

# The dependence of the activity of nickel containing catalysts in the reaction of glycerol steam reforming from its crystallinity

Hasanova F.<sup>1</sup>, Baghiyev V.<sup>2</sup>

## Зависимость активности никель содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии глицерина от их кристалличности

Гасанова Ф. Ч.<sup>1</sup>, Багиев В. Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Гасанова Фаргана Чингиз гызы / Hasanova Fargana – диссертант, факультет химико-технологический;

<sup>2</sup>Багиев Вагиф Лачин оглы / Baghiyev Vagif – профессор кафедры, кафедра химии и технологии неорганических соединений,

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика

**Аннотация:** в работе сопоставлены степени кристалличности и активности никель содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии глицерина в водород. Установлено, что с ростом степени кристалличности активность для Ni-Mg-O катализаторов растет, а для Ni-Zr-O проходит через два максимума. В случае же Ni-Zn-O катализаторов степень кристалличности практически не оказывает влияния на скорость образования водорода.

**Abstract:** in the work it were compared the degree of crystallinity and activity of nickel catalysts in the reaction of glycerol steam reforming into hydrogen. It is found that with rising of degree of crystallinity activity of Ni-Mg-O catalysts increases and for Ni-Zr-O catalysts passes through the two peaks. In the case of Ni-Zn-O catalysts the degree of crystallinity almost no effect on the rate of hydrogen formation.

**Ключевые слова:** глицерин, паровая конверсия, бинарные катализаторы, оксид никеля, кристалличность.

**Keywords:** glycerol, steam reforming, binary catalysts, nickel oxide, crystallinity.

Одним из потенциальных методов получения водорода является реакция паровой конверсии глицерина [1, с. 225; 2, с. 253; 3, с. 59]. Высокую активность в этой реакции проявляют синтезированные нами бинарные никель содержащие катализаторы [4, с. 252; 5, с. 39; 6, с. 174]. Данная работа посвящена изучению влияние структурных свойств никель содержащих катализаторов на их каталитические свойства в реакции паровой конверсии глицерина.

### Методика эксперимента.

Бинарные никель оксидные катализаторы различного состава готовили методом соосаждения из водных растворов никеля азотнокислого, магния углекислого, цирконила и цинка углекислого. Полученную маточную смесь выпаривали и высушивали при 100-120<sup>0</sup>С, разлагали до полного выделения оксидов азота углерода при 250<sup>0</sup>С, а затем прокаливали при температуре 700<sup>0</sup>С в течение 10 часов.

Таким образом, были синтезированы 27 образцов Mg-Ni-O, Zn-Ni-O и Zr-V-O систем в различных соотношениях компонентов, удовлетворяющих следующим условиям:

$mA/nB$ , где A-Mg, Zn, Zr; B-Ni, m,n=1÷9, m+n=10.

Рентгенографические исследование фазового состава приготовленных катализаторов были проведены на автоматическом порошковом дифрактометре «D2 Phaser» фирмы «Bruker» (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр).

Активность синтезированных бинарных никель содержащих катализаторов изучали на проточной установке при объемной скорости подачи сырья 1200 ч<sup>-1</sup> в интервале температур 250-700<sup>0</sup>С. Соотношение глицерин: водяной пар: азот составляло 1:6:10.

### Результаты и их обсуждение.

Проведенные нами рентгенографические исследования показали, что в каталитической системе Zr-Ni-O образуются три фазы, а именно ZrO<sub>2</sub>, NiO и Zr<sub>3</sub>NiO. В каталитической системе Mg-Ni-O также образуются три фазы, а именно: MgO, MgNiO<sub>2</sub> и NiO<sub>0,97</sub>. В отличие от предыдущих серий катализаторов в каталитической системе Zn-Ni-O образуются в основном оксиды цинка и никеля.

Известно, что одним из свойств твердых катализаторов, влияющих на его активность, является степень кристалличности твердого образца. Степень кристалличности бинарных твердых оксидных систем зависит от исходных оксидов, использованных при приготовлении, образовавшихся новых химических соединений и условий их приготовления. Нами рассчитаны степени кристалличности всех синтезированных нами катализаторов, результаты которых представлены в таблице 1.

Таблица 2. Кристалличность синтезированных образцов в системах Mg-Ni-O, Zn-Ni-O и Zr-Ni-O

Система	Кристал-	Система	Кристал-	Система	Кристал-
---------	----------	---------	----------	---------	----------

Mg-Ni-O	личность, %	Zn-Ni-O	личность, %	Zr-Ni-O	личность, %
1 Mg - 9Ni	79.8	1Zn-9 Ni	66.6	1Zr - 9 Ni	61.2
2 Mg - 8 Ni	81.6	2Zn-8 Ni	65.7	2 Zr -8 Ni	60.3
3 Mg - 7 Ni	85.1	3Zn-7 Ni	62.9	3 Zr -7 Ni	62.6
4 Mg - 6 Ni	85.0	4Zn-6 Ni	68.9	4 Zr -6 Ni	64.9
5 Mg - 5 Ni	82.7	5Zn-5 Ni	70.7	5 Zr -5 Ni	67.5
6 Mg - 4 Ni	85.3	6Zn-4 Ni	72.7	6 Zr -4 Ni	69.4
7 Mg - 3 Ni	82.9	7Zn-3 Ni	75.8	7 Zr -3 Ni	70.9
8 Mg - 2 Ni	83.2	8Zn-2 Ni	80.6	8 Zr -2 Ni	73.8
9 Mg - 1 Ni	83.9	9Zn-1 Ni	83.5	9 Zr -1 Ni	75.5

Как видно из таблицы 1 Кристалличность для Ni-Mg-O образцов практически мало изменяется с изменением состава катализатора. Для Zn-Ni-O и Zr-Ni-O систем наблюдаются иные зависимости. Видно, что с ростом содержания цинка и циркония в составе катализатора кристалличность образцов возрастают для Zn-Ni-O системы с 66.6 % до 83.5 % и с 61.2 % до 75.5 % для системы Zr-Ni-O.

Естественно кристалличность приготовленных твердых веществ каким-то образом влияет на их каталитическую активность. На рисунках 1-3 показано влияние степени кристалличности Ni-Mg-O, Ni-Zn-O и Ni-Zr-O катализаторов на их активность в реакции паровой конверсии глицерина. Видно, что для Ni-Mg-O катализаторов (рис. 1) с ростом степени кристалличности катализатора выходы водорода и монооксида углерода возрастают. Из рисунка 2 видно, что для Ni-Zn-O катализаторов степень кристалличности образцов практически не оказывает влияния, как на выход водорода, так и на выход монооксида углерода.

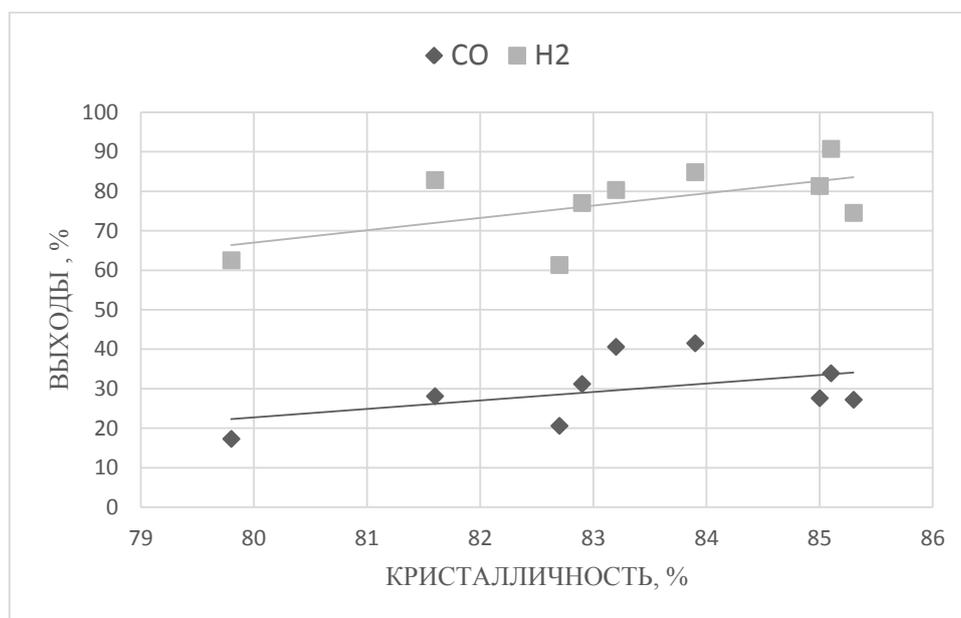


Рис.1. Зависимость выходов водорода и метана от степени кристалличности Ni-Mg-O катализаторов

На рисунке 3 показаны зависимости выходов водорода и монооксида углерода от степени кристалличности Ni-Zr-O катализаторов. Как видно из рисунка 3, для Ni-Zr-O катализаторов зависимости выходов водорода и монооксида углерода от степени кристалличности имеют вид кривых с двумя максимумами.

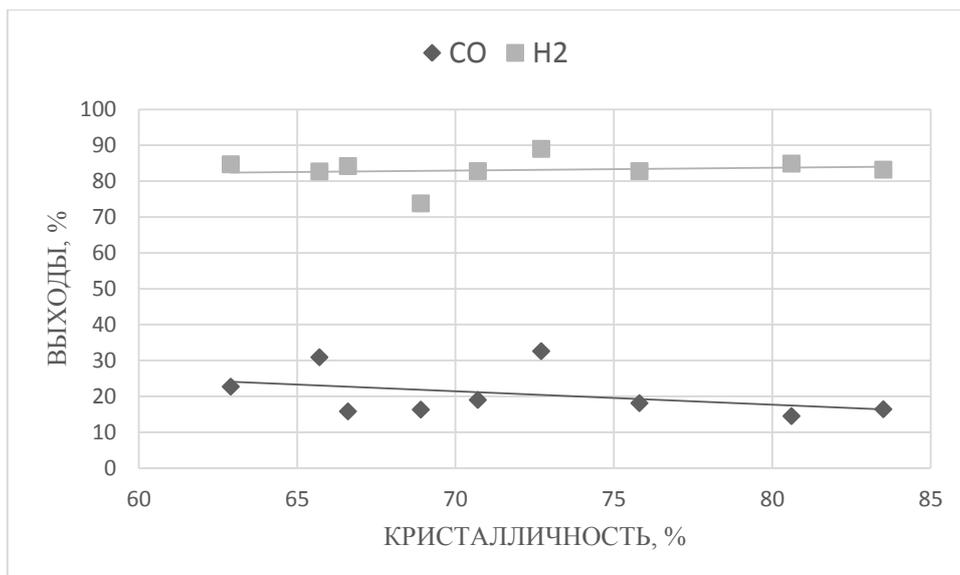


Рис.2. Зависимость выходов водорода и метана от степени кристалличности Ni-Zn-O катализаторов

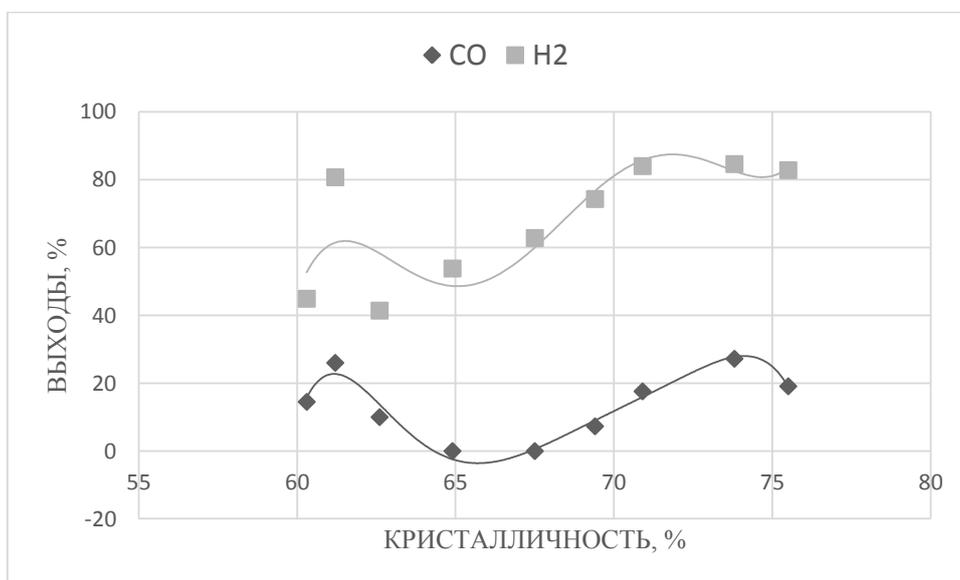


Рис.3. Зависимость выходов водорода и метана от степени кристалличности Ni-Zr-O катализаторов

Таким образом, можно сказать, что степень кристалличности образцов по-разному влияет на активность никель содержащих. Для катализаторов Ni-Mg-O и Ni-Zr-O систем активные центры ответственные за реакцию паровой конверсии глицерина имеют определенную степень кристалличности, поэтому с ростом кристалличности активность для Ni-Mg-O растет, а для Ni-Zr-O имеет два максимума (на этом катализаторе, по-видимому, имеется два типа активных центров). В случае же Ni-Zn-O катализаторов степень кристалличности практически не оказывает влияния на скорость образования водорода.

### Литература

1. Valentina Nichelea, Michela Signorettoa, Federica Menegazzoa, Alessandro Gallob, Vladimiro Dal Santoc, Giuseppe Crucianid, Giuseppina Cerratoe. Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of Ni supported catalysts // Applied Catalysis B: Environmental, 111– 112 (2012) p. 225– 232.
2. Michael Bowker, Philip R. Davies, Layla Saeed Al-Mazroai. Photocatalytic reforming of glycerol over gold and palladium as an alternative fuel source // Catalysis letter (2009) 128, p. 253–255.
3. Valliyappan T., Ferdous D., Bakhshi N. N., Dalai A. K. Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor // Topic in Catalysis (2008) 49: p. 59–67.

4. *Гасанова Ф. Ч., Багиев В. Л., Мирзали Д. И.* Активность бинарных Ni-Zr-O катализаторов в реакции паровой конверсии глицерина // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» 2 - 5 октября 2014 г. Сборник тезисов, Том II, с. 252.
5. *Гасанова Ф. Ч., Багиев В. Л., Сулейманова Л. Р., Алиева А. Р.* Термодинамический анализ протекания реакции паровой конверсии глицерина в водород // Известия высших учебных заведений Азербайджана, 2014, с. 39.
6. *Гасанова Ф. Ч., Багиев В. Л.* Превращение глицерина в водород в паровой фазе на магний-никель оксидных катализаторах // Всероссийская молодежная конференция-школа с международным участием «Достижения и проблемы современной химии» Санкт-Петербург, 10–13 ноября 2014 с.174.