію в нанодисперсному діапазоні ($5 \div 10$ нм). Також відомо, що реакційна здатність вуглеводнів C_1-C_4 в реакціях СКВ NO в надлишку кисню залежить антибатно від енергії дисоціації зв'язку R-H, тобто лімітуюча стадія процесу включає розрив цього зв'язку.

Ключову роль в підвищенні стійкості каталізаторів до завуглецювання відіграють фізико-хімічні характеристики носія каталізатора, а також природа окисника – CO_2 , H_2O , O_2 . Паро-киснева (повітряна) конверсія вуглеводнів на даний час вважається найбільш економічним і перспективним процесом. Введення кисню в зону реакції дозволяє не тільки скоротити відкладення вуглецю (реакції (1.7) і (1.8)) в процесі каталітичної парової конверсії алканів, а також оптимізувати температурний діапазон перебігу зазначеного процесу. При взаємодії кисню з вуглеводнями, зокрема з метаном, виділяється тепло, яке необхідно для здійснення ендотермічної парової конверсії вуглеводнів. Це є перевагою способу, оскільки спрощує апаратне оформлення процесу.

Резюмуючи вище розглянуті роботи, можна констатувати, що перше місце в ряду активності металів, нанесених на оксиди алюмінію або магнію, в реакції парової конверсії вуглеводнів займають Rh і Ru, а саме: $\text{Rh, Ru} > \text{Ag, Ni, Pt, Pd} > \text{Re, Co}$. Однак, недоліки МПГ (висока вартість і дефіцитність, недостатня термостабільність) обумовлюють необхідність пошуку нових ефективних каталізаторів, що не містять благородних металів.

Висновок

Аналіз періодичної літератури показав, що Ni-вмісні аноди на основі стабілізованого цирконій (IV) оксиду (YSZ, ScSZ), доповані благородними металами, є активними електродами-каталізаторами ТОПЕ прямого перетворення вуглеводневого палива. Каталітичні властивості анодних матеріалів в реакціях окислювального перетворення метану та $\text{C}_2\text{-C}_4$ гомологів, впливають на ефективність роботи ТОПЕ прямого перетворення вуглеводневого палива (природного газу, пропан-бутанової суміші).

Таким чином, успішна реалізація електрохімічного окиснення вуглеводневого палива (природного газу, пропан - бутанової суміші) в ТОПЕ неможлива без розробки ефективних каталітичних композицій на основі твердих кисень-провідних електролітів (CeScSZ, ScSZ, YSZ) з високими ресурсними характеристиками (стабільність роботи, стійкість до завуглецювання,

сіркостійкість, здатність до регенерації). Їх створення тісно пов'язано з фундаментальними дослідженнями особливостей перебігу гетерогенно-каталітичних реакцій окиснення нижчих алканів (C_1 - C_4), що моделюють електрохімічне окиснення палива в анодному просторі ТОПЕ, впливу фізико-хімічних (структурно-розмірних, окисно-відновних) характеристик композитів на їх каталітичні властивості (активність, селективність) та ресурсні можливості (стабільність роботи, стійкість до зауглецювання та сіркостійкість).

ВИСНОВКИ

1. В роботі з'ясовано вплив складу Ni-вмісних каталізаторів на основі стабілізованого Sc та Ce цирконій (IV) оксиду ($10\text{Sc}1\text{CeSZ}$), як прототипів анодних матеріалів твердооксидних паливних елементів (ТОПЕ), на їх каталітичну активність та ресурсні характеристики (стабільність роботи, стійкість до завуглецювання та дії SO_2) в процесах парової конверсії бутану та три-риформінгу метану при робочих температурах ТОПЕ ($600\div 800\text{ }^\circ\text{C}$).
2. Встановлено, що вміст нікелю $10\div 20\text{ }\%$ мас. в складі каталізатора на основі $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ забезпечує його високу активність в процесі парової конверсії бутану в діапазоні температур $600\div 800\text{ }^\circ\text{C}$.
3. Показано, що модифікування церій (IV) оксидом біметалічного Ni-Cu каталізатора підвищує його активність і стійкість до завуглецювання в процесі парової та паро-кисневої конверсії бутану.
4. Допований платиною ($0,1\text{ }\%$ мас.) каталізатор продемонстрував більшу активність в процесах парової, паро-кисневої конверсії бутану та три-риформінгу метану в порівнянні з нікель-мідним зразком.
5. Модифікований церій (IV) оксидом нікель-мідний та допований платиною нікелевий композити показали стабільну активність в процесах парової та паро-кисневої конверсії бутану протягом 8 год. роботи при температурах $600\text{ }^\circ\text{C}$ і $800\text{ }^\circ\text{C}$, в процесі ТРМ – протягом повторних циклів роботи (32,5 год.) при температурі $800\text{ }^\circ\text{C}$.
6. Встановлено, що вплив SO_2 (250 ppm) на активність каталізаторів залежить від температури проведення процесу ($650\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$). При температурі $800\text{ }^\circ\text{C}$ вплив SO_2 є оборотним, після вилучення діоксиду сірки з реакційного середовища конверсія реагентів (CH_4 , CO_2 , O_2) досягає початкових показників.
7. Розроблені каталізатори на основі $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$, які характеризуються високою активністю, стійкістю до завуглецювання та стабільністю роботи в процесах парової та паро-кисневої конверсії бутану, три-риформінгу метану в температурному інтервалі ($600\div 800\text{ }^\circ\text{C}$), перспективні як анодні матеріали ТОПЕ прямого перетворення вуглеводневого палива.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шульга, Ю.І. Енергетична стратегія України: Енергозбереження та альтернативні джерела енергії / Ю.І. Шульга // Енергозбереження в регіонах. Бюлетень: Альтернативна енергетика. Держкоменергозбереження України, Київ, 2003, с. 3-5.
2. Жовтянський, В.А. Ключові проблеми енергозбереження у розрізі енергетичної стратегії України / В.А. Жовтянський // Міжнародна науково-практична конференція «Енергоефективність - 2002». 29-30 жовтня 2002 року, Київ. Тези доповідей. «Навчальна книга», Київ, 2002, с. 30-40.
3. Першин, В.П. Енергозбереження як фактор сталого розвитку вітчизняної економіки / В.П. Першин // Міжнародна науково-практична конференція «Енергоефективність - 2002». 29-30 жовтня 2002 року, Київ. Тези доповідей. «Навчальна книга», Київ, 2002, с. 20-25.
4. Park, S. Applications of Heterogeneous Catalysis in the Direct Oxidation of Hydrocarbons in a Solid – Oxide Fuel Cell / S. Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs // Applied Catalysis, A, - V 200, - 2000, - p. 55-60, Gorte R. J., Vohs J. M., Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. // Journal of Catalysis –2003, - 216, -p.477-486.
5. NATO ARW «Fuel Cell Technologies: State and Perspectives», June 06-10, 2004, Kyiv.
6. Wincewicz, K.C. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives / K.C. Wincewicz, J.S. Cooper // J. Power Sources. – 2005. – 140. – P.280 – 296.
7. Haering, C. Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system / C. Haering, A. Roosen, H. Schichl // Solid State Ionics. – 2005. – 176. – P.261–268.
8. Lee, D.S. Characterization of ZrO_2 co-doped with Sc_2O_3 and CeO_2 electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs / D.S. Lee, W.S. Kim, S.H. Choi, et al. // Solid State Ionics. - 2005. – 176. - P. 33–39.

9. Matsuzaki, Y. The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration / Y. Matsuzaki and I. Yasuda // *Solid State Ionics* – 2000. – V.132, №3–4. – P.261–269.

10. Choi, Y.M. Ab initio analysis of sulfur tolerance of Ni, Cu, and Ni-Cu alloys for solid oxide fuel cells / Y. M. Choi, C. Compson, M. C. Lin, M. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – 427, N 1-2. – P. 25-29.

11. Xie, Z. $\text{Fe}_x\text{Co}_{0.5-x}\text{Ni}_{0.5}$ -SDC anodes for low-temperature solid oxide fuel cells / Z.Xie, W.Zhu, B. Zhu et al.// *Electrochim. Acta* – 2006. – V.51, №15. – P.3052-3057.

12. Lee, S. A Study of SOFC Anodes Based on Cu-Ni and Cu-Co Bimetallics in CeO_2 -YSZ / S. Lee, J.M. Vohs, R.J. Gorte // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – V.151, №9. – P.A1319 – A1323,

13. Kim, H. Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells / H. Kim, C. Lu, W.L. Worrell et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – V.149, №3. – P.A247 – A250,

14.Saeki, M.J. Noble metal catalysts highly-dispersed on Sm-doped ceria for the application to internal reforming solid oxide fuel cells operated at medium temperature / M.J. Saeki, H.Uchida and M. Watanabe // *Catal. Lett.* – 1994. – V.26, №1-2. – P.149–157.

15. Sun, C. Mesoscale Organization of Nearly Monodisperse Flowerlike Ceria Microspheres / C. Sun, J.Sun, G. Xiao // *J. Phys. Chem. B* – 2006. – V.110, №27. – P.13445–13452,

16. Skorodumova, N. V. Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria / N. V.Skorodumova, S. I.Simak, B. I. Lundqvist et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V.89, №16. – P.166601–166605.

17. Hibino, T. Ru-catalyzed anode materials for direct hydrocarbon SOFCs / T.Hibino, A. Hashimoto, M. Yano et al. // *Electrochim. Acta* – 2003. – V.48, №17. – P.2531–2537.

18. Hibino, T. An Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Providing Higher Performance with Hydrocarbons than with Hydrogen / T.Hibino, A.Hashimoto, K. Asano et al. // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2002. – V.5, №11. - P.A242–A244,

19. Marina, O.A. Electrode Performance in Reversible Solid Oxide Fuel Cells / O.A.Marina, L.R.Pederson, M.C.Williams // J. Electrochem. Soc. – 2007. – V.154, №5. – P. B452–B459.
20. Choudhary, V.R. Low-temperature complete combustion of methane over Mn-, Co-, and Fe-stabilized ZrO_2 / V.R. Choudhary, B.S. Uphade, S.G. Pataskar, et al. // Angewandte Chemie International Edition in English. - 2000. - V. 35, N 20. - P. 2393-2395.
21. Valigi, M. Manganese oxide–zirconium oxide solid solutions. An X-ray diffraction, Raman spectroscopy, thermogravimetry and magnetic study / M.Valigi, D. Gazzoli, R. Dragone, et al. // Jour. Mater. Chem. – 1996. - V. 6, N 3. - P. 403-409.
22. Fujimoto, K. Structure and Reactivity of $\text{PdO}_x/\text{ZrO}_2$ catalysts for methane oxidation at low temperatures / K. Fujimoto, F.H. Ribeiro, M. Avalos-Borjia et al. // J. Catal. - 1998. - V. 179, N 2. - P. 431-442.
23. Narui, K. Furuta K., Yata H., et al. Catalytic activity of PdO/ZrO_2 catalyst for methane combustion. // Catalysis Today. - 1998. - V. 45, N 1-4. - P. 173-178.
24. Ciuparu, D. Pfefferle L. Support and water effects on palladium based methane combustion catalysts // Appl. Catal. A. General. - 2001. - V. 209. - P. 415-428.
25. Burch, R. Urbano F.J. Investigation of the active state of supported palladium catalysts in the combustion of methane // Appl. Catal. A. General. - 1995. – V. 124, N 1. - P. 121-138.
26. Carstens, J.N. Su S.C., Bell A.T. Factors affecting the catalytic activity of Pd/ZrO_2 for the combustion of methane // J. Catal. - 1998. - V. 176, N 1. -P. 136-142.
27. Hicks, R.F. Qi H., Young M.L. Effect of catalyst structure on methane oxidation over palladium on alumina // J. Catal. -1990. - V. 122, N 2. - P. 295-306.
28. Ribeiro, F. H. Chow M., Dallabetta R. A. Kinetics of the complete oxidation of methane over supported palladium catalysts // J. Catal. - 1994. - V. 146, N 2. – P. 537-544.
29. Muller, C. Maciejewski M., Koepfel R.A., et al. Combustion of methane over palladium/zirconia: effect of Pd-particle size and role of lattice oxygen // Catalysis Today. - 1999. - V. 47, N 1-4. - P. 245-252.

30. Farrauto, R.J. Hobson M.C., Kennelly T., et al. Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane // Appl. Catal. A. General. - 1992. - V. 81, N 2. - P. 227-237.

31. Wu, H.C. Liu L.C., Yang S.-M. Effects of additives on supported noble metal catalysts for oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide // Appl. Catal. A. General. - 2001. - V. 211, N 2. - P. 159-165.

32. Burch, R. Crittle D.J., Hayes M.J. C–H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts // Catalysis Today. – 1999. - V. 47, N 1-4. - P. 229-234.

33. Labalme, V. Beguin B., Gaillard F., et al. Characterisation and acid properties of some modified combustion catalysts: Pt/alumina with barium and Pt/zirconia with yttrium // Appl. Catal. A. General. - 2000. - V. 192, N 2. - P. 307–316.

34. Sekizawa, K. Widjaja H., Maeda S., et al. Low temperature oxidation of methane over Pd catalysts supported on metal oxides // Catalysis Today. - 2000. - V. 59, N 1-2. - P. 69-74.

35. Mizushima, Y. Hori M. Alumina aerogel for support of a methane combustion catalyst // Appl. Catal. A. General. - 1992. - V. 88, N 2. - P. 137-148.

36. Choudhary, V.R. Uphade B.S., Pataskar S.G. Low temperature complete combustion of dilute methane over Mn-doped ZrO₂ catalysts: factors influencing the reactivity of lattice oxygen and methane combustion activity of the catalyst // Appl. Catal. A. General. – 2002. - V. 227, N 1-2. - P. 29-41.

37. Xiao, T. Ji S., Wang H., et al. Methane combustion over supported cobalt catalysts // Jour. of Molecular Catalysis A. Chemical. – 2001. - V. 175, N 1-2. - P. 111–123.

38. Иванова, А.С. Мороз Э.М., Литвак Г.С. Физико – химические свойства систем La-Zr-O и Ce-Zr-O, полученных соосаждением // Кинетика и Катализ. - 1992. - Т. 33, № 5/6. - С. 1208-1214.

39. Харланов, А. Н. Лунина Е. В., Лунин В. В. Влияние модифицирования оксидом скандия на гидроксильный покров и кислотно – основные свойства

поверхности диоксида циркония // Журн. физ. химии. - 1999. – Т. 73, № 5. - С. 898-904.

40. Moon, J. Choi H., Kim H., et al. The effects of heat treatment on the phase transformation behavior of plasma – sprayed stabilized ZrO_2 coatings // Surface and Coatings Technology. – 2002. - V. 155, N 1. - P. 1–10.

41. Lajavardi, M. Kenney D.J., Lin S.H., et al. Time-resolved high and low temperature phase transformations of the nanocrystalline cubic phase in the Y_2O_3 – ZrO_2 and Fe_2O_3 – ZrO_2 system // Jour. Chinese Chem. Soc. – 2000. – N 47. - P. 1065 – 1075.

42. Craciun, R. Nentwick B., Hadjiivanov K., et al. Structure and redox properties of MnO_x /Yttrium-stabilized zirconia (YSZ) catalyst and its used in CO and CH_4 oxidation // Appl. Catal. A. General. – 2003. – V. 243, N 1. - P. 67–79.

43. Shi, C.K., Yang L.-F., Cai J.-X. Low-temperature complete combustion of methane over CeO_2 -promoted Pd/HZSM-5 catalyst with enhanced activity and stability // Chem. Lett. – 2003. - V. 32, N 1. - P. 50–51.

44. Connell, O. Morris M.A. New ceria-based catalysts for pollution abatement // Catalysis Today. - 2000. - V. 59, N 3-4. - P. 387-393.

45. Terribile, D. Trovarelli A., Leitenburg C., et al. Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria–zirconia solid solutions // Catalysis Today. – 1999. - V. 47, N 1-4. - P. 133-140.

46. Pengpanich, S. Meeyoo V., Rirksomboon T., et al. Catalytic oxidation of methane over CeO_2 – ZrO_2 mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis // Appl. Catal. A. General. - 2002. - V. 234, N 1-2. - P. 221-233.

47. Zamar, F. Trovarelli A., Deleitenburg C., et al. CeO_2 -based solid solutions with the fluorite structure as novel and effective catalysts for methane combustion // J. C. S. Chem. Commun. – 1995. – N 9. - P. 965-967.

48. Tschope, A. Liu W., Flytzanistephanopoulos M., et al. Redox activity of nonstoichiometric cerium oxide-based nanocrystalline catalysts // J. Catal. – 1995. - V. 157, N 1. - P. 42-50.

49. Hickman D.A. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths / D.A. Hickman and L.D. Schmidt // *Journal of Catalysis*. – 1992. - V.138, I.1. – P. 267-282.
50. Hickman, D.A. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Rh monoliths / D.A. Hickman, E.A. Hauptfear and L.D. Schmidt // *Catalysis Letters*. – 1993. – V.17, N.3-4. – C.223-237.
51. Chang, Y. F. Partial oxidation of methane to syngas over Co/MgO catalysts. Is it low temperature? / Y. -F. Chang and H. Heinemann // *Catalysis Letters*. – 1993. – V.21, N.3-4. – P. 215-224.
52. Vermeirena, W.J.M. Catalytic and thermodynamic approach of the oxyreforming reaction of methane / W.J.M.Vermeirena, E. Blomsmaa and P.A. Jacobsa // *Catal. Today*. – 1992. – V.13, I.2-3. – P.427-436.
53. Zhu, J. Effect of surface OH groups on catalytic performance of yttrium-stabilized ZrO_2 in partial oxidation of CH_4 to syngas / J. Zhu, J.G. Ommen and L. Lefferts // *Catalysis Today*. – 2006. – V.117, I.1-3. – P.163-167.
54. Wei, Y. CeO_2 as the oxygen carrier for partial oxidation of methane to synthesis gas in molten salts: Thermodynamic analysis and experimental investigation / Y.We, H.Wang, F. He et al. // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2007. – V.16, I.1. – P.6-11.
55. Song, Y. Effects of preparation methods of ZrO_2 support on catalytic performances of Ni/ ZrO_2 catalysts in methane partial oxidation to syngas / Y. Song, D. He and B. Xu // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V.337, I.1. – P.19-28.
56. Larrondo, S.A. Methane partial oxidation using Ni/ $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ catalysts / S.A. Larrondo, A. Kodjaian, I. Fábregas et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – V.33, I.13. – P.3607-3613.
57. Zhang, Y. Partial oxidation of methane over Ni/Ce-Ti-O catalysts / Y. Zhang, Z.Li, X. Wen et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2006. – V.121, I.2-3. – P.115-123.

58. Li, J. Reaction performance of partial oxidation of methane over Ni/SiO₂ catalysts using monodisperse silica sol as supporting precursor / J. Li and G. Lu // *Applied Catalysis A: General.* – 2004. – V.273, I.1-2. – P.163-170.
59. He, S. Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane to produce syngas over Ni/SiO₂ and Ni–Al₂O₃/SiO₂ catalysts with different precursors / S.He, H.Wu, W. Yu // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2009. – V.34, I.2. – P.839-843.
60. Nashimoto, H. Partial oxidation of synthesis gas over Ru-loaded Y₂O₃ catalyst / H.Nashimoto, K.Nakagawa, N. Ikenaga et al. // *Catal. Lett.* – 2002. - V.82, №3-4. – P.161-167.
61. Yamazaki, O. Tomishige K., Fujimoto K. *Appl. Catal.*, 1996, v. A136, № 1, p. 4956.
62. Chen, Y.G. Tomishige K., Fujimoto K. *Ibid.*, 1997, v. A163, № 12, p. 235248.
63. Wang, S. Lu C.Q. *Appl. Catal.*, 1998, v. A169, № 2, p. 271280.
64. Wang, S. Lu C.Q. *Ibid.*, 1998, v. B16, № 3, p. 269277.
65. Quincices, C.E. Perez de Vargas S., Diaz A. e.a. *Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 837842.*
66. Wang, S. Lu C.Q. *Appl. Catal.*, 1998, v. B19, № 34, p. 267277.
67. Bouarab, R. Menad S., Halliche D. e.a. *Ibid*, p. 717722.
68. Crisafulli, C. Scire S., Maggiore R. e.a. *Catal. Lett.*, 1999, v. 59, № 1, p. 2126.
69. OConnor, A.M. Ross J.R.H. *Abstr. 5-th European Workshop on Methane Activation. Limerik, Ireland, 1997.*
70. Ruhrgas, A.G. *Technical customer service*, - 2007.
71. Иванова, А.С. Боброва И.И., Мороз Э.М., *и др.* // *Кинетика и Катализ*, - 1997. – 38. - P. 114 – 118.
72. Wang, Y. Chin Y.H., Rozmiarek R.T., *et al.* // *Catalysis Today.* – 2004. – 98. - P. 575 – 581.

73. Jeong, H. Kang M. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – 95. - P. 446 – 455.
74. Lopez, E. Kim J., Shanmugharaj A.M. // *Jour. Mater. Sci.*- 2012. – 47. - P. 2985 – 2994.
75. Tsodikov, M.V. Teplyakov V.V., Fedotov A.S., *et al.* Patent RF № 2325219. – 2006.
76. Avci, A.K. Trimm D.L., Aksoylu A.E., *et al.* // *Catal.Letter*. – 2003. – 88. - P. 17 - 23.
77. Xu, J. Chen L., Tana K.F., *et al.* // *Jour. Catal.* – 2009. – 261. - P. 158 - 163.
78. Ormerod, R.M. // *Chem. Soc. Rev.* – 2003. – 32. – P. 17 – 28.
79. Laosiripojana, N. Sangtongkitcharoen W., Assabumrungrat S. // *Fuel*. 2006 – 85. - P.323 – 332.
80. Natesakhawat S., Oktar O., Ozkan U. S. // *J. Mol. Catal. A*. – 2005. – 241. - P.133 – 146.
81. Yan, Li Xiaoxing Wanga, Chao Xie, Chunshan Song // *Appl. Catal. A*. – 2009. – 357. - P. 213 – 222.
82. Zhan, Z. Barnett S.A. // *Science*. – 2005. – 308, No. 5723. – P. 844 – 847.
83. Hibino, T. Hashimoto A., Yano M. *et al.* // *Electrochim. Acta*. – 2003. – 48. – P. 2531 – 2537.
84. Raberg, L.B. Jensena M.B., Olsbye U., *et al.* // *J. Catal.* – 2007. – 249. - P.250 – 260.
85. Mironyuk, T. V. Orlyk S. N. // *Appl. Catal. B*. – 2007. – 70. - P.58–64.
86. Moon, D.J. Sreekumar K., Lee S.D., *et al.* // *Appl. Catal. A*. – 2001. – 215. - P. 1-9.
87. Prasad, D.H. Effect of steam content on nickel nano-particle sintering and methane reforming activity of Ni-CZO anode cermets for internal reforming SOFCs / D. Hari Prasad, S .Y. Park, J.-H. Lee *et al.* // *Appl. Catal. A General*. – 2012. - 411 – 412. - P. 160–169.
88. Laosiripojana, N. Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC / N.

Laosiripojana, S. Assabumrungrat // *Journal of Power Sources*. – 2007. – 163. - P. 943–951.

89. Sadykov, V.A. Effect of complex oxide promoters and Pd on activity and stability of Ni/YSZ (ScSZ) cermets as anode materials for IT SOFC / V.A. Sadykov, N.M.Mezentseva, R.V. Bunina, et al. // *Catalysis Today*. - 2008. – 131. - P. 226–237.

90. Чедрик, В.І. Каталітичні властивості Ni-вмісних композитів на основі стабілізованого ZrO_2 в процесі парової конверсії метану / В. І. Чедрик, Н.І. Бобир, С.М. Орлик, О.Д. Васильєв // *Український хімічний журнал*. – 2012. – 78, N 7. - С. 54-58.

91. Haering, C. Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system / C. Haering, A. Roosen, H.Schichl et al. // *Solid State Ionics*. – 2005. –176, №3-4. – P.261–268.

92. Skorodumova, N.V. Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria / N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, B. Johansson // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – 89, №16. – P. 166601–166605.

93. Choi, Y.M. Ab initio analysis of sulfur tolerance of Ni, Cu, and Ni-Cu alloys for solid oxide fuel cells / Y. M. Choi, C. Compson, M. C. Lin, M. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. –427, N 1-2. – P. 25-29.

94. Wang, X. Steam reforming of n-butane on Pd/ceria / X. Wang and R.J. Gorte // *Catalysis Letters*. 2001. - 73, N 1. – P. 15-19.

95. Polychronopoulou, K. Ceria-based Materials for Hydrogen Production via Hydrocarbon Steam Reforming and Water-Gas Shift (WGS) Reactions / K. Polychronopoulou, C.M. Kalamaras, A.M. Efstathiou // *Recent Patents on Materials Science*. – 2011. – 4. - P. 1–24.

96. Sharma, S. Evidence for oxidation of ceria by CO_2 / S. Sharma, S. Hilair, J.M. Vohs et al. // *J. Catal.* – 2000. – 190. - P. 199–204.

97. Hammond, C. // *The basic of crystallography and diffraction*. — Oxford : Oxford univ. press, 1997. — P.145.

98. Boder, M. Catalytic modification of conventional SOFC anodes with a view to reducing their activity for direct internal reforming of natural gas / M. Boder, R. Dittmeyer // *Journal of Power Sources*. - 2006. – 155. - P. 13–22.
99. Gao, J. A. thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas / J Gao, Y Wang, Y Ping, D Hu, G Xu, F Gu, F Su // *RSC Advances*. – 2012. – 2. - P. 2358–2368.
100. Катализаторы и процессы конверсии углеводородов // Сборник научных трудов под. ред. В.В. Веселова, Киев, Наукова Думка.- 1982. 155 С.
101. Holladay, J.D. An overview of hydrogen production technologies / J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang // *Catal Today*. – 2009. – 139. - P. 244-260.
102. Gorte, R.J. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons / R.J. Gorte, J.M. Vohs // *J. Catal.* – 2003. – 216. - P. 477 – 486.
103. Wei, Y. CeO₂ as the oxygen carrier for partial oxidation of methane to synthesis gas in molten salts: thermodynamic analysis and experimental investigation /Y .Wei, H.Wang, F. He et al. // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2007. – 16, N 1. – P. 6-11.