

Стороженко Д.О., к.х.н., доцент
Дрючко О.Г., к.х.н., доцент
Бунякіна Н.В., к.х.н., доцент
Іваницька І.О., к.х.н., доцент
Китайгора К.О.
Голубятніков Д.В.
Ємець В.Ю.

Полтавський національний технічний університет
імені Юрія Кондратюка

ФОРМУВАННЯ ПЕРОВКІТОПОДІБНИХ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ 4f- І 3d-ЕЛЕМЕНТІВ ДЛЯ КАТАЛІТИЧНИХ МЕМБРАННИХ РЕАКТОРІВ

Проведене дослідження спрямоване на вирішення фундаментальних завдань по формуванню перовкітоподібних фаз 4f- і 3d-елементів та створенню на їх основі ефективних каталітичних мембранних реакторів (наприклад, для конверсії метану). Приводом для проведення роботи стало повідомлення [1] про те, що у 2017 р. групою інженерів під керівництвом Сяо-Ю Ву (Xiao-Yu), Рональда Крейна (Ronald C. Crane) і Ахмеда Гоніема (Ahmed Ghoniem) була розробила мембранна методика переробки вуглекислого газу в монооксид вуглецю, який можна використовувати як паливо і сировину для хімічної промисловості. Мембрана зі структурою перовскіту, до складу якої входять лантан, кальцій і оксид заліза, не пропускає монооксид вуглецю та інші гази, а тільки кисень. Пропускаючи через неї гарячий вуглекислий газ, вчені пропонують розділяти продукти його розкладання на кисень і чадний газ, який можна використовувати як паливо. Щоб процес отримання СО з СО₂ був енерго невитратним, пропонується встановлювати мембрани безпосередньо на установках, в яких у великих кількостях спалюється вуглеводневе паливо; тоді енергія, необхідна для реакції, буде надходити безпосередньо від реактора (на електростанціях, які працюють на природному газі). Основний продукт його спалювання - вуглекислий газ, тому вчені пропонують ділити природний газ на два потоки. Газ першого потоку спалювати для отримання електроенергії та направляти СО₂, що утворився, в камеру для розкладання на СО і О₂, а газ другого потоку використовувати для зв'язування кисню. Такий підхід зможе значно знизити викиди вуглекислого газу в атмосферу та підвищити ефективність сумарного процесу.

Йде пошук альтернативних варіантів структури мембрани, які дозволять збільшити проникність для кисню без втрати селективності, вибору основи і способів нанесення активного шару, побудови ефективної конструкції, що відповідає комплексу вимог, масштабування матеріалів для промислових потреб, термодинамічних розрахунків співвідношення потоків газів, тощо.

Каталітичний мембранний реактор містить щільну мембрану зі змішаною провідністю (електронною та іонною по кисневим аніонам). Під дією градієнта

парціального тиску кисню щодо однієї і другої сторони мембрани кисневі аніони O^{2-} , що надходять з повітря, проходять через мембрану від поверхні окиснення до відновлювальної, щоб на ній вступати в реакцію з метаном. Транспорт кисню через мембрану складний і налічує сукупність із шести елементарних стадій.

Студенти – члени наукового гуртка «Інноваційне матеріалознавство» під керівництвом науковців кафедри хімії ПолтНТУ як альтернативу розглядають спосіб формування каталітичних мембран з використанням рідких РЗЕ-вмісних нітратних прекурсорів.

Зараз з'ясовуються способи керування параметрами таких функціональних матеріалів за рахунок вибору складу, умов синтезу і наступного оброблення. Широта функціональних завдань, принципів і способів їх вирішення, відсутність матеріалів, що повністю задовольняють увесь комплекс технічних і технологічних вимог, їх сумісність зумовлюють відсутність універсальних методів їх розв'язку.

І для відтворення монофазних зразків з регульованою упорядкованістю катіонів і вакансій у кристалографічних позиціях структур цільових продуктів і запобігання втрат складових розробляються низькотемпературні методи «м'якої хімії» з використанням елементів гідролізу, співосадження, золь-гель процесів, комплексоутворення, піролізу, методів поверхневого саморозповсюджуючогося «горіння» рідких багатокомпонентних нітратних систем та з комбінованими способами активації. Використання таких підходів забезпечує гомогенізацію технологічних систем на молекулярному рівні і, як наслідок, одержання відтворюваних структурно-чутливих характеристик цільового продукту із заданими однорідністю, властивостями, стабільністю [2, 3].

Було встановлено, що у разі використання мембран з перовскіту лімітуючою стадією є поверхневий обмін і особливо обмін на відновлювальній поверхні мембрани [4]. Запропонованими методами практично реалізується розвинена питома поверхня обміну за рахунок розвитку пористості поверхні мембрани, збільшення числа активних місць обміну і щільності зон контакту нанорозмірних гранул.

Список використаних джерел

1. Xiao-Yu Wu, Ronald C. Crane, Ahmed F. Ghoniem. *Hydrogen-assisted Carbon Dioxide*

Thermochemical Reduction on $La_{0.9}Ca_{0.1}FeO_{3-\delta}$ Membranes: A Kinetics Study / ChemSusChem. 2017, Volume 11, Issue 2, P. 483-493. 2. Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Бунякіна Н.В., Коробко Б.О., Іваницька І.О., Пащенко А.М. *Особливості перетворень в РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у підготовчих процесах формування перовскітоподібних оксидних матеріалів. Вісник національного технічного університету «ХПІ», серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 22(1194), С. 63-71.* 3. Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Бунякіна Н.В., Іваницька І.О. *Хімічні перетворення і властивості проміжних фаз у багатокомпонентних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у ході оброблення з тепловою активацією. Вісник національного технічного*

університету «ХПІ», серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017.– № 48 (1269). – С. 34-46. 4. Geffroy P.M. et al. Oxygen semi-permeation, oxygen diffusion and surface exchange coefficient of $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-d}$ perovskite membranes. *Journal of Membrane Science*. 2010, V.354 (1-2), P. 6-13.