

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ**

**Полтавська державна аграрна академія**

**Полтавський національний педагогічний університет ім. В.Г. Короленка**

**Полтавський національний технічний університет ім. Ю.Кондратюка**

**Полтавський університет економіки і торгівлі**

**Український державний хіміко-технологічний університет**

**(м. Дніпропетровськ)**

**Інституту хімічних технологій Східноукраїнського національного  
університету ім. В. Даля (м.Рубіжне)**

**Кіровоградський державний педагогічний університет ім. В.Винниченка**

## **І ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВО- ПРАКТИЧНА ІНТЕРНЕТ КОНФЕРЕНЦІЯ**

# **"ХІМІЯ, ЕКОЛОГІЯ ТА ОСВІТА"**

### **ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ**

**23 – 24 квітня 2015 року**



**Полтава - 2015**

## ПЕРОВСКІТОПОДІБНІ РЗЕ-ВМІСНІ ОКСИДНІ ФАЗИ – КАТАЛІЗАТОРИ У ПРОЦЕСАХ ПЕРЕРОБКИ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

*Стороженко Д.О., Дрючко О.Г., Бунякіна Н.В.,  
Іваницька І.О., Китайгора К.О.  
(м. Полтава)*

Багатокомпонентні оксидні матеріали зі змішаною електронною і кисневою провідністю, швидким іонним транспортом на сьогодні відіграють важливу роль у системах взаємного перетворення різних форм енергії, киснево-провідних матеріалах для конверсії природного газу, паливних елементах, багатьох каталітичних і магнітних системах, кисневих мембранах, у якості матеріалів для високотемпературних електродів, нагрівальних елементів, у газових сенсорах тощо. Серед цих багатофункціональних матеріалів найбільше застосування знаходять складні оксиди зі структурою перовскіта  $ABO_3$  та подвійного перовскіта  $AMe^{II}B_2O_{6-\delta}$ , що містять у вузлах А лантаноїди, а у вузлах В - атоми d-металу. Ці сполуки являються абсолютними лідерами, як за масштабом застосування, так і стосовно уваги до них з боку дослідників.

Системні дослідження будови, фундаментальних властивостей, дефектної структури і кисневої нестехіометрії перовскітоподібних фаз з частковими ізоморфними заміщеннями в підрешітках А і В на інші елементи вказують, що такі модифікування призводять до істотної зміни усіх цільових характеристик цих сполук (електричних, магнітних, каталітичних властивостей та інших).

Відомості про методи й умови синтезу таких функціональних матеріалів обмежені. У зв'язку з цим, комплексне системне дослідження вказаних перовскітів є надзвичайно актуальним завданням як у фундаментальному, так і в прикладному аспектах.

І дана робота є результатом аналізу відомостей про системні дослідження, виконані за останні 15 років, і присвячені вивченню кисневої нестехіометрії, дефектної структури, технології одержання й обумовлених ними властивостей перовскітоподібних оксидів РЗЕ (La, Gd), лужноземельних (Ca, Sr, Ba) і d-металів (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, ін.).

Дослідження спрямоване на розв'язання фундаментальних задач по створенню нових й удосконаленню існуючих технологій ефективного використання вуглеводневої сировини для потреб сучасної енергетики, ряду хімічних виробництв та синтезів. У роботі з'ясовуються можливості застосування перовскоподібних РЗЕ-вмісних оксидних фаз для каталізу у процесах вуглекислотної конверсії природної сировини у синтез-газ.

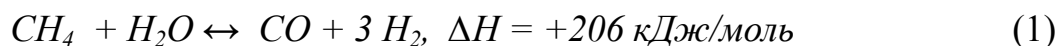
Існуючі способи отримання перовскітів складні і трудомісткі, характеризуються наявністю водостоків або дають продукти з низькими значеннями питомої поверхні, яка не відповідає вимогам багатьох можливих напрямів застосувань.

Нині для одержання перовскітів використовують традиційну керамічну технологію, методи співосадження, золь-гель, складних ефірних полімерних попередників (методика Пекіні, синтез керамічних порошоків), гліцин-нітратний, механохімічний, плазмохімічний. Одним з нових перспективних підходів є використання в процесі синтезу стадії мікрохвильового оброблення прекурсорів.

Вуглекислотна конверсія метану у синтез-газ (суміш CO + H<sub>2</sub>) – одна із найважливіших хімічних реакцій, яка придатна для промислового отримання водню і така, що дає початок для синтезу низки вуглеводнів (рідкого палива) та інших технічно цінних продуктів.

Існує три методи окисної конверсії метану у синтез-газ:

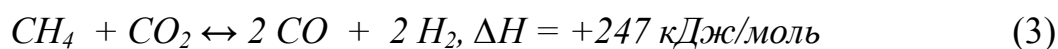
- парова конверсія



- парціальне окиснення киснем



- вуглекислотна конверсія



У промисловості використовується переважно лише метод парової конверсії (1). Реакцію проводять на нанесеному Ni-каталізаторі при високій

температурі (700 – 900 °C). Щодо реакції (2), то на її основі фірмою «Shell» був розроблений технологічний процес в некаталітичному варіанті при дуже високих температурах (1100 – 1300 °C), реалізований на невеликому заводі в Малайзії. Реакція (3) поки що перебуває в стадії дослідження на рівні лабораторних та пілотних випробувань.

Як видно з рівнянь (1) – (3), кількісний склад утворюваного синтез-газу в цих реакціях різний: у реакції (1) виходить синтез-газ складу  $CO : H_2 = 1 : 3$ , у реакції (2) суміш 1 : 2, у реакції (3) суміш 1 : 1. Потреба у синтез-газі того чи іншого складу визначається його подальшим технічним призначенням. Так, для синтезу метанолу потрібний синтез-газ складу 1 : 2



У виробництві аміаку із азотно-водневої суміші на стадії її отримання застосовують синтез-газ складу  $1CO : 3H_2$ . Нещодавно запропоновано використовувати синтез-газ складу 1 : 1 для промислового отримання диметилового ефіру.



Термодинамічний розгляд реакції (7) вказує, що вона може здійснюватися при значно менших тисках, ніж реакція (4). Каталізатором реакції (7) може бути комбінація каталізаторів дегідратації і синтезу метанолу.

Одержуваний диметиловий ефір пропонується застосовувати в якості палива в дизельних двигунах без переробки самих двигунів (це паливо різко знижує шкідливі вихлопи – «паливо 21 століття», як його назвали розробники). Кількість робіт по реакції (3) зростає так швидко, що має сенс розглянути їх особливості.

Усі реакції конверсії метану оборотні і йдуть зі збільшенням об'єму. Нині конверсію проводять в присутності каталізаторів, найбільш ефективними із яких є каталізатори на основі нікелю. Для підвищення їх активності у якості промоторів використовують прості і багатокомпонентні оксиди.

Оптимальними умовами проведення конверсії є: температура 800 – 900 °С, тиск до 2 МПа, об'ємна швидкість подачі метану 600 м<sup>3</sup>/год. Сировина, що поступає у реактор, повинна бути ретельно очищена від сполук сірки, які є сильними отрутами для Ni-каталізаторів.

Великі труднощі в практичному здійсненні усіх методів конверсії метану пов'язані зі значним тепловим ефектом: як ендотермічність реакцій (1) і (3), так і екзотермічність реакції (2), що створюють проблему підведення або відведення тепла та легка отруюваність каталізаторів коксом.

Експериментальними дослідженнями підтверджується, що основна кількість вуглецю утворюється за реакцією дисоціації (розкладання) метану (8)



Виявлено, що високоефективними каталізаторами сухої конверсії метану є Ni-вмісні перовскіти  $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_3$  [1] (конверсія  $\text{CH}_4$  і  $\text{CO}_2$  становить 97,5%, вихід CO дорівнює 97,1% при 800°C).

Каталітична активність і кокостійкість перовскітів складу  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  ( $x = 0, 0,1$ ) і  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  ( $x = 0,1$ ) [2] при 600 – 900 °С і атмосферному тиску залежить від типу перовскіту, ступеня заміщення Sr, предісторії формування. Серед стронцій-заміщених каталізаторів  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$  і  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_4$  мають максимальну активність.

Випробуваннями встановлено, що в умовах каталізу утворюється металічний Ni, який рівномірно розподіляється у решітці перовскітної матриці. Значна дисперсність нікелю зумовлює високу активність і кокостійкість каталізатора, при цьому зниження вуглеутворення частково зумовлено присутністю лужноземельних металів. Рухливість кисню у решітці перовскіту також вносить свій внесок у видалення вуглецю.

В ході проведення дослідження:

- вивчено методи окисної конверсії метану у синтез-газ; з'ясовано умови їх проведення та особливості;
- сформульовані вимоги до вибору каталізаторів для проведення реакцій одержання синтез-газу;

- вивчено можливі способи формування перовскоподібних оксидних функціональних матеріалів; переваги і недоліки кожного із них;
- з'ясовано можливості застосування перовскоподібних РЗЕ-вмісних оксидних фаз для каталізу у процесах вуглекислотної конверсії природної сировини у синтез-газ;
- вивчено позитивний досвід використання каталітичних перетворень з використанням РЗЕ-вмісних складно оксидних каталізаторів у процесах вуглекислотної конверсії.

### Література:

1. Provendier H., Petit C., Estoumes C., Kienemann A.. Proc.V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, P. 741 –746.
2. Hayakawa T., Suzuki S., Nakamura J. E. A. Appl. Catal., 1999, v. A183, № 2, P. 273 – 285.

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ МЕТАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ СИСТЕМИ ПРИДИЛАЗОРЕЗОРЦІН – СТИРОЛ- БУТАДІЄНОВА ДИСПЕРСІЯ

*Гуртова О.В., Молчанова І.Ю.  
(м. Дніпропетровськ)*

Проблема забруднення біосфери важкими металами в наш час особливо значуща, бо це є найпотужнішим і постійно діючим фактором впливу на здоров'я людини і навколишнє середовище [3, с.104]. Шляхом міграції по харчових ланцюгах ці метали потрапляють в організм людини, викликаючи одноразові або хронічні отруєння і призводячи до серйозних порушень процесів обміну речовин і життєво важливих функцій організму. Важкі метали шкідливо діють на різних структурних рівнях організму і важко виводяться, тому актуальною проблемою є пошук ефективних методик для контролю стану навколишнього середовища.

В аналітичній хімії для визначення металів широко використовуються спектрофотометричні методи в ультрафіолетовій і видимій областях. Існує