

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МЕШКІНІ ФАР СЕЇД РЕЗА

УДК 544.47 : 544.344+546.72+546.74

+546.264-31+543.51+543.544.3

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Ni-Fe МАСИВНИХ ТА НАНЕСЕНИХ
НА Al_2O_3 КАТАЛІЗАТОРІВ У РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO_2**

02.00.04 – фізична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

(Мешкіні Фар С.Р.)

Науковий керівник, Іщенко Олена Вікторівна, доктор хімічних наук,
професор

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Мешкіні Фар Сеїд Реза: Фізико-хімічні властивості Ni-Fe масивних та нанесених на Al_2O_3 каталізаторів у реакції метанування CO_2 – **Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 «Фізична хімія». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2018.

Діоксид карбону – є широко розповсюдженою та невід’ємною складовою у навколишньому середовищі. Також відомо, що CO_2 являється одним із парникових газів, викиди якого в атмосферу є однією із причин глобального потепління. За час інтенсивного розвитку промисловості з кінця 18 сторіччя і до теперішнього часу концентрація CO_2 зросла на 32% і складає на сьогодні 408 ppm. Як наслідок такого стрімкого збільшення кількості діоксиду карбону в атмосфері температура на планеті зросла на $0,8^\circ\text{C}$. Одним із ефективних методів зниження концентрації CO_2 – є процес його гідрогенування, в результаті якого одержується метан. Для досягнення цієї мети необхідно розробити каталізатор, який буде відповідати низці вимог, як то висока активність та селективність, стабільність та регенеративність, також такий каталізатор має бути екологічно чистим та економічно вигідним. Оскільки молекула діоксиду карбону є термодинамічно та кінетично стабільною тому реакція гідрогенізації CO_2 самочинно не перебігає та потребує присутності ефективного каталізатора. Літературні дані вказують на перспективність використання систем на основі Ni та допованих Fe. Однак результати досліджень, представлених у літературних джерелах є неповними і не дають змогу повністю оцінити та обґрунтувати ефективність біметалічної Ni-Fe системи у реакції метанування CO_2 . У даній роботі досліджувалася ефективність та фізико-хімічні властивості масивних та нанесених на оксид

алюмінію Ni-Fe каталізаторів реакції метанування CO_2 за атмосферного тиску.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше систематично та різнобічно було проведено дослідження масивних та нанесених на оксид алюмінію Ni-Fe каталізаторів реакції метанування CO_2 за атмосферного тиску.

Показано, що для масивних Ni-Fe каталізаторів максимальне утворення CH_4 (65-67 об.%) відбувається при 350°C для зразків, що знаходяться в діапазонах 60-70 та 80-95 мас.% Ni та відповідають існуванню гетерогенної області – γ -твердого розчину Fe в Ni та сполуки FeNi_3 . Встановлено, що нанесення активної фази на носій методом термічного розкладу нітратів дає можливість отримати високоактивний каталізатор складу $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ із 5 мас.% активної маси, який за атмосферного тиску сприяє конверсії CO_2 у CH_4 зі 100 % селективністю при 250°C .

Визначено, що перебіг реакції метанування на Ni-Fe масивних та нанесених на Al_2O_3 каталізаторах відбувається за однаковим механізмом. Цей механізм полягає у прямому гідрогенуванні CO_2 до метану, що перебігає через утворення поверхневих форм атомарного карбону та кисню, які далі перетворюються на метан та воду, відповідно. Лімітуючою стадією цього процесу є утворення води, що зумовлено необхідністю видалення атому кисню з активного центру поверхні каталізатора. Утворення поверхневих форм атомарного карбону та кисню було підтверджено даними ТПД МС.

Практичне значення одержаних результатів. Методом термічного розкладу нітратів отримано високоактивний Ni-Fe зразок, у якому 5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ нанесено на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, що за атмосферного тиску сприяє конверсії CO_2 у CH_4 зі 100% селективністю при 250°C . Цей зразок може бути використано для створення ефективного промислового каталізатора реакції метанування CO_2 за атмосферного тиску.

Дисертаційна робота присвячена систематичному вивченню фізико-хімічних властивостей загалом, а зокрема, каталітичних та структурних особливостей масивних та нанесених на оксид алюмінію біметалічних Ni-Fe каталізаторів реакції метанування CO₂ за атмосферного тиску.

Результати дослідження каталітичної активності зразків Ni-Fe системи в інтервалі 0-95 мас.% Ni показали, що висока ефективність у реакції метанування CO₂ спостерігається для зразків в інтервалах 60-70 мас.% Ni та 80-95 мас.% Ni. Зазначено, що утворення інтерметаліду FeNi₃ у зразку, що складається із 75 мас.% Ni та 25 мас.% Fe призводить до пониження каталітичної активності. Кількісний мікроаналіз активного зразка Ni₈₀Fe₂₀, проведений методом СЕМ ЕДС показує, що поверхня каталізатора містить малу кількість кисню (близько 1 %), а активні центри каталізатора рівномірно розподілені по його поверхні. Натомість поверхня зразка Ni₇₅Fe₂₅ збагачена залізом і значно окиснена (до 30 % кисню). ТПД МС дослідження стану поверхні масивних Ni-Fe каталізаторів демонструють десорбцію лише H₂O, CO та CO₂, що відбувається за другим порядком, тобто молекули CO, CO₂ та H₂O утворюються у приповерхневому шарі каталізатора шляхом рекомбінації відповідних атомів. Окрім характерних CO, CO₂ та H₂O для зразка Ni₁₀₀ були зареєстровані також мало інтенсивні ТД профілі часточок CHO* (m/z = 29), CH₂O* (m/z = 30) та HCOOH* (m/z = 46). Їх присутність може вказувати на те, що перебіг реакції метанування на монометалічному нікелевому каталізаторі відбувається за механізмом, що відрізняється від такого для біметалічного Ni-Fe каталізатора.

Систематичне дослідження активності Ni-Fe каталізаторів, нанесених на α -Al₂O₃ та γ -Al₂O₃, у реакції метанування CO₂ показало, що для зразка Ni₈₀Fe₂₀ (5 мас.%)/ α -Al₂O₃ температура повної конверсії CO₂ на метан без утворення побічних продуктів становить 250°C за атмосферного тиску на відміну від масивного каталізатора, для якого максимальний ступінь перетворення CO₂ досягає 66 % за температури 350 °C. Показано, що для одержання високоефективного нанесеного Ni-Fe каталізатора метанування

CO₂ доцільно використовувати α -Al₂O₃, оскільки в процесі синтезу структура каталізатора на основі γ -Al₂O₃ руйнується.

Проведені кінетичні дослідження дозволяють запропонувати механізм перебігу реакції на масивних та нанесених на оксид алюмінію Ni-Fe каталізаторах, який включає в себе етап повного розщеплення CO₂ на активному центрі поверхні каталізатора до поверхневих атомів карбону та кисню. На нашу думку утворення метану відбувається шляхом поступового швидкого приєднанням водню до адсорбованого карбону з утворенням проміжних інтермедіатів типу CH*, CH₂* та CH₃*. Математичні розрахунки порядку реакції відповідають експериментальним та слугують підтвердженням цього механізму.

Ключові слова: гетерогенний каталіз, каталітична активність, метанування CO₂, нанесені каталізатори, Ni-Fe каталізатори, механізми метанування.

SUMMARY

Meshkini Far Seid Reza. **Physicochemical properties of Ni-Fe massive and deposited on Al₂O₃ catalysts in the reaction of CO₂ methanation.**

Thesis for a candidate degree in chemistry specialty “02.00.04 Physical Chemistry”. Taras Shevchenko Kyiv National University of MES of Ukraine, Taras Shevchenko National University of Kyiv of MES of Ukraine, Kyiv, 2017.

Carbon dioxide is a component widely exists in nature and is regarded as an air pollutant. Thus its concentration in nature needs to be reduced. Among the various methods, hydrogenation of carbon dioxide reduces carbon dioxide and produces methane as the main product. Methane is used for electricity production. Therefore, acquiring a catalyst that can improve activity, selectivity, economic and environmental requirements to use the process of carbon dioxide hydrogenation in industry is highly important. A carbon dioxide molecule is kinetically and

thermodynamically stable, so the reaction of methanation of carbon dioxide is endothermic and requires efficient catalysts to obtain product. The literature data show that one of the best catalytic activities was shown by Ni-based systems and the catalytic properties of bimetallic Ni-Fe catalyst seems to be promising for using in safely environmental process, so we decided to investigate the Ni-Fe system in the process of CO₂ methanation in more detail. In this work, under the same conditions we studied the effect of Ni-Fe catalysts in the range of (0-100 wt. %) nickel and the rest iron and in continue investigated the morphology and phase composition, the effect of using Al₂O₃ as support on catalytic activity, reaction kinetic and mechanism of CO₂ hydrogenation over mentioned catalysts.

Scientific novelty of the obtained results. The systematic investigation of massive and deposited on aluminum oxide Ni-Fe catalysts in the reaction of CO₂ methanation was provided at the atmospheric pressure.

It was shown that maximum yield of CH₄ (65-67 vol.%) take place at 350 °C and atmospheric pressure for massive Ni-Fe catalysts with 60-75 ra 75-95 wt.% Ni, due to the presence of heterogeneous phases γ -Fe and FeNi₃. The method of thermal nitrates' decomposition allows to synthesize Ni₈₀Fe₂₀/ α -Al₂O₃ catalyst with 5 wt.% of actives. Full conversion of CO₂ to CH₄ was observed at temperature 250 °C and atmospheric pressure.

Based on the results of the surface investigation by TPD MS analysis, it was found that that process of CO₂ hydrogenation over Ni-Fe catalysts proceeds through a dissociative mechanism with direct hydrogenation of CO₂ to CH₄ and doesn't involve oxygen-containing intermediates. The chemisorbed CO₂ on the surface of the catalyst is dissociated completely into surface atomic carbon and oxygen. Then adsorbed carbon quickly reacts with available hydrogen and CH₄ is desorbed as result. Water is formed by the similar mechanism from the adsorbed oxygen and available hydrogen. The limiting step in this process is the formation of H₂O from the adsorbed hydroxyl group with adsorbed hydrogen.

The practical value of the results. The results showed that, under similar conditions, addition of 20% iron to nickel significantly improves the stability and

catalytic activity of pure nickel in the methanation of carbon dioxide. This means that the bimetallic Ni-Fe catalysts are much better than the monometallic nickel catalyst for CO₂ methanation at the atmospheric pressure. It can be said that this improvement is due to the synergy between Ni and Fe, which gives a positive correlation with the conversion of CO₂ and the selectivity of CH₄ in the target reaction.

The sample with a concentration of 75 wt% Ni has the lowest yield for CH₄ at all investigated temperatures. This sample is in the formation region FeNi₃ and demonstrates that it can not catalyze the methanation process. The results show that the catalytic activity of the Ni-Fe system depends on the phase composition of the samples.

As a result, we can say that the methanation on Ni-Fe catalysts proceeds by direct hydrogenation of the carbon atom, which is formed during the dissociation of CO₂ and the surface state of chemisorbed CO/CO₂, determines catalytic behaviors of the bulk and supported Ni-Fe catalysts. Based on the CO/CO₂ state on the catalyst surface, the low activity of Ni₇₅Fe₂₅ sample can be explained as follows: The surface of this catalyst is coated with CO much more than other samples. Carbon monoxide is chemisorbed at the active center of the catalyst and inhibits the process of methanation. Iron has a very high affinity for oxygen even more than nickel, so it promotes the adsorption and dissociation of CO₂ on the catalyst, which leads to the improvement catalytic activity of pure nickel. In addition, iron modifies and keeps the necessary structure. This property increases the thermal stability of the catalysts.

Using two types of aluminum oxide, α -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃, the properties of Ni-Fe supported catalysts were investigated to adapt this system to the industry. It have been shown that , under similar conditions, using of α -Al₂O₃ as support significantly improves the catalytic activity and the stability of Ni-Fe system in comparison with γ -Al₂O₃ in the hydrogenation of carbon dioxide. Comparison action of the Ni₈₀Fe₂₀ catalyst with Ni₈₀Fe₂₀/ α -Al₂O₃ catalyst showed: Using α -Al₂O₃ as the support increases the yield of methane from 67 to 100%, reduces the

temperature of the maximum conversion from 350 to 250°C, and significantly improves thermal stability at the investigated temperatures. It has been indicated that the use of only 5% of the active phase in the supported catalyst is sufficient for the effective action of the catalyst over a wide temperature range.

Based on the results, the maximum catalytic activity is observed at temperatures 300-400°C and it drops sharply at temperature 500°C and the maximum CH₄ yields reaching 66.5% at 350°C on Ni₈₀Fe₂₀ catalyst.

The reduction kinetic of samples was studied by Thermal Gravimetric Analysis (TGA). The results showed that the temperature 300°C is an optimum temperature for reduction of all samples Ni-Fe alloy in the presence of He:H₂ (50:50 vol.%). The morphology and phase composition of the most active sample (Ni₈₀Fe₂₀) and the most inactive sample (Ni₇₅Fe₂₅) in the concentration range of more than 40 wt.% nickel was studied by means of SEM and XRD. Results revealed the significant difference in their structures, which is in good agreement with the phase composition. As the result, it should be noted that the specific surface of Ni₇₅Fe₂₅ is much lower than for Ni₈₀Fe₂₀, and this leads to decrease in the catalytic activity.

A series of nickel-iron supported catalysts were prepared by a precipitation method with a variation of support (α -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃), and they were applied to the methane production from carbon dioxide and hydrogen. As a result, the most active samples are in the concentration range of 95 wt. % supports and 5 wt. % metals. The performance curves showed, the CH₄ yield reaching 100% at 250°C on Ni-Fe/ α -Al₂O₃ catalyst and 50 % at 550 °C on the Ni-Fe/ γ -Al₂O₃. In addition to methane, carbon monoxide is also observed in the products of the methanation process on the Ni Fe/ γ Al₂O₃ catalyst.

Key words: Ni-Fe catalysts, catalytic activity, methanation of CO₂, mechanisms of the methanation.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Іщенко О.В., **Р.С. Мешкініфар**, Захарова Т.М., Дяченко А. Г. Активність Ni-Fe каталізаторів у реакції гідрогенування CO₂. *Вісник Київського національного університету. Хімія*, **2016**, 1(52), 63-65.
2. О.В. Іщенко, **Р.С. Мешкініфар**, О.А. Беда, А.Г. Дяченко, Т.М. Захарова, М.М. Філоненко. Ni-Fe каталітичні системи у реакції метанування CO₂. *Український хімічний журнал*, **2017**, 83 (3), 50-55.
3. **R. Meshkini Far**, A. Dyachenko, O. Bieda, O. Ischenko. Surface species investigation of Ni-Fe catalysts of CO₂ hydrogenation by TD MS analysis. *Поверхня*, **2017**, 9 (24), С.104-110.
4. **R. Meshkini Far**, Dyachenko A., Gaidai S., Bieda O., Filonenko M., Ishchenko O. Catalytic properties of Ni-Fe systems in the reaction of CO₂ methanation at atmospheric pressure. *Acta Physica Polonica A.*, **2018**, 133 (4), 1088-1090.
5. **R. Meshkini Far** Ishchenko O.V., Dyachenko A.G., Bieda O., Gaidai S., Lisnyak V. CO₂ hydrogenation into CH₄ over Ni-Fe catalysts. *Functional Materials Letters*, **2018**, 11(3), 1850057, 1-6.
6. Шевчук Я., Захарова Т., Беда О., **Мешкініфар Р.** Ni-Fe каталізатори реакції метанування CO₂. XVII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, Україна, **2016**, 147
7. **Мешкініфар Р.С.**, Беда А.А., Дяченко А.Г., Іщенко Е.В. Термодесорбционное исследование состояния поверхности Ni-Fe катализаторов реакции метанирования CO₂. Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. Вінниця, Україна, **2017**, 169
8. **Мешкініфар Р.**, Святненко К., Беда О., Дяченко А., Гайдай С. Кінетичні закономірності Ni-Fe каталізаторів в реакції метанування CO₂. XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, Україна, **2017**, 143.

9. R. Meshkini Far, A. Dyachenko, A. Bieda, E. Ischenko. Surface effect of Ni-Fe catalysts in the reaction of CO₂ methanation. Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, physics and technology of surface” and Workshop “Nanosructured biocompatible/bioactive materials”. Kyiv, Ukraine, **2017**, 53

10. **R. Meshkini Far**, A. Dyachenko, O. Bieda, M. Filonenko, O. Ischenko. The impact of the phase composition of Ni - Fe catalytic systems on their activity in the reaction of CO₂ methanation. International conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications. Lviv, Ukraine, **2017**,. 244

11. **Reza Meshkini Far**, Alla Dyachenko, Oleksandr Bieda, Elena Ischenko. Ni-Fe Systems supported onto Aluminum Oxide in the reaction of CO₂ methanation. 19th international conference-school. Palanga, Lithuania, **2017**, 101.

12. **R. Meshkinifar**, A. Bieda, A. Dyachenko, S. Gaidai, O. Ishchenko. Kinetic of carbon dioxide methanation onto Ni-Fe catalysts. II symposium “Modern problems of nanocatalysis” NANOCAT 2017. Kyiv, Ukraine, **2017**, 92.

ЗМІСТ**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ, ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ**

I ТЕРМІНІВ	14
ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	20
1.1. Термодинаміка реакції метанування CO ₂	21
1.2. Прикладне застосування реакції метанування	25
1.3. Визначення параметра для оцінки активності каталізатора	26
1.3.1 Графік «вулкан»	27
1.3.2 Графік Парето	29
1.4 Каталізатори гідрогенування CO ₂	31
1.4.1 Каталізатори на основі благородних металів	32
1.4.2 Каталізатори на основі перехідних металів	35
1.4.3 Вплив носіїв на активність каталізаторів	36
1.5. Каталізатори на основі Ni-Fe системи	40
1.6. Механізми реакцій метанування CO ₂	47
1.6.1 Метанування CO ₂ з утворенням проміжної сполуки	48
1.6.2 Метанування CO ₂ без отримання CO, як інтермедіату (пряме гідрування)	50
1.7 Механізм реакції метанування CO ₂ на Ni-, Fe-, Mo- і Co-місних каталізаторах	52
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1	59
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	76
2.1. Синтез масивних Ni-Fe каталізаторів	76
2.2. Синтез Ni-Fe - каталізаторів нанесених на Al ₂ O ₃	77
2.3. Термогравіметричний аналіз	78
2.4. Дослідження каталітичної активності зразків	80
2.5. Температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія	81
2.6. Низькотемпературна адсорбція аргону	82

	12
2.7. Рентгенофазовий аналіз	83
2.8. Скануюча електронна мікроскопія	84
2.9. Дослідження кінетичних закономірностей реакції каталітичного метанування CO_2	84
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2	87
РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАСИВНИХ Ni-Fe КАТАЛІЗАТОРІВ	88
3.1. Термогравіметричний аналіз.	90
3.2. Каталітична активність масивних зразків Ni-Fe системи	92
3.3. Дослідження структури каталізаторів	102
3.4. Дослідження морфології поверхні Ni-Fe каталізаторів	104
3.5. Дослідження стану поверхні масивних Ni-Fe каталізаторів методом ТПД МС	110
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3	117
РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНЕСЕНИХ Ni-Fe КАТАЛІЗАТОРІВ	119
4.1. Термогравіметричний аналіз	119
4.2. Каталітична активність нанесених на оксид алюмінію зразків Ni-Fe системи	120
4.3. Дослідження структури нанесених каталізаторів методом РФА	125
4.4. Дослідження морфології поверхні нанесених Ni-Fe каталізаторів	127
4.5. Дослідження стану поверхні нанесених каталізаторів методом ТПД МС	131
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4	137
РОЗДІЛ 5. КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO_2 НА Ni-Fe КАТАЛІЗАТОРАХ	138
5.1. Кінетика реакції метанування на масивних Ni-Fe каталізаторах	138
5.2. Кінетика реакції метанування на Ni-Fe каталізаторах, нанесених на Al_2O_3	143
5.3. Механізм реакції метанування CO_2 на Ni-Fe каталізаторах	145

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5	150
ВИСНОВКИ	151
ДОДАТОК	152

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ, ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І ТЕРМІНІВ

ТГА - термогравіметричний аналіз

ДТА – диференційний термічний аналіз;

мас.% - масові відсотки;

об. % - об'ємні відсотки;

W, % - відсоткова частка компонента у реакційній суміші;

РФА – рентгенофазовий аналіз;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

СЕМ ЕДС – скануюча електронна мікроскопія з енерго-дисперсійним кількісним мікроаналізом;

ТПД МС – метод термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів десорбції;

ТД – термодесорбційний;

/Al₂O₃ – нанесені на оксид алюмінію зразки.

ВСТУП

Актуальність теми. Протягом останніх десятиліть людство дійшло до висновку, що традиційні джерела енергії можуть бути вичерпані у найближчому майбутньому. Тому почався пошук альтернативних відновлюваних видів отримання енергії. Широковживаними стали сонячна енергія та енергія вітру, які відкривають проблему акумулювання отриманої енергії. Велика кількість створених нових типів акумуляторів не дає можливості повністю поглинути всю енергію, яка може вироблятися. Саме тому була створена концепція «Power-to-Methane», яка включає в себе перетворення вуглекислого газу на метан, використовуючи надлишок енергії з вітро- та сонячних електростанцій. Цей проект вирішує одразу декілька проблем: використання надлишку виробленої енергії без її втрати, зменшення кількості викидів CO₂ в атмосферу, акумулювання та зберігання енергії у вигляді отриманого палива, яке може бути використане.

Для реакції метанування були вивчені масивні металічні (Pt, Pd, Rh, Re, Ru, Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn тощо), та нанесені на різні носії (ZrO₂, ZnO, Al₂O₃, TiO₂, MgO тощо) каталізатори. На теперішній час залишаються недослідженими значна кількість дво-, трикомпонентних металічних та нанесених каталізаторів із різним співвідношенням метал-носій. Слід відмітити, що реакція метанування CO₂ може перебігати за різними механізмами в залежності від використаного каталізатора. Саме тому пошук нових ефективних каталізаторів для здійснення метанування у відносно м'яких умовах, а саме за атмосферного тиску та невисоких температур, залишається актуальною проблемою на теперішній час.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка згідно з держбюджетними темами №111БФ037-03 “Фізико-хімія металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій та

вирішення екологічних проблем” (2011 – 2015 рр.) № держреєстрації 0111U006260, №116БФ037-03 “Нові функціональні наноматеріали та нанокompозити на основі гетерометалічних систем” (2016 – 2018 рр.) № держреєстрації 0116U002558.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було встановлення фізико-хімічних властивостей металічних Ni–Fe масивних та нанесених на Al_2O_3 каталізаторів та визначення факторів, які впливають на їх активність та селективність в реакції метанування CO_2 .

Завдання дослідження:

- 1) вивчити вплив складу каталізаторів на їх активність в реакції метанування CO_2 ;
- 2) з’ясувати зв’язок між елементним і фазовим складом каталізаторів та морфологією їх поверхневого шару;
- 3) дослідити зв’язок між станом поверхневого шару Ni–Fe масивних та нанесених на Al_2O_3 зразків та їх каталітичною активністю;
- 4) встановити кінетичні закономірності та запропонувати механізм перебігу реакції метанування CO_2 .

Об’єкт дослідження – реакція метанування CO_2 на двохкомпонентних Ni–Fe масивних та нанесених на Al_2O_3 каталізаторах.

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості Ni–Fe масивних та нанесених на Al_2O_3 каталізаторів: каталітична активність, хімічний та фазовий склад, стан поверхневого шару; кінетичні закономірності та механізм реакції метанування CO_2 на металічних Ni–Fe масивних та нанесених на Al_2O_3 каталізаторах.

Методи дослідження: хроматографічний аналіз реакційної суміші в проточному реакторі застосовувався для встановлення каталітичної активності; питома поверхня (S_{num}) каталізаторів визначалась за тепловою десорбцією аргону; фазовий склад каталізаторів вивчався рентгенофазовим аналізом (РФА); стан поверхневого шару каталізаторів вивчався методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією

десорбованих частинок (ТПД МС); морфологія та елементний склад поверхневого шару каталізаторів встановлювалися за даними скануючої електронної мікроскопія (СЕМ) з енерго-дисперсійним кількісним мікроаналізом (ЕДС); у безградієнтному реакторі із хроматографічним аналізом компонентів реакційної суміші вивчалися кінетичні закономірності перебігу реакції метанування CO_2 на Ni-Fe масивних та нанесених металічних каталізаторах; кінетичні закономірності процесу відновлення оксидної фази вивчалися термогравіметричним аналізом

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше систематично та різнобічно було проведено дослідження масивних та нанесених на оксид алюмінію Ni-Fe каталізаторів реакції метанування CO_2 за атмосферного тиску.

Показано, що для масивних Ni-Fe каталізаторів максимальне утворення CH_4 (65-67 об.%) відбувається при 350°C для зразків, що знаходяться в діапазонах 60-70 та 80-95 мас.% Ni та відповідають існуванню гетерогенної області – γ -твердого розчину Fe в Ni та сполуки FeNi_3 . Встановлено, що нанесення активної фази на носій методом термічного розкладу нітратів дає можливість отримати високоактивний каталізатор складу $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ із 5 мас.% активної маси, який за атмосферного тиску сприяє конверсії CO_2 у CH_4 зі 100 % селективністю при 250°C .

Визначено, що перебіг реакції метанування на Ni-Fe масивних та нанесених на Al_2O_3 каталізаторах відбувається за однаковим механізмом. Цей механізм полягає у прямому гідрогенуванні CO_2 до метану, що перебігає через утворення поверхневих форм атомарного карбону та кисню, які далі перетворюються на метан та воду, відповідно. Лімітуючою стадією цього процесу є утворення води, що зумовлено необхідністю видалення атому кисню з активного центру поверхні каталізатора. Утворення поверхневих форм атомарного карбону та кисню було підтверджено даними ТПД МС.

Практичне значення одержаних результатів. Методом термічного розкладу нітратів отримано високоактивний Ni-Fe зразок, у якому 5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ нанесено на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, що за атмосферного тиску сприяє конверсії CO_2 у CH_4 зі 100% селективністю при 250 °С. Цей зразок може бути використано для створення ефективного промислового каталізатора реакції метанування CO_2 за атмосферного тиску.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом було проведено детальний аналіз існуючої наукової літератури, виконано основний обсяг запланованих експериментальних досліджень, було здійснено обробку та попередній аналіз отриманих результатів, та викладено основні результати роботи у вигляді наукових публікацій. Автором безпосередньо проводився синтез каталізаторів, каталітичні та кінетичні дослідження.

Постановка задачі та розробка експериментальних методик здійснювалась разом із науковим керівником д.х.н., проф. Іщенко О.В. Аналіз та інтерпретація отриманих результатів проводився за участі співавторів публікацій. Обговорення результатів ТПД МС досліджень виконано спільно із к.х.н., н.с. Бедою О.А. Обговорення результатів каталітичних досліджень проводилися з к.х.н., м.н.с. Захаровою Т.М. та к.х.н., доц. Яцимирським А.В. РФА проводився за участю к.ф.-м.н., доц. Філоненка М.М. (Національний педагогічний університет ім. Драгоманова) та д.х.н., ст.н.с. Лісняка В.В. Вивчення кінетичних закономірностей проводилося разом із к.х.н., м.н.с. Дяченко А.Г., к.х.н., доц. Гайдай С.В. та за участі студентів Святненко К., Шевчук Я.С, Гринько В.С.

Апробація результатів дисертації. Матеріали роботи обговорювалися на Десятій Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», (Вінниця, 27-29 березня 2017р.); XVII Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна, 18-20 травня 2016 р.); Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, physics and technology of surface” and Workshop “Nanosructured biocompatible/bioactive materials” (Kyiv,

24-25 May 2017, Ukraine); International conference of Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (Lviv, May 29 – June 2 2017, Ukraine); 19th International conference-school “Advanced materials and technologies” (Palanga, Lithuania, 27-31 August 2017,); XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна, 17-19 травня 2017 р.); II symposium “Modern problems of nanocatalysis” NANOCAT 2017, Kyiv, Ukraine, September 24-29, 2017.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 12 наукових праць – 5 наукових статей у тому числі 3 в українських фахових виданнях і 2 – в наукових фахових зарубіжних виданнях та 7 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається зі вступу, огляду літератури, методичної частини, оригінального матеріалу, поданого в п’ятьох розділах, висновків та додатку. Роботу викладено на 154 сторінках друкованого тексту, який містить 63 рисунки, 11 таблиць та бібліографію зі 198 джерел.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

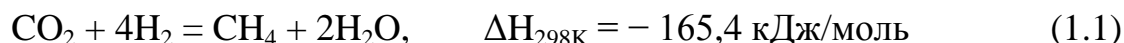
Протягом останніх десятиліть людство дійшло до висновку, що традиційні джерела енергії можуть бути вичерпані у найближчому майбутньому. Тому в багатьох країнах почали пошук альтернативних відновлюваних видів отримання енергії [1]. Широковживаними стали сонячна енергія та енергія вітру, проте вони є непостійними, тому постає проблема акумулювання отриманих потужностей. Вже створено багато типів акумуляторів (зокрема електричні, механічні, термічні та хімічні), але вони не здатні поглинути всю енергію, яка може вироблятися, а отже актуальним є створення інтегрованих акумуляторів, які будуть використовувати одразу декілька типів зберігання енергії. Запропонована у [2] концепція «power-to-methane» включає в себе перетворення вуглекислого газу на метан, використовуючи надлишок енергії з вітро- та сонячних електростанцій. Цей проект вирішує одразу декілька проблем: 1) використання надлишку виробленої енергії без її втрати [2, 3] зменшення кількості викидів CO₂ в атмосферу [3] отримання палива [4, 5] можливість зберігання отриманого палива і отже акумулювання енергії.

Найбільш проблематичним кроком в даній програмі є процес перетворення вуглекислого газу на метан оскільки для його ініціації та селективного перебігу присутності каталізатора: біологічного [6] та хімічного. Біологічні процеси перебігають за температур 30-60°C та атмосферного тиску, але мають дуже повільну кінетику та поганий масоперенос і є малоконтрольованими [7, 8]. Хімічні каталізатори мають переваги над біологічними, оскільки процес за їх участі є швидким, контрольованим та стабільним, а також хімічні каталізатори є більш варіативними та сприйнятливими до впливу. Металічні каталізатори на основі Ni та Co, як масивні так і нанесені, є найбільш вживаними у реакції метанування CO₂, а їх промотування дозволяє знизити температуру

максимального перетворення та підвищити спорідненість до реагентів. На сьогоднішній день пошук ефективного каталізатора для досягнення оптимальної швидкості реакції і селективності залишається актуальним [9-11].

1.1. Термодинаміка реакції метанування CO₂

Хоча реакція метанування була відкрита більше ста років тому, у 1902 році, Полем Сабатьє і Жан-Батистом Сендераном [12], вона і досі є актуальною як з точки зору її практичного застосування так і для використання у фундаментальних дослідженнях. Реакція метанування – це каталітична реакція, в якій вуглекислий газ реагує з воднем до утворення метану і води [13]:



Водень є високоенергетичною речовиною і може бути використаний в якості відновника для одержання з діоксиду вуглецю різних продуктів, зокрема – метану [9]. Рівновага в реакції метанування діоксиду вуглецю за нормальних умов практично повністю зміщена у бік утворення метану. Однак, через вплив ентропійного фактору ($\Delta S^0 < 0; (-T\Delta S^0) > 0$), з підвищенням температури понад 500 °С переважає зворотна реакція (рис. 1.1). [14]

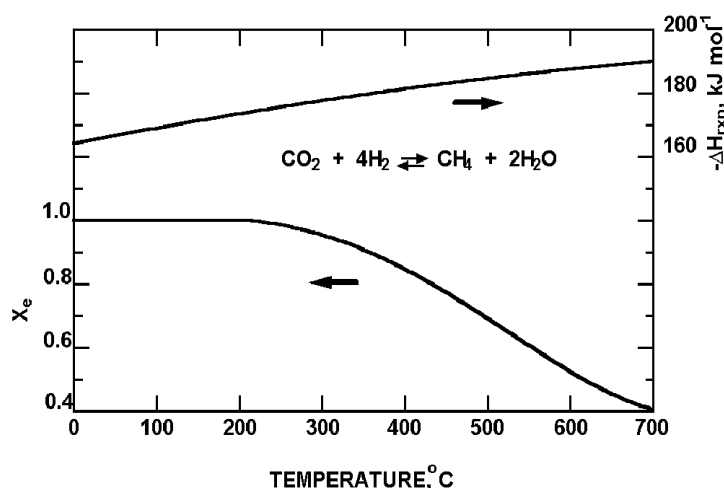


Рис. 1.1. Залежність рівноважної конверсії CO₂ і ентальпії реакції Сабатьє від температури.

Аналіз термодинамічної рівноваги дозволяє передбачити оптимальні умови реакції метанування [15-16]. Вплив температури реакції, тиску, співвідношення H_2/CO_2 і додавання інших реагентів (H_2O , CH_4 , O_2 та ін.) є найбільш обговорюваними умовами впливу на конверсію CO_2 , селективність CH_4 , і осадження вуглецю [17]. Молекула CO_2 з її $\text{C}=\text{O}$ -зв'язком є досить стабільною. Велика витрата енергії, оптимізовані умови реакції і активні каталізатори необхідні для перетворення CO_2 у корисні продукти. Атом вуглецю в CO_2 знаходиться в своєму найбільш окисненому стані, а це значить, що його хімічне перетворення термодинамічно дуже несприятливе [18]. В даному випадку CO_2 знаходиться в найнижчому енергетичному стані, що є основною перешкодою створення промислових процесів конверсії CO_2 . В цілому, перетворення CO_2 супроводжується утворенням CO . Ентальпії реакції утворення одного і того ж продукту з CO або CO_2 схожі, хоча в більшості випадків CO більш сприятливий у порівнянні з CO_2 [19- 21].

Обидві умови вільної енергії Гіббса не вигідні для конверсії CO_2 в інші продукти. При атмосферному тиску і температурі 298 К, ΔH становить приблизно 293 кДж/моль для дисоціації CO_2 в CO і O_2 . Додавання більшої кількості другого реагенту (H_2) в оборотних і екзотермічних реакціях метанування робить перетворення CO_2 термодинамічно сприятливим при $\Delta H^\circ = -167$ кДж/моль [22], але умова участі восьми електронів робить цей процес кінетично несприятливим. Щоб подолати цей кінетичний бар'єр, як правило, використовують каталізатори. Порівняння розрахунків з експериментальними результатами дозволяє ідентифікувати кінетичні перешкоди, тобто термодинамічно прийнятні, але якимось чином пригнічені хімічні реакції, надає керівні принципи для розробки каталізатора і дозволяє контролювати процес метанування.

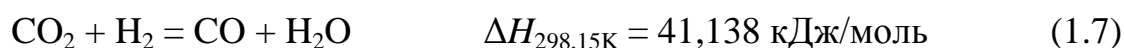
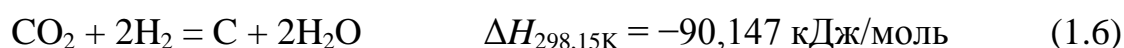
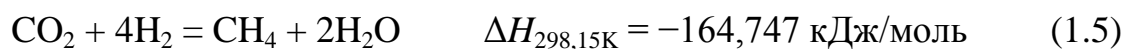
Останнім часом проводилося кілька термодинамічних аналізів процесу метанування. Грейсон та ін. [23] оцінювали термодинамічну рівновагу

системи метанування CO на основі наступних трьох незалежних реакцій (1.2-1.4):



Гао та ін. [19] провели систематичний термодинамічний аналіз метанування окису вуглецю (CO і/або CO₂) з використанням загального методу мінімізації вільної енергії Гіббса без будь-яких перешкод, викликаних кінетикою, явищем перенесення, або гідродинаміки. Їх розрахунки були засновані на газоподібних сполуках, що містять H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O, C₂H₄ і твердий карбон. За методом мінімізації вільної енергії Гіббса було показано, що метанування CO₂ є термодинамічно сприятливим, а низька температура, високий тиск і необхідне співвідношення H₂/CO₂ (дорівнює або більше 4) необхідні для оптимізації процесу.

Автори роботи [24] систематично обговорювали термодинаміку процесу метанування CO₂ для кращого розуміння реакції Сабатьє, де CO₂ та H₂ – вихідні реагенти, а CO, H₂, CH₄, H₂O та C_{тв.} – продукти реакції. Термодинамічний аналіз гідрогенування CO₂ проводили з використанням моделі реактора Гіббса. Процес метанування може відбуватися через три незалежні реакції (1.5-1.7):



Було встановлено залежність рівноважного складу всіх компонентів реакційного середовища від температури (P = 1 бар) для різного вихідного співвідношення H₂/CO₂. Збільшення співвідношення H₂/CO₂ робить позитивний вплив на отримання CH₄. В свою чергу, для того щоб отримати великий вихід CH₄ з CO₂ і H₂, слід уникати рівнянь 1.6 та 1.7. Всі ці тенденції

і розрахунки з варіаціями умов реакції добре узгоджуються з результатами, про які повідомлялося в [15, 25].

Аналіз даних показує, що умови реакції (температура і співвідношення H_2/CO_2) повинні знаходитись в такому інтервалі, щоб мінімізувати або зовсім виключити утворення CO та $\text{C}_{\text{тв}}$. Тому пошук нових каталізаторів, які могли б ефективно прискорити швидкість реакції процесу метанування CO_2 і виключити зі схеми перетворення за реакціями 1.6 і 1.7 одночасно, є досі актуальним.

Як згадувалося вище, термодинамічний аналіз процесу гідрування CO_2 може полягати в одній стадії метанування CO_2 відповідно до рівняння 1.5. Дані, які наведено на рис. 1.2 показують рівноважну конверсію H_2 в реакціях метанування CO_2 при роботі в діапазоні температур 100-700 °С.

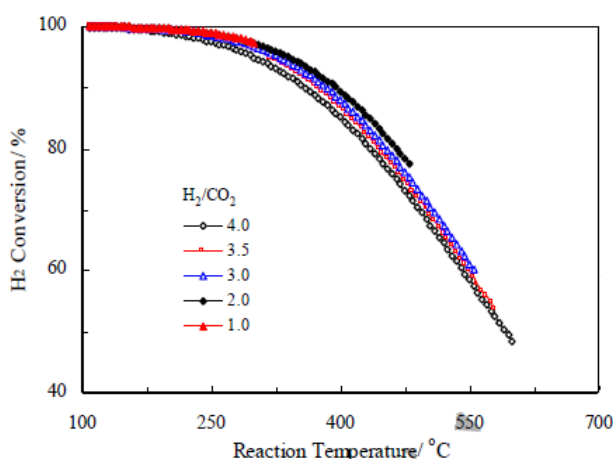


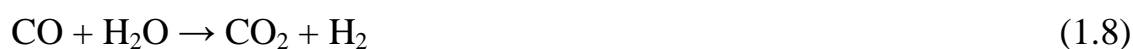
Рис. 1.2. Рівноважне перетворення H_2 в процесі метанування CO_2 як функція температури реакції ($P = 1$ бар) [24].

У разі регулювання витрат H_2 до 98 % від його перетворення, реакційна система повинна бути обмежена нижньою температурною областю. Наприклад, при гідрогенуванні CO_2 зі співвідношенням H_2/CO_2 на рівні 4, що відповідає необхідному стехіометричному співвідношенню для реакції метанування, оптимальна робоча температура повинна бути не вище 230 °С.

Також, у разі умов реакції коли співвідношення H_2/CO_2 дорівнює 3, оптимальна робоча температура повинна бути не вище 270 °С.

1.2. Прикладне застосування реакції метанування

У промисловості реакція метанування застосовується як метод очищення газу [26]. Одним із прикладів може бути виробництво аміаку, де присутність навіть незначної кількості СО може «отруїти» каталізатори, що використовуються при цьому [27, 28]. За допомогою так званої реакції конверсії водяної пари (1.8) велика кількість монооксиду вуглецю, що є присутнім у газі в процесі синтезу аміаку, може окислюватися до CO_2 :



Але, на жаль, недостатньо піддати СО лише гідратації, щоб очистити реакційну суміш, також необхідно позбутися навіть від слідів CO_2 , що утворюється в результаті взаємодії СО і води. Використання нікелевого каталізатора в процесі реакції дозволяє вирішити проблему гідрування CO_2 разом з СО. Процес гідрування CO_2 може проходити або безпосередньо з утворенням метану (1.9) або поетапно через утворення монооксиду вуглецю (1.10):



З іншого боку реакція метанування викликає інтерес не тільки як спосіб очищення, а також як реакція для безпосереднього одержання метану. Цей інтерес виник у 70-х роках минулого століття внаслідок нестачі поставок природного газу [29, 30]. Використання цієї реакції дає можливість створити заміну природного газу синтетичним метаном, одержаним з нафти та вугілля або, як альтернатива, біомаси [31]. Ця ідея виходить з того факту, що запаси вугілля дуже великі, отже, воно може використовуватися в якості джерела енергії ще сотні років. Вугілля може бути газифіковано шляхом нагрівання водяною парою (1.11):



Співвідношення H_2/CO може бути збільшено за рахунок реакції конверсії водяної пари (1.8). Це означає, що синтез-газ може бути отриманий з вугілля, а каталізатор може потім перетворити цю газову суміш у метан. У майбутньому цей процес може привернути ще більшу увагу вчених.

1.3. Визначення параметру для оцінки активності каталізатора

Важливим фактором у пошуку ефективного каталізатора є використання принципу Сабатьє. Цей принцип говорить, що проміжні сполуки, що утворюються на поверхні каталізатора, повинні бути досить стабільні для їх формування, але з іншого боку недостатньо міцні, щоб мати можливість вступати у реакцію з утворенням кінцевих продуктів [32]. Це означає, що властивості поверхні каталізаторів дуже важливі для оцінки їх роботи. Теоретичні розрахунки по дослідженню реакції метанування припускають, що активність цієї реакції залежить від двох важливих властивостей, що стосуються поверхні каталізатора [32, 33]. Цими двома факторами є відповідно енергетичний бар'єр викликаний дисоціацією CO, а також стабільність основних проміжних продуктів, які утворюються на поверхні, а саме атомарних C та O. Дисоціація CO може бути представлена наступною схемою (1.12):



де [] - активні центри поверхні каталізатора.

Теоретичні розрахунки цих двох параметрів для поверхні різних металів показали, що існує лінійна залежність Бренстеда-Еванса-Поляні між енергією активації дисоціації CO і енергією дисоціації адсорбованого CO (рис. 1.3) [33, 34].

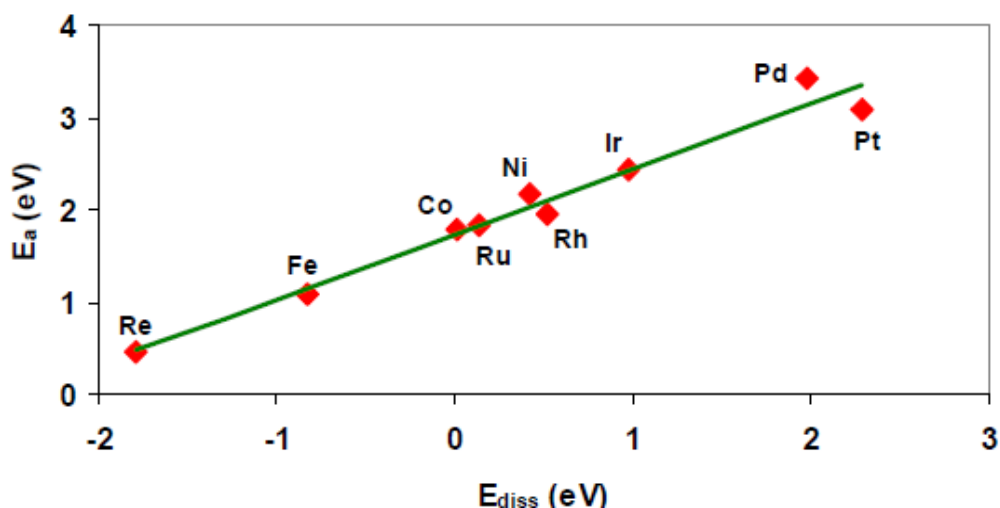


Рис 1.3 Залежність між енергією дисоціації CO (E_a) та енергією дисоціації адсорбованого CO (E_{diss}) для різних металів [33].

Ця лінійна залежність свідчить про те, що властивості зв'язку C-O у перехідному стані дуже близькі адсорбованим атомарним C та O.

На підставі встановленого співвідношення є сенс використовувати енергію дисоціації (E_{diss}) адсорбованого CO для оцінки реакційної здатності каталізатора в реакції метанування.

1.3.1 Графік «вулкан»

Дослідження в області каталізу показують, що порівняння каталітичної активності з будь-яким іншим фізичним параметром, дає змогу отримати графік у вигляді «вулкану» [32]. Вперше «графік-вулкан» був побудований відносно до реакції метанування для серії перехідних металів [35]. На цій залежності активність була функцією температури, при якій відбувається адсорбція CO на поверхні каталізатора. «Графік-вулкан», отриманий таким чином (рис. 1.4), що експериментально активність монометалевих каталізаторів представлена у вигляді функції дисоціативної енергії адсорбції CO на найбільш активних ділянках каталізаторів [34].

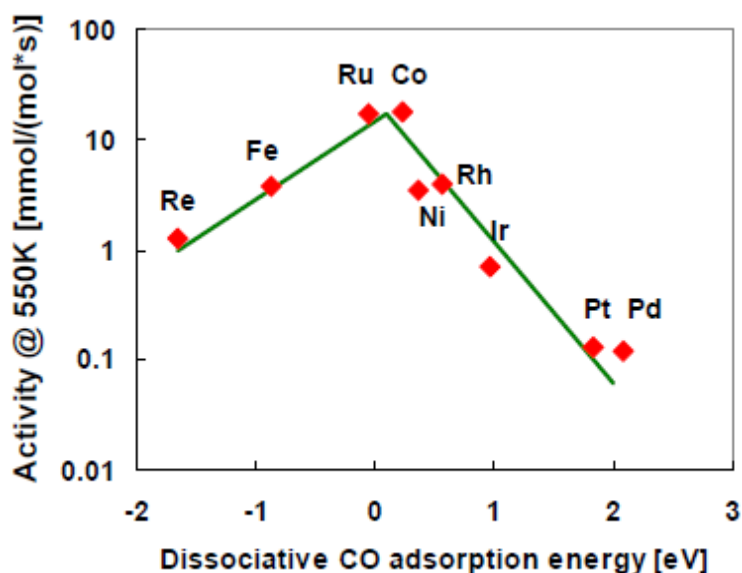


Рис. 1.4. Залежність активності гідрогенізації CO для різних металів від дисоціативної енергії адсорбції CO [34].

Для елементів у лівому крилі графіка, наприклад Fe, десорбція C та O з поверхні каталізатора з утворенням продуктів, є стадією, що визначає швидкість процесу. Для елементів правого крила, таких як Ni, лімітуючою стадією є дисоціація CO (слабка адсорбція). Вершина «вулкану» відповідає оптимальній умові для процесів десорбції-адсорбції, тобто стан рівноваги. На графіку чітко видно, що кобальт і рутеній є дуже активними каталізаторами, оскільки вони обидва розташовані близько до найвищої точки «вулкану». Більш того, можна бачити, що оптимальне значення енергії дисоціації CO близько до 0,06 eV. Простий підхід знаходження оптимального каталізатора полягає в тому, щоб взяти один елемент з лівої частини графіка і поєднати його з одним елементом з правої частини. Таким чином, теоретично можливо отримати біметалічний каталізатор, який має кращу загальну активність, ніж два монометалевих каталізатора. Розрахунками було раніше доведено, що енергія адсорбції такої змішаної речовини, при наближенні першого ступеню, є простою інтерполяцією між енергією дисоціації окремих компонентів [34, 36]. Цей підхід був раніше використаний для виявлення біметалічних каталізаторів, наприклад, для реакції синтезу аміаку [37, 38].

Для того, щоб інтерполяція працювала добре, важливо, щоб ці два метали знаходилися в безпосередній близькості на поверхні [39].

1.3.2 Графік Парето

Обчислювальний скринінг на основі теоретичних розрахунків вже був виконаний для системи метанування, використовуючи кількісний підхід для пошуку нових каталізаторів. Результати відображені на рис. 1.5, так званому графіку Парето [34].

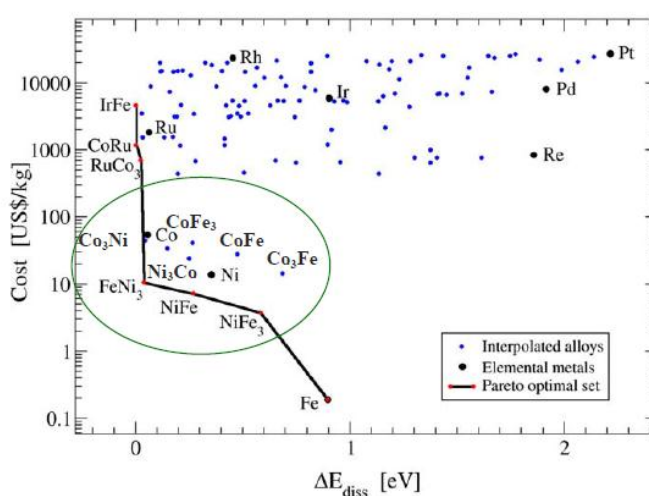


Рис. 1.5. Графік Парето [34]

На цьому графіку представлена вартість 117 різних металів і сплавів у співвідношенні до їх каталітичної активності ($\Delta E_{\text{diss}}(\text{M}) = |(E_{\text{diss}}(\text{M}) - E_{\text{diss}}(\text{оптимальний}))|$), вираженою у вигляді різниці між енергією дисоціації для каталітичного матеріалу і оптимальної енергії дисоціації (точка рівноваги на графіку у вигляді вулкана). Це означає, що чим ближче ΔE_{diss} до нуля, тим краще каталізатор. Область, виділена колом на графіку Парето, вказує на сплави нікелю і заліза поряд з іншими потенційно цікавими сплавами з високою активністю і доступними цінами, а саме кобальт-залізо, і кобальт-нікелевих сплавів.

Метод, що приводить до таких результатів, був розроблений італійським економістом Вільфредо Парето [40] і часто використовується в

економіці для того, щоб показати багатофункціональні оптимізації. Для реакції метанування оптимізовані два параметри: вартість каталізатора і каталітична активність у цій реакції.

Варто відзначити деякі особливості графіка Парето. Якщо необхідний високоактивний каталізатор і його вартість не є проблемою, тоді такі каталітичні матеріали як рутеній і кобальт дійсно хороший вибір, адже вони мають високу каталітичну активність. З іншого боку, якщо ціна важлива, то матеріали, такі як залізо коштують дуже дешево, хоча їх каталітична активність значно менше. Промислове використання нікелю в якості каталізатора лежить десь між двома крайнощами і є компромісом для поєднання високої активності та розумної ціни.

На кривій «комплексу Парето» (рис. 1.5) розташовані найбільш оптимальні каталізатори по обох параметрах оцінювання. Добре видно, що комплекс Парето утворює так зване «коліно» для сплавів Ni-Fe, роблячи сусідні елементи графіка значно гіршими по відношенню до одного з параметрів. Зелене коло на графіку Парето вказує на залізо-нікелеві сплави поряд з двома іншими потенційно цікавими системами з високою активністю і розумними цінами, а саме на сплави кобальту і заліза, а також кобальту і нікелю.

Найбільш важливим висновком з обчислювального скринінгу є те, що сплави нікелю і заліза виявляються дешевшими і каталітично активнішими для реакції метанування, ніж монометалічний нікелевий каталізатор. Фактично один із сплавів, Ni:Fe = 3:1, повинен навіть мати активність, близьку до властивостей кобальту або рутенію. Це підтверджує, що простий якісний підхід, як уже згадувалося вище, складається в комбінуванні одного елемента з лівого крила (залізо) з елементом з правого крила (нікель) «графіка-вулкана» та може надати можливості для створення хороших біметалевих каталізаторів. Крім того, у зв'язку з цими дослідженнями було встановлено, що біметалічні системи часто мають зовсім різні властивості адсорбції CO і водню. Більш того, повідомляється, що відновлення

біметалевих каталізаторів Ni-Fe і Co-Fe, відбувається при значно нижчих температурах, ніж чистих металів [41, 42]. Сплави заліза і нікелю, як відомо, мають високу каталітичну активність для часткового окислення метану в синтез-газ [43]. Також ці сплави були протестовані у інших реакціях гідрування вуглецевих сполук, таких як бензол [44] та CO₂ [45] зі змінним успіхом. Не дивлячись на попередні дослідження систем сплавів Ni-Fe для інших каталітичних реакцій, їх активність щодо реакції метанування була виявлена не так давно.

1.4 Каталізатори гідрогенування CO₂

Роль каталізу у сучасному суспільстві має велике значення, так як каталізатори ефективно застосовуються в різних областях екологічно чистого виробництва. Каталізатори відіграють ключову роль у харчовій промисловості, виробництві енергії, нафтовій, хімічній та фармацевтичній промисловості, а також у захисті навколишнього середовища [46]. У промисловості одержання значної кількості хімічних продуктів – є каталітичними процесами [47], більшість яких засновані на гетерогенному каталізі, наприклад: крекінг і гідроочищення сирової нафти, виробництво бензину з нафти, алкілювання, полімеризації, виробництво вінілхлориду та акрилонітрилу, епоксидування етилену, парове перетворення метану, реакція конверсії водяного газу, метанування, виробництво аміаку, його окислення і виробництво сірчаної кислоти [48]. У сучасному світі багато з цих процесів приводять до виробництва у великих кількостях палива, полімерів, деяких неорганічних і органічних продуктів. Слід зазначити, що гетерогенні каталізатори є найбільш широко використовуваними каталізаторами в промисловому застосуванні. В деяких випадках каталізатор необхідний для того, щоб реакція відбулася; в інших випадках наявність каталізатора підвищує ефективність процесу.

Для індустриального використання каталізатор повинен відповідати певним вимогам по активності, селективності, стабільності, відновлюваності, часу використання, а також вартості.

Для перебігу реакції Сабатьє можуть бути використані каталізатори на основі благородних та перехідних металів, такі як Ru [49,50], Co [51-54], Ni, Rh [55], Pd [11, 56] та інші. У роботі [57] було показано, що активність даних металів знижується наступним чином: Ru>Rh>Ni>Co>Pt>Pd, але на жаль Ru та Rh, хоча й показують високі результати каталітичної активності, мають значну вартість, що унеможлиблює їх використання у промисловому масштабі, тому найбільш вживаними та дослідженими є каталітичні системи на основі Ni та Co [58]. Каталізатори на основі нікелю найбільш вивчені через свою високу активність і низьку ціну, проте спікання в умовах реакції значно зменшує їх промислове значення [59]. Так у роботі [60] було показано, що рутеній є найбільш активним металом для метанування, але висока вартість обмежує його використання в якості промислового каталізатора. Реакція метанування добре описана як експериментально, так і теоретично [34, 61-65] і було вкладено багато зусиль у розробку нових каталітичних систем [66].

1.4.1 Каталізатори на основі благородних металів

Родій є одним з найбільш досліджених металів у реакції метанування CO₂. Була висунута гіпотеза про формування метану безпосередньо на поверхні каталізатора, особливо коли він нанесений на Al₂O₃. Це відбувається у три етапи: 1) хемосорбція CO₂, 2) дисоціація діоксиду карбону на CO та O при адсорбції на поверхні, 3) реакція між дисоційованими частинками та гідрогеном [67]. Ступінь окиснення металу також відіграє важливу роль в проходженні реакції, оскільки CO₂ може окиснювати метал. Також утворення метану залежить від температури, тиску, наявності або відсутності промоторів. Доведено, що дисперсність Rh впливає на температуру активності каталізатора: при низьких температурах (130-150°C)

активність частинок більших розмірів була вищою [68]. Додавання барію та калію до нанесеного на Al_2O_3 каталізатора значно впливає на каталітичні властивості в температурних інтервалах від 300 до 700°C, формування CH_4 відбувається при 500°C на Ва-вмісних та чистих $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, тоді як при вищих температурах превалює утворення CO , для К-вмісних каталізаторів спостерігалось утворення лише CO [68].

Наявність малих кількостей O_2 може створювати позитивний ефект на каталітичну активність каталізаторів на основі Rh , але при великих кількостях кисню відбувається дезактивація каталізаторів [69].

Під час механічного змішування $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з Ni/AB (де AB – це активований вуглець) спостерігається синергетичний ефект, тобто перетворення на метан вуглекислого газу є кращим порівняно з чистими зразками, хоча хімічної взаємодії між каталізаторами не відбувається. Була висунута гіпотеза, що $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ більш схильний до адсорбції CO_2 , тоді як Ni/AB до адсорбції H_2 порівняно з CO_2 , результатом чого є висока конверсія вуглекислого газу на метан [70, 71].

Також був досліджений вплив нанесення родію на діоксид титану. Виявилось, що при низьких температурах даний каталізатор є найкращим, але він не може застосовуватись у промислових масштабах, оскільки має дуже високу вартість. Така висока активність Rh/TiO_2 пояснюється взаємодією металу з носієм, яка створює умови для кращого розриву зв'язку $\text{C}=\text{O}$, що підвищує каталітичну активність [72-74].

Рутеній є одним з найбільш активних каталізаторів у реакції метанування, він має високу селективність до метану, але його активність дуже залежить від дисперсності металічної фази (висока дисперсність робить енергію активації реакції мінімальною), від типу носія та від наявності промоторів [68]. Як носії для рутенію використовувались наступні сполуки: Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , MgAl_2O_4 , C , $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ [75, 76]. Активність попередньо відновленого 3% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, як функція температури, показана на рисунку 1.6 [77]. Як можна побачити, найкраще перетворення

спостерігається при температурі 673 К з максимальним виходом метану та мінімальним CO.

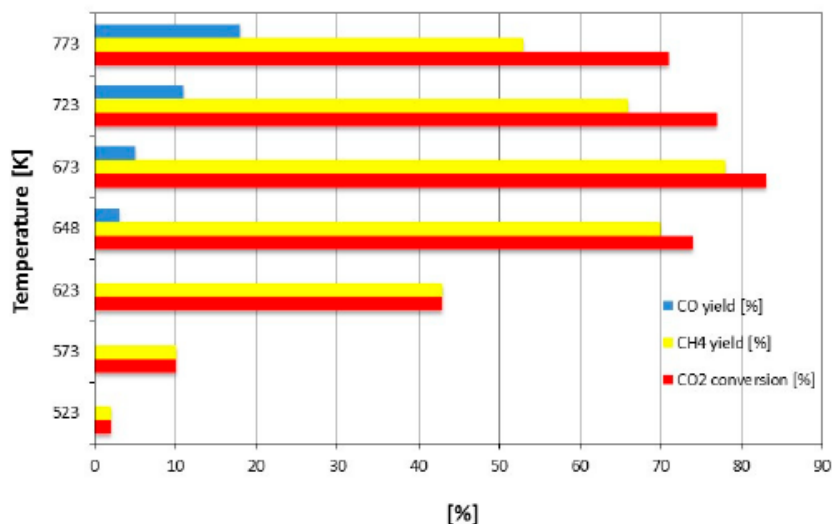


Рис. 1.6. Конверсія CO₂, виходи CH₄ та CO на попередньо відновленому 3% Ru/Al₂O₃ за різних температур [77].

Хоча раніше вважалося, що активність каталізатора напряму залежить від розміру його часточок, Ху з співробітниками продемонстрував [78], що це не є однією з найголовніших причин різної поведінки каталізаторів Ru/TiO₂. Було показано, що збільшення кількості гідроксильних груп на поверхні TiO₂ значно збільшує дисоціацію CO₂. За запропонованим механізмом, адсорбований діоксид карбону реагує з гідроксильними групами, утворюючи CO, тому температура підготовки каталізаторів повинна бути не більшою за 800°C, оскільки вище цієї температури відбувається конденсація гідроксильних груп, що зменшує активність носія.

Було доведено, що носій CeO₂ суттєво впливає на активність каталізаторів на основі рутенію, оскільки має вакансії за киснем, які здатні відновлювати адсорбований CO₂, результатом цього є висока конверсія вуглекислого газу за температур менших за 350°C. Додавання 30 % CeO₂ до 2 мас.% Ru/Al₂O₃ призводить до збільшення питомої поверхні каталізатора, більш того, інтермедіати (форміати та карбонати) швидше

реагують з H_2 на цьому катализаторі, порівняно зі зразком без оксиду церію [79].

Рутеній, нанесений на $TiO_2-Al_2O_3$, виявляє втричі вищу активність ніж з чистим Al_2O_3 у якості носія, це пояснюється меншим розміром частинок рутенію (2,8 нм) порівняно з 4,3 нм, які були отримані на Al_2O_3 . Це є результатом взаємодії між металом та діоксидом титану, яка зменшує агрегацію частинок Ru [80]. Використання оксиду магнію у якості носія для рутенієвого катализатора [81] створює умови для пониження формування CO як побічного продукту та робить можливою взаємодію атомарного водню з карбонатними сполуками, утвореними реакцією CO_2 на Mg-вмісних оксидах.

Висока каталітична активність була доведена для катализаторів на основі Pd, оскільки цей метал сприяє швидкій дисоціації молекули водню [82, 83]. Також були отримані наночасточки Pd контрольованого розміру з використанням мезопористого силікагелю в якості обмежувача розміру, вони виявили високий опір до спікання, більш того для різних кристалічних ґраток [54,62] характерні різні активності та селективності у реакції метанування CO_2 [84].

1.4.2 Катализатори на основі перехідних металів

Каталітична активність перехідних металів у реакції метанування CO_2 досліджена як теоретично [85], так і практично [86]. За допомогою теорії функціоналу густини (DFT) було показано, що метали Fe, Co, Ni мають оптимальні термодинамічні характеристики для хемосорбції, яка відбувається спонтанно, тоді як взаємодія поверхні Cu з CO_2 є слабкою. Розрахунки густини валентних електронів показали, що активація вуглекислого газу включає в себе часткову передачу заряду до нього з поверхні металу. Енергії реакції та енергетичні бар'єри виявилися залежними від типу металу з певною тенденцією: більш легкі метали сприяють виділенню енергії під час процесу та понижують енергетичний бар'єр

порівняно з важкими металами. Розрахунки за співвідношенням Бренстеда-Полянні виявили, що поверхня Fe є найбільш сприятливою для адсорбції, але має тенденцію до надто сильної хемосорбції. Також було виявлено, що структура поверхні каталізатора суттєво впливає на термодинаміку реакції [85]. Теорія молекулярних орбіталей та методу суперпозиції атомів та делокалізації електронів (ASED-MO) була використана для розрахунку енергії зв'язку вуглекислого газу з поверхнею каталізаторів, виявилось, що вона є вищою для заліза, ніж для платини, також дисоціація CO₂ легше відбувається на Pt [87].

1.4.3 Вплив носіїв на активність каталізаторів.

Нанесення каталізаторів на носії є одним з найкращих методів збільшення їх активності, оскільки при цьому збільшується питома поверхня активної фази, а також властивості нанесеного матеріалу можуть змінюватися внаслідок його хімічної взаємодії з носієм.

На активність нанесених каталізаторів впливає багато характеристик носія:

- Розмір пор
- Структура поверхні
- Хімія поверхні
- Взаємодія металу з носієм

Механізми впливу носія є наступними:

- Носій запобігає агрегації часточок каталізатора, тому можна отримати більш високодисперсні матеріали
- Він є структуроутворювачем для частинок каталізатора, може виступати матрицею
- Покращує механічні властивості каталізатора, підвищує опір до термічних та механічних навантажень

- Через хімічну взаємодію між металом та носієм може відбуватися перерозподіл поверхневого заряду, що покращує адсорбцію та дисоціацію молекули вуглекислого газу.

Найбільш розповсюдженими носіями є оксидні матеріали такі як: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 а також цеоліти. Також у якості носіїв досліджувались вуглецеві матеріали, але вони виявили невисоку ступінь перетворення.

Оксид алюмінію (III)

Існує декілька модифікацій оксиду алюмінію найбільш розповсюдженими у використанні є α , γ , η . Головними недоліками даних носіїв є низька стабільність за високих температур та схильність до сильної хемосорбції карбонових сполук.

Була досліджена серія Ni каталізаторів, нанесених на мезопористий нанокристалічний $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з високою питомою поверхнею. Найкращим виявився каталізатор з вмістом Ni 20 мас. %, який показав високу активність та стабільність у межах температур 200°C - 350°C [88].

Була показана залежність числа обертів формування CH_4 від розмірів частинок Rh, хоча 100 % селективність спостерігалася для всієї серії каталізаторів Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з розмірами частинок у діапазоні 3.6-15.5 нм. Більші частинки Rh проявляли в 4 рази вищу активність за температур $135\text{-}150^\circ\text{C}$, тоді як при 200°C активність залишалася однаковою [89].

Високодисперсний нікель, нанесений на оксид алюмінію, який був отриманий з гідроталькиту, показав 100% селективність за метаном та 82% конверсію CO_2 за 350°C , що може бути пояснено утворенням структури типу Ni-O-Al [90].

Також оксид алюмінію досліджувався як носій для каталізаторів на основі Fe, з такими промоторами як Ni, K, Mn, Cu, щоправда про селективність за метаном не йшлося, оскільки основними продуктами були сполуки C_5^+ , але конверсія CO_2 при цьому становила 89% [91].

У роботі [92] були досліджені різні модифікації оксиду алюмінію з нанесеним на них Ni, найкращим в реакції метанування виявився Ni/ θ -Al₂O₃, трохи гірші результати мали Ni/ γ -Al₂O₃ та Ni/ δ -Al₂O₃

Оксид силіцію (IV)

Оксид силіцію має наступні відмінності від інших каталізаторів: 1) нанорозмірність, 2) упорядкована структура, 3) розвинена питома поверхня, 4) великий об'єм пор, 5) варіативність розміру пор в межах від 1.5 до 10 нм, 5) пори з різними розмірами, які можуть захоплювати часточки різних розмірів.

У роботі [93] були використані мезопористі наночасточки оксиду силіцію (MSN), каталізатор Ni/MSN був приготований методами золь-гель та просочуванням. Температури реакції становили від 150° до 450°C, даний зразок був порівняний з іншими типами носіїв і був отриманий наступний ряд активності за даних умов Ni/MSN > Ni/MCM-41 > Ni/HY > Ni/SiO₂ > Ni/Al₂O₃. Це можна пояснити наявністю посадкових місць для молекул оскільки він має як зовнішню так і внутрішню пористість. Була доведена наявність дефектів та вакансій за киснем на поверхні MSN за допомогою аналізу поверхневих груп. Ni спричинює дисоціацію H₂ з формуванням атомарного кисню, який реагуючи з карбоновими групами утворює метан.

Також був проведений ряд дослідів по нанесенню таких металів як Rh, Ru, Ni, Fe, Ir, Cu, Zn, V, Cr, Mn, Al, and Zr на MSNs. Визначення каталітичної активності підтвердило, що за перетворення відповідають поверхневі центри, які містять метал та асоційовану основу або вакансію за металом. При 350°C активність каталізаторів можна розмістити наступним чином Rh/MSN > Ru/MSN > Ni/MSN > Ir/MSN > Fe/MSN > Cu/MSN [94].

Оксид церію (IV)

CeO₂ здатний адсорбувати діоксид вуглецю у великих кількостях, а також може активувати його дисоціацію, оскільки можлива міграція оксигенвмісних сполук по поверхні носія [95-97]

У роботі [98] було досліджено каталізатор Ni/CeO_2 , який показав перетворення діоксиду карбону більше ніж на 90% і високу селективність за метаном (> 99,5 %) майже у всіх випадках, хоча при різних значеннях тиску і потоку.

Щоправда більше оксид церію використовують у якості промотора.

Оксид цирконію (IV)

Найбільше оксид цирконію використовують в поєднанні з іншими носіями такими як Al_2O_3 [99], оскільки він запобігає хімічній реакції між металами та оксидом алюмінію з утворенням алюмінатів. Також можливі поєднання цирконію з церієм з утворенням $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ [100].

У роботі [101] була досліджена серія каталізаторів Ni/ZrO_2 , які відрізнялися лише сполуками, які використовувалися в якості середовищ при прогріванні зразків, найкращі результати показав зразок, при синтезі якого використовувалася сечовина, масова частка металу становила 25%: селективність за метаном становила близько 100% , конверсія CO_2 – 85% за температур 350-400°C.

Цеоліти

Цеоліти у якості носіїв використовувалися у роботах [102, 103]. Також була досліджена каталітична активність Ni-Ce , нанесених на HNaUSY цеоліт [104]. Використовувались температури вищі за 800°C для відновлення оксидів металів, тому активність цих зразків пояснювалася наявністю носія, а додавання церію підвищило конверсію та селективність за метаном.

Порівняння каталізаторів

Науковою групою Мартіна [105] були вивчені каталізатори на основі Rh , Pd , Ni , нанесені на різні субстрати такі як Al_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 та цеоліти. Найкращу конверсію CO_2 показали $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та Rh/CeO_2 хоча вони відрізнялися за механізмами. Дослідження інтерференції за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням показало, що лінійні утворення Rh-CO були помічені на зразку $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, що передбачає дисоціацію молекули CO_2 , тоді як на Rh/CeO_2 групи CO були утворені через

форміати та карбонати у якості інтермедіатів. Це показує, що вакансії за киснем на поверхні CeO_2 спричинюють взаємодію з CO_2 і є промоторами його гідрогенізації.

Були порівняні властивості каталізаторів Co/ZrO_2 та $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ у роботі [106], зразок Co/ZrO_2 показав набагато кращі результати стабільного перетворення CO_2 навіть після 300 годин роботи, тоді як $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ різко дезактивувався після цього часу.

1.5. Каталізатори на основі Ni-Fe системи.

Як було показано вище, каталізатори на основі біметалічної Ni-Fe системи займають особливе місце серед значної кількості можливих для реакції метанування. Розглянемо цю систему докладніше. Нікель подібно до γ -заліза має кубічну гранецентровану гратку. Оскільки атомний радіус нікелю всього лише на 2% менше атомного радіусу заліза, то нікель і γ -залізо мають необмежену взаємну розчинність. Введення нікелю у залізо розширює γ -область останнього. Діаграма стану системи залізо-нікель [107-109] показана на рис 1.7

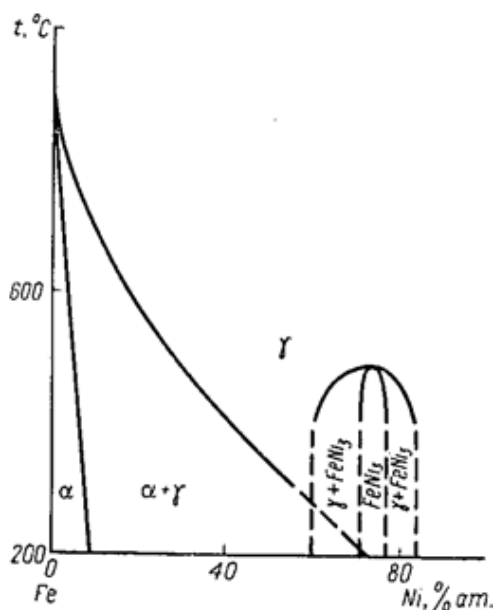


Рис. 1.7. Діаграма стану сплавів системи Fe-Ni [107]

Незважаючи на дуже велику кількість досліджень залізо-нікелевої системи, дані різних авторів добре збігаються тільки при температурах вище 500-600 °С. Це пояснюється тим, що, з одного боку, з пониженням температури значно розширюється область співіснування α - і γ -фаз, тобто значно збільшується різниця в складах співіснуючих α - і γ -фаз; з іншого боку, і це основна причина, приведення складів α - і γ -фаз до рівноважного стану сильно сповільнюється через різке зменшення швидкості дифузії атомів металів у кристалічній ґратці сплаву зі зниженням температури.

Для досягнення стану фазової рівноваги потрібні надзвичайно мала швидкість охолодження або тривале нагрівання, які практично не можуть бути здійснені.

Нікель утворює з залізом ряд інтерметалічних з'єднань. Ґрунтуючись на дослідженні магнітних і електричних властивостей, Грум-Гржимайло виявив сім хімічних сполук: Fe_4Ni , Fe_2Ni , FeNi , FeNi_2 , FeNi_3 , FeNi_4 , FeNi_{12} . Існування у системі Fe-Ni хімічної сполуки FeNi_3 було підтверджено численними дослідженнями, виконаними різними методами фізико-хімічного аналізу [108]. Згідно з даними ряду досліджень, при температурі 400 °С з'єднання FeNi_3 існують в інтервалі складів 60-83 ат.% нікелю і утворюють гомогенні тверді розчини в інтервалі 72-77 ат.%. Таким чином, при вмісті нікелю менш 72 і більше 77% у деякому інтервалі концентрацій існують двофазні області, що містять γ -фазу і фазу інтерметаліда FeNi_3 .

Зі збільшенням вмісту нікелю ступінь заповнення d-рівнів у сплавах збільшується, а число неспарених d-електронів зменшується. Так, атомний магнітний момент сплавів, що характеризує кількість некомпенсованих спінів і рівний для чистого заліза 2,22 μ , у інтервалі від 0 до ~ 20% нікелю майже не змінюється, а потім лінійно зменшується до значення 0,61 μ для чистого нікелю [110].

Зі зменшенням кількості нікелю у сплаві зменшувався насипний об'єм, тобто, зменшувалася пористість, збільшувалися металевий блиск, механічна міцність і гнучкість, зменшувалася питома поверхня. Всі ці зміни пов'язані з

тим, що з підвищенням концентрації нікелю збільшується схильність сплавів до спікання.

Про причини низької каталітичної активності залізо-нікелевих інтерметалідів можна судити з точки зору електронної теорії. При утворенні інтерметалідів між атомами металів виникають додаткові хімічні зв'язки, на створення яких витрачаються валентні електрони. Грум-Гржимайло [111] вважає, що нікель і залізо передають у виникаючі електронні конфігурації хімічних зв'язків по два електрони. Іншою причиною низької каталітичної активності інтерметалідів є зміцнення міжатомного зв'язку при упорядкуванні, зменшення рухливості атомів, знижена здатність ґратки розпушуватися під час каталітичного процесу.

Низька каталітична активність інтерметалічних сполук, як уже зазначалося вище, спостерігалася в системі Fe-Co, а також іншими авторами у різних каталітичних реакціях. Разом з тим у літературі є відомості про те, що у деяких випадках інтерметаліди мають вищу каталітичну активність, ніж неупорядковані фази [112]. Наприклад, стійкий інтерметалід CdSb у реакції розкладу перекису водню має максимальну каталітичну активність у порівнянні з іншими сурм'яно-кадмієвими сплавами.

Узагальнюючи наявні в літературі дані, можна прийти до висновку про те, що інтерметалічні сполуки в деяких випадках можуть проявляти більш високу каталітичну активність, ніж неупорядковані фази, а іноді – більш низьку. Це, мабуть, залежить від конкретної реакції і властивостей інтерметаліда (наприклад, його міцності). У тому випадку, коли енергія зв'язків реагуючих молекул з каталізатором нижче оптимальної, утворення інтерметаліда, ще більш знижуючи енергію зв'язків, призводить до зниження каталітичної активності. Якщо ж енергія зв'язків реагуючих молекул з каталізатором вище оптимальної, то утворення інтерметаліда може супроводжуватися підвищенням каталітичної активності.

Також було досліджено [113] низькотемпературну фазову діаграму Fe-Ni. Її оцінювали експериментально шляхом дослідження Fe-Ni зразків з

використанням методів електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю. До складу α -фази входить 3,6% Ni у локальній рівновазі з γ' -Ni₃Fe фазою, до складу якого входить 65,5% Ni. У нову низькотемпературну фазову діаграму Fe-Ni входять всі відомі фази.

Були проведені широкі систематичні дослідження великою кількістю дослідників для побудови фазової діаграми системи Fe-Ni. На даний час існує багато версій фазової діаграми Fe-Ni на основі експериментальних або теоретичних робіт.

Дослідження Кубашевського [107, 113] дали можливість побудувати повну фазову діаграму Fe-Ni (рис. 1.8).

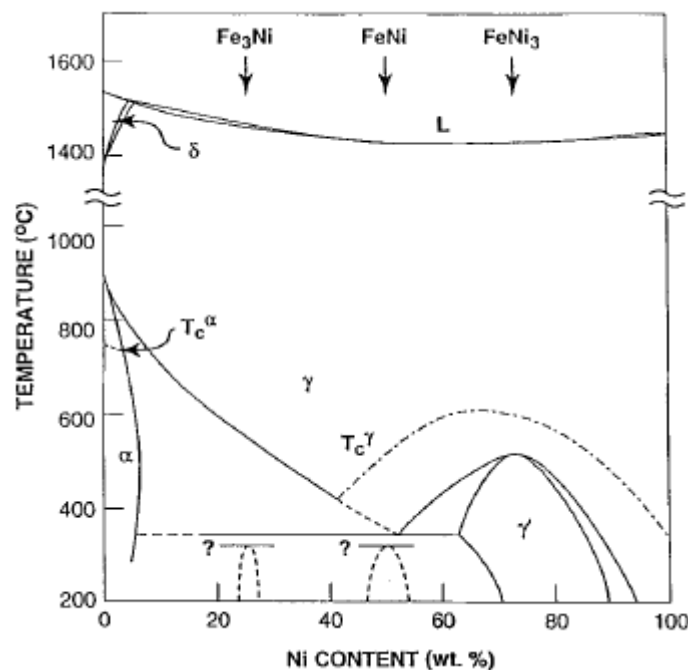


Рис. 1.8. Фазова діаграма системи Fe-Ni, побудована Кубашевським [113].

Такі фази Fe₃Ni були також включені в цій фазової діаграмі нижче евтектичної температури у двофазній системі. Ці дві фази зображені у вигляді пунктирних ліній і супроводжуються питанням, вказуючи, що ніяких експериментальних доказів для їх стабільності знайдено не було.

Існують експериментальні дані для системи Fe-Ni при низьких температурах через повільну дифузію Ni у сплаві Fe-Ni. Таким чином,

низькотемпературна частина фазової діаграми Fe-Ni була заснована на цих експериментальних даних.

Також були зроблені спроби обчислити фазову діаграму Fe-Ni термодинамічним шляхом. На основі термодинамічних розрахунків, Чжуан та ін. [107] ввів критичну точку при 462 °C і 48,8 мас.% Ni, як показано на рис. 1.9.

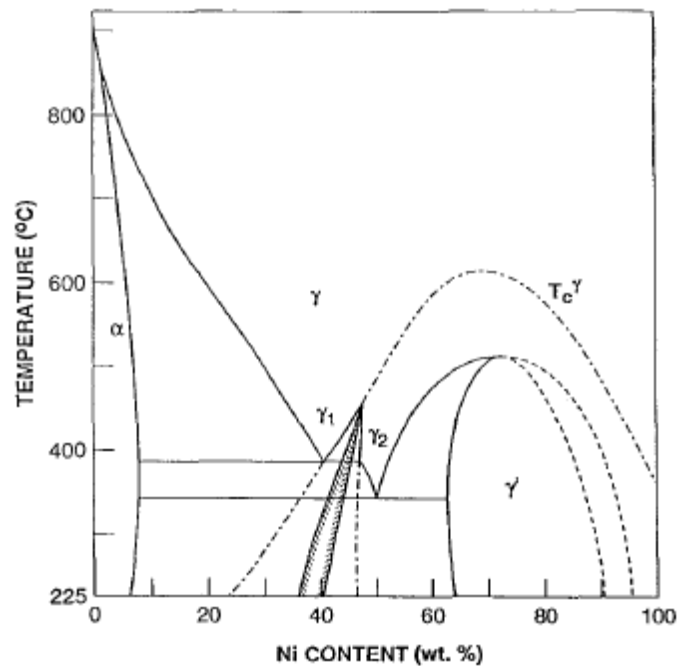


Рис. 1.9. Фазова діаграма системи Fe-Ni побудована Чжуань [107].

Крім того, було показано розрив плато фази розчинності, а також пов'язане з ним формування рівноваги при 389 °C для сплавів системи Fe-Ni при низьких температурах. Фази α і γ знаходяться в рівновазі при низьких температурах.

Нещодавно були синтезовані нові метастабільні γ -FeNi наночастинки [114], отримані шляхом механічного легування розплаву з використанням кульового млина високої енергії з наступною обробкою відпалу розчину в γ -однофазній області та гасінням водою з ГЦК γ -фази. На фазовій діаграмі Fe-Ni існує сильна композиційна залежність температури Кюрі (T_c), за складом у γ -фазі.

Придушення фазових перетворень метастабільних наноструктур можуть бути використані для виробництва матеріалів з властивостями, які не можна отримати в рівноважних структурах. Деякі дослідження показали [115], що при придушенні зародження стабільної γ -фази в системах на основі Co-Fe, отриманих з первинної нанокристалізації аморфних структур, повинні співіснувати α - і γ -фази [115-117]. У системах нанокompatитів Fe-Ni-луг, подібне явище спостерігається в сплавах заліза [118], де зародження рівноваги α -фази пригнічується на користь метастабільної γ -фази. Це може мати значний вплив на технічні магнітні властивості, оскільки на Fe-збагаченій стороні фазової діаграми Fe-Ni існує сильна композиційна залежність температури Кюрі від складу в γ -фазі [114, 119].

Рентгенофазовий аналіз показує, що після відпалу наночастинок, суміш ОЦК α -Fe і ГЦК FeNi_3 фази перетворюються в ГЦК γ -фази. На рис. 1.10 показані тільки піки ГЦК.

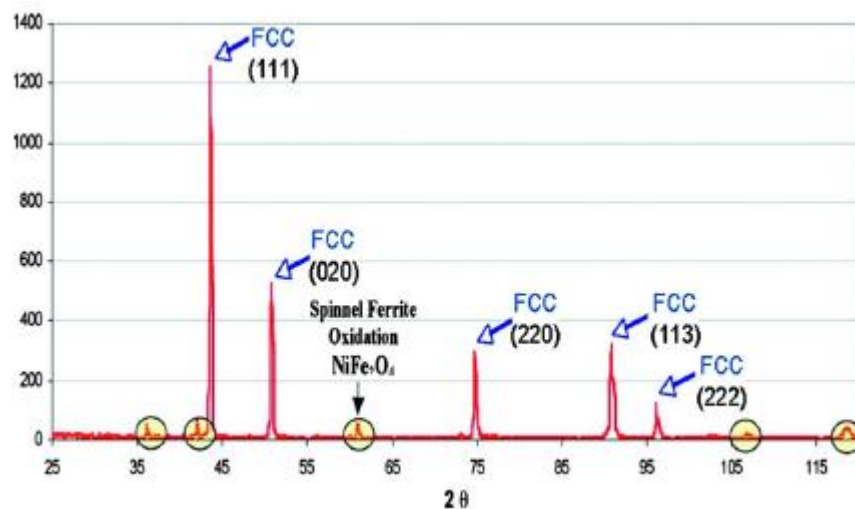


Рис. 1.10. Рентгенограма для наночастинок FeNi після відпалу і загартування водою для отримання ГЦК γ -фази [114].

Дані на рис. 1.10 показують, наявність однієї γ -фази наночастинок FeNi. Додаткові невеликі піки збігаються з відомими рентгенограмами для шпінелі оксиду фериту (NiFe_2O_4) і присутні на зразку після процесу

високоенергетичного механічного подрібнення. Розрахунки за рівнянням А. Шеррера [120] показали, що середній розмір таких часток становить 10 нм.

Метод ТЕМ використовували для вивчення морфології наночастинок і обраної області дифракції електронів (ООДЕ), а також був використаний для ідентифікації присутніх кристалічних фаз. Середній розмір частинок складав приблизно 20 нм у вибірці з приблизно 100 наночастинок (рис. 1.11 а).

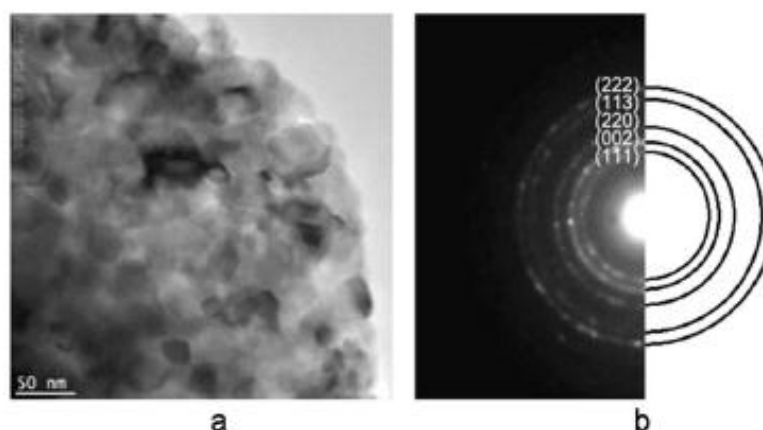


Рис. 1.11. ТЕМ зображення механічно подрібнених наночастинок FeNi (а) і шаблон ООДЕ (б).

Зразок ООДЕ підтвердив наявність ГЦК γ -фази (рис. 1.11 б), де положення і відносні інтенсивності дифрагованих кілець добре узгоджуються з теоретичними значеннями для сплавів ГЦК Fe-Ni.

Температура Кюрі 120 °С для наночастинок γ -фази FeNi спостерігається при нагріванні сплаву від кімнатної температури до 200 °С. Також при більш високій температурі Кюрі можливе перетворення метастабільної ГЦК α -фази назад, у ГЦК γ -Fe фази при нагріванні до 600 °С. Для ОЦК γ -Fe фази показано наявність температури Кюрі близько 550 °С. Було показано гарний збіг експериментально оцінених значень T_c з передбаченими значеннями від T_c γ -Fe, Ni пунктирні лінії на рис. 1.11

1.6. Механізми реакцій метанування CO_2

Взаємодія CO_2 з воднем, на перший погляд, може здатися простою реакцією, але насправді детальний її механізм все ще не встановлено. Механізм метанування CO_2 вивчався в багатьох роботах [22, 121-122]; проте в даний час все ще ведуться дискусії про природу проміжних сполук, що беруть участь в ході реакції утворення метану [24]., яка узагальнено виражається схемою (1.9).

Пропонуються два основні механізми для реакції метанування CO_2 (рис. 1.12).

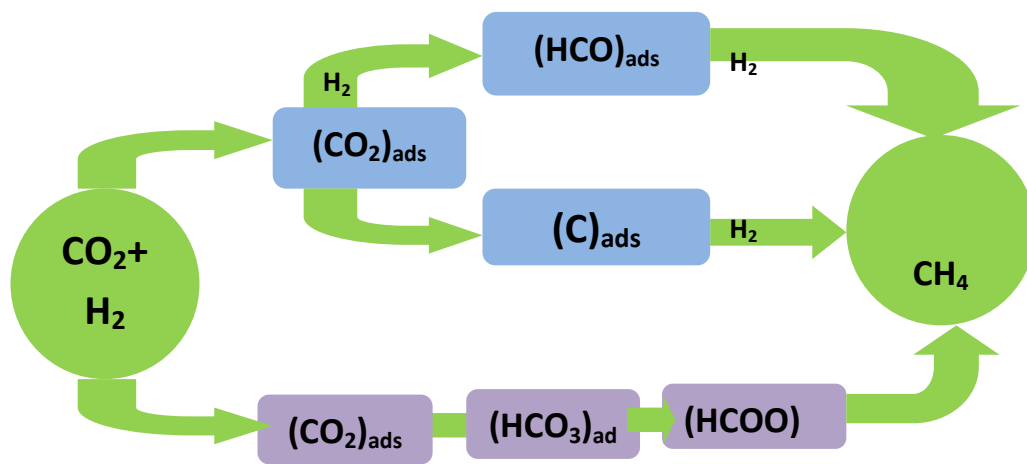


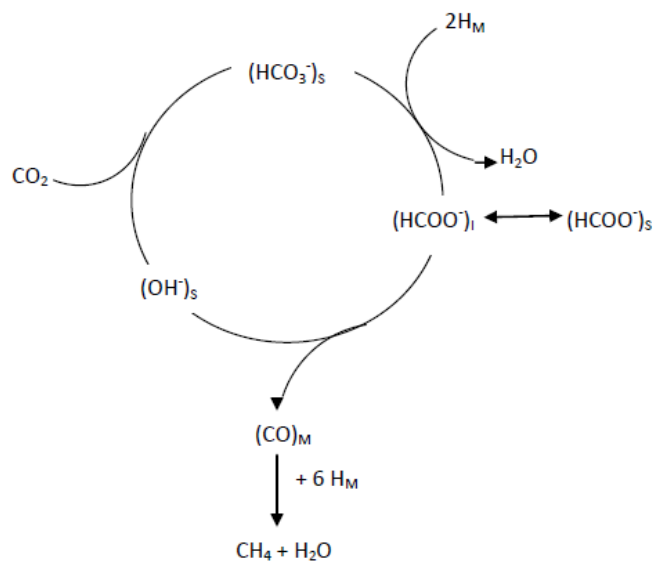
Рис. 1.12. Механізми реакції метанування CO_2 [125].

Перший і більш досліджений спосіб включає в себе механізм з конверсією CO_2 в CO та подальшим метануванням CO [9, 122-125]. Інший запронований механізм включає в себе механізм з прямим гідруванням CO_2 в метан без отримання CO , як інтермедіату [9, 10, 125-130]. Однак, навіть на сьогоднішній день немає єдиної точки зору щодо кінетики і механізму реакції метанування CO_2 [9, 10, 131]. У роботі [10] було запроновано, що лімітуючою стадією може бути: в першому випадку отримання інтермедіату типу CH_xO і його подальшу взаємодію з воднем; в другому, отримання поверхневого вуглецю (внаслідок дисоціації CO) з подальшим його гідруванням.

Розглянемо більш детально обидва можливих механізми реакції.

1.6.1 Метанування CO_2 з утворенням проміжної сполуки

Проміжний шлях з утворенням CO у процесі метанування включає конверсію газоподібного CO_2 в CO , який потім гідрується до метану, згідно з механізмом метанування CO . Пропоновані різні схеми метанування CO представлені далі. Присутність CO як ключового медіатора в метанування CO_2 було доведено стаціонарно-короткочасними дослідженнями на каталізаторі Ru/TiO_2 [132]. Монокристали Ni були запропоновані в якості моделі каталізатора для метанування CO_2 [133,134]. Дослідження дисоціації CO_2 на Ni (100) [135] показали, що CO_2 спочатку перетвориться в CO , а потім у вуглець перед гідруванням. Такий механізм (рис. 1.13) на каталізаторі 2% Ru/TiO_2 був запропонований Марвудом та ін. [132].



S: the support; M: the metal; I: the metal-support interface

Рис 1.13. Механізм реакції метанування CO_2 [132].

Газоподібний CO_2 реагує з поверхневою гідроксильною групою, перетворюючись у адсорбовану форму HCO_3^- , яка відновлюється воднем, адсорбованим на металі, до форміатної форми - HCOO^- . Форміат дифундує в рівноважних умовах між поверхневим та приповерхневим шарами де він

може бути ідентифікований за допомогою інфрачервоної Фур'є-спектроскопії дифузного відбиття. Але експериментальні дослідження показують, що міжфазний форміат розкладається до адсорбованих форм CO та поверхневих гідроксильних груп. Методом ІЧ спектроскопії не вдалося виділити проміжні адсорбовані сполуки, тому на схемі цей етап представлено як адсорбовані CO-групи і шість воднів, які адсорбовані на металах [132].

Експериментальні результати досліджень процесу метанування за низьких температурах на каталізаторі Rh/ γ -Al₂O₃, представлених у [123], показали ідентичні адсорбовані частинки при метануванні як CO₂ так і CO, але вони відрізняються від тих, що були запропоновані Марвудом.

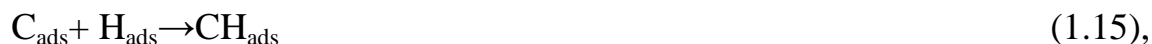
Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС) показала окиснення каталізатора під впливом CO₂, яке, як вважають, викликано адсорбованими частинками кисню, що генеруються при дисоціації газоподібного CO₂, CO_{2(g)} → CO_(a) і O_(a), які також генерують проміжний CO при реакції метанування [123]. Теорія суперпозиції атома та електронної делокалізації молекулярних орбіталей (ASED-MO) була застосована до поверхні Ni (111). Чое та ін. [87] показали, що CO₂ конвертується в CO і потім в поверхневий C перед гідруванням.

Утворений CO дисоціює на атоми карбону та кисню на металевих центрах, з наступним перетворенням на метан за допомогою атомарного водню також на металевих центрах [132, 122, 123, 136-139]. У цих дослідженнях адсорбовані часточки CH_x були запропоновані в якості проміжних продуктів реакції [140]. Відповідно до [141], каталітичне метанування CO складається з етапів утворення карбону та його подальшого метанування:

Крок 1. Формування вуглецю



Крок 2. Метанування вуглецю



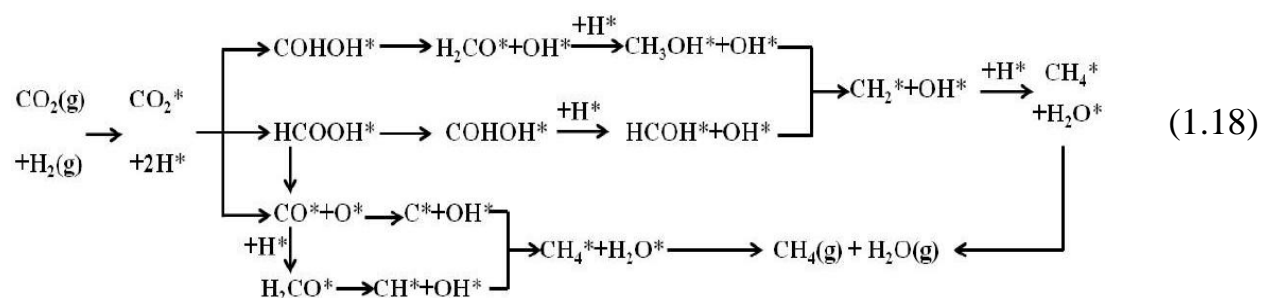
Серед цих стадій реакції, дисоціація CO на C і O розглядається в якості лімітуючої стадії (RDS), [142] інші ж реакції перебігають дуже швидко. Цей механізм імовірно відбувається на металічних катализаторах VIII групи [143]. Проте, існує загальна думка про те, що CO_{ad} є основним проміжним продуктом метанування CO_2 [11, 121, 144-145]. Цей вид CO_{ad} згодом гідрується за допомогою механізму метанування CO.

1.6.2 Метанування CO_2 без отримання CO, як інтермедіату (пряме гідрування)

Інший механізм передбачає, що метанування CO_2 відбувається безпосередньо без утворення проміжного CO [10, 126, і 146]. Пряме гідрування CO_2 на Ni (110) було підтверджено експериментально [147]. У цьому механізмі CO_2 перетворюється шляхом взаємодії з адсорбованим H [148]. Було відзначено, що при низькій температурі CO_2 є хімічно зв'язаний та має негативний заряд, головним чином, через атом вуглецю. Молекула отримує заряд з металу, згинається, і зв'язується з поверхнею через атом вуглецю в конфігурації "V". Одержаний енергетичний бар'єр (0,43 еВ) для процесу гідрування в такій конфігурації є відносно невеликим і, найголовніше, меншим, ніж для дисоціації в $\text{CO} + \text{O}$ і чим для десорбції CO_2 , які, як було виявлено, мають активаційний бар'єр 0,60 еВ. Коли адсорбований гідроген досягає CO_2 , комплекс H- CO_2 перевертається і зв'язується з поверхнею через два атома кисню, а гідроген зв'язується з атомом вуглецю, з отриманням, таким чином, проміжного продукту форміату. Присутність водню запобігає утворенню CO [147]. Альтернативний механізм для метанування CO_2 на різних катализаторах складається з метанування CO_2 через карбонати та форміат, які безпосередньо гідруються до CH_4 [62, 124,

132, 145, 148-151]. Тільки кілька робіт, в основі яких лежать кінетичні дослідження [151] або теоретичні розрахунки [145], припускають, що метанування CO_2 відбувається не за рахунок утворення CO , а за рахунок карбонатів і форміатів, які далі безпосередньо гідруються в CH_4 [150]. Дослідження процесу метанування CO_2 на каталізаторах Pd-MgO/SiO_2 [145] показали, що носій MgO може ініціювати реакцію. У цьому випадку на поверхні каталізаторів були виявлені похідні карбонату магнію. Активною фазою каталізатора є паладій, на якому відбувається дисоціація водню, що сприяє подальшому гідруванню карбонатів та залишкових атомів вуглецю [11]. Ці результати показують синергізм між носієм та активною фазою каталізатора. Оскільки молекула CO_2 має слабкі кислотні властивості вона активується основними ділянками MgO з утворенням карбонату магнію, в той час як металеві ділянки Pd сприяють дисоціації водню. Проте, метоксигрупи також спостерігалися у механізмі метанування CO [152].

На підставі зазначених вище описів, деякі репрезентативні механізми гідрування CO_2 у метан показані схемами (1.18) [13]:



Різноманітність шляхів перебігу реакцій, що описані вище, в основному засновані на різних експериментальних умовах експлуатації або використовуваних каталізаторах [24]. Також треба відмітити, що частина досліджень, перерахованих вище, фокусується на гідруванні CO або CO_2 в умовах, що відповідають утворенню метану з синтез-газу, при майже стехіометричних умовах ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3-1:4$). Лише кілька досліджень мають справу з реакцією з високим надлишком водню ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:20-1:100$), що

характерно для селективної реакції метанування [153]. Різні співвідношення реагентів можуть мати значний вплив на перебіг реакції та перевагу конкретного шляху її перебігу. Іншим фактором, який слід враховувати при дослідженні механізмів метанування CO_2 є домішки у вихідному газі. Як вже було зазначено, термодинамічно зворотна реакція конверсії водяного газу має тенденцію домінувати над метануванням діоксиду карбону при збільшенні температури. Це може призвести до перетворення CO_2 у CO і, як наслідок, змін у продуктах реакції. Так, наприклад, у роботі [154] Шлід та співавтори відзначають, що у процесі каталітичного гідрування на каталізаторах Pd/ZrO_2 суміш CO_2/H_2 призводить до швидкого утворення поверхневого форміату та газофазного CH_4 , тоді як у випадку CO/H_2 основним продуктом реакції є метанол. Присутність CO у вихідній гадовій суміші у вигляді домішок або утвореного через конверсію CO_2 може змінити те, який продукт буде утворений каталізатором. Зміни в будь-якій або у всіх можливих змінних каталітичного процесу (метал, носій, склад вихідного матеріалу, умови реакції, спосіб приготування каталізатору) можуть привести до змін у механізмі метанування CO_2 і, як наслідок, до кінцевого продукту реакції.

1.7 Механізм реакції метанування CO_2 на Ni-, Fe-, Mo- і Co-місних каталізаторах

За даними [9, 10], Ni має високу селективність за метаном, в той час на Co утворюються як CH_4 , так і CO .

Дослідження адсорбції CO_2 на плівках металів Ni, Co і Fe проведено в роботах [106, 107]. За ізотермою адсорбції криптону визначили ємність моношару при температурі -196°C . Ступінь заповнення поверхні p визначалася з наступного рівняння (1.19):

$$p = N(\text{CO}_2)/N(\text{Kr}) \quad (1.19),$$

де $N(\text{Kr})$ – кількість атомів криптону в моношарі, адсорбованого на чистій поверхні зразка, а $N(\text{CO}_2)$ – кількість молекул CO_2 , адсорбованих при

кімнатній температурі. Адсорбція CO_2 відбувається досить швидко за час, необхідний для дифузії газу в реакторі. Вона стрімко падає після досягнення насичення (рис 1.14).

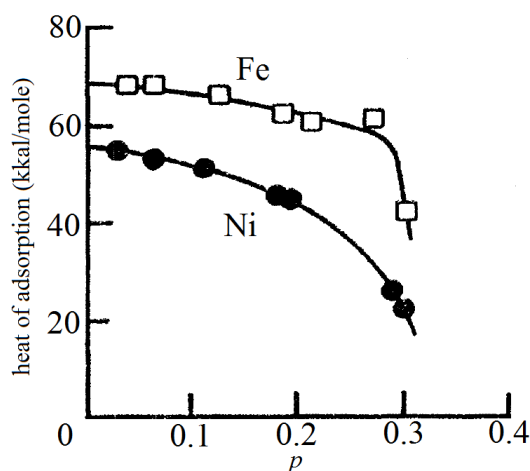


Рис. 1.14. Залежність теплоти адсорбції на Ni і Fe від ступеню заповнення поверхні [155].

Теоретичний розрахунок теплоти дисоціативної адсорбції CO_2 – $Q_d(\text{CO}_2)$ за даними про теплоту адсорбції CO і O_2 : $Q(\text{CO})$ і $Q(\text{O}_2)$, відповідно, і їх ентальпій утворення дає занижені значення в порівнянні з експериментальними даними $Q(\text{CO}_2)$ (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1

Порівняння експериментальних даних $Q(\text{CO}_2)$ і теоретичний розрахунок теплоти дисоціативної адсорбції $Q_d(\text{CO}_2)$.

Метал	Початкові теплоти адсорбції (експеримент), кДж/моль			Розрахунок, кДж/моль
	$Q(\text{O}_2)$	$Q(\text{CO})$	$Q(\text{CO}_2)$	$Q_d(\text{CO}_2)$
Fe	569	192	285	192
Co	418	197	155	121
Ni	448	176	226	117

Підсумовуючи вищесказане автори [155] припускають, що на Ni, Co, Fe може реалізовуватися недисоціативна форма адсорбції CO_2 . Показано [155], що адсорбція H_2 на плівках металів з попередньо адсорбованим CO_2 утруднена, крім плівок Ni і, в меншій мірі, Fe.

За результатами дослідження [156] було показано, що при низьких виходах CH_4 спостерігається високий вихід CO , а з подальшим збільшенням виходу CH_4 для кожного каталізатора, вихід CO знижується.

Для Fe-Mo каталітичної системи було показано [157], що розмір кристалітів оксиду заліза безперервно зменшується зі збільшенням вмісту Mo, вказуючи, що дисперсність сплавів Fe поліпшується із введенням Mo. Так, крім електронного ефекту, Mo також має сильний дисперсійний вплив на властивості Fe у системах Fe-Mo, що сприяє збільшенню активності каталізатора. Диспергуючий вплив молібдену гальмує агрегацію активних частинок заліза в ході термообробки [157].

У біметалічною системі Fe-Mo очевидні взаємодії між Fe і Mo, які впливають не тільки на властивості каталізаторів, а й на реакційні характеристики реакції гідрування. Передача електронів з Fe на Mo (так званий електронний ефект) призводить до електронно-дефіцитного стану Fe, що стає причиною для отримання поверхнею позитивного заряду. Поверхневий заряд Fe має істотний вплив на адсорбцію реагентів, їх каталітичну активність і селективність по продукту. Збільшення позитивного заряду поверхні гальмує адсорбцію CO і формування вуглеводнів. Вивчення цих факторів [158] показало, що початкова теплота адсорбції CO_2 на залізі вище, ніж CO . Адсорбція CO_2 на поверхні заліза дисоціативна і швидкість адсорбції CO_2 з подальшим переходом в хемосорбцію більша, ніж у разі CO . Це передбачає, що адсорбція CO_2 на залізі є хемічною, що збільшує первісну теплоту адсорбції, а звідси – його дисоціацію. З іншого боку, присутність кисню може призвести до зменшення кількості d-електронів і гальмування адсорбції CO на поверхні перехідних металів, особливо для дисоціації CO [159].

Було широко досліджено вплив Co на реакційну здатність і стабільність Ni-Co біметалевих каталізаторів у сухій конверсії метану [160-162]. Встановлено, що Ni-Co біметалеві каталізатори активніші, ніж чисті метали в гідруванні CO_2 [126-130].

Таким чином, при метануванні як CO, так і CO₂ утворюються однакові інтермедіати, але наявність слабо адсорбованого CO істотно сповільнює реакцію.

Схеми (1.20-1.23) перебігу реакції метанування CO₂ згідно з наведеними даними може бути такою [9, 10, 163]:



Залежність швидкості реакції від температури не лінеаризується в арреніусовських координатах при постійному складі реакційної суміші, що свідчить про відсутність експоненціальної залежності швидкості реакції від концентрацій реагентів. Отже, кінетичне рівняння слід шукати у вигляді раціонального дробу. Нелінійна залежність швидкості реакції від концентрацій обох реагентів при відсутності пригнічення продуктами може бути наслідком того, що парціальні тиски реагентів входять як у чисельник, так і в знаменник шуканого кінетичного рівняння.

Згідно з експериментальними даними [164] було запропоновано наступне кінетичне рівняння (1.24):

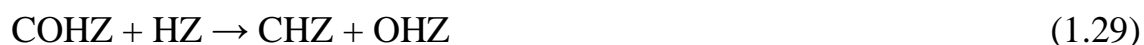
$$r = \frac{k_1 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5}}{k_2 P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2}^{0.5}} \quad (1.24),$$

де $k_1 = 1.46 \cdot 10^9 \cdot \exp(-9460/T)$ ммоль/г·ч·кПа і

$k_2 = 1.18 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-3710/T)$ кПа^{-0.5}.

Наведена докладна схема реакції метанування CO₂ (1.25-1.33) узгоджується з наведеним вище кінетичним рівнянням [164]:





де Z – активний центр поверхні каталізатора

Стадії 1.25 і 1.26 слід розглядати як швидкі оборотні стадії, 1.27 – як повільну необоротну стадію, а 1.28-1.33 – як швидкі незворотні стадії [164]. Причому активація H_2 може відбуватися на поверхні металу, а активація CO_2 – на поверхні носія [9].

Каталізатори на основі кобальту [9, 165] широко використовуються як каталізатори синтезу Фішера-Тропша (ФТ), маючи високе співвідношення ефективності до вартості. При заміні синтез-газу на суміш CO_2 і H_2 , основним продуктом стає метан, а не продукти синтезу ФТ. Змішані Fe/Co каталізатори також проявляють низьку селективність на вищі вуглеводні і високу селективність на метан.

У даний час каталізатори нікелю залишаються найбільш широко вивченими для реакції Сабатьє. В якості носія для металевих каталізаторів використовуються оксиди з розвиненою поверхнею. Природа носія грає вирішальну роль у взаємодії між нікелем і носієм, і, таким чином, визначає активність і селективність нанесених каталізаторів у реакції метанування CO_2 [166].

У роботах [167, 168] була вивчена активність нікелевих каталізаторів у реакції конверсії CO_2 у метан при 300-550 °C та атмосферному тиску.

Високу активність каталізаторів на основі Ni пов'язують з утворенням CO при адсорбції CO_2 , який вступає в реакцію з воднем з утворенням метану [167].

Це узгоджується з дослідженнями Хванга та ін. [169] для нанесених нікелевих каталізаторів (Ni-M, де M: Fe, Zr, Y і Mg та ін). Був зроблений висновок, що каталізатори, які використовують для метанування CO₂, повинні мати оптимальну енергію дисоціації CO і слабкий зв'язок метал – носій для подальшого утворення метану. Крім того, була досліджена активність Ni-Fe каталізаторів і показано, що спостерігається синергетичний ефект Ni і Fe у процесі гідрування [170].

Отже, у цих дослідженнях [167] була вивчена активність нікелевого каталізатора в реакції метанування при атмосферному тиску. На підставі результатів проведених випробувань каталітичної активності було встановлено, що з трьох досліджених каталізаторів (Fe, Ni, Co)/Al₂O₃-SiO₂ потенційним каталізатором для перетворення CO₂ є Ni/Al₂O₃-SiO₂. У роботі були оптимізовані такі параметри, як температура реакції, молярне співвідношення H₂/CO₂ [167].

Автори [171] досліджували реакцію метанування на Ni/Al₂O₃-SiO₂ з вмістом Ni у діапазоні від 12 до 22% мас. і отримали високі значення селективності (понад 99,8%) за метаном. Реакція є прямою і при м'яких умовах реакції дозволяють повторне використання CO₂.

Експериментальні результати виправдовують можливість використання каталізатора Ni/Al₂O₃-SiO₂ для отримання CH₄ з високим ступенем виходу метану. З цієї причини, випробувані каталізатори можуть мати потенційне застосування в конверсії CO₂ [171].

Мезопористий NiFe₂O₄ синтезують з використанням мезопористого діоксиду кремнію (KIT-6) в якості матриці [172]. Періодичність мезоструктур була підтверджена TEM з високою роздільною здатністю і скануючою електронною мікроскопією (HR-SEM) (рис. 1.15) з малим кутом дифракції рентгенівських променів.

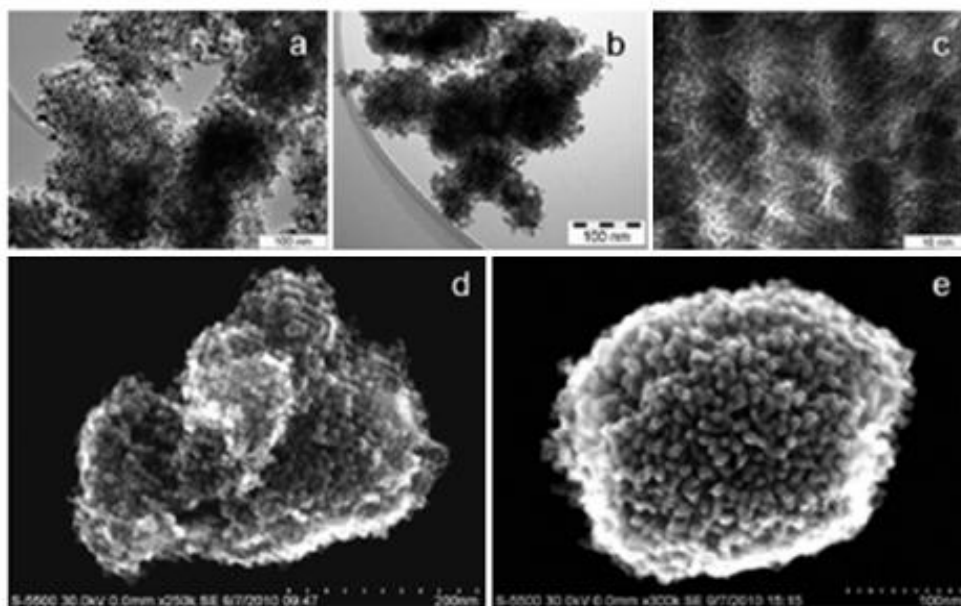


Рис. 1.15. Зображення зразка мезо- NiFe_2O_4 , отримані методами просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) (a, b і c) і скануючою електронною мікроскопією з високою роздільною здатністю (d і e).

Варто зазначити, що HR-SEM стала дійсно потужною технікою для вивчення мезоструктур оксидів металів [139, 141-143].

За допомогою методу одноразового просочення, зазначеного у [173], були синтезовані змішані оксиди металів (наприклад, NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , Cu/CeO_2) з високими значеннями площі питомої поверхні, які досить важко отримати [173]. Ці зразки є також активними в реакції метанування CO_2 [173].

Отже, огляд літератури показав, що:

- Метанування CO_2 – складний процес з неповністю з'ясованим детальним механізмом.
- Ефективними каталізаторами гідрування CO_2 є масивні каталізатори з металами підгрупи заліза (Fe, Ni).
- Каталітичні властивості подвійної системи Fe-Ni вивчені недостатньо.

Таким чином, стає необхідним дослідити фізико-хімічні властивості Fe-Ni каталітичної системи у реакції метанування CO_2 .

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1

1. BP Statistical Review of World Energy. 2016 ed, London: Pureprint Group Limited; **2016**.
2. Ghaiba K.; Ben-Faresb F.-Z. Power-to-Methane: *A state-of-the-art review Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2018**, 81(1), 433-446.
3. Sterner M.; Stadler I. Energiespeicher - bedarf, technologien, integration, 1st ed. *Köln: Springer*, **2014**.
4. Zoss T.; Dace E.; Blumberga D. Modeling a power-to-renewable methane system for an assessment of power grid balancing options in the Baltic States' region. *ApplEnergy*, **2016**,170, 278–85.
5. Collet P.; Flottes E.; Favre A.; Raynal L.; Pierre H.; Capela S.; Peregrina C. Technoeconomic and Life Cycle Assessment of methane production via biogas upgrading and power to gas technology. *Appl Energy*, **2017**,192, 282–95.
6. Bär K.; Mörs F.; Götz M.; Graf F. Vergleich der biologischen und katalytischen Methanisierung für den Einsatz bei PtG-Konzepten. *Gas/Erdgas* **2015**,157(7), 466–73.
7. Peillex JP.; Fardeau ML.; Boussand R.; Navarro JM.; Belaich JP. Growth of *Methanococcus thermolithotrophicus* in batch and continuous culture on H₂ and CO₂: influence of agitation. *Appl Microbiol Biotechnol*, **1988**, 29,560–564.
8. Nishimura N.; Kitaura S.; Mimura A.; Takahara Y. Cultivation of thermophilic methanogen KN-15 on H₂-CO₂ under pressurized conditions. *Ferment Bioeng*, **1992**,73, 477–480.
9. Wang W.; Wang S.; Ma X. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev*, **2011**, 40, 3369-4260.
10. Wang W.; Gong J. Methanation of carbon dioxide: an overview. *Chem. Sci. Eng*, **2011**; 5(1), 2–10.
11. Park J. N.; McFarland E. W. A highly dispersed Pd–Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂. *J. Catal*, **2009**, 266, 92–97.
12. Sabatier P.; Senderens J.B. The father of the chemical theory of catalysis.

Acad. Sci, **1902**, 134, 514-516.

13. Никольский Б. П. Справочник химика том 1. Москва, Ленинград, Химия. **1966**, 1072 с.

14. James T. Richardson. Improved Sabatier reactions for in situ resource utilization on Mars missions, *ISSO. UHCL/UH*, **1999-2000**, 1, 84–86.

15. Swapnesh A.; Srivastava V. C.; Mall I. D. Comparative Study on Thermodynamic Analysis of CO₂ Utilization Reactions. *Chem. Eng. Techno.*, **2014**, 37, 1765-1777.

16. Molino A.; Braccio G. Synthetic natural gas SNG production from biomass gasification. *Fuel Process. Technol*, **2015**, 139, 425-429.

17. Gao J.; Wang Y.; Ping Y.; Hu D.; Xu G.; Gu F.; Su F. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Advances*, **2012**, 2, 2358- 2368.

18. Zangeneh F.T.; Sahebdehfar S.; Ravanchi M.T. *J. Nat. Gas Chem*, Conversion of carbon dioxide to valuable petrochemicals: An approach to clean development mechanism, **2011**, 20, 219–231.

19. Xiaoding X.; Moulijn J.A. Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products. *Energy Fuels* **1996**, 10, 305–325.

20. Inoue, S.; Yamazaki, Y. Eds.; Kodansha: Tokyo, Japan, Green Chemistry Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. **1982**, 402 p.

21. Ma, J.; Sun, N.; Zhang, X.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen over CuO/ZnO/ZrO₂ promoted catalysts. *Catal. Today*, **2009**, 148, 221–231.

22. Jacquemin M.; Beuls A.; Ruiz P. Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism. *Catalysis Today*, **2010**, 157, 462-466.

23. M. Greyson, J.J. Demeter, M.D. Schlesinger, G.E. Johnson, J. Jonakin, J.W. Myers. Synthesis of Methane, D.O. Interior Report 5137, Bureau of Mines, U.S., **1955**, 47, 1253- 1257.

24. Xiong Su.; Jinghua Xu.; Binglian L.; Hongmin D. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies. *Energy Chemistry*, **2016**, 25, 553-565.
25. Carlos V. Miguel.; Miguel A. Soria.; Adelio Mendes.; Luis M. Madeira. Direct CO₂ hydrogenation to methane or methanol from postcombustion exhaust streams e A thermodynamic study. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2015**; 22, 1-8.
26. Thomas J.M.; Thomas W.J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH, Weinheim, **1997**, ISBN 3-527-29239-X.
27. C.N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. 2nd ed., Krieger Publishing, Malabar, FL, **1991**.
28. A. Nielsen (Ed.), Ammonia: Catalysis and Manufacture, Springer, Heidelberg ,**1995**.
29. Bresler S.A.; Ireland J.D. Chemical and Process Engineering. Chem. Eng. **1972**, 1, 94.
30. Auldrige L.; Cantrell A. Applied Industrial Catalysis. Oil Gas J. 78, 52, **1980**, 75.
31. Principles of Sustainable Energy Systems, Second Edition <http://www.fischer-tropsch.org>
32. Bligaard T.; Norskov J.K.; Dahl, S.; Matthiesen J.; Christensen C.H.; Sehested J. Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience. *J. Catal.* **2004**; 224: P. 206.
33. Norskov J.K.; Bligaard T.; Logadottir A. Catalytic hydrogen production and chemistry on transition metals. *J. Catal.* **2002**; 209, 275-278.
34. Andersson M.P.; Bligaard T.; Kustov, A.L.; Larsen K.E. Heterogeneous Catalysis at Nanoscale for Energy Applications. *J. Catal.* **2006**, 239, 501.
35. Vannice M.A.; Catalysis: Science and Technology. *J. Catal.* **1977**, 50, 228.
36. Andersson M.P.; Bligaard T.; Kustov A.L. K.E. Patent WO 2007-025691-A1, **2007**; to Haldor Topse A/S.

37. Jacobsen C.J.; Dahl H. S.; Clausen B.; Bahn S.; Logadottir A. Catalyst Design by Interpolation in the Periodic Table: Bimetallic Ammonia Synthesis Catalysts. *J. Am. Chem Soc.* **2001**, 123, 8404-8405.
38. Jacobsen C.J.H. Novel class of ammonia synthesis catalysts. *Chemical Communications.* **2000**, 12, 1057-1058.
39. Ruban A.V.; Skriver H.L.; Norskov J.K. Surface segregation energies in transition-metal alloys. *Phys. Rev. B*, **1999**; 59, 15900.
40. Pareto V. *Manuale di Economia Politia*, Societa Editrice Libreria, Milano, **1906**.
41. Ishihara T.; Eguchi K.; Arai H. Hydrogenation of carbon monoxide over SiO₂-supported Fe-Co, Co-Ni and Ni-Fe bimetallic catalysts. *Appl. Catal. A. Gen.* **1987**, 30, 225-238.
42. Boellaard E.; Van der Kraan A.M.; Geus J.W. Preparation, reduction and CO chemisorption properties of cyanide-derived Ni_xFe/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. A. Gen.*, **2002**, 224, 1-20.
43. Wang J.G.; Liu C.J.; Zhang Y.P. Partial oxidation of methane to syngas over glow discharge plasma treated Ni-Fe/Al₂O₃. *catalyst. Catal. Today*, **2004**, 89, 183-191.
44. Zeifert B.H.; Salmones J.; Hernandez J.A. Physicochemical and catalytic properties of iron-promoted Raney-nickel catalysts obtained by mechanical alloying. *Catal. Lett*, **1999**, 63, 161-165.
45. Mori S.; Xu W.C.; Ishidzuki T. Mechanochemical activation of catalysts for CO₂ methanation. *Appl. Catal. A. Gen.* **1996**, 137, 255-268.
46. North American Catalysis Society. <http://www.nacatsoc.org>
47. Council for Chemical Research. <http://www.ccrhq.org>
48. Chorkendorff I.; Niemantsverdriet J.W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 464 s.
49. Theleritis D.; Souentie S.; Siokou A.; Katsaounis A.; Vayenas C. G. Hydrogenation of CO₂ over Ru/YSZ, *Electro promoted Catalysts ACS Catal.*, **2012**, 2, 770-780.

50. Kwak J. H.; Kovarik L.; Szanyi J. Heterogeneous Catalysis on Atomically Dispersed Supported Metals: CO₂ Reduction on Multifunctional Pd Catalysts, *ACS Catal.*, **2013**, 3, 2449–2455.

51. Janlamool J.; Praserttham P.; Jongsomjit B. Ti-Si composite oxide-supported cobalt catalysts for CO₂ hydrogenation. *Gas Chem.*, **2011**, 20, 558–564.

52. Guilin Z.; Tian W.; Hongmei X.; Xuxu Z. Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 10012–10018.

53. Zhou G. L.; Wu T.; Zhang H. B.; Xie H. M.; Feng Y. C. Carbon dioxide methanation on ordered mesoporous Co/Kit-6 catalyst, *Chem. Eng. Commun.*, **2014**, 201, 233–240.

54. Shin H. H.; Lu L.; Yang Z.; Kiely C. J.; McIntosh S. Cobalt Catalysts Decorated with Platinum Atoms Supported on Barium Zirconate Provide Enhanced Activity and Selectivity for CO₂ Methanation, *ACS Catal.*, **2016**, 6, 2811–2818.

55. Karelovic A.; Ruiz P. CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism, *Appl. Catal., B*, **2012**, 113–114, 237–249.

56. Kwak J. H.; Kovarik L.; Szanyi J. Heterogeneous Catalysis on Atomically Dispersed Supported Metals: CO₂ Reduction on Multifunctional Pd Catalysts, *ACS Catal.*, **2013**, 3, 2094–2100.

57. Younas M.; Kong L. L.; Bashir M. J. K.; Nadeem H.; Shehzad A.; Sethupathi S. Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂, *Energy Fuels*, **2016**, 30, 8815–8831.

58. Li W.; Wang H.; Jiang X.; Zhu J. A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 7651–7669.

59. Duan X.; Qian G.; Zhou X.; Sui Z.; Chen D.; Yuan W. Tuning the size and shape of Fe nanoparticles on carbon nanofibers for catalytic ammonia decomposition. *Appl Catal B Environ*, **2011**, 101, 189–196.

60. Hwang S.; Lee, J.; Hong U.; Seo J.; Jung J.; Koh D. Methane production from carbon monoxide and hydrogen over nickel–alumina xerogel catalyst: Effect of nickel content. *J Ind Eng Chem*, **2011**, 17, 154-157.
61. Bligaard T. J.; Nørskov K.; Dahl S.; Matthiesen, J. The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. *J. Catal.*, **2004**, 224, 206-217.
62. Sehested J.; Dahl S.; Jacobsen J.; Rostrup-Nielsen J.R. Methanation of CO over Nickel: Mechanism and Kinetics at High H₂/CO Ratios. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 2432-2438.
63. Zubkov T.; Morgan G.A. The effect of atomic steps on adsorption and desorption of CO on Ru (109). *Surf. Sci*, **2003**, 526, 57-71.
64. Mavrikakis M.; Bäume M.; Freund H.J.; Nørskov, J.K.; Structure Sensitivity of CO Dissociation on Rh Surfaces. *Catal. Lett.*, **2002**, 81, 153-156.
65. Nørskov J.K.; Bligaard T.; Logadottir A. Universality in Heterogeneous Catalysis. *J. Catal.* **2002**, 209, 275-278.
66. Watson G.H. Methanation Catalysts, *IEA Coal Research, London*, **1980**, 55s.
67. Jacquemin, M.; Beuls, A.; Ruiz, P. Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism. *Catal. Today* **2010**, 157, 462–466.
68. Frontera P.; Macario A.; Ferraro M.; Antonucci P. Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review; *Catalysts*, **2017**, 7, 59.
69. Beuls, A.; Swalus, C.; Jacquemin, M.; Heyen, G.; Karelovic, A.; Ruiz, P. Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 113–114, P. 2–10.
70. Karelovic, A.; Ruiz, P. CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/-Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 113–114, P. 237–249
71. Swalus, C.; Jacquemin, M.; Poleunis, C.; Bertrand, P.; Ruiz, P. CO₂ methanation on Rh/-Al₂O₃ catalyst at low temperature: “In situ” supply of

hydrogen by Ni/activated carbon catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 125, 41–50.

72. Karelavic, A.; Ruiz, P. Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts. *J. Catal.* **2013**, 301, 141–153.

73. Zhang, Z.L.; Kladi, A.; Verykios, X.E. Effects of Carrier Doping on Kinetic Parameters of CO₂ Hydrogenation on Supported Rhodium Catalysts. *J. Catal.* **1994**, 148, 737–747.

74. Deleitenburg, C.; Trovarelli, A. Metal-Support Interactions in Rh/CeO₂, Rh/TiO₂, and Rh/Nb₂O₅ Catalysts as Inferred from CO₂ Methanation Activity. *J. Catal.* **1995**, 156, 171–174.

75. Kowalczyk, Z.; Stołeczki, K.; Rarog-Pilecka, W.; Miskiewicz, E.; Wilczkowska, E.; Karpinski, Z. Supported ruthenium catalysts for selective methanation of carbon oxides at very low CO_x/H₂ ratios. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, 342, 35–39.

76. Li, T.; Wang, S.; Gao, D.; Wang, S. Effect of support calcination temperature on the catalytic properties of Ru/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ for methanation of carbon dioxide. *J. Fuel Chem. Technol.* **2014**, 42, 1440–1446.

77. Garbarino, G.; Bellotti, D.; Riani, P.; Magistri, L.; Busca, G. Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 9171–9182.

78. Xu, J.; Su, X.; Duan, H.; Hou, B.; Lin, Q.; Liu, X.; Pan, X.; Pei, G.; Geng, H.; Huang, Y.; et al. Influence of pretreatment temperature on catalytic performance of rutile TiO₂-supported ruthenium catalysts in CO₂ methanation. *J. Catal.* **2016**, 333, 227–237.

79. Tada, S.; Ochienga, O.J.; Kikuchi, R.; Haneda, T.; Kameyama, H. Promotion of CO₂ methanation activity and CH₄ selectivity at low temperatures over Ru/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 10090–10100.

80. Xu, J.; Lin, Q.; Su, X.; Duan, H.; Geng, H.; Huang, Y. CO₂ Methanation over TiO₂-Al₂O₃ Binary Oxides Supported Ru Catalysts. *Chin. J. Chem. Eng.* **2016**, 24, 140–145.
81. Schuurman, Y.; Mirodatos, C.; Ferreira-Aparicio, P.; Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. Bifunctional pathways in the carbon dioxide reforming of methane over MgO-promoted Ru/C catalysts. *Catal. Lett.* **2000**, 66, 33–37.
82. Albers, P.; Pietsch, J.; Parker, S.F. Poisoning and deactivation of palladium catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, 173, 275–286.
83. Borodzinski, A.; Bond, G.C. Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts. Part 1. Effect of Changes to the Catalyst During Reaction. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2006**, 48, 91–144.
84. Martins, J.; Batail, N.; Silva, S.; Rafik-Clement, S.; Karelovic, A.; Debecker, D.P.; Chaumonnot, A.; Uzio, D. CO₂ hydrogenation with shape-controlled Pd nanoparticles embedded in mesoporous silica: Elucidating stability and selectivity issues. *Catal. Commun.* **2015**, 58, 11–15.
85. Liu, C.; Cundari, T.R.; Wilson, A.K. CO₂ reduction on transition metal (Fe, Co, Ni, and Cu) surface: In comparison with homogeneous catalysis. *J. Phys. Chem. C.* **2012**, 116, 5681–5688.
86. Solymosi, F. The bonding, structure and reaction of CO₂ adsorbed on clean and promoted metal surface. *J. Mol. Catal.* **1991**, 65, 337–358.
87. Choe, S.J.; Park, D.H.; Huh, D.S. Adsorption and dissociation reaction of carbon dioxide on Pt(111) and Fe(111) surface: MO-study. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, 21, 779–784.
88. Rahmani, S.; Rezaei, M.; Meshkania, F. Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline Al₂O₃ for CO₂ methanation. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20, 1346–1352.
89. Karelovic A, Ruiz P. CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/gamma-Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and New Advances in Hydrogenation Processes - Fundamentals and Applications reaction mechanism. *Appl Catal B: Environ.* **2012**, 113, 237–249.

90. Takano, H.; Kirihata, Y.; Izumiya, K.; Kumagai, N.; Habazaki, H.; Hashimoto, K. Highly active Ni/Y doped Zr₂O catalyst for CO₂ methanation. *App. Surf. Sci.* **2016**, 358, 653–663.

91. Bashiri N, Royae S, Sohrabi M. The catalytic performance of different promoted iron catalysts on combined supports Al₂O₃ for carbon dioxide hydrogenation. *Springer Science+Business Media B.V.* **2017**.

92. Le T., Kim T., Lee S., and Park E. CO and CO₂ methanation over Ni catalysts supported on alumina with different crystalline phases. *Korean J. Chem. Eng.*, **2017**, 34(7), 1-10.

93. Du, G.; Lim, S.; Yang, Y.; Wang, C.; Pfefferle, L.; Haller, G.L. Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction. *J. Catal.* **2007**, 249, 370–379.

94. Aziz, M.A.A.; Jalil, A.A.; Triwahyono, S.; Sidik, S.M. Methanation of carbon dioxide on metal-promoted mesostructured silica nanoparticles. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, 486, 115–122.

95. Fukuhara C., Hayakawa K., Suzuki Y., Kawasaki W., Watanabe R., A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: a honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources, *Appl. Catal. A*, **2017**, 532, 12–18.

96. Tada S., Shimizu T., Kameyama H., Haneda T., Kikuchi R., Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, 37 (7), 5527–5531.

97. Kong D., Zhu J., Ernst K.-H., Low-temperature dissociation of CO₂ on a Ni/CeO₂(111)/Ru(0001) model catalyst, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120 (11), 5980–5987.

98. Ratchahata S, Sudoha M, Suzukib Y, Kawasakib W, Watanabeb R, Fukuharab C. Development of a powerful CO₂ methanation process using a structured Ni/CeO₂ catalyst, *Journal of CO₂ Utilization*, **2018**, 24, 210–219.

99. Cai M., Wen J., Chu W., Cheng X., Li Z., Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: effects of ZrO₂ promoter and preparation method of novel ZrO₂-Al₂O₃ carrier, *J. Nat. Gas Chem.*, **2011**, 20 (3), 318–324.
100. Pan Q., Peng J., Sun T., Gao D., Wang S., CO₂ methanation on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts for the production of synthetic natural gas, *Fuel Process. Technol.* **2014**, 123, 166–171.
101. Zhao K, Wang W, Li Z. Highly efficient Ni/ZrO₂ catalysts prepared via combustion method for CO₂ methanation. *Journal of CO₂ Utilization* **2016**, 16 236–244.
102. Scir, S.; Crisafulli, C.; Maggiore, R.; Minic, S.; Galvagno, S. Influence of the support on CO₂ methanation over Ru catalysts: An FT-IR study. *Catal. Lett.* **1998**, 51, 41–45.
103. Eckle, S.; Anfang, H.G.; Behm, R.J. Reaction Intermediates and side products in the methanation of CO and CO₂ over supported Ru catalysts in H₂-rich reformat gases. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 115, 1361-1367.
104. Graca, I.; Gonzalez, L.V.; Bacariza, M.C.; Fernandes, A.; Henriques, C.; Lopes, J.M.; Ribeiro, M.F. CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, 147, 101-110
105. Martin N. M., Velin P., Skoglundh M., Bauer M. and Carlsson P. A., Catalytic hydrogenation of CO₂ to methane over supported Pd, Rh and Ni catalysts *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, 7, 1086-1094.
106. Li W., Nie X., Jiang X., Zhang A., Ding F., Liu M., Liu Z., ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂ methanation. *Appl. Catal., B*, **2018**, 220, 397-408.
107. Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов, Госнауктехиздат, **1962**, 608с.
108. Вол А. Е., Строение и свойства двойных металлических систем, ГИФМЛ, **1962**, 982с.
109. Kubaschewski, Iron-Binary Phase Diagrams, eBook ISBN 978-3-662-08024-5, Berlin: Springer Verlag, **1982**, 84 p.

110. Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов, М., "Металлургия", 1966; Теория ферромагнетизма металлов и сплавов, М., ИЛ, 1963.

111. Грум-Гржимайло Н. В., Химические связи в металлических сплавах, М., Изд-во АН СССР, 1960, стр.93.

112. Нейман М.Б., Шушунов В. А., Кинетический метод физико-химического анализа, М. - Л., Изд-во АН СССР, 1948, 240с.

113. Yang C.W.; Williams D.B. A Revision of the Fe-Ni Phase Diagram at Low Temperatures, *Journal of Phase Equilibria*, 1996, 17(6), 522.

114. Miller K. J.; Sofman M. ; McNerny K.; McHenry M. E. Metastable γ -FeNi nanostructures with tunable Curie temperature, *Journal of Applied Physics*, 2010, 107, 09A305.

115. Ohodnicki P. R.; Park S. Y.; Laughlin D. E. Crystallization and thermal-magnetic treatment of Co-rich HiTPerm-type alloys. *J. Appl. Phys.* 2008, 103, 07E729.

116. Ohodnicki P. R.; Park S. Y.; Laughlin D. E. Phase evolution and field-induced magnetic anisotropy of the nanocomposite three-phase fcc, hcp, and amorphous soft magnetic alloy $\text{Co}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$. *J. Appl. Phys.* 2008, 103, 07E740.

117. Ohodnicki P. R.; Park S. Y.; Laughlin D. E. Composition and non-equilibrium crystallization in partially devitrified co-rich soft magnetic nanocomposite alloys. *Acta Mater.* 2009, 57, 87-96.

118. Greer A. L.; Whitaker I. T. Mater. Sci. Forum 386–388, 772002. K. B. Reuter, D. B. Williams, and J. I. Goldstein, *Metall. Trans.* 1989, A 20, 719.

119. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., edited by T. B. Massalski, *ASM International, Materials Park, OH*, 1990, 2, 1735–1738.

120. Graef M. D.; McHenry M. E. Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry. *Cambridge University Press, New York*, 2007, 620–623.

121. Prairie M.; Renken A.; Highfield J.G. A fourier transform infrared spectroscopic study of CO₂ methanation on supported ruthenium. *J.Catal.* **1991**, 129, 130–144.

122. Leitenburg C.; Trovarelli A.; Kaspar J. A Temperature-Programmed and Transient Kinetic Study of CO₂ Activation and Methanation over CeO₂ Supported Noble Metals. *Journal of Catalysis*, **1997** 166, 98-107.

123. Beuls, A.; Swalus C.; Jacquemin M. Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B*, **2012**, 113–114, 2–10.

124. Lapidus A. L.; Gaidai N. A.; Nekrasov N. V. The mechanism of carbon dioxide hydrogenation on copper and nickel catalysts *Pet. Chem.*, **2007**, 47, 75-82.

125. Fechete I.; Vedrine C. Nanoporous Materials as New Engineered Catalysts for the Synthesis of Green Fuels. *Molecules*, **2015**, 20, 5638-5666.

126. Zhang J.G.; Wang H.; Dalai A.K. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of Catalysis*, **2007**, 249, 300-310.

127. Chen L.; Zhu Q.S.; Wu R.F. Effect of Co–Ni ratio on the activity and stability of Co–Ni bimetallic aerogel catalyst for methane Oxy-CO₂ reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 2128–2136.

128. Takanabe K.; Nagaoka K.; Nariai K. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of Catalysis*, **2005**, 232, 268–275.

129. Xu J.K.; Zhou W.; Li Z.J. Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2009**, 34, 6646–6654.

130. Zhang J.G.; Wang H.; Dalai A.K. Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄. *Applied Catalysis A: General*. **2008**, 339, 121–129.

131. Dorner W.; Hardy R.; Williams W. Heterogeneous catalytic CO₂ conversion to value-added hydrocarbons. *Energy Environ. Sci.*, **2010**, 3, 884–890.

132. Marwood M.; Doepper R.; Renken A. In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO₂. *Appl. Catal. A*, **1997**, 151, 223-246.

133. Watwe, R.M.; Bengaard, H.S.; Rostrup-Nielsen, J.R.; Dumesic, J.A.; Norskov, J.K. Theoretical Studies of Stability and Reactivity of CH_x Species on Ni(111). *J. Catal.* **2000**, 189, 16-30.

134. Ackermann, M.; Robach, O.; Walker, C.; Quiros, C.; Isern H.; Ferrer, S. Hydrogenation of carbon monoxide on Ni(111) investigated with surface X-ray diffraction at atmospheric pressure *Surf. Sci.* **2004**, 557, 21–30.

135. Peebles D. E.; Goodman D. W.; White, J. M. Methanation of carbon dioxide on nickel (100) and the effects of surface modifiers. *J. Phys.Chem.*, **1983**, 87, 4378–4387.

136. Yamasaki M.; Habazaki H. Asami, K. K. Effect of tetragonal ZrO₂ on the catalytic activity of Ni/ZrO₂ catalyst prepared from amorphous Ni–Zr alloys. *Catalysis Communications*, **2006**,7, 24–28.

137. Ge Q.; Kiennemann A.; Roger A.C. Advances in the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2004**, 13 (1), 41–44.

138. Ocampo F.; Louis B.; Roger A.C. Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol–gel method. *Applied Catalysis A: General*. **2009**, 369, 90–96.

139. F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minsker, A.C. Roger, Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts for carbon dioxide methanation. *Applied Catalysis A-General*, **2011**, 392, 36–44.

140. Gupta, N. M.; Londhe, V. P.; Kamble, V. S. Gas-Uptake, Methanation, and Microcalorimetric Measurements on the Coadsorption of CO and H₂ over Polycrystalline Ru and a Ru/TiO₂ Catalyst. *J. Catal.* **1997**, 169,423-437.

141. Choe S.; Kang H.; Kim S. Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO₂ Methanation on the Ni(111) Surface: ASED-MO Study. *Korean Chem. Soc.*, **2005**, 26, 1682-1688.

142. Jwa E.; Lee S.B.; Lee H.W.; Mok, Y.S. Plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO₂ over Ni–zeolite catalysts. *Fuel Process. Technol.* **2013**, 108, 89-93.

143. Zhen W. ; Li B. ; Lu, G. Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni–Ru/ γ -Al₂O₃ via modulating impregnation sequence and controlling surface active species. *J. Ma, RSC Adv.* **2014**, 4, 16472-16479.

144. Yaccato, K.; Carhart, R.; Hagemeyer, A.; Lesik, A.; Strasser, P.; Volpe, A. F., Jr.; Turner, H.; Weinberg, H.; Graselli, R. K.; Brooks, C. Competitive CO and CO₂ methanation over supported noble metal catalysts in high throughput scanning mass spectrometer. *Appl. Catal., A* **2005**, 296, 30-48.

145. Kim, H. Y.; Lee, H. M.; Park, J.-N. Bifunctional Mechanism of CO₂ Methanation on Pd-MgO/SiO₂ Catalyst: Independent Roles of MgO and Pd on CO₂ Methanation. *J. Phys. Chem.* **2010**, 114, 7128-7131.

146. Fujita S.; Terunuma H.; Nakamura M.; Takezawa N. Mechanisms of methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 30, 1146–1151.

147. Vesselli E.; Ding, L. D. R. X.; Baraldi A. Carbon Dioxide Hydrogenation on Ni(110). *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 11417–11422.

148. Upham D.C.; Derk A.R.; Sharma S.; Metiu H. McFarland E.W. CO₂ methanation by Ru-doped ceria: the role of the oxidation state of the surface. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 1783-1791.

149. Pallavi B.; Ganga P.; Swapan, K. P. Methane formation from the hydrogenation of carbon dioxide on Ni (110) surface – a density functional theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 5701-5706.

150. Aldana, P.A.; Ocampo F.; Kobl, K.; Louis B. Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catal. Today*, **2013**, 215, 201-207.

151. Ibraeva, Z.A.; Nekrasov, N.V.; Gudkov, B.S.; Yakerson, V.I.; Beisembaeva, Z.T.; Golosman, E.Z.; Kiperman, S.L. Theor. Kinetics of

methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst. *Exp. Chem.* **1990**, 26, 620-624.

152. Sanchez-Escribano, V.; Larrubia-Vargas, M.A.; Busca, G. On the mechanisms and the selectivity determining steps in syngas conversion over supported metal catalysts: An IR study. *Appl. Catal. A* **2007**, 316, 68–74.

153. Andersson, M. P.; Abild-Pedersen, F.; Remediakis, I. N.; Bligaard, T.; Jones, G.; Engbk, J.; Lytken, O.; Horch, S.; Nielsen, J. H.; Sehested, J.; Rostrup-Nielsen, J. R.; Norskov, J.K.; Chorkendorff, I. Structure sensitivity of the methanation reaction: H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces. *J. Catal.* **2008**, 255, 6-19.

154. Schlid C.; Wokaun A.; Baiker, A. On the mechanism of CO and CO₂ hydrogenation reactions on zirconia-supported catalysts: a diffuse reflectance FTIR study: Part I. Identification of surface species and methanation reactions on palladium/zirconia catalysts. *J Molec Catal*, **1990**, 63, 223-242.

155. Brennan D. The adsorption of carbon dioxide on evaporated metal films. *Soc. Lond. A.* **1965**, 258, 375-386.

156. Kharaji A. G.; Shariati A.; Takassi M. A. A novel γ -Alumina supported Fe-Mo bimetallic catalyst for reverse water gas shift reaction. *Chinese J. of Chem. Eng.* **2013**, 21, 1007-1014.

157. Qin, S., Zhang, C., Xu, J., Yang, Y., Xiang, H. Fe-Mo interactions and their influence on Fischer-Tropsch synthesis performance. *Appl. Catal. A.* **2011**, 392, 118-126.

158. Korner H.; Linder H.; Welder G.; Kreuzer H.J. The effect of carburization and oxygen exposure on the reaction of carbon monoxide on iron films at 573 K under a pressure between 5 and 10 mbar . *Appl. Surface Sci.* **1984**, 18, 361-365.

159. Vink T.; Gijzeman L.J.; Geus J.W. CO interaction with Fe (100): Effects of carbon and oxygen adlayers on co adsorption isotherms. *Surf. Sci.* **1985**, 150, 14-23.

160. Althenayan F.M.; Yei F.S.; Kennedy E.M.; Dlugogorski B.Z. Bimetallic Co-Ni/Al₂O₃ catalyst for propane dry reforming: estimation of reaction metrics from longevity runs. *Ch.En.S.* **2010**, 73, 65-66.

161. Sousa F.F.; Sousa H.S.A.; Oliveira A.C.; Junior M.C.C.; Ayala A.P.; Barros E.B. Nanostructured Ni-containing spinel oxides for the dry reforming of methane: effect of the presence of cobalt and nickel on the deactivation behavior of catalysts. *IJHE*, **2012**, 12, 37-3201.

162. DjinoVIC P.; Osojnik C.I.G.; Erjavec B.; Pintar A. Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts. *Appl Catal B*, **2012**, 70, 125-259.

163. Fujita S.; Terunuma H.; Kobayashi H.; Takezawa N. Methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel catalyst under the transient state. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1987**, 33, 179-184.

164. Ibraeva Z.A.; Nekrasov, N.V.; Gudkov B.S. Kinetics of methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst. *Theoretical and Experimental Chemistry*, **1991**, 26, 584-588.

165. Dorner R.W.; Hardy D. R.; Williams F.W. Heterogeneous catalytic CO₂ conversion to value-added hydrocarbons. *Energy Environ. Sci.*, **2010**, 3, 884-890.

166. Chang F.W.; Kuo M.S.; Tsay M.T.; Hsieh M.C. Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation. *Appl. Catal., A*, **2003**, 247, 309-320.

167. Adriana M.; Claudia C. Carbon dioxide conversion to methane over supported Nickel base catalysts. *Rev. Roum. Chim.*, **2015**, 60(2-3), 249-256.

168. Aziz M.A.; Jalil A.A.; Triwahyono S.; Mukti R.R. Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**, 147, 359-368.

169. Hwang S.; Hong U.G.; Lee J.; Baik J.H.; Koh D.J. Methanation of Carbon Dioxide Over Mesoporous Nickel-M-Alumina (M = Fe, Zr, Ni, Y, and Mg) Xerogel Catalysts: Effect of Second Metal. *Catal. Lett.*, **2012**, 142, 860-868.

170. Marinoiu A.; Gheorghe I.; Cobzaru C. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol using heterogeneous catalysts. *React. Kinet. Mechanism Catal.*, **2010**, 99, 111-118.

171. Marinoiu A.; Carcadea E. Carbon dioxide conversion to methane over nickel base catalyst. *Advances in Environmental and Agricultural Science*, **2015**, 127-134.

172. Gu X.; Zhu W.; Jia C.; Zhao R.; Schmidt W. Synthesis and microwave absorbing properties of highly ordered mesoporous crystalline NiFe_2O_4 . *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5337-5339.

173. Muraleedharan N.; Hoang Y.; Freddy K. Nanocast mesoporous mixed metal oxides for catalytic applications. *Comptes Rendus Chimie*, **2014**, 17, 641-655.

РОЗДІЛ 2

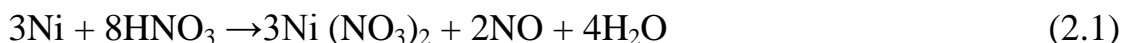
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Синтез масивних Ni-Fe каталізаторів

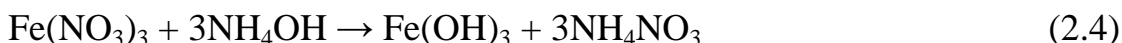
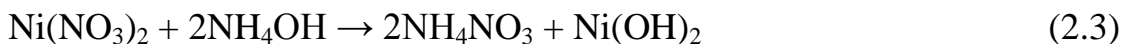
Для одержання каталізаторів використовувалися дві методики синтезу. Одна із них полягає в осадженні заданого співвідношення нітратів металів розчином аміаку, а інша методика полягає у розкладі нітратних солей.

Методика №1:

1. Розраховану кількість заданого співвідношення металів повністю розчиняли у концентрованій азотній кислоті при нагріванні на піщаній бані та активному перемішуванні:



2. Одержаний розчин охолоджували до кімнатної температури після чого поступово добавляли розчин аміаку у кількості необхідній для досягнення рН= 7. При цьому спостерігалось випадіння осаду коричневого кольору.



3. Висушування на піщаній бані при температурі 110 °С протягом 4 год.

4. Витримання за атмосферного тиску при температурі 300 °С протягом 5 год.



5. Відновлення газовою сумішшю, що складається із 50 об. % H₂, та 50 об. % He протягом 4 год за атмосферного тиску та температури 300 °С.



6. Припрацювання у реакційній суміші, що складається із 2 об. % CO₂, 55 об. % H₂ та 43 об. % He.

Методика №2:

Усі стадії синтезу аналогічні до методики №1 за виключенням осадження розчином аміаку.

2.2. Синтез Ni-Fe - каталізаторів нанесених на Al₂O₃

Для одержання каталізаторів, у яких активна маса нанесена на інертний носій використовували методику просочування носія водним розчином солей активної маси каталізатора [174]. Цей спосіб досить простий у виконанні та, що особливо важливо, дозволяє одержати нанесений каталізатор, у якому активна маса рівномірно розподілена по поверхні носія. Одержання каталізатора за такою методикою можна розділити на декілька стадій: 1) підготовка носія та визначення його вологості; 2) обробка носія розчином солі активної маси; 3) сушка та прожарювання; 4) відновлення; 5) формування каталізатора у реакційній суміші.

Для одержання нанесених каталізаторів з Ni-Fe активною фазою використовували два типи оксиду алюмінію: α -Al₂O₃ та γ -Al₂O₃, що мають різні значення питомої поверхні для кожного типу. Дані наведені у таблиці 2.1

Таблиця 2.1.

Перелік носіїв, їх позначення та величина питомої поверхні

Позначення	Тип носія	S _{пит} , м ² /г
A1	α -Al ₂ O ₃	190
A2	α -Al ₂ O ₃	68
A3	γ -Al ₂ O ₃	310
A4	γ -Al ₂ O ₃	415

Використовуючи зазначений вище принцип нанесення активної маси на носій були синтезовані Ni-Fe каталізатори, нанесені на оксиди алюмінію, опис яких наведений у таблиці 2.1. Синтез проводився у декілька етапів:

1. Попередня термічна обробка носія при температурі 300-400 °С для видалення домішок, що можуть міститися а поверхні носія.

2. Приготування розчину нітратів металів із заданим співвідношенням металів шляхом розчинення у концентрованій нітратній кислоті.

3. Просочування носія розчином солі активної маси (об'єм розчину визначався по вологоємності носія) з подальшим висушуванням та прожарюванням.

4. Відновлення у потоці воднево-гелієвої суміші (50 об. % H₂, 50 об. % He) протягом 2 год за атмосферного тиску та температури 450 °С

5. Формування каталізатора у реакційній суміші аналогічно до п.6 методики №1 синтезу масивних каталізаторів.

2.3. Термогравіметричний аналіз

Термогравіметричний аналіз (ТГА) використовувався для дослідження процесу відновлення оксидних каталізаторів до їх металічного стану та визначення оптимальної температури відновлення зразків каталізаторів. Для цього наважку каталізатора нагрівали у атмосфері аргону та водню (Ar - 50 об.%, H₂ - 50 об.%) від кімнатної температури до 500 °С зі швидкістю 10 °С/хв. Схема термогравіметричної установки наведена на рисунку 2.1.

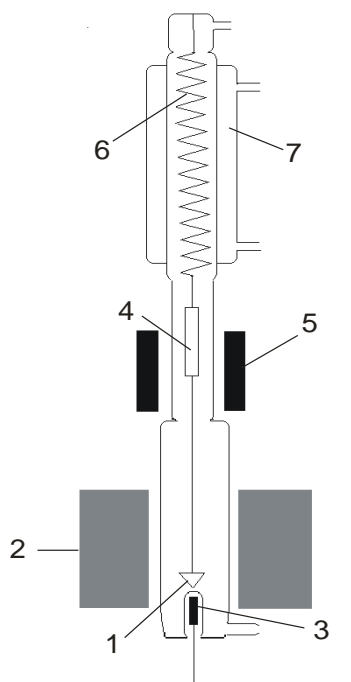


Рис. 2.1. Схема реактора для проведення термогравіметричних досліджень: 1 – тигель, у який поміщена наважка зразка; 2 – пічка для нагріву; 3 – термопара; 4 – стрижень; 5 – лінійний трансформатор; 6 – пружина; 7 – скляний корпус.

Принцип роботи реактора полягає у наступному: в результаті нагрівання зразка каталізатора (1) відбувається зміна його маси, що приводить до зміни положення пружини (6), яка розміщена у скляному термостатованому корпусі (7). При цьому відбувається переміщення стрижня (4), яке фіксується за допомогою лінійного трансформатора (5). Деформація пружини пропорційна зміні маси зразка і перетворюється в електричний сигнал при русі стрижня (4) лінійного трансформатора. Температура зразка змінюється за допомогою печі (2) та вимірюється термопарою (3). Виходячи із задач дослідження гравіметрична частина установки може працювати як у вакуумі так і у заданій газовій атмосфері. Відбір даних про температуру та масу зразка здійснюється за допомогою комп'ютера.

2.4. Дослідження каталітичної активності зразків

Каталітична активність зразків Ni-Fe системи досліджувалася у проточному реакторі за атмосферного тиску. Реакційна газова суміш складалася із 2 об. % CO₂, 55 об. % H₂ та 43 об. % He (гелій використовувався як газ носій). Загальна швидкість газового потоку складала 0,1 л/хв., а наважка каталізатора – 1г. Аналіз газової суміші проводився за допомогою детектора по теплопровідності на газовому хроматографі Shimadzu GC-2014.

На рис. 2.2 представлена схема установки для дослідження каталітичної активності зразків Ni-Fe системи. Кожен газ (CO₂, H₂ та He) подається по індивідуальній лінії за допомогою кранів тонкого регулювання (1), які дозволяють встановити їх вхідний потік із балонів у каталітичну установку. Керуючись правилами техніки безпеки водень подається не із балона а генерується безпосередньо перед використанням у реакції за допомогою електролізу води. Подальше регулювання потоків CO₂ та H₂ здійснюється за допомогою зміни рівня рідини у моностахах (2) та визначається відкаліброваними реометрами (3). Змішування газів та формування реакційної суміші відбувається безпосередньо перед реактором. Положення трьохходових кранів (4) до та після реактора, дозволяє запустити газову суміш як у реактор (7) так і поза ним у обвід (5). Після реактора чи обвідного шляху газова суміш піддається хроматографічному аналізу.

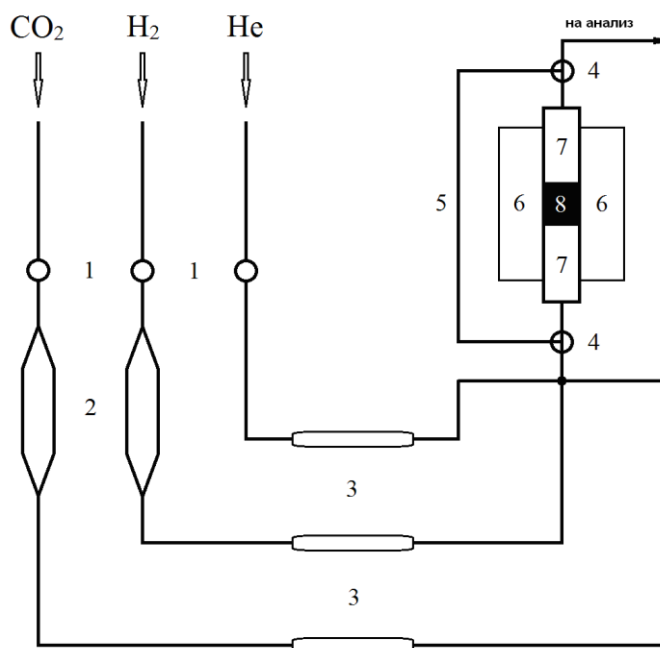


Рис. 2.2 Схема мікрокаталітичної установки: 1) крани тонкого регулювання; 2) скляні моностати; 3) відкалібровані реометри; 4) триходові крани; 5) обвід; 6) пічка; 7) реактор; 8) зразок каталізатору.

Зразок каталізатора розміщується у проточному лінійному реакторі (7), внутрішній діаметр якого 8 мм. Тісно до шару каталізатора розміщується тонка скляна трубка із запаяним кінцем (маншон), у якій розміщена термопара, за допомогою якої відбувається вимірювання температури каталізатора. Реактор поміщується у пічку, яка має програмований контролер (6). Це дозволяє досягти та утримувати задану температуру у реакторі.

Газова суміш розділялася на компоненти після реактора на хроматографічній колонці довжиною 1 м з внутрішнім діаметром 3 мм, у якості адсорбенту у колонці слугують молекулярні сита.

2.5. Температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія

Зразки каталізаторів одразу після проведення каталітичного експерименту та охолодження до кімнатної температури переносилися у кварцову кювету в потоці реакційного середовища. Після цього кювета зі зразком переносилася у мас-спектрометр та вакуумувалася до 10^{-4} - 10^{-5} Па за

кімнатної температури. Реактор, у який відбирається проба каталізатора, має оптимальний об'єм, який, по-перше, відповідає чутливості приладу, а, по-друге, виключає реадсорбцію. Швидкість нагріву зразка - 14°C/хв. Вимірювання температури відбувалося за допомогою термопари, яка заходила у близькому контакті з кюветою. Лінійний нагрів каталізатора забезпечувався програмованим терморегулятором РИФ-101. Для реєстрації десорбованих з поверхні каталізатора частинок використовували однополярний квадрупольний мас-спектрометр МХ7304А (Суми, Україна) з іонізацією електронами.

2.6. Низькотемпературна адсорбція аргону

Питома поверхня зразків каталізаторів вимірювалася хроматографічним методом низькотемпературної адсорбції аргону [175]. Суть методу полягає в тому, що досліджувані зразки каталізаторів аналізують в однакових умовах зі зразком-еталоном, природа якого близька до експериментальних каталізаторів, а питома поверхня відома та незмінна протягом тривалого часу. Припускаючи, що адсорбція газу-адсорбату (аргон) на зразках відбувається однаково та порівнюючи площі піків десорбції та величин наважок, розраховують значення питомої поверхні досліджуваного зразка за формулою:

$$S_{\text{пит}} = \frac{S \cdot S_0^e}{S^e q} \quad (2.9)$$

де S - площа десорбційного піку зразка, г; S^e - площа десорбційного піку еталона, г; $S_{\text{пит}}$ - питома поверхня зразка, м²/г; q - маса зразка у грамах. В якості еталону використовувалася наважка оксиду алюмінію з питомою поверхнею $S_0^e = 4,2$ м²/г. Допустима помилка вимірювання становить 10%. В експерименті використовується газова суміш, що складається із 10 об. % Ar (газ-адсорбат) та 90 об. % He (газ-носіє)

2.7. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз (РФА) - це метод кількісного та якісного визначення фазового складу твердих тіл. Основою цього методу є вивчення дифракційної картини рентгенівських променів, що відбиваються досліджуваним зразком. Дифрактограма кожної речовини є унікальною, і це дозволяє ідентифікувати окремі фази у поліфазних зразках. При рентгенофазовому аналізі за положенням дифракційних піків на дифрактограмі можна розрахувати брегівські кути θ , а також міжплощинні відстані за формулою Вульфа-Брегга:

$$2d\sin\theta = \lambda, \quad (2.10)$$

де λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

d – міжплощинна відстань;

θ - кут падіння.

Одержані із розрахунків дифрактограми міжплощинних відстаней порівнюють із вже відомими значеннями для індивідуальних фаз. Фазу можна вважати чітко визначеною та встановленою за наявності не менше трьох її найінтенсивніших ліній [176].

У роботі рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометрів MiniFlex 600 (Rigaku, Японія) з використанням монохроматичного CuK_α випромінювання ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) та ДРОН-4-07 (Буревестник, Росія) – випромінювання CoK_α ($\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$)

Рентгенівська трубка працювала в наступному режимі: напруга -40 кВ, струм - 15 мА, швидкість сканування 1-4 град/хв., у діапазоні кутів сканування 2θ 10-100°. Інтерпретацію фазового складу проводили з використанням аналітичного програмного забезпечення “Match!” (Crystal Impact, Германія).

Розміри кристалітів визначали за формулою Селякова-Шеррера по напівширині рефлексу на половині його висоти [120,177].

2.8. Скануюча електронна мікроскопія

Дослідження зразка на скануючому електронному мікроскопі дозволяє встановити морфологію та склад його поверхні

В скануючому електронному мікроскопі електронний промінь (енергія електронів у діапазоні 1-40 eV) сфокусований магнітними лінзами у 1-5 нм проєкцію (зонд), що сканує поверхню зразка. Потік часточок, які вибиваються із поверхні зразка (це можуть бути вторинні електрони, відбиті електрони, оже-електрони та характеристичне рентгенівське випромінювання) реєструється детекторами, після чого на основі цих даних будується зображення.

Реєстрація вторинних електронів (SEI детектор) дозволяє з високою роздільною здатністю встановити морфологію поверхні досліджуваного зразка. Водночас реєстрація розсіяних електронів (BEC детектор) корисна при проведенні елементного аналізу поверхні, оскільки дозволяє визначити склад та просторовий розподіл різних елементів на поверхні зразка.

У роботі скануюча електронна мікроскопія (SEM) використовувалася для визначення розмірів частинок, а також їх стан на поверхні масивних та нанесених каталізаторів.

Дослідження морфології та стану поверхні зразків проводилися за допомогою скануючого електронного мікроскопу PEMMA-102-2. Хімічний аналіз проводився методом енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС), кількісні розрахунки хімічного складу зроблені за методикою ZAF корекції

2.9. Дослідження кінетичних закономірностей реакції каталітичного метанування CO₂

У роботі для дослідження кінетики гетерогенних каталітичних процесів використовували безградієнтний реактор з поршнеvim турбулізатором, схема якого приведена на рис. 2.3.

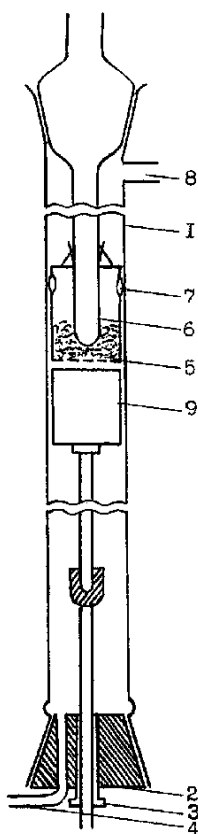


Рис. 2.3. Схема безградієнтного реактора для проведення кінетичних досліджень.

Корпус кварцового реактора (1) має циліндричну форму та вертикальне розташування. Нижня частина реактора закривається пробкою (2), що має латунну втулку (3), та штуцер (4) для подачі реакційної суміші. Температура в реакційній зоні контролюється термопарою хромель-копель, що розміщена у скляній трубці (6), яка, в свою чергу, герметично вводиться у реактор за допомогою шліфа. Комірка (5), у якій знаходиться каталізатор, укріплена скловолокном (7), бо має сітчасте дно для можливості циркуляції реакційної суміші через шари каталізатора. Ця комірка прикріплена до скляної трубки з термопарою таким чином, щоб термопара була у безпосередній близькості від зразка. Реакційна суміш виводиться із реактора через штуцер (8) і далі поступає на аналіз. Перемішування реакційної суміші для підтримування її концентрації постійною здійснюється оборотно-

поступальними рухами поршневого турбулізатора (9) зі скляним штоком. Рух поршня забезпечується механічним пристроєм, що з'єднаний з електродвигуном. Нагрівання реактора здійснюється за допомогою ніхромової спіралі, котра намотана на корпус реактора та ізольована від скла азбестовою ниткою.

Швидкість реакції (r , моль/с·м²) розраховувалась за формулою

$$r = \frac{cU}{gS} \quad (2.11)$$

де: c – концентрація CO₂ на виході з реактора, моль/м³; U – об'ємна швидкість газового потоку (1,67 10⁻⁶ м³/с); g – наважка каталізатора, г; S – питома поверхня каталізатора, м²/г.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2

174. Іщенко О.В.; Мешкініфар Р.С.; Захарова Т.М.; Дяченко А. Г. Активність Ni-Fe каталізаторів у реакції гідрогенування CO₂. *Вісник Київського національного університету. Хімія*, **2016**, 1(52), 63-65.

175. Буянов И. Е.; Карнаузов А. П.; Определение удельной поверхности хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, СО. *Изд. Наука*, **1965**. 321 с

176. Пентин Ю.А.; Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. Москва «Мир». **2003**, 683 с.

177. Monshi A.; Foroughi M.R.; Monshi R.M. Modified Sherrer equation to estimate more accurately nano-cristallite size using XRD, *World Journal of Nano Science and Engineering*, **2012**, 2, 154-160.

РОЗДІЛ 3

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАСИВНИХ Ni-Fe КАТАЛІЗАТОРІВ

Згідно літературних даних [178] каталітична активність системи Ni-Fe залежить від її фазового складу, тому в роботі досліджувалася каталітична активність Ni-Fe каталізаторів в широкому діапазоні концентрацій Ni. Для порівняння також досліджувалися зразки індивідуальних металів нікелю та заліза. Окрім того дослідження [85, 86] показали, що каталізатори на основі нікелю мають високі показники активності у реакції відновлення CO₂, а залізо є відомим структуруючим агентом [85].

В даній роботі для дослідження каталітичної активності були синтезовані зразки із заданим ваговим співвідношенням металів Ni та Fe за методиками, що наведені у розділі 2. Склад синтезованих каталізаторів зі значеннями їх питомої поверхні та каталітичної активності приведені у таблиці 3.1. За міру каталітичної активності було взято вихід метану (W_{CH₄}, %) при температурі максимального перетворення CO₂ в CH₄ (350 °C).

Таблиця 3.1

Склад та властивості синтезованих Ni-Fe каталізаторів

Зразок	Склад, мас. %		W _{CH₄} , %	S _{питг} , м ² /г
	Ni	Fe		
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Ni ₁₀₀	100	0	57	4,3
Ni ₉₅ Fe ₀₅	95	5	64	9,1
Ni ₉₀ Fe ₁₀	90	10	66	5,2
Ni ₈₅ Fe ₁₅	85	15	63	1,3
Ni ₈₀ Fe ₂₀	80	20	66	16
Ni ₇₅ Fe ₂₅	75	25	14	2
Ni ₇₀ Fe ₃₀	70	30	62	1,8

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4	5
Ni ₆₅ Fe ₃₅	65	35	55	3,1
Ni ₆₀ Fe ₄₀	60	40	55	2,4
Ni ₅₀ Fe ₅₀	50	50	40	4,5
Ni ₄₀ Fe ₆₀	40	60	43	2,4
Fe ₁₀₀	0	100	0	7,0

Як видно із наведених у таблиці 3.1 даних, зразки із високим вмістом нікелю (95-80 та 70-60 мас. %) демонструють високий вихід метану, а самим активним виявилися зразки Ni₉₀Fe₁₀ та Ni₈₀Fe₂₀, оскільки кількість утвореного метану становить 66 об.% за температури 350 °С.

При виборі концентраційного співвідношення металів керувалися діаграмою стану Fe-Ni системи [107-109].

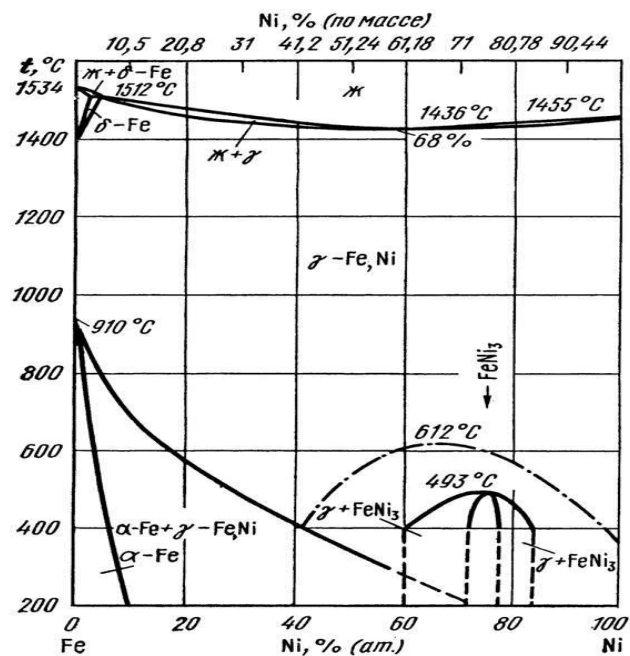


Рис. 3.1. Діаграма стану бінарної Fe-Ni системи [107-109]

3.1. Термогравіметричний аналіз.

Для визначення оптимальної температури відновлення оксидних Ni-Fe зразків до їх металічного стану застосовувався метод термогравіметрії (докладний опис методики проведення експерименту наведений у розділі 2).

На рисунку 3.1 приведені криві, що відображають процес відновлення індивідуальних металів.

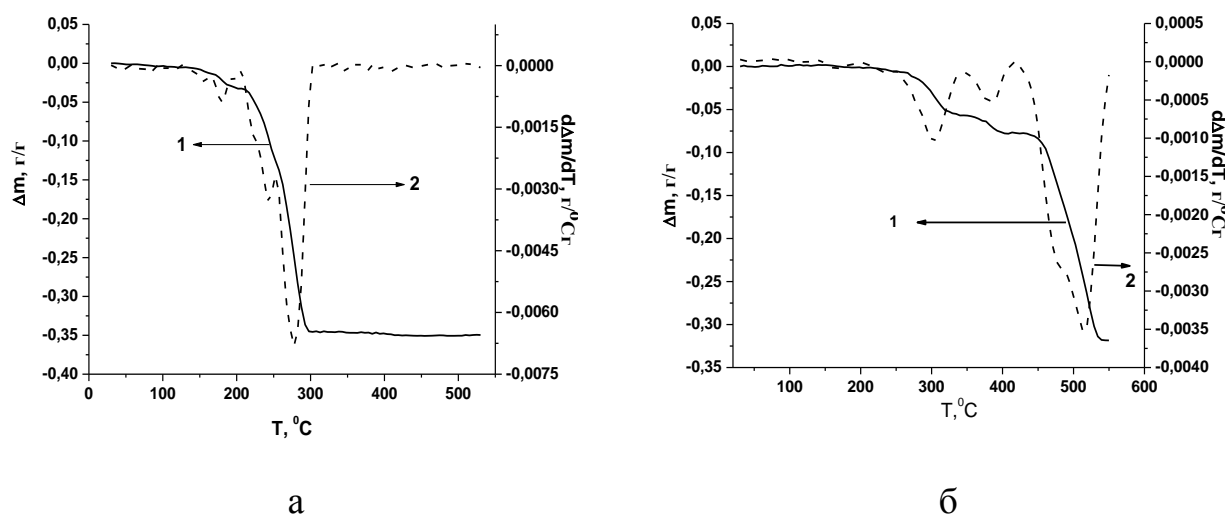


Рис. 3.1 Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для зразків індивідуальних металів: а – Ni₁₀₀, б – Fe₁₀₀

Для зразка Ni₁₀₀ незначні втрати маси при нагріванні до 200 °С відповідають втраті води та свідчать про неповну міру висушування зразка у процесі синтезу. Наступний інтервал (207-250 °С) відповідає втраті залишкових функціональних груп, що утворюються в процесі синтезу на етапі осадження (детальна методика синтезу приведена у розділі 2). І, нарешті, втрата маси, якій на диференційній кривій відповідає пік при 277 °С (рис. 3.1 а), відбувається під час відновлення оксиду нікелю до металічного стану. У випадку індивідуального заліза (рис. 3.1 б) процеси втрати маси зсунуті у більш високотемпературну область та завершуються близько 550 °С.

На рисунку 3.2 наведені дані термогравіметричного аналізу для двокомпонентних зразків Ni-Fe системи, що мають високі виходи метану ($\text{Ni}_{95}\text{Fe}_{05}$, $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_{15}$, $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$), а також для зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, який показав найнижчу каталітичну активність.

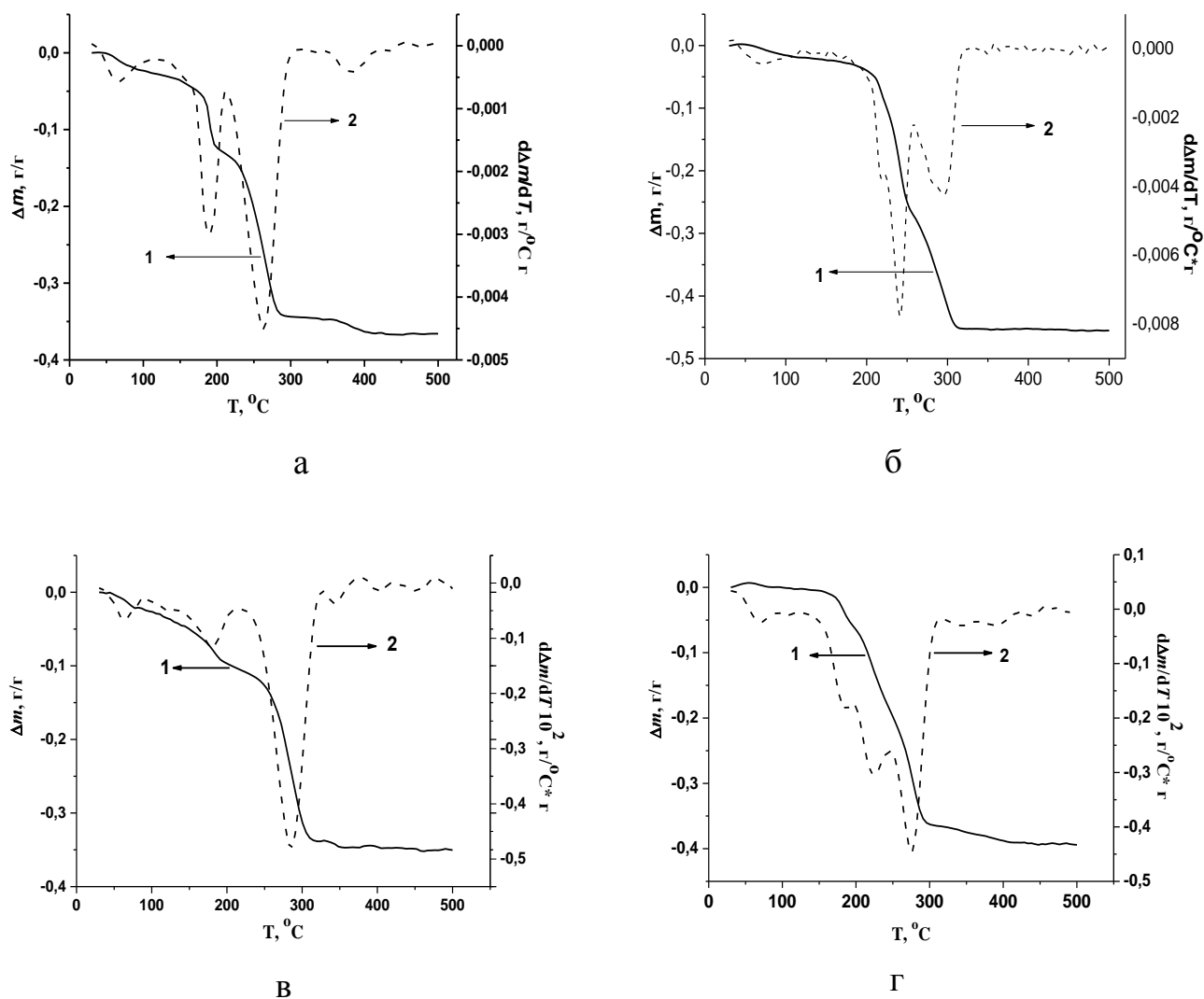


Рис. 3.2. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для зразків: а - $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_{05}$, б - $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_{15}$, в - $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, г - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$

У загальному вигляді втрати маси для зразків такого типу можна поділити на три температурні інтервали: до 120°C , $150\text{-}250^\circ\text{C}$ та $250\text{-}310^\circ\text{C}$. Для зразків $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_{05}$ та $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_{15}$ на диференціальній кривій наявні піки в усіх температурних інтервалах втрати маси. Піки з $T_{\text{max}} = 190$ та 240°C для зразків

$\text{Ni}_{95}\text{Fe}_{05}$ та $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_{15}$ відповідають втраті функціональних груп. Оскільки етап співосадження розчином аміаку у ході синтезу (див. розділ 2) проводився до $\text{pH} = 7$, то ймовірно, що перебіг реакцій (2.3) та (2.4) відбувається не повною мірою і у суспензії містяться продукти реакцій (2.1) – (2.4). Цим можна пояснити відносно значні втрати маси у середньому температурному інтервалі для всіх досліджуваних зразків.

На диференційній кривій зміни маси зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ (рис 3.2 в) присутні три етапи втрати маси: за температури до $120\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається видалення фізично сорбованої води, до $200\text{ }^\circ\text{C}$ – розклад залишкових функціональних груп, а найбільш інтенсивний пік з максимумом близько $285\text{ }^\circ\text{C}$ відповідає повному відновленню оксидів нікелю та заліза до їх металічного стану, що відповідає літературним даним приведеним у [178].

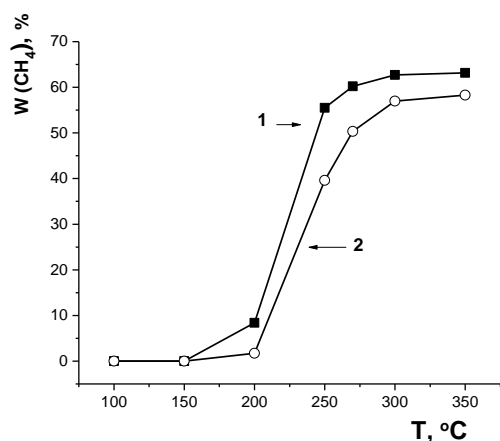
Згідно даним представленим на рис. 3.2 г диференційна крива показує, що втрати маси у зразку $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ відбуваються у чотири стадії. Оскільки фізично сорбована вода слабо зв'язана з поверхнею зразків, її втрата відбувається при невисоких температурах до $120\text{ }^\circ\text{C}$, далі пік при $180\text{ }^\circ\text{C}$ відповідає розкладу залишкових функціональних груп, а наступні стадії з температурними максимумами при $220, 276\text{ }^\circ\text{C}$ відповідають поетапному відновленню зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. Таким чином результати термогравіметричного аналізу показують, що загальна втрата маси відбувається в температурному інтервалі $30\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, а оптимальна температура відновлення Ni-Fe зразків у тоці водню складає $300\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2. Каталітична активність масивних зразків Ni-Fe системи

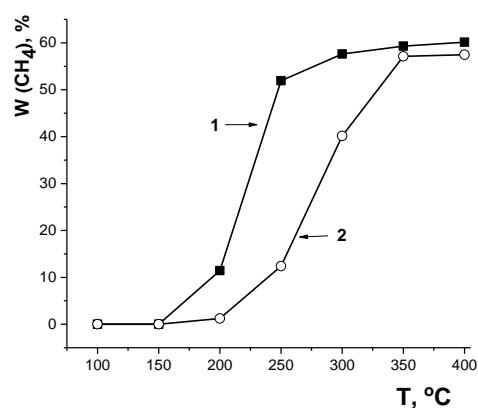
Дослідження каталітичної властивості проводилося у проточному реакторі за методикою, наведеною у розділі 2. Як правило, у експерименті проводяться два температурних підйоми: під час першого відбувається припрацювання каталізатора у реакційній суміші з формуванням активних центрів поверхні каталізатора, тому його можна вважати завершальною стадією синтезу каталізатора. Під час другого підйому безпосередньо

визначається каталітична активність досліджуваного зразка. Під час проведення експерименту температурний гістерезис не спостерігається, тому на всіх графічних зображеннях приведені лише криві, що відповідають температурному підйому.

Оскільки для синтезу зразків використовувалися дві методики (див. розділ 2), тому доречним було порівняння каталітичної активності для зразків з однаковим складом, але синтезованими за різними методиками. На рис. 3.3 представлені температурні залежності виходу метану для каталізаторів $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_{05}$ та $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, що були синтезовані за методом осадження аміаком (крива 1) та методом розкладу нітратів (крива 2). Для зразка $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_{05}$ бачимо, що обидві криві мають різкий підйом до $250\text{ }^\circ\text{C}$ після чого досягають насичення, але при цьому каталізатор одержаний методом осадження має вищі показники кількості метану (62 об.%) на відміну від такого, що синтезований методом розкладу нітратів (56 об.%). У випадку зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, одержаного методом осадження, кількість метану за температури $300\text{ }^\circ\text{C}$ становить 57 об.%, тоді як метод розкладу нітратів дозволяє одержати зразок, для якого кількість синтезованого CH_4 становить 40 об.% за тієї ж температури.



а



б

Рис. 3.3. Температурна залежність виходу метану для каталізаторів: $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_{05}$ (а) та $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (б) одержаних за різними методиками: осадження аміаком (крива 1), розклад нітратів (крива 2).

Таким чином можна зробити висновок, що методика синтезу, яка включає стадію осадження аміаком, є більш ефективною для одержання Ni-Fe каталізаторів метанування CO_2 . Всі подальші дослідження фізико-хімічних властивостей Ni-Fe системи проводилися для зразків, синтезованих за методом осадження аміаком.

Далі приведені графіки зміни відносної концентрації CH_4 , CO та CO_2 у проточному реакторі, що були зареєстровані під час другого температурного підйому. Для зразка індивідуального нікелю, який, як відомо з літературних джерел, використовується в промисловості як каталізатор метанування [9, 10], перетворення CO_2 починається при температурі вище $200\text{ }^\circ\text{C}$ та інтенсивно збільшується, досягаючи максимуму при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.4). При цьому основним продуктом реакції є метан, а монооксид вуглецю присутній в кількості, що не перевищує 8 %.

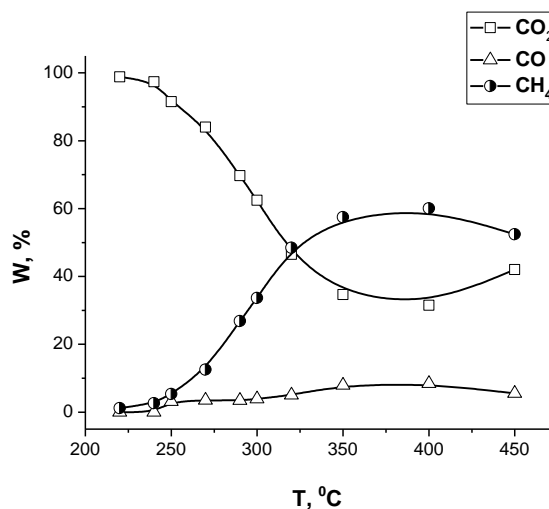


Рис. 3.4. Температурна залежність зміни кількості CH_4 , CO та CO_2 (W, %) у ході реакції для зразка Ni_{100}

Додавання у склад каталізатора незначної кількості феруму відчутно впливає на процес метанування. Як видно з рис. 3.5 конверсія двоокису карбону набуває більш стрімкого характеру та досягає максимальних значень в інтервалі температур $270\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$. При цьому кількість синтезованого метану

також зростає до 63-66 % у порівнянні зі зразком індивідуального нікелю (60 %), а кількість монооксиду карбону навпаки зменшується до 3%.

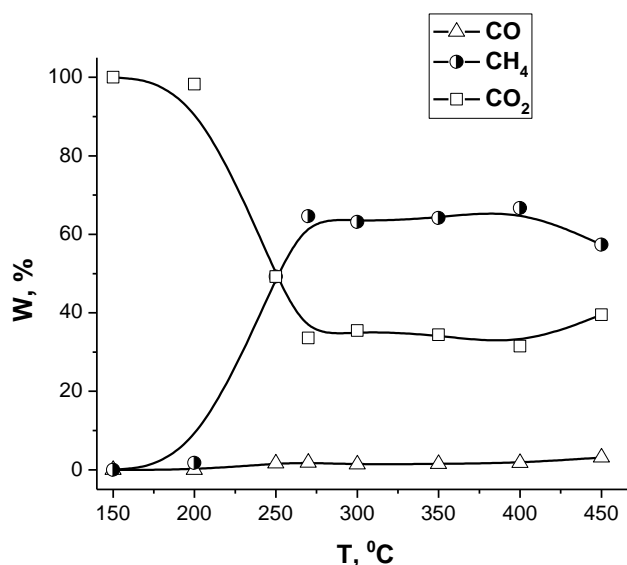


Рис. 3.5. Температурна залежність зміни кількості CH₄, CO та CO₂ (W, %) у ході реакції для зразка Ni₉₅Fe₀₅

Подальше збільшення концентрації феруму у складі каталізатора сприяє процесу гідрогенізації двоокису карбону з утворенням метану. На рис. 3.6 представлені дані зміни відносних концентрацій CH₄, CO та CO₂ із зростанням температури для каталізаторів, що містять 10, 15 та 20 мас. % феруму. Не дивлячись на те, що ці зразки проявляють вищу активність у процесі метанування, уникнути утворення монооксиду карбону не вдається. Його кількість залишається приблизно однаковою у всьому температурному інтервалі досліджень та не перевищує 2 %.

Як видно із рис. 3.6 а для зразка Ni₉₀Fe₁₀ перетворення CO₂ починається вже при 200 °C, після чого різко зростає до 62 % та досягає максимального значення (68 %) при 350 °C. Подальше підвищення температури до 450 °C не сприяє процесу метанування. Кількість конвертованого CO₂ та утвореного CH₄ понижуються.

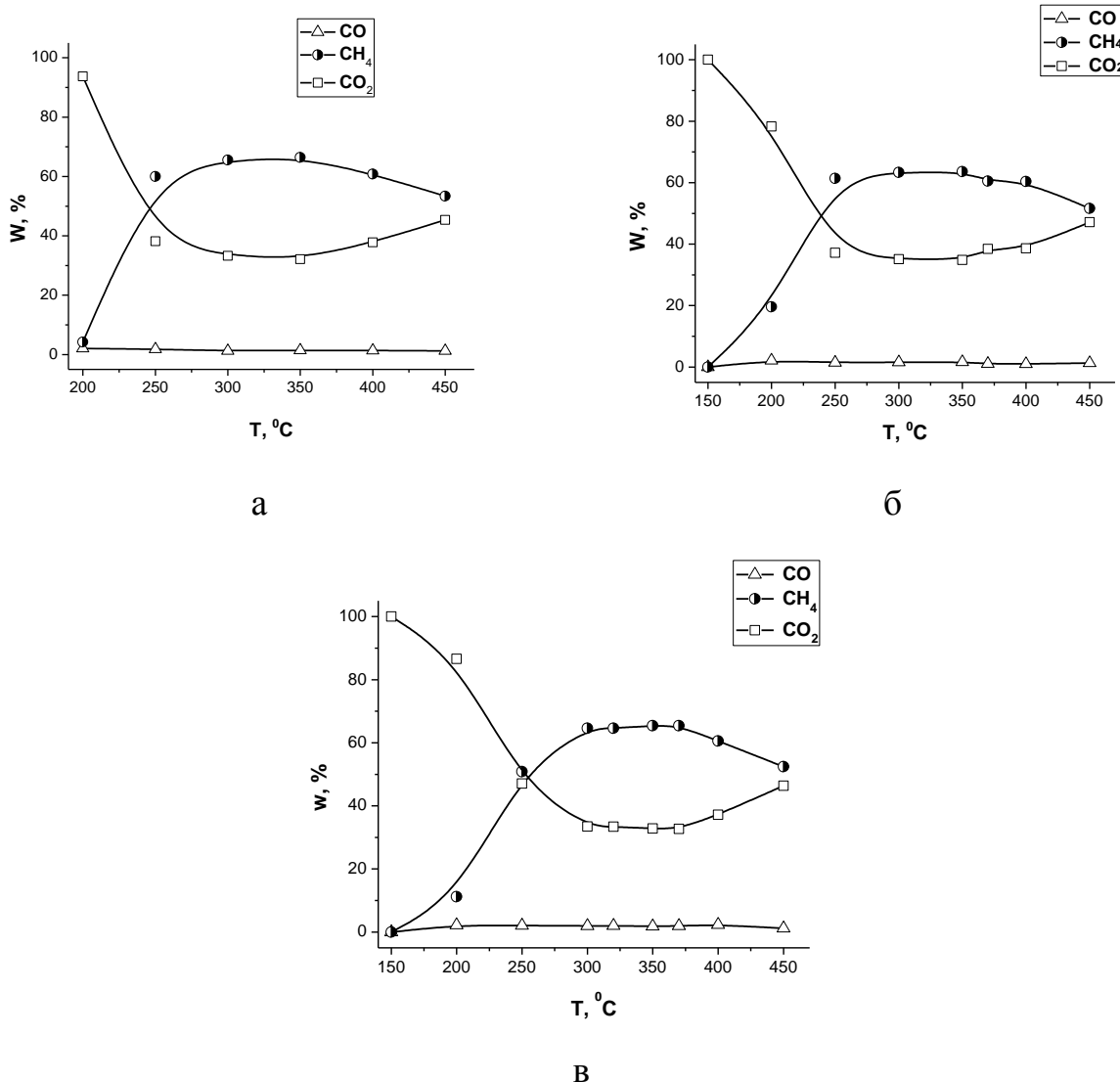


Рис. 3.6. Температурна залежність зміни кількості CH₄, CO та CO₂ (W, %) у ході реакції для зразків: а - Ni₉₀Fe₁₀, б - Ni₈₅Fe₁₅, в - Ni₈₀Fe₂₀

На каталізаторах Ni₈₅Fe₁₅ та Ni₈₀Fe₂₀ процес метанування відбувається більш активно. Видно, що за температури 200 °C перетворення CO₂ складає 22 та 24 % відповідно (рис. 3.6 б, в). При цьому максимальні кількості утвореного метану досягаються в інтервалі температур 300-350 °C.

Як показують проведені експерименти по дослідженню каталітичної активності, присутність феруму у складі каталізатора підвищує його активність, а саме збільшує вихід метану. При цьому із зростанням концентрації феруму до 20 мас.% кількість утвореного метану також зростає. Подальші дослідження показали, що зразок Ni₇₅Fe₂₅ різко відрізняється від

попередніх. Із рис. 3.7 видно, що перетворення CO_2 для зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ суттєво нижче, ніж для описаних перед цим зразків і максимально становить 25 % при 370 °С. При цьому метан та монооксид карбону утворюються у рівноцінних кількостях 12-15 %.

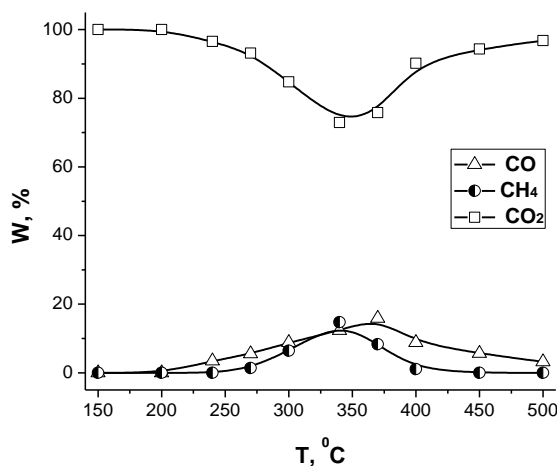


Рис. 3.7. Температурна залежність зміни кількості CH_4 , CO та CO_2 (W , %) у ході реакції для зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$

Таким чином можна припустити, що саме таке концентраційне співвідношення металів у складі Ni-Fe каталізатору є неактивним.

Пояснення причин такої поведінки каталізатора, що складається і 75 мас. % Ni та 25 мас. % Fe , слід шукати в особливостях його структури. Це пояснюється можливістю утворення у цій області інтерметаліду FeNi_3 . Відомо, що у біметалічних системах гетерогенні контакти на межі поділу фаз мають підвищену каталітичну активність в порівнянні з близькими до них за хімічним складом гомогенними композиціями [179]. Тому утворення індивідуальної сполуки з точно визначеним складом понижує каталітичну активність.

Далі на рис. 3.8 представлена каталітична активність групи зразків, що мають у своєму складі більш високий вміст феруму: $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{30}$, $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{35}$, $\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{40}$. Поведінка цих каталізаторів у реакції метанування загалом має схожий характер. Як бачимо, при концентрації феруму 30-40 мас.% у складі

зразків, їх активність значно вища ніж для 25 мас.% Fe. При цьому ступінь перетворення CO_2 має високі значення (38-66%), але не досягає максимальних, що спостерігалися для зразків більш збагачених нікелем (рис. 3.6). Кількість утвореного метану також має тенденцію до зменшення на декілька відсотків, а на додачу з підвищенням температури кількість монооксиду вуглецю зростає до 20% (рис. 3.8).

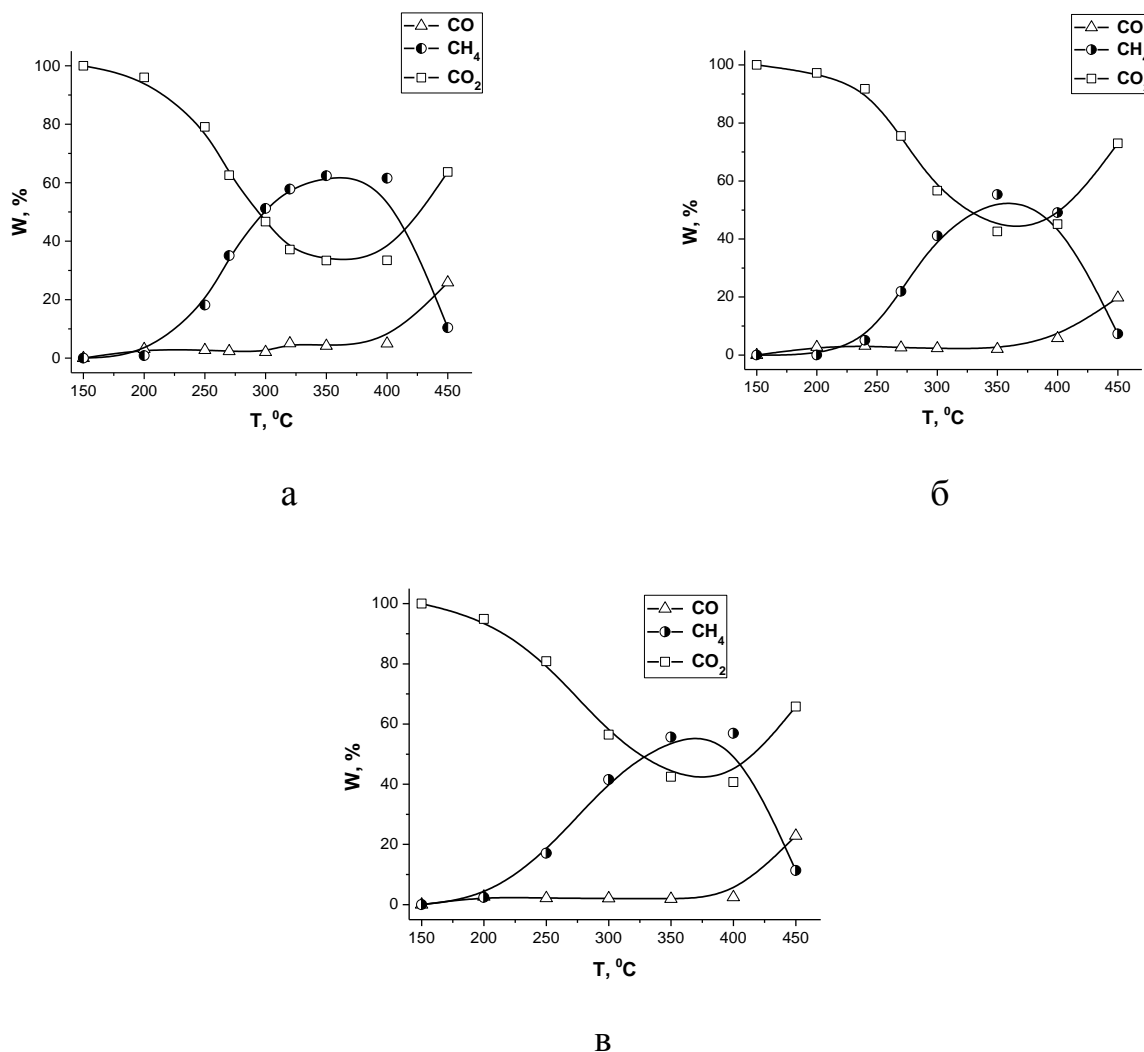


Рис. 3.8. Температурна залежність зміни кількості CH_4 , CO та CO_2 (W, %) у ході реакції для зразків: а - $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{30}$, б - $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{35}$, в - $\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{40}$

У випадку, коли у складі зразка каталізатора вміст феруму становить 50 мас.% і вище ($\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{60}$) перетворення CO_2 стає все більш слабким та досягає лише 40% (рис. 3.9). Вихід метану при цьому також значно зменшується. Подальше ретельне дослідження Ni-Fe каталізаторів у реакції

метанування CO_2 з високим вмістом феруму не представляє інтересу і лише в окремих випадках може мати порівняльний характер.

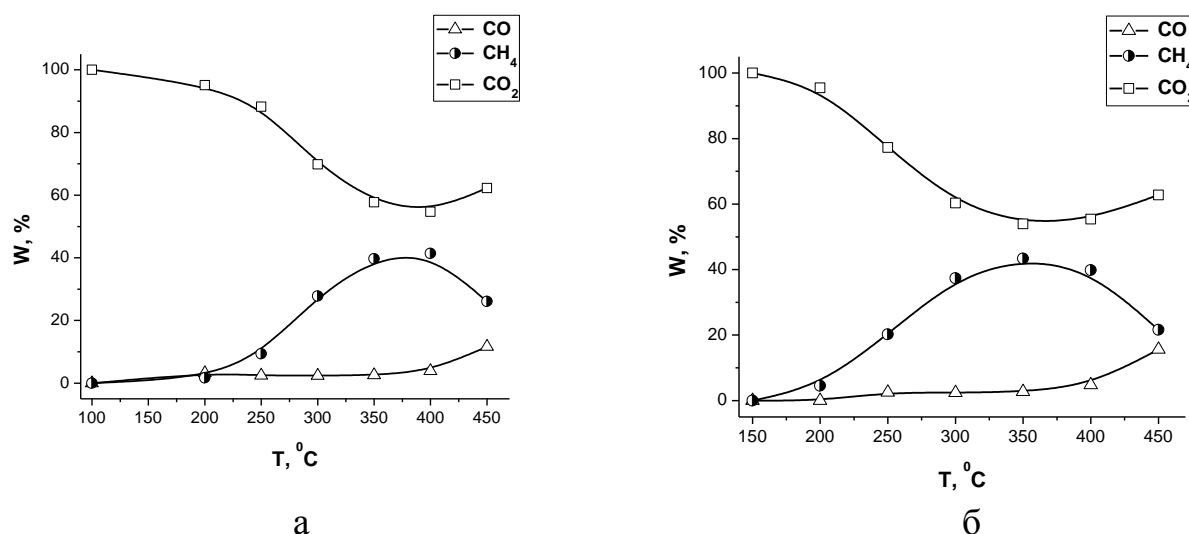


Рис. 3.9. Температурна залежність зміни кількості CH_4 , CO та CO_2 (W, %) у ході реакції для зразків: а - $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$, б - $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{60}$

На рис. 3.10 представлені дані зміни концентрацій CH_4 , CO и CO_2 для зразка індивідуального заліза. Зразок Fe_{100} виявляє досить низьку каталітичну активність у реакції метанування з малим ступенем перетворення CO_2 у продукти та низьким виходом CH_4 , що не суперечить літературним даним [181].

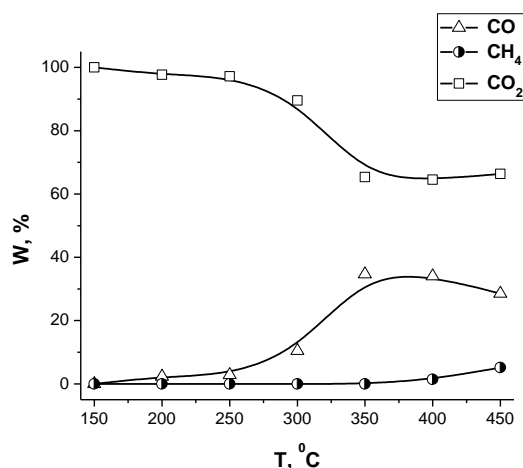


Рис. 3.10. Температурна залежність зміни кількості CH_4 , CO та CO_2 (W, %) у ході реакції для зразка Fe_{100}

Результати дослідження каталітичної активності зразків Ni-Fe системи показали, що всі, за виключенням одного, зразки виявляють активність у процесі метанування CO_2 . Реакція перебігає у діапазоні температур 220-450 °С. при цьому максимальна конверсія CO_2 у CH_4 досягається за температур 300-350 °С

На рис. 3.11 представлена залежність активності Ni-Fe каталізаторів від вмісту нікелю у їх складі за температури максимального виходу метану.

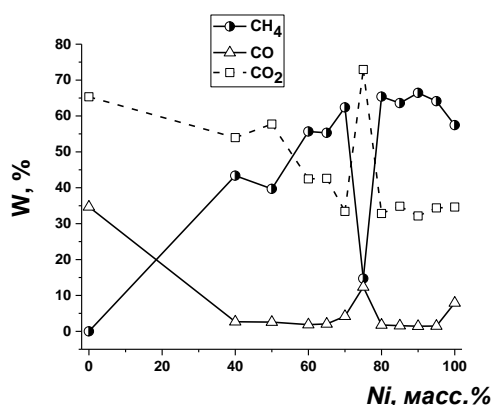


Рис. 3.11. Залежність концентрацій CO_2 , CH_4 та CO (W, %) від вмісту Ni у складі Ni-Fe каталізаторів при температурі реакції 350 °С

Співставлення каталітичної активності усіх досліджуваних зразків (рис. 3.11) та фазової діаграми Ni-Fe (рис. 3.1) показало, що найбільш активні зразки знаходяться в області високих концентрацій нікелю. Стає очевидним, що активні каталізатори відповідають гетерогенній області співіснування твердого розчину γ -Fe та сполуки FeNi_3 .

Базуючись на результатах, одержаних методом газової хроматографії, були розраховані значення конверсії CO_2 , виходу продуктів реакції (CH_4 и CO), а також селективність по них для кожного каталізатора за температури максимального перетворення CO_2 у CH_4 . Результати розрахунків наведені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

**Характеристики Ni-Fe каталізаторів реакції метанування при
T = 350 °C**

Зразок	Конверсія CO ₂ , %	CH ₄		CO	
		Селектив- ність, %	Вихід, %	Селектив- ність, %	Вихід, %
Ni ₁₀₀	65,4	87,9	57,4	12,1	7,9
Ni ₉₅ Fe ₅	65,6	97,7	64,1	2,3	1,5
Ni ₉₀ Fe ₁₀	67,9	97,8	66,4	2,1	1,4
Ni ₈₅ Fe ₁₅	65,2	97,6	63,6	2,4	1,6
Ni ₈₀ Fe ₂₀	67,2	97,3	65,4	2,6	1,8
Ni ₇₅ Fe ₂₅	27,1	54,4	14,7	45,6	12,4
Ni ₇₀ Fe ₃₀	66,6	93,7	62,4	6,3	4,2
Ni ₆₅ Fe ₃₅	57,4	96,4	55,3	3,6	2,1
Ni ₆₀ Fe ₄₀	57,5	96,7	55,7	3,3	1,8
Ni ₅₀ Fe ₅₀	42,3	93,9	39,7	6,1	2,6
Ni ₄₀ Fe ₆₀	46	94,2	43,4	5,8	2,7
Fe ₁₀₀	34,7	0	0	100	34,7

Таким чином, висока каталітична активність у реакції метанування спостерігається для зразків, що містять 60-70 мас. % Ni та 80-100 мас. % Ni, а утворення інтерметалічної сполуки FeNi₃ для зразка Ni₇₅Fe₂₅ призводить до різкого зниження його каталітичної активності [174, 180].

Однією із важливих характеристик каталізаторів, що використовуються у промисловості, є їх термічна стабільність, тому на рис. 3.12 наведені дані зміни кількості одержаного метану від температури перебігу реакції гідрогенування CO₂ на Ni-Fe каталізаторах та індивідуальних металах.

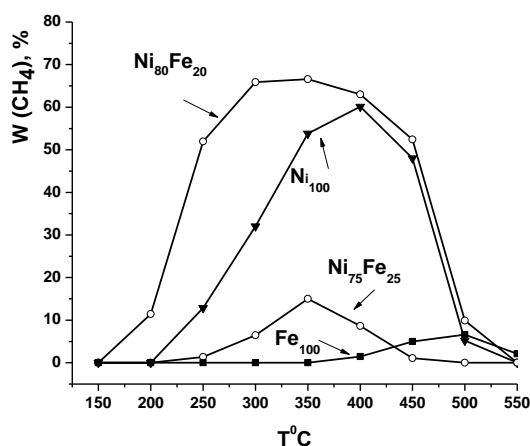


Рис. 3.12. Температурна залежність виходу метану для зразків Ni₈₀Fe₂₀, Ni₇₅Fe₂₅, Ni₁₀₀, Fe₁₀₀

Видно, що для зразка Ni₈₀Fe₂₀ високий вихід метану спостерігається в інтервалі температур 300-400 °С, після чого активність цього каталізатора різко падає і повна деактивація спостерігається при 550 °С. Зразок індивідуального нікелю теж демонструє здатність каталітично перетворювати діоксиду вуглецю на метан при температурах до 400 °С, хоча і з нижчою активністю. А от для зразка Ni₇₅Fe₂₅ характерна дуже низька термічна стабільність і його деактивація відбувається при 450 °С. Активність зразка індивідуального феруму проявляється в інтервалі температур 400-500 °С, але виходи метану при цьому мізерні.

3.3. Дослідження структури каталізаторів

Дослідження структури зразків Ni-Fe системи методом РФА до відновлення та після роботи у каталітичному процесі (рис. 3.13 та 3.14) показало, що зразки до відновлення існують у вигляді фаз оксидів Ni та Fe.

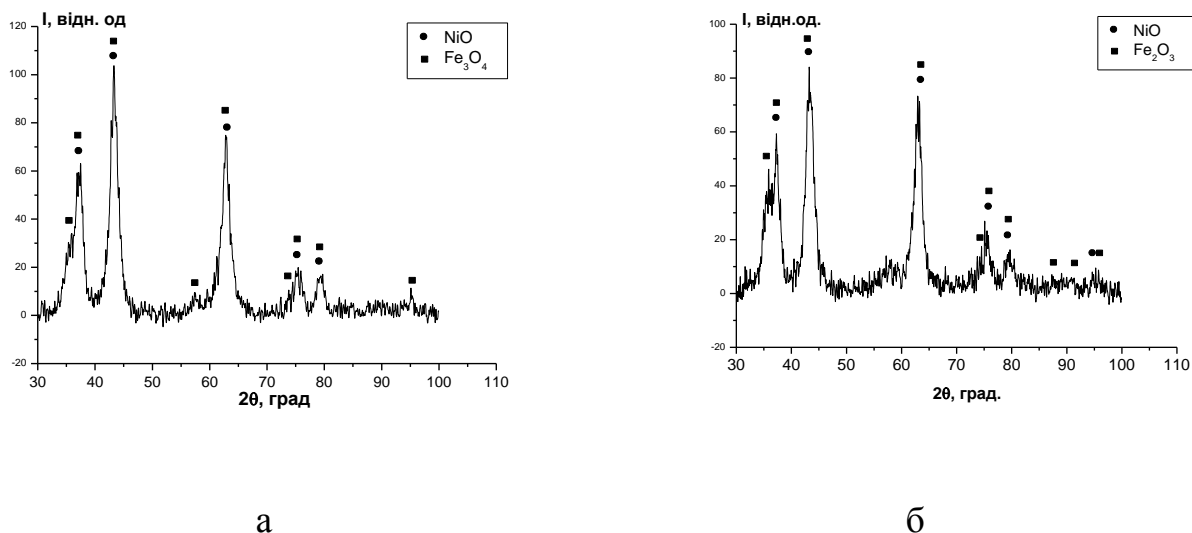


Рис. 3.13. Дифрактограми зразків каталізаторів до відновлення: а - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, б – $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$

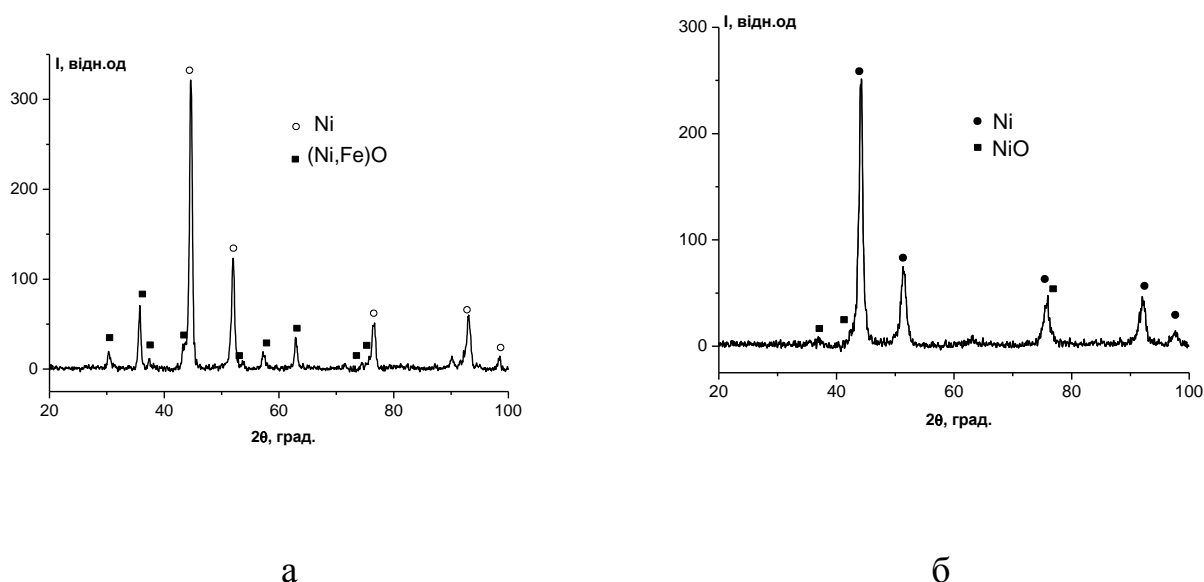


Рис. 3.14. Дифрактограми зразків каталізаторів після роботи у реакційному середовищі при 300 °С: а - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, б – $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$

Після використання зразків у реакції метанування на дифрактограмах видно рефлекси, що відповідають кубічній гранецентрованої кристалічній фазі з параметрам ґратки 3.54-3.56 Å (дані приведені у табл. 3.3). Ці значення є середніми між такими для індивідуальних Ni (3.520 Å) та Fe (3.568 Å). Це може вказувати на існування різних гранецентрованих фаз, включаючи FeNi_3 та твердий розчин Ni-Fe [181]. Присутність на дифрактограмах незначної

кількості NiO можна пояснити тим, що після завершення каталітичної реакції зразки каталізаторів піддаються процесу пасивації на повітрі в результаті чого їх поверхня покривається тонкою оксидною плівкою.

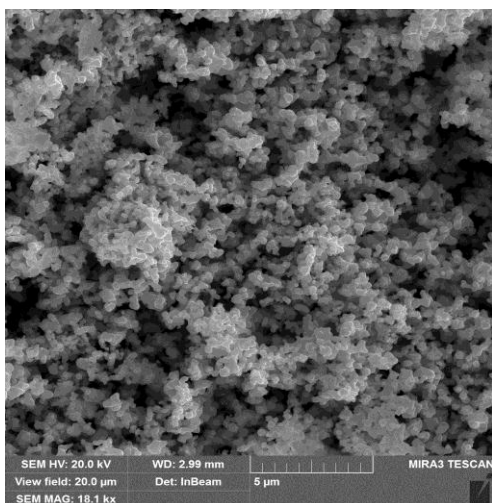
Таблиця 3.3.

Дані РФА Ni-Fe каталізаторів

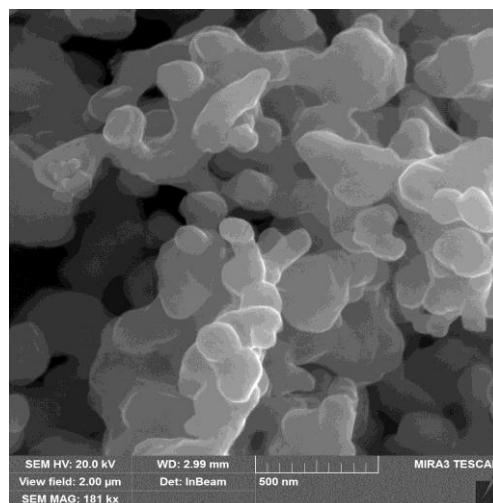
Зразок	T, °C	Фаза	Параметри комірки, Å	Розмір кристалітів, нм
Ni ₈₀ Fe ₂₀ до реакції	300	NiO	4,182	5-7
	300	Fe ₃ O ₄	8.367	12-19
Ni ₈₀ Fe ₂₀ після реакції	300	Ni/Fe	3.537	9-13
	500	Ni/Fe	3.542	10-13
Ni ₇₅ Fe ₂₅ до реакції	300	NiO	4.186	5-8
	300	Fe ₂ O ₃	8.338	5-8
Ni ₇₅ Fe ₂₅ після реакції	300	Ni/Fe	3.561	18-23
	500	Ni/Fe	3.556	18-20

3.4. Дослідження морфології поверхні Ni-Fe каталізаторів

Масивні Ni-Fe каталізатори досліджувалися методом СЕМ. Мікрофотографії нікелю (рис. 3.15) показують, що зразок складається із круглих гранул з розміром 100-200 нм (рис. 3.15 б), які агломеруються у частинки розміром 0,1-0,5 мкм (рис. 3.15 а), утворюючи макропористу поверхню.



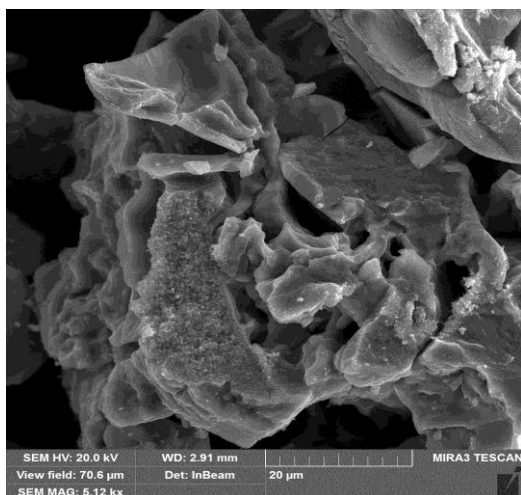
а



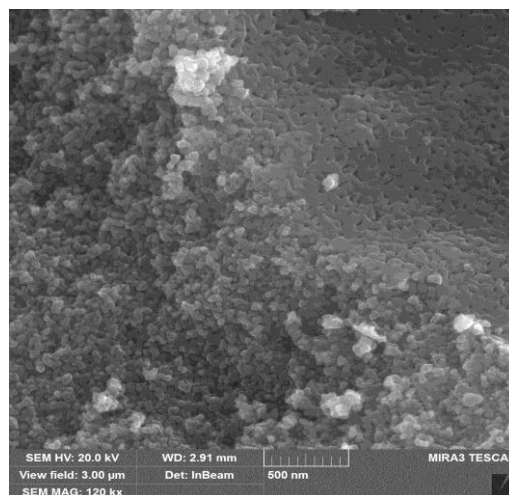
б

Рис. 3.15. Мікрофотографії зразка Ni_{100} : а – загальний вигляд (масштаб 5 μm), б – детальне зображення (масштаб 500 нм).

Зразок індивідуального феруму (рис. 3.16) відрізняється від інших досліджуваних зразків. Для нього характерна гладка пласка поверхня, котра складається з «лусочок», що нашаровуються одна на одну. Часточки мають неправильну форму, із середнім розміром біля 100 μm .



а



б

Рис. 3.16. Мікрофотографії зразка Fe_{100} : а – загальний вигляд (масштаб 20 μm), б – детальне зображення (масштаб 500 нм)

На рис. 3.17 та 3.18 наведені мікрофотографії найбільш активного у реакції метанування ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) та зразка з найнижчою каталітичною активністю ($\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$). Аналіз зображень цих двох зразків вказує на значну різницю у їх структурі [182, 183].

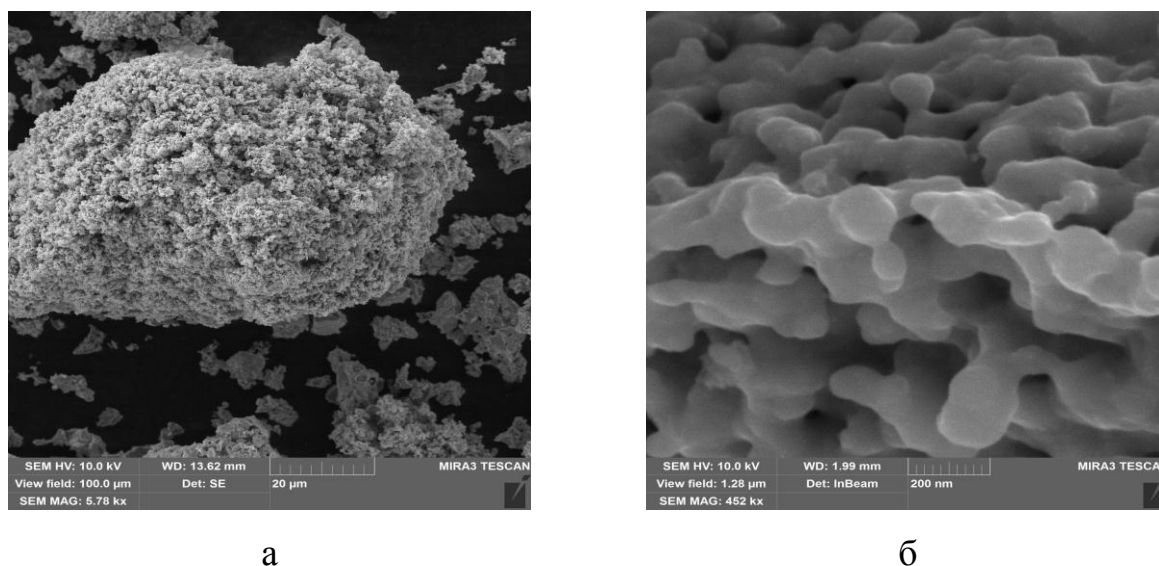


Рис. 3.17. Мікрофотографії зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$: а – загальний вигляд (масштаб 20 μm), б – детальне зображення (масштаб 200 нм).

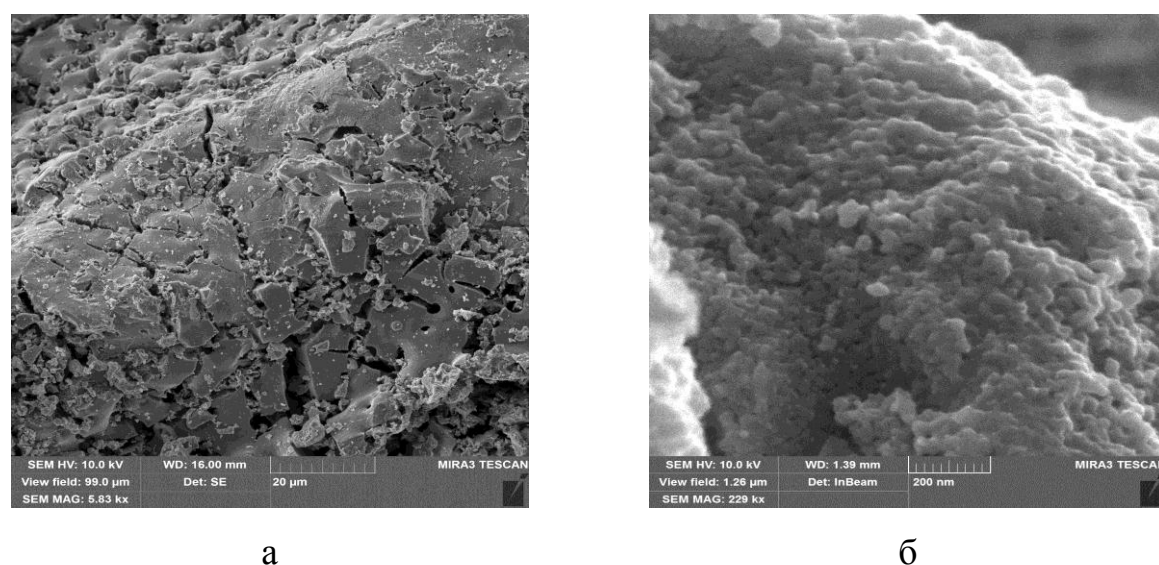


Рис. 3.18. Мікрофотографії зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$: а – загальний вигляд (масштаб 20 μm), б – детальне зображення (масштаб 200 нм).

На мікрофотографії активного каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ видно, що для його поверхні притаманний більший ступінь дефектності (рис. 3.17 а) у порівнянні з неактивним $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ (рис.3.18 а). Зразок $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ існує у вигляді великих агломератів розміром у декілька десятків мікрон, утворених в результаті спікання дрібних сферичних часточок діаметром 80-100 нм. Також на мікрофотографії каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (рис. 3.17 б) спостерігаються макро- (діаметр 100-200 нм) та мезопори (діаметр 50 нм).

Зразок $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ демонструє великі агломерати з гладкою непористою поверхнею (рис.3.18 а), котрі утворюються внаслідок спікання значно менших (20-40 нм), порівняно з активним зразком, металічних наночастинок з утворенням більш щільної структури, а це, безумовно, негативно впливає на каталітичну активність зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$.

Енергодисперсійний мікроаналіз (СЕМ ЕДС) елементного складу кожного із досліджуваних зразків проводився у декількох точках поверхні (рис 3.19, 3.20).

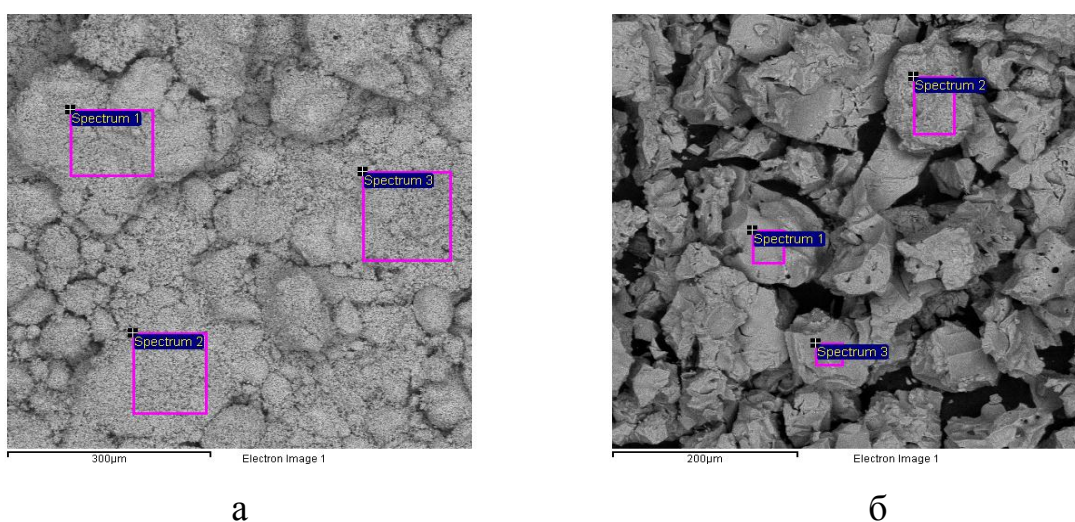


Рис. 3.19. Мікрофотографії зразків з вказаними точками ЕДС аналізу: а - Ni_{100} , б - Fe_{100}

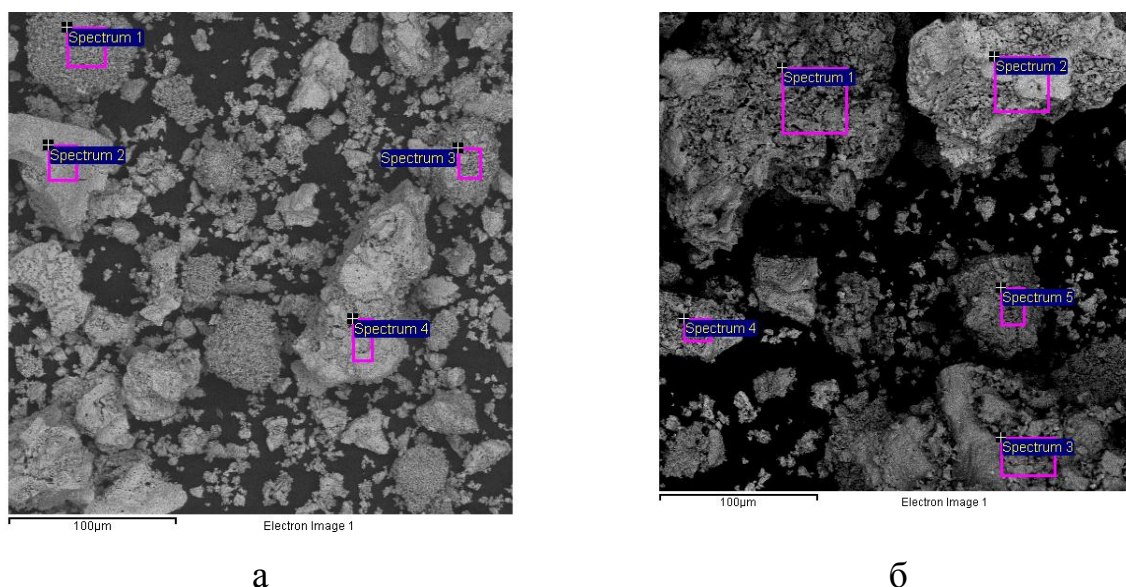


Рис. 3.20. Мікрофотографії зразків з вказаними точками ЕДС аналізу: а- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, б - $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$

Як видно із даних, представлених у таблиці 3.4, поверхня індивідуальних металів має різний ступінь окиснення, а саме для Ni_{100} кількість кисню знаходиться в межах 1 мас.%, а для Fe_{100} перевищує 20 мас.%, оскільки залізо має високу спорідненість до кисню.

Таблиця 3.4.

Дані ЕДС аналізу поверхні зразків Ni_{100} та Fe_{100} .

Точка аналізу	Ni_{100} , вміст елементів, мас. %		Fe_{100} , вміст елементів, мас. %	
	Ni	O	Fe	O
1	98,95	1,05	72,93	27,07
2	99,57	0,43	73,65	26,35
3	99,27	0,73	76,56	23,44

Результати кількісного мікроаналізу зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ показують, що вміст кисню не перевищує 1 мас. %, а його хімічний склад у різних точках поверхні практично однаковий (таблиця 3.5) та повністю відповідає співвідношенню металів, яке було задано при синтезі зразка. Таким чином,

можна вважати, що активні центри каталізатора рівномірно розподілені по поверхні

Таблиця 3.5.

Дані ЕДС аналізу зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$

Точка аналізу	Вміст елементів, мас. %			Співвідношення Ni:Fe, (%)	
	Fe	Ni	O	Аналіз	Синтез
1	23,43	75,79	0,78	76,38:23,62	80:20
2	21,01	78,18	0,81	78,83:26,87	
3	26,58	72,82	0,60	73,26:26,74	
4	19,54	79,19	1,27	80,21:19,79	

Елементний склад у різних точках поверхні зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ має великі розбіжності: 24 - 72 мас.% по Ni та 22-52 мас.% по Fe (див. табл. 3.6). Це вказує на те, що поверхня цього зразка збагачена залізом і, на додачу значно окиснена, оскільки вміст кисню становить 5-30 мас.%. Можна зробити припущення, що поверхня зразка насичена часточками оксиду заліза.

Таблиця 3.6.

Дані ЕДС аналізу зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$

Точка аналізу	Вміст елементів, мас. %			Співвідношення Ni:Fe, (%)	
	Fe	Ni	O	Аналіз	Синтез
1	31,82	36,74	31,45	53,60:46,40	75:25
2	22,03	72,71	5,26	76,75:23,25	
3	51,59	24,49	23,92	32,19:67,81	
4	28,30	65,60	6,09	69,86:30,14	
5	25,21	53,15	21,64	67,83:32,17	

3.5. Дослідження стану поверхні масивних Ni-Fe каталізаторів методом ТПД МС

Термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія (ТПД МС) широко використовується для дослідження каталітичних процесів, що відбуваються на межі поділу: тверде тіло-газ [186]. Цей метод дозволяє реєструвати часточки, котрі десорбуються з поверхні твердого тіла за різних температур, що в свою чергу, дає змогу оцінити стан поверхні каталізатора у процесі каталітичної реакції, визначити тип та стан адсорбованих часточок на його поверхні і запропонувати модель механізму реакції. Методика методу докладно описана у розділі 2.

Для дослідження процесу метанування на каталізаторах Ni-Fe системи були вибрані зразки з високою ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) та низькою ($\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$) (рис. 3.21) каталітичною активністю, а також для порівняння зразки індивідуальних металів Ni_{100} та Fe_{100} (рис. 3.22).

Термодесорбційні дані температурних максимумів (T_m) для всіх досліджених зразків можна розділити три діапазони (табл. 3.7): 50–180 °C – часточки слабо зв'язані з поверхнею каталізатора; 200–350 °C – часточки з температурою десорбції близькою до температури реакції гідрогенування; 400–500 °C – часточки, що міцно зв'язані з поверхнею каталізатора.

Таблиця 3.7

Температурні максимуми (T_m , °C) часточок, десорбованих з поверхні досліджуваних зразків

Зразок	Часточка		
	CO ($m/z = 28$)	CO ₂ ($m/z = 44$)	H ₂ O ($m/z = 18$)
Ni ₈₀ Fe ₂₀	100, 140, 290,	90, 145, 300,	90, 210
Ni ₇₅ Fe ₂₅	300	300	90, 210
Ni ₅₀ Fe ₅₀	232	50	50, 90, 450
Ni	245, 300, 440	100, 150, 240, 300	90, 175, 230
Fe	100, 260, 440	100, 280, 440	90

На рис. 3.21 наведені ТД профілі часточок CO ($m/z = 28$), CO₂ ($m/z = 44$) та H₂O ($m/z = 18$) з поверхні зразків Ni₈₀Fe₂₀, Ni₇₅Fe₂₅ та Ni₅₀Fe₅₀. Видно, що для активного зразка Ni₈₀Fe₂₀ ТД максимуми CO та CO₂ зареєстровані при $T_m = 100, 150, 300$ °C тоді як ТД спектри CO та CO₂ з поверхні каталізатора Ni₇₅Fe₂₅ (рис. 3.21 б) мають лише один максимум при 300 °C, при чому інтенсивність піка CO значно вища ніж CO₂. Ці дані добре узгоджуються з результатами дослідження каталітичної активності, котрі показали, що у серії досліджених Ni-Fe зразків найменший вихід CH₄ (6 %) та найвищий вихід CO (9 %) за температури 300 °C (див. рис. 3.7) спостерігалися для зразка Ni₇₅Fe₂₅.

Аналіз стану поверхні зразка Ni₅₀Fe₅₀ (рис. 3.20 в) проводився, оскільки цей каталізатор в подальшому використовувався у кінетичних дослідженнях як приклад неактивного каталізатора. Для нього як і для попереднього зразка характерною є більша інтенсивність піка CO порівняно з CO₂.

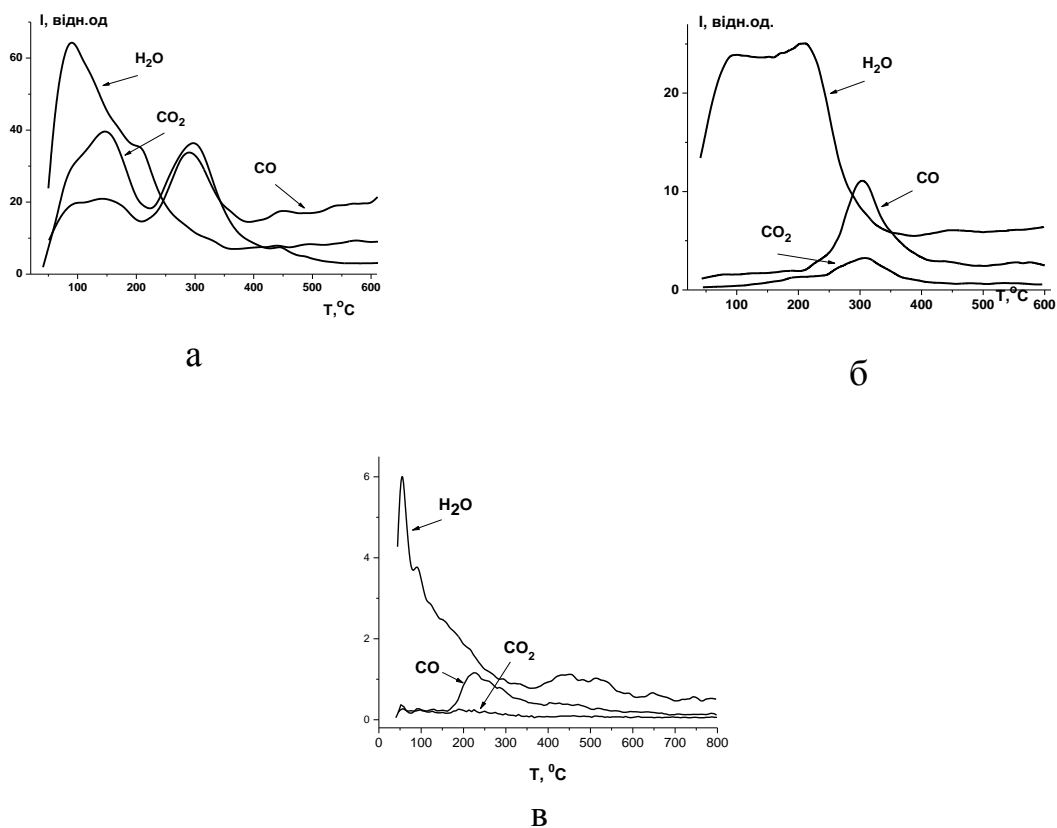


Рис. 3.21. ТД профілі часточок CO₂ ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H₂O ($m/z = 18$) десорбованих з поверхні зразків: а - Ni₈₀Fe₂₀, б - Ni₇₅Fe₂₅ та в – Ni₅₀Fe₅₀ після каталізу

За одержаними даними можна зробити припущення, що молекула CO_2 адсорбована на поверхні зразків $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ чи $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ розпадається на CO^* та O^* , при цьому монооксид карбону міцно хемосорбується на поверхні каталізатора, тим самим перешкоджаючи подальшій реакції гідрогенування. Ці результати узгоджуються з літературними даними [9, 146] де вказано, що в процесі метанування на поверхні каталізаторів адсорбується молекула CO_2 . Оскільки цей процес може відбуватися на різних активних центрах каталізатора з різною енергією активації, то в подальшому це має вплив на механізм реакції та склад реакційної суміші.

Співвідношення між інтенсивностями CO_2 та CO на ТД профілях для активного каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ практично однакові за температури $300\text{ }^\circ\text{C}$. Підтвердженням того, що кисень утворюється в результаті дисоціації саме CO_2 , а не води, можуть бути відповідні ТД профілі H_2O ($m/z=18$) (рис. 3.21), на яких відсутні піки у температурному діапазоні перебігу реакції. Також слід відмітити, що на ТД спектрах досліджених зразків відсутні профілі проміжних кисеньвмісних сполук типу CHO^* , CH_2O^* та інші. [184]

Для зразка індивідуального нікелю ТД профілі десорбованих з поверхні часточок CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$) та H_2O ($m/z = 18$) (рис. 3.22 а) вказують на інтенсивну десорбцію CO_2 ($m/z=44$) в температурному інтервалі $200\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ з $T_m = 225$ та $325\text{ }^\circ\text{C}$ та набагато слабшу десорбцію CO , що є рівномірною протягом всього температурного інтервалу. Також спостерігалися мало інтенсивні профілі часточок CHO^* ($m/z = 29$), CH_2O^* ($m/z = 30$) та HCOOH^* ($m/z = 46$) (рис. 3.22 б). Їх присутність може вказувати на те, що перебіг реакції метанування на нікелевому каталізаторі відбувається за механізмом, що відрізняється від такого для Ni-Fe каталізатора.

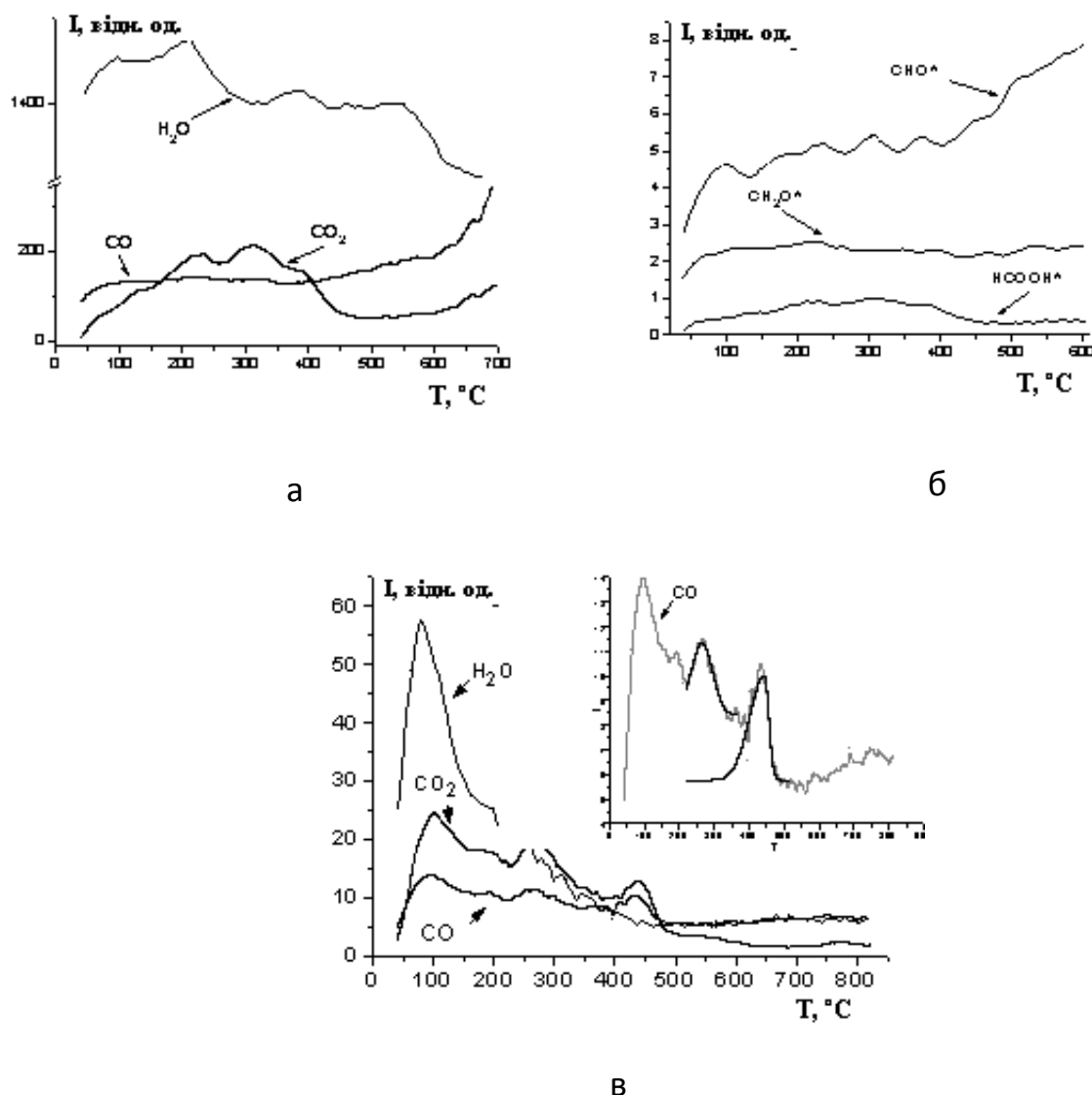


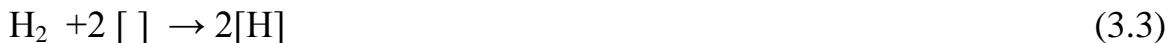
Рис. 3.22. ТД профілі часточок, десорбованих з поверхні зразків: а, б - Ni_{100} , в - Fe_{100} після каталізу

Результати ТПД-МС досліджень поверхні індивідуального феруму (рис. 3.22 в) показують присутність інтенсивного піка низькотемпературної (близько 100°C) десорбції води ($m/z=18$), а також три піки десорбції CO_2 ($m/z=44$) з $T_m=100, 280, 440^\circ\text{C}$. ТД профіль монооксиду карбону ($m/z = 28$) повторює вид кривої CO_2 , а у інтервалі температур перебігу реакції на каталізаторі Fe_{100} форма десорбційного піку CO має асиметричну форму, що відповідає десорбції першого порядку. Це значить, що CO знаходиться на поверхні цього каталізатора у молекулярній формі, що підтверджується

даними досліджень каталітичної активності, де показано, що продуктами процесу гідрогенування на зразках $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ та Ni_{100} є метан та монооксид карбону, тоді як на Fe_{100} утворюється лише CO.

Слід відмітити, що ТД профілі усіх часточок для зразків Ni_{100} , $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ и $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ мають симетричну форму, тобто їх десорбція з поверхні каталізаторів відбувається за другим порядком [185], а саме: молекули CO, CO_2 и H_2O утворюються у приповерхневому шарі каталізатора шляхом рекомбінації відповідних атомів. А це означає, що атоми карбону, кисню та гідрогену можуть існувати окремо на поверхні цих каталізаторів [184-187].

Таким чином, виходячи із одержаних даних можна зробити висновок, що процес метанування CO_2 на Ni-Fe каталізаторах відбувається шляхом прямого гідрогенування CO_2 до CH_4 за наступною схемою:



де [] – це вільне місце на поверхні каталізатора.

Відповідно до наведених вище перетворень хемосорбований CO_2 на активному центрі каталізатора, котрий знаходиться на межі поділу фаз, піддається повній дисоціації $\text{C}_{\text{адс}}^*$ та $\text{O}_{\text{адс}}^*$ (рівняння 3.1, 3.2). Потім адсорбований карбон швидко реагує з доступним гідрогеном (із газової фази чи адсорбованим на поверхні каталізатора), в результаті чого відбувається утворення метану (3.4)-(3.7). Беручи до уваги той факт, що нікель здатний

адсорбувати водень з малою енергією активації у значній кількості [188, 189] взаємодія адсорбованих атомів карбону та гідрогену повинна відбуватися дуже швидко, що не дозволяє зареєструвати на ТД спектрах проміжні часточки виду CH^* , CH_2^* , CH_3^* . Утворення води відбувається за схожим механізмом із адсорбованого оксисену та доступного гідрогену (3.8)-(3.9). Лімітуючою стадією у цьому процесі є, скоріш за все, утворення води.

Виходячи із наведених у розділі результатів досліджень можна зробити ряд висновків про властивості Ni-Fe каталізаторів реакції метанування CO_2 :

- Досліджено каталітичну активність зразків Ni-Fe системи в інтервалі 0-95 мас.% Ni. Показано, що висока каталітична активність у реакції метанування CO_2 спостерігається для зразків в інтервалах 60-70 мас.% Ni та 80-95 мас.% Ni. Утворення інтерметаліду FeNi_3 у зразку, що складається із 75 мас.% Ni та 25 мас.% Fe призводить до пониження каталітичної активності. Введення феруму (5-20 мас.%) у склад каталізатора значно підвищує його ефективність
- Результати кількісного мікроаналізу SEM ЕДС зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ показують, що вміст оксигену не перевищує 1 мас. %, а його хімічний склад у різних точках поверхні практично однаковий та повністю відповідає наперед заданим співвідношенню металів та можна вважати, що активні центри каталізатора рівномірно розподілені по поверхні. Для зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ SEM ЕДС мікроаналіз показав, що у різних точках поверхні спостерігаються великі розбіжності в співвідношеннях металів: 24 - 72 мас.% по Ni та 22-52 мас.% по Fe. Це вказує на те, що поверхня зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ збагачена залізом і, на додачу, значно окиснена, оскільки вміст оксигену становить 5-30 мас.%.
- За даними ТПД-МС досліджень на масивних Ni-Fe каталізаторах було зареєстровано лише десорбцію H_2O , CO та CO_2 з поверхні каталізатора за другим порядком, тобто молекули CO , CO_2 і H_2O утворюються у приповерхневому шарі каталізатора шляхом рекомбінації відповідних

атомів. Для зразка Ni₁₀₀ ТД профілі десорбованих з поверхні часточок CO₂, CO та H₂O вказують на інтенсивну десорбцію CO₂ в температурному інтервалі 200-400 °C з T_m = 225 та 325 °C та набагато слабшу десорбцію CO, що є рівномірною протягом всього температурного інтервалу. Також спостерігалися мало інтенсивні профілі часточок CNO* (m/z = 29), CH₂O* (m/z = 30) та HCOOH* (m/z = 46) (рис. 3.22 б). Їх присутність може вказувати на те, що перебіг реакції метанування на нікелевому катализаторі відбувається за механізмом, що відрізняється від такого для Ni-Fe катализатора.

- Для чистого феруму спостерігається інша картина. З поверхні Fe₁₀₀ зафіксовано асиметричну форму десорбційного піку CO, що відповідає десорбції першого порядку. Це значить, що CO знаходиться на поверхні цього катализатора у молекулярній формі, що підтверджується даними досліджень каталітичної активності - на Fe₁₀₀ утворюється лише CO.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3

178. Gudremon E. Special steels, Parts 1, 2, Moscow, **1959**, pp.952.
179. Budarin V. L.; Diyuk V.; Matzui L.; Vovchenko L.; Tsvetkova T.; Zakharenko M. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2000**, 62 (2), 345–348.
180. Товбин М.В.; Забуга В.Я.; Яцимирский В.К. Каталитические свойства сплавов в реакции синеза аммиака. *К., Изд-во Киевского у-та*, **1973**. 189 с.
181. Cubeiroa M.L.; Morales H. Hydrogenation of carbon oxides over Fe/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **1999**, 189, 87–97.
182. Шевчук Я.; Захарова Т.; Беда О.; Мешкініфар Р. Ni–Fe каталізатори реакції метанування CO₂. *17th International Conference "Modern Chemistry Problems", Kyiv, Ukraine*, **2016**.
183. Іщенко О.В.; Мешкініфар Р.С.; Беда О.А.; Дяченко А.Г.; Захарова Т.М.; Філоненко М.М. Ni-Fe каталітичні системи у реакції метанування CO₂. *Український хімічний журнал*, **2017**, 83 (3), 50-55.
184. Meshkini Far R.; Dyachenko A.; Gaidai S.; Bieda O.; Filonenko M.; Ishchenko O. Catalytic properties of Ni-Fe systems in the reaction of CO₂ methanation at atmospheric pressure. *Acta Physica Polonica A.*, **2018**, 133 (4), 1088-1090.
185. Meshkini Far R.; Dyachenko A.; Bieda O.; Filonenko M.; Ischenko O. The impact of the phase composition of Ni - Fe catalytic systems on their activity in the reaction of CO₂ methanation. *International conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications. Lviv, Ukraine*, **2017**, 244.

186. Cvetanović R.J.; Amenomiya Y. Application of a Temperature Programmed Desorption Technique to Catalyst Studies. *Advances in Catalysis*, **1967**, 17, 103-149

187. Meshkini Far R.; Dyachenko A.; Bieda O.; Ischenko O. Surface species investigation of Ni-Fe catalysts of CO₂ hydrogenation by TD MS analysis. *Поверхня*, **2017**, 9 (24), 104-110.

188. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл – газ. - Москва: Мир.- **1981**.

189. Мешкинифар Р.С.; Беда А.А.; Дяченко А.Г.; Ищенко Е.В. Термодесорбционное исследование состояния поверхности Ni-Fe катализаторов реакции метанирования CO₂. *Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. Вінниця, Україна*, **2017**, С. 169

190. Meshkini Far R.; Dyachenko A.; Bieda A.; Ischenko E. Surface effect of Ni-Fe catalysts in the reaction of CO₂ methanation. *Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, physics and technology of surface” and Workshop “Nanosructured biocompatible/bioactive materials”*. Kyiv, Ukraine, **2017**, P. 53

191. Nordlander P.; Holloway S.; Norskov J.K. Hydrogen adsorption on metal surfaces. *Surface science*, **1984**, 136, 59-81.

192. Lapujoulade J.; Neil K.S. Hydrogen adsorption on Ni(100). *Surface Science*, **1973**, 35, 288-301.

РОЗДІЛ 4

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНЕСЕНИХ Ni-Fe КАТАЛІЗАТОРІВ

Як відомо, одним із самих ефективних методів підвищення активності каталізатора є його нанесення на інертний носій [89-97]. В такий спосіб можна покращити селективність процесу за заданим продуктом, досягнути вищого виходу продуктів чи понизити температуру їх максимального виходу. У розділі 2 детально описана методика нанесення активної фази на носій, яким у даній роботі був оксид алюмінію, характеристики якого теж наведені у розділі 2. На поверхню Al_2O_3 наносили біметалічну активну фазу $Ni_{80}Fe_{20}$. Масивний каталізатор такого складу показав високі значення конверсії CO_2 у метан (див. розділ 3).

4.1. Термогравіметричний аналіз

Дані проведеного експерименту показують, що втрати маси нанесених каталізаторів $Ni_{80}Fe_{20}/\alpha-Al_2O_3$ та $Ni_{80}Fe_{20}/\gamma-Al_2O_3$ знаходяться у трьох температурних інтервалах:

- $Ni_{80}Fe_{20}/\alpha-Al_2O_3$ – 30-100 °C – фізично сорбована вода
- 100-150 °C – розклад залишкових нітратів
- 150-240 °C – відновлення оксидної фази до металів
- $Ni_{80}Fe_{20}/\gamma-Al_2O_3$ – 30-170 °C – фізично сорбована вода
- 170-250 °C – розклад залишкових нітратів
- 250-320 °C – відновлення оксидної фази до металів

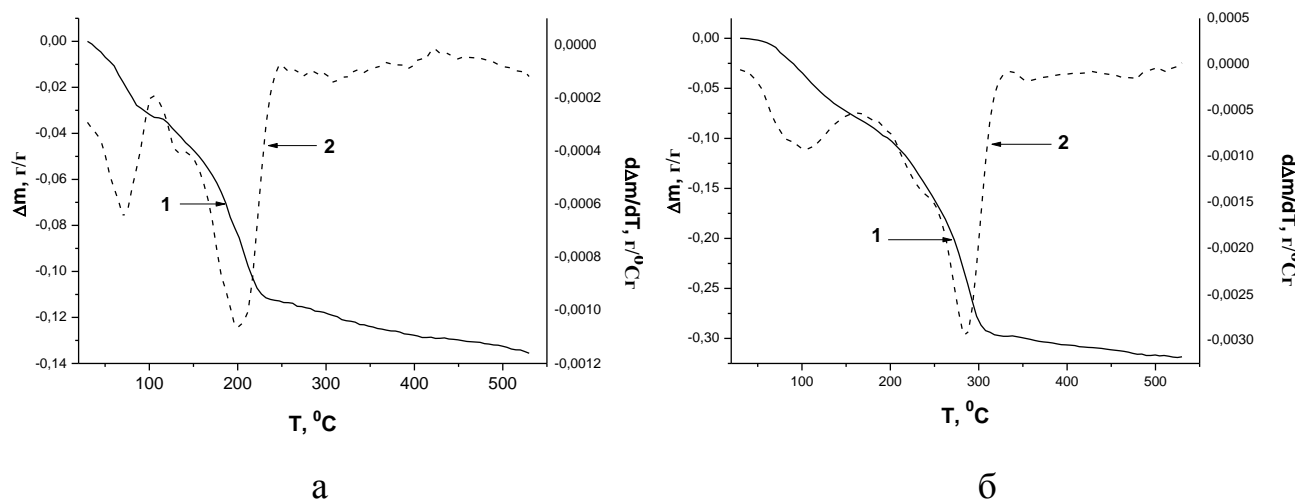


Рис. 4.1. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для зразків індивідуальних металів: а - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, б - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таким чином можна сказати, що повне відновлення активної фази ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) нанесеної на оксид алюмінію відбувається за температур 260-320 °С.

4.2. Каталітична активність нанесених на оксид алюмінію зразків Ni-Fe системи

У розділі 3 проводилася порівняльна характеристика методів синтезу масивних Ni-Fe каталізаторів і були показані переваги методу осадження аміаком для одержання ефективних каталізаторів у реакції метанування CO_2 . На рис. 4.2 наведені дані каталітичної активності зразка нанесеного каталізатора, що був синтезований за різними методиками. Бачимо, що за температури 250 °С вихід метану досягає 100% для зразка одержаного методом розкладу нітратів, тоді як застосування методу осадження аміаком дає змогу одержати каталізатор, що сприяє виходу метану у кількості 62% за тієї ж температури.

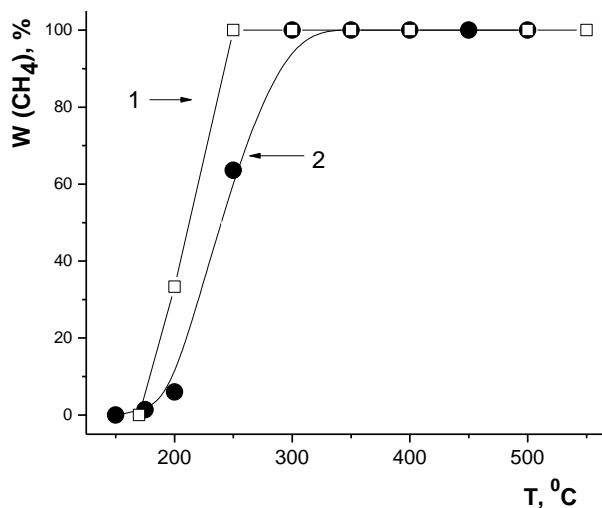


Рис. 4.2. Температурна залежність виходу метану для зразка каталізатора 5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{A}2$, що синтезований різними методами: 1 – метод розкладу нітратів, 2 – метод осадження аміаком

Таким чином можна зробити висновок, що для нанесення активної Ni-Fe фази на поверхню оксиду алюмінію слід використовувати метод розкладу нітратів, оскільки каталізатор, одержаний в такий спосіб має вищу ефективність у порівнянні з таким, що синтезований методом осадження аміаком.

З метою визначення оптимальної кількості активної маси на поверхні носія були синтезовані зразки каталізаторів, у яких активна складова $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ наносилася на оксид алюмінію (A1) у кількості 2, 5, 10 та 20 мас.%. Результати дослідження їх каталітичної активності наведені на рис. 4.3.

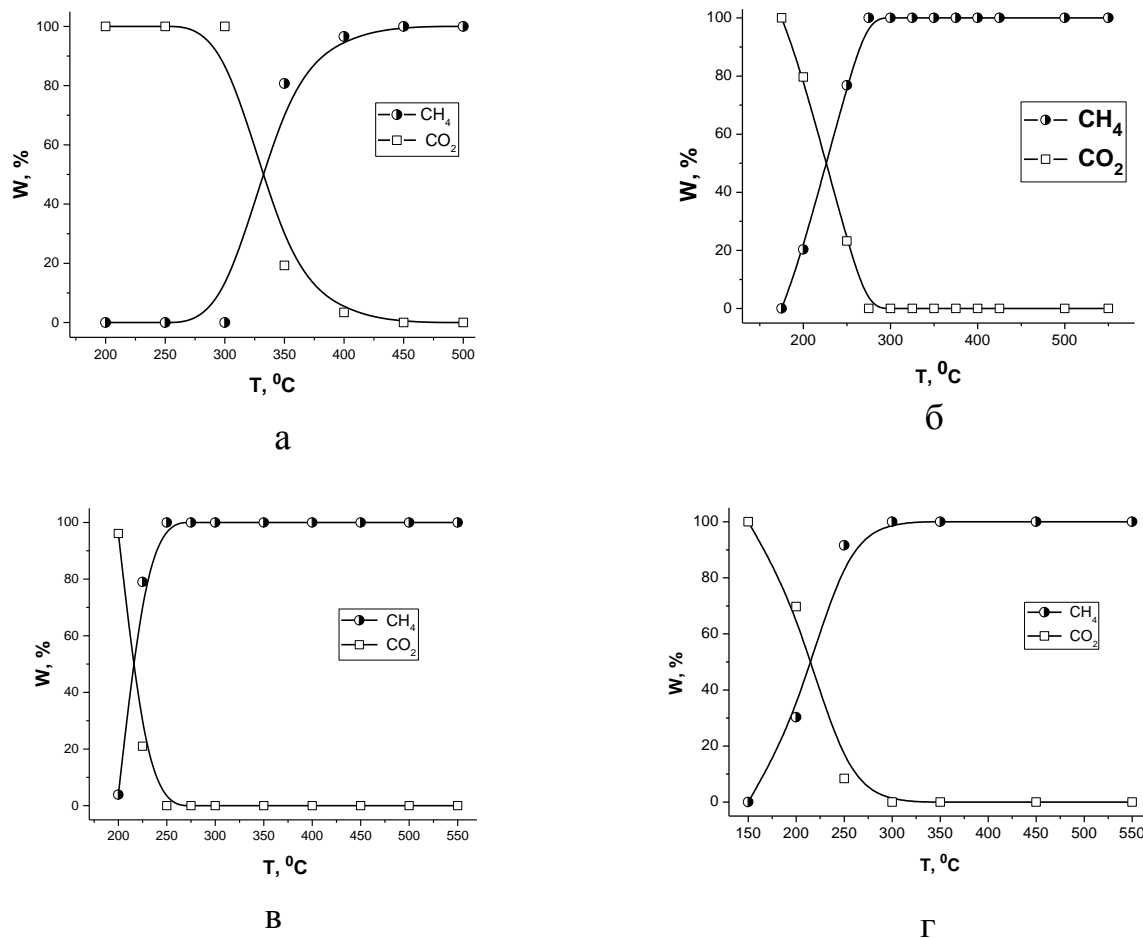


Рис. 4.3. Температурна залежність зміни кількості CH_4 та CO_2 ($W, \%$) в ході реакції для зразків: а – 2 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}$, б - 5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}$, в - 10 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}$, г - 20 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}$

З наведених на рис. 4.3 температурних залежностей компонентів газової суміші в ході реакції метанування видно, що прояв каталітичної активності для зразка 2 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}$ починається при температурі вище $300\text{ }^\circ\text{C}$, а максимальне перетворення CO_2 у метан спостерігається при $450\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4.3 а). Збільшення кількості активної фази на поверхні носія до 5 мас.% значно підвищує каталітичні характеристики зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}$. Конверсія діоксиду карбону починається вже при $200\text{ }^\circ\text{C}$, досягає максимально можливого значення за температури $275\text{ }^\circ\text{C}$ та залишається стабільною до $550\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4.3 б). Для зразка 10 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}$ як і для попереднього характерно повне перетворення CO_2 на метан (рис. 4.3 в), а температурний інтервал каталітичної активності становить ($200 - 550\text{ }^\circ\text{C}$). Каталізатор, що

містить на поверхні найбільшу кількість активної фази (20 мас.%). також демонструє повну конверсію CO₂ до метану хоча і за вищої температури. Перетворення відбувається у інтервалі 200 – 550 °С, а досягнення максимальної конверсії при 300°C (рис. 4.3 г). Слід відмітити, що серед продуктів реакції гідрогенування CO₂ на каталізаторі, у якому активна фаза (Ni₈₀Fe₂₀) нанесена на оксид алюмінію, монооксид карбону не спостерігається незалежно від кількості нанесеної активної фази, тоді як для масивного каталізатора Ni₈₀Fe₂₀ поряд з утворенням метану видно слідові кількості СО (рис. 3.6).

Результат дослідження залежності каталітичної активності нанесених каталізаторів від кількості активної фази, закріпленої на поверхні носія показує, що 5 мас.% Ni₈₀Fe₂₀ – є достатньо необхідним для ефективної роботи каталізатора у реакції гідрогенування CO₂ в широкому температурному інтервалі [193]. Для дослідження впливу типу носія на активність каталізаторів використовували α- та γ-Al₂O₃ з різним ступенем дисперсності (див. таблицю 2.1). Кількість активної фази, котра при цьому наносилася на поверхню кожного зі зразків оксиду алюмінію становила 5 мас. % від маси носія. Склад синтезованих каталізаторів зі значеннями їх питомої поверхні та каталітичною активністю наведені у таблиці 4.1. Мірою каталітичної активності було взято температуру максимальної конверсії CO₂ (t^{max}).

Таблиця 4.1

Склад та властивості синтезованих нанесених Ni-Fe каталізаторів

Каталізатор	S _{пит} , м ² /г	Конверсія CO ₂ , %	t ^{max} , °С
Ni ₈₀ Fe ₂₀ /α-Al ₂ O ₃ (A1)	100	100	250
Ni ₈₀ Fe ₂₀ /α-Al ₂ O ₃ (A2)	74	100	250
Ni ₅₀ Fe ₅₀ /α-Al ₂ O ₃ (A2)	50	100	400
Ni ₈₀ Fe ₂₀ /γ-Al ₂ O ₃ (A3)	250	84	550
Ni ₈₀ Fe ₂₀ /γ-Al ₂ O ₃ (A4)	300	94	550

Як видно із наведених у таблиці 4.1 даних, найвищу активність проявляють каталізатори, що нанесені на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A1 та A2). Температурні криві каталітичної активності каталізаторів наведені на рис. 4.4. Як видно із рисунків 4.4 а та 4.4 б каталітична активність нанесених каталізаторів залежить від співвідношення компонентів у активній фазі. Так для зразка $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ повна конверсія CO_2 до метану спостерігається за температури $400\text{ }^\circ\text{C}$, а для зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ця температура є значно нижчою ($250\text{ }^\circ\text{C}$).

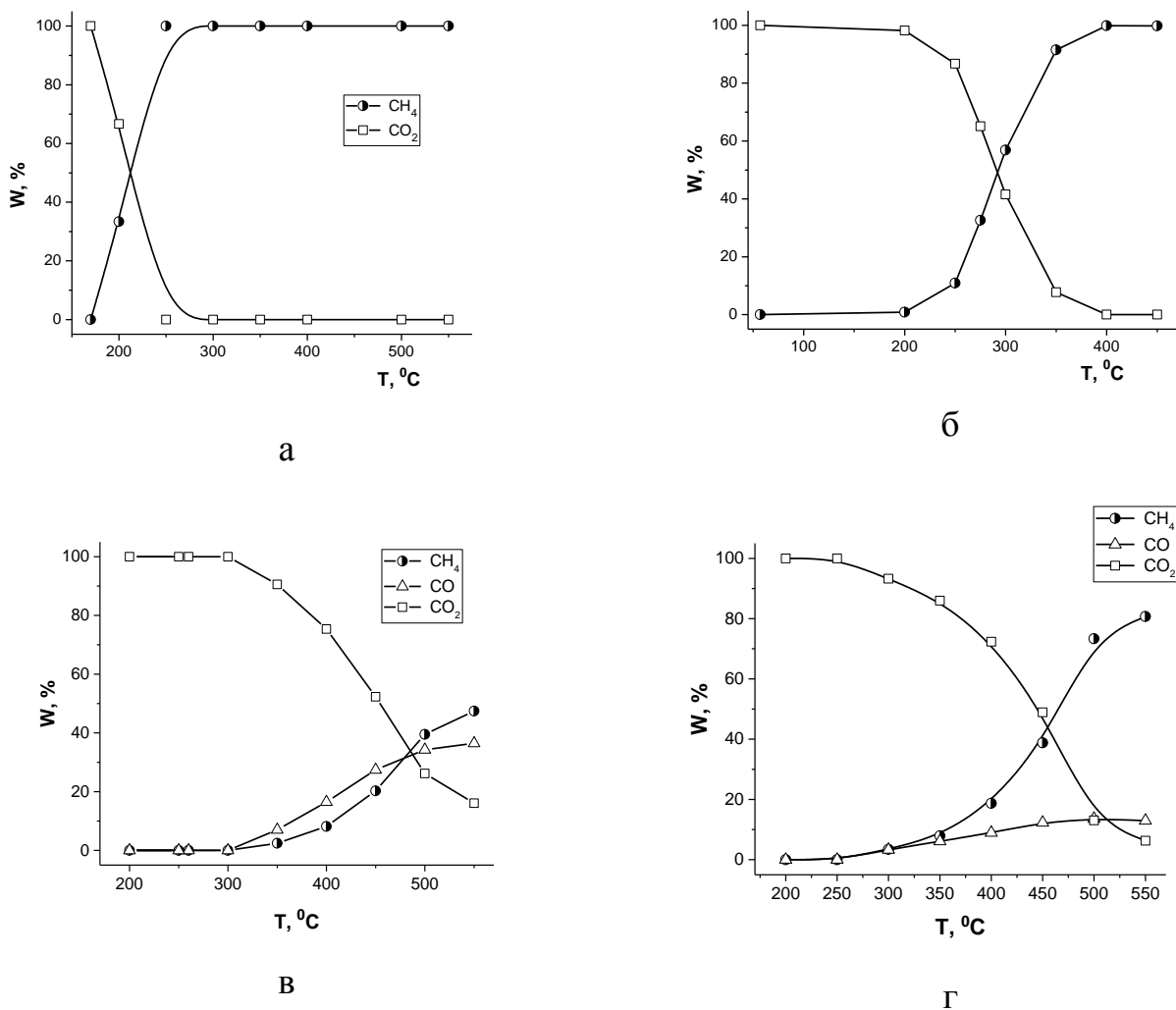


Рис. 4.4. Температурна залежність зміни кількості CH_4 , CO та CO_2 ($W, \%$) у ході реакції метанування для зразків: а - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{A2}$; б – $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{A2}$; в - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{A3}$, г - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{A4}$

Представлені залежності демонструють очевидну різницю у впливі типу носія на активність нанесених каталізаторів. Так для зразків, де активна фаза нанесена на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, спостерігається повне перетворення CO_2 зі 100 % селективністю за метаном вже при 250 °С (рис. 4.3 б та рис. 4.4 а). тоді як у випадку використання $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ конверсія діоксиду карбону складає 80-90 %, а у складі продуктів реакції присутній монооксид карбону (рис. 4.4 в, г). Для зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{A3}$ реакція гідрогенування CO_2 починається при температурі вищій за 300 °С та максимальне перетворення (88 %) вихідного CO_2 спостерігається при 550°С (рис. 4.4 в). Кількість утвореного CO в інтервалі температур 350-450 °С перевищує кількість метану, максимальний вихід якого досягає 50 об.% лише за високих температур. У випадку зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{A4}$ перетворення CO_2 починається при більш низькій температурі (300 °С), ніж для попереднього, а кількість утвореного основного продукту реакції CH_4 (80 об.%) значно вища ніж CO (12 об.%) у всьому температурному інтервалі перебігу реакції (рис. 4.4 г).

Таким чином, можна зробити висновок про те, що для каталізаторів метанування CO_2 використання $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в якості носія для нанесення активної фази Ni-Fe є більш перспективним ніж $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В подальших дослідженнях фізико-хімічних властивостей нанесених каталізаторів використовувалися зразки 5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{A2}$, (де A2 – це $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) та 5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{A3}$, (де A3 – це $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

4.3. Дослідження структури нанесених каталізаторів методом РФА

Фазовий склад нанесених каталізаторів досліджувався методом рентгенівської дифракції. Для зразків вихідного оксиду алюмінію та нанесених каталізаторів реєстрація дифрактограм відбувалася з використанням $\text{CuK}\alpha$ випромінювання для вихідного Al_2O_3 та $\text{CoK}\alpha$ для каталізаторів з Ni-Fe нанесеною активною фазою. На рис. 4.5 представлені дифрактограми каталізаторів, що проявили високу (5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) та низьку (5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) каталітичну активність. Аналіз

одержаних результатів показує, що на дифрактограмах присутні лише рефлекси, що відповідають структурі вихідних носіїв $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. відповідно (рис. 4.6). Рефлексів, що відповідають фазам нанесених на поверхню металів активної складової каталізатора визначено не було, що може бути пояснене їх незначною кількістю (5 мас.% від маси носія).

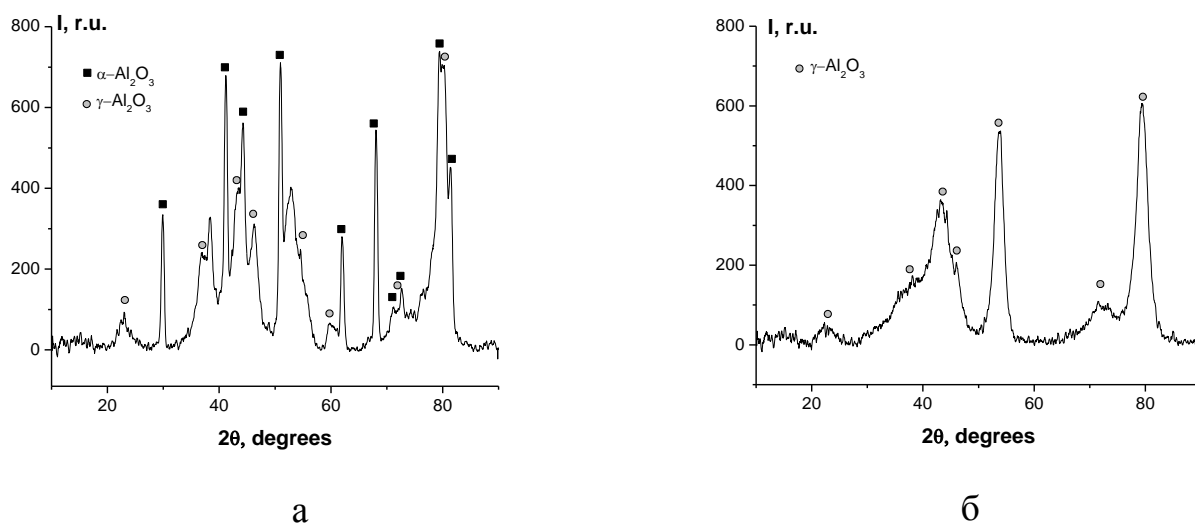


Рис. 4.5 Дифрактограми зразків каталізаторів після роботи у реакційній суміші при 300 °С: а – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; б - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

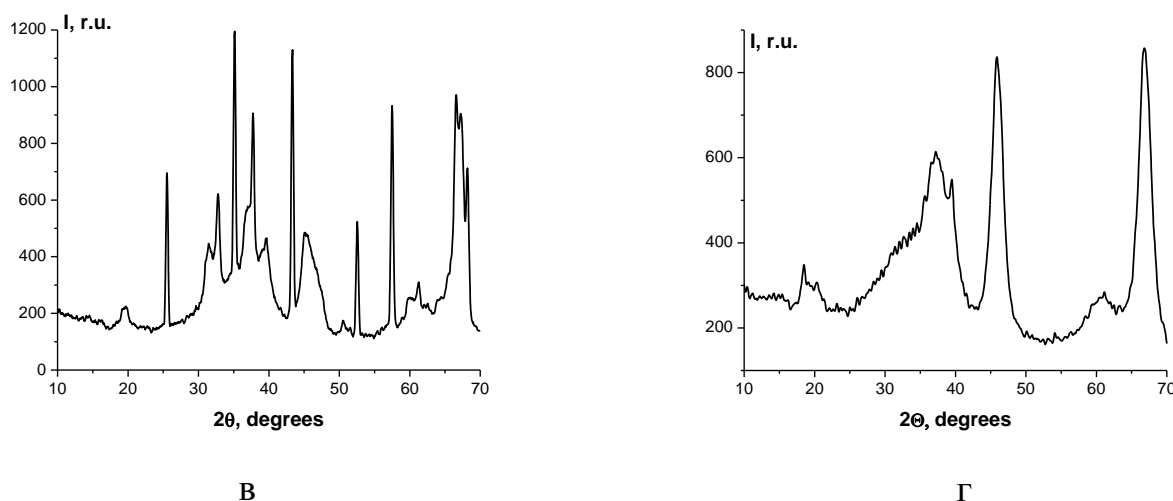


Рис. 4.6 Дифрактограми зразків вихідного оксиду алюмінію: а – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; б - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.4. Дослідження морфології поверхні нанесених Ni-Fe каталізаторів

Перш ніж перейти до викладення властивостей нанесених каталізаторів слід дослідити безпосередньо носії, оскільки морфологія їх поверхні має значний вплив на властивості закріпленої на ній фази каталізатора [89, 93, 95, 101, 104].

Методом СЕМ досліджувалася поверхня вихідних α - і γ - Al_2O_3 (рис. 4.7 та 4.8).

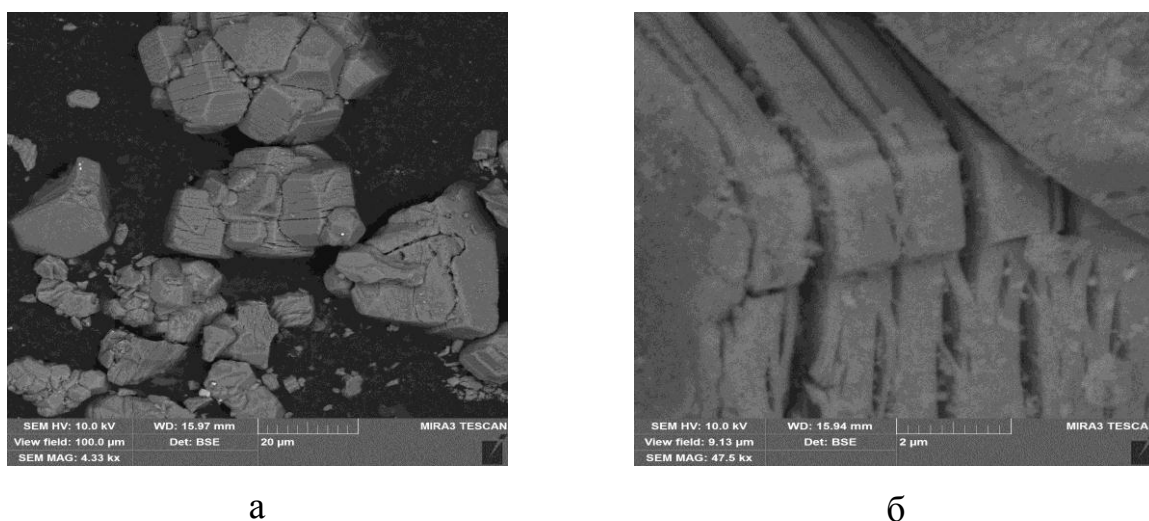


Рис. 4.7 Мікрофотографії зразка α - Al_2O_3 : а – загальний вигляд (масштаб 20 μm), б - детальне зображення (масштаб 2 μm)

Для зразка α - Al_2O_3 характерними є, в основному, великі агломерати частинок розміром 10-50 μm , поряд з якими у невеликій кількості видно дрібні не агреговані частинки розміром 3-7 μm (рис. 4.7 а). Вони мають форму неправильних тетра- чи пентагональних призм, поверхня яких має дефекти у вигляді тріщин, розміщених на бокових гранях. Також у тріщинах видно включення дрібних часточок, розмір яких не перевищує 3 μm . Агрегування часточок відбувається тільки по боковим граням призм та може пояснюватися наявністю на них більшої кількості дефектів. Така структура характерна для поверхні високотемпературного α - Al_2O_3 [194].

Носій γ - Al_2O_3 не має чітко виражених окремих часточок, його поверхня має рихлу структуру (рис. 4.8 а), яка при більш детальному розгляді

представляє собою сукупність нанорозмірних частинок (рис. 4.8 б). Така морфологія поверхні пояснює суттєву різницю у значеннях питомої поверхні цих носіїв 68 та 310 м²/г для α - та γ -Al₂O₃, відповідно.

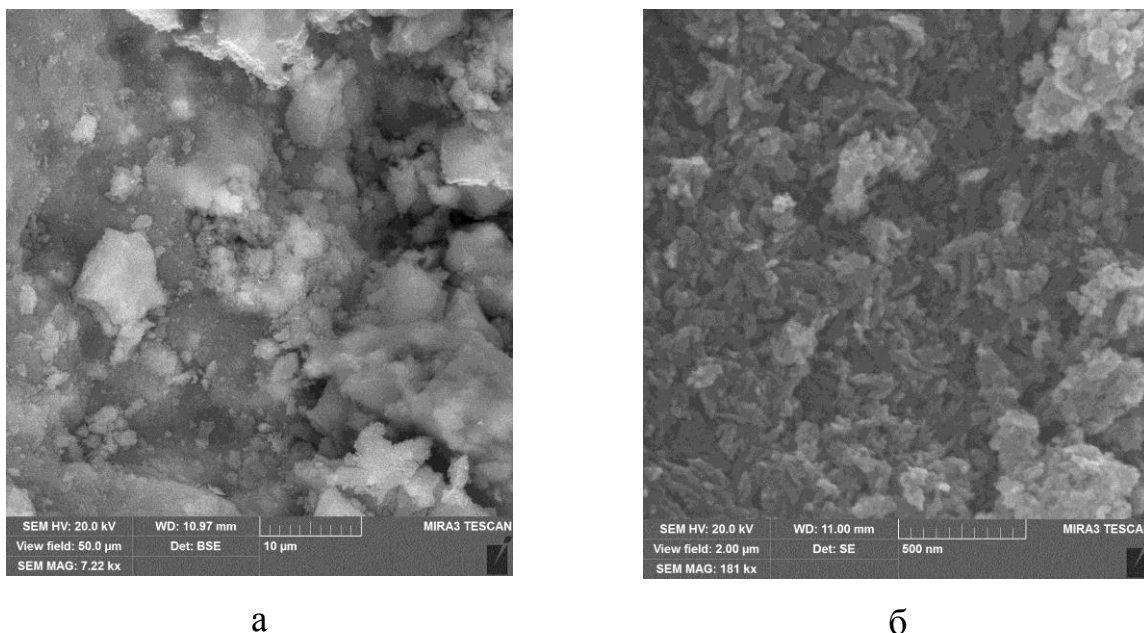


Рис. 4.8. Мікрофотографії зразка γ -Al₂O₃: а – загальний вигляд (масштаб 10 μ m), б - детальне зображення (масштаб 500 нм)

Подальший розгляд морфології поверхні нанесених каталізаторів (рис. 4.9 та 4.10) показує, що для зразка Ni₈₀Fe₂₀/ α -Al₂O₃ структура поверхні носія суттєво не змінюється після нанесення активної фази, а активна фаза знаходиться у вигляді «павутиння», що вкриває деякі агломерати носія (рис. 4.9 а). При цьому видно, що часточки нанесеного Ni₈₀Fe₂₀ не проникають у пори характерні для поверхні α -Al₂O₃, а локалізовані на геометричній поверхні носія і є доступними для перебігу каталітичної реакції (рис. 4.9 б).

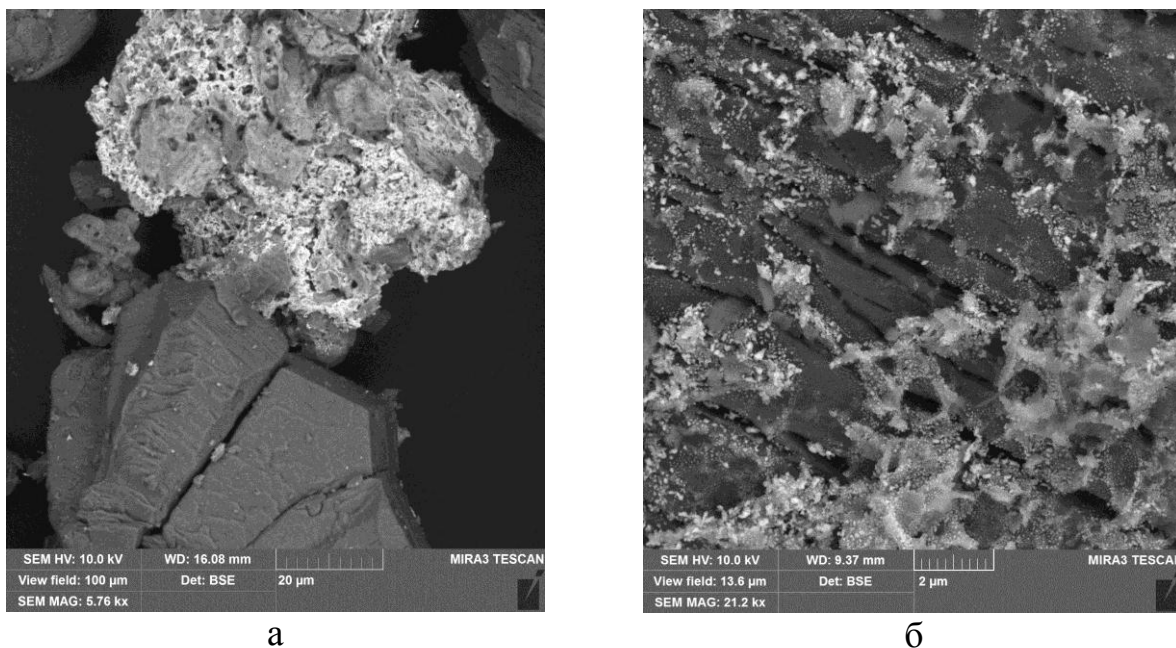


Рис. 4.9. Мікрофотографії зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: а – загальний вигляд (масштаб 20 μm), б - детальне зображення (масштаб 2 μm)

Порівнюючи зображення поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до та після нанесення активної фази можна сказати, що в процесі синтезу нанесеного $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ каталізатора структура поверхні носія зазнає значних змін. Так на рис. 4.10 видно відсутність зернистості та, як наслідок, високої дисперсності, які спостерігалися для вихідного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поверхня каталізатора має гладку структуру з розміщеними на ній у хаотичному порядку дрібними «осколками» розміром від 200 нм до декількох мікрон, які, можливо, є фрагментами нанесеної активної фази.

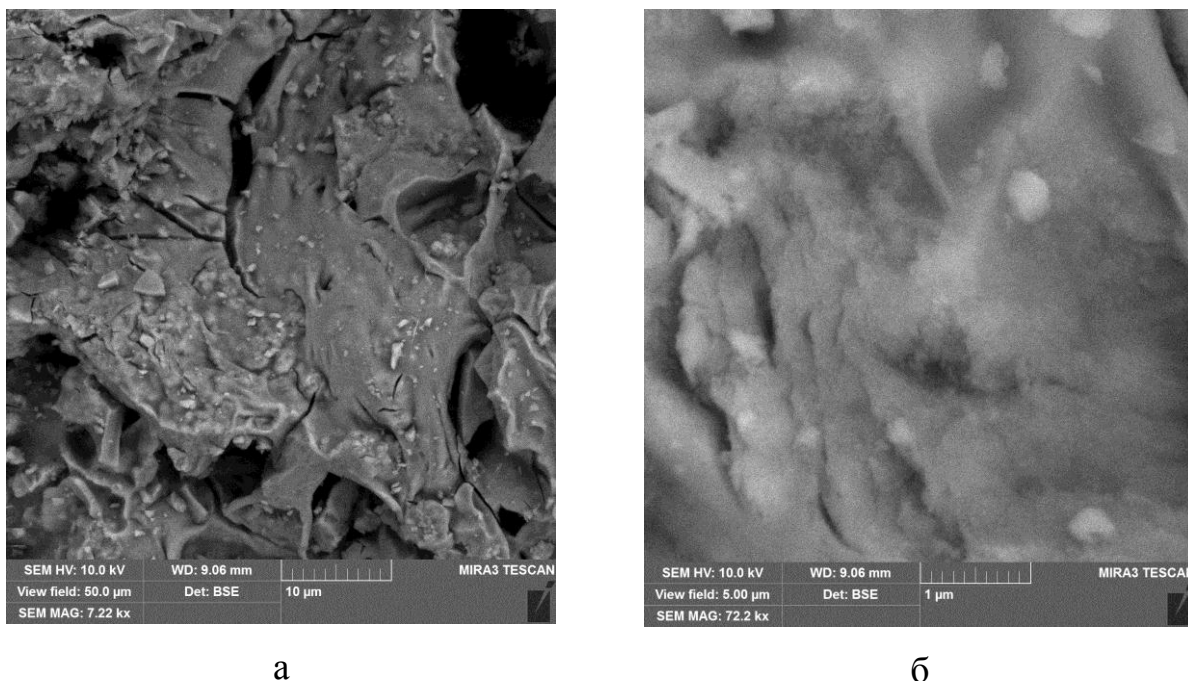


Рис. 4.10. Мікрофотографії зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: а – загальний вигляд (масштаб 10 μm), б - детальне зображення (масштаб 1 μm)

Елементний аналіз поверхні каталізаторів проведений методом СЕМ ЕДС, показує, що активна фаза ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) закріплена на поверхні носіїв нерівномірно для обох модифікацій оксиду алюмінію (рис. 4.11).

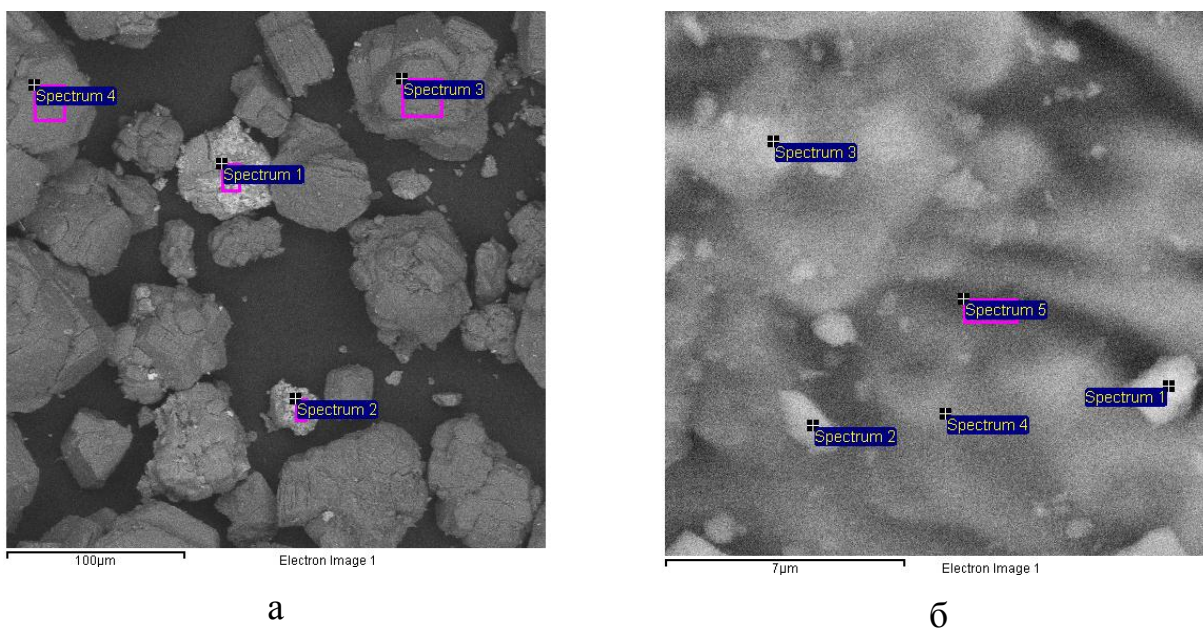


Рис. 4.11. Мікрофотографії зразків з вказаними точками ЕДС аналізу: а - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, б - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Точковий елементний аналіз (таблиця 4.2) показує, що для каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ співвідношення між компонентами біметалічної активної фази залишається у межах заданих синтезом: Ni (80 мас.%) – Fe (20 мас.%) практично у всіх точках аналізу. Для зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ співвідношення між металами знаходяться у діапазоні концентрацій 26-42 ат. % для Fe та 74-58 ат. % для Ni. Тобто для зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ зафіксовано фрагменти, що збагачені залізом, збільшення кількості яких, як було показано у розділі 3, призводить до зниження каталітичної активності та сприяє утворенню монооксиду карбону.

Таблиця 4.2.

Дані ЕДС аналізу поверхні нанесених каталізаторів

Точка аналізу	$\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вміст елементів, ат. %				$\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ вміст елементів, ат. %			
	O	Al	Fe	Ni	O	Al	Fe	Ni
#1	26,64	30,07	7,74	36,55	66,22	28,67	1,36	3,75
#2	22,47	26,44	16,54	34,55	66,2	27,79	2,5	3,51
#3	46,2	43,34	2,25	8,22	66,23	30,98	1,12	1,66
#4	46,6	46,02	1,65	5,73	66,67	29,19	1,27	2,86
#5	-	-	-	-	64,36	32,24	1,00	2,40

4.5. Дослідження стану поверхні нанесених каталізаторів методом ТПДМС.

По аналогії до масивних каталізаторів було проведено дослідження стану поверхні Ni-Fe каталізаторів, нанесених на різні типи оксиду алюмінію. Так для дослідження були вибрані зразки з високими та низькими показниками каталітичної активності, а також вихідні носії.

Оскільки у нанесених каталізаторів активні центри поверхні можуть розміщуватися на межі «нанесена фаза-носій», тому доцільним є дослідження

стану поверхні вихідного носія. На рисунку 4.12 представлені ТД профілі з поверхні зразків α - та γ - Al_2O_3 .

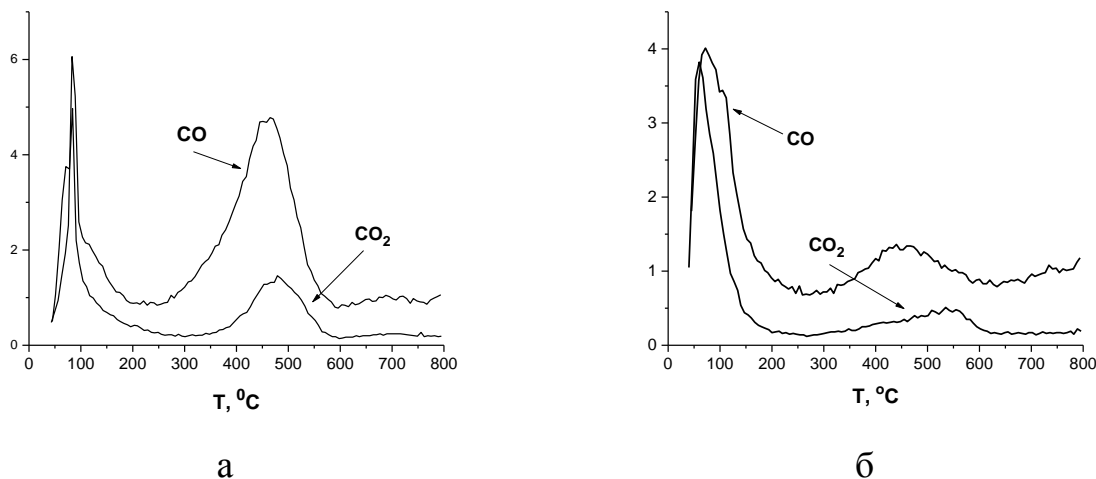


Рис. 4.12 ТД профілі часточок CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), десорбованих з поверхні носіїв каталізаторів: а - α - Al_2O_3 , б - γ - Al_2O_3 після каталізу

ТД профілі частинок CO_2 ($m/z = 44$) та CO ($m/z = 28$) з поверхні α - Al_2O_3 (рис. 4.12 а) мають піки з $T_m = 90$ та 470 °С, які відповідають фізичному та хімічному характеру їх адсорбції на поверхні носія. У випадку γ - Al_2O_3 (рис. 4.12 б) загальна тенденція десорбції CO_2 ($m/z = 44$) та CO ($m/z = 28$) зберігається аналогічною до α - Al_2O_3 . Окрім цього ТД спектри немодифікованих носіїв містять частинки H_2O ($m/z = 18$) (рис. 4.13). Температурні інтервали десорбції води з поверхні носіїв вказують на те, що на їх поверхні міститься слабо зв'язана вода з $T_m = 70$ °С, 90 °С для γ - Al_2O_3 (рис. 4.13 а) та $T_m = 90$ °С для α - Al_2O_3 (рис. 4.13 б), а також вода міцно зв'язана з поверхнею з $T_m = 440$ °С для γ - Al_2O_3 та $T_m = 390$ °С для α - Al_2O_3 .

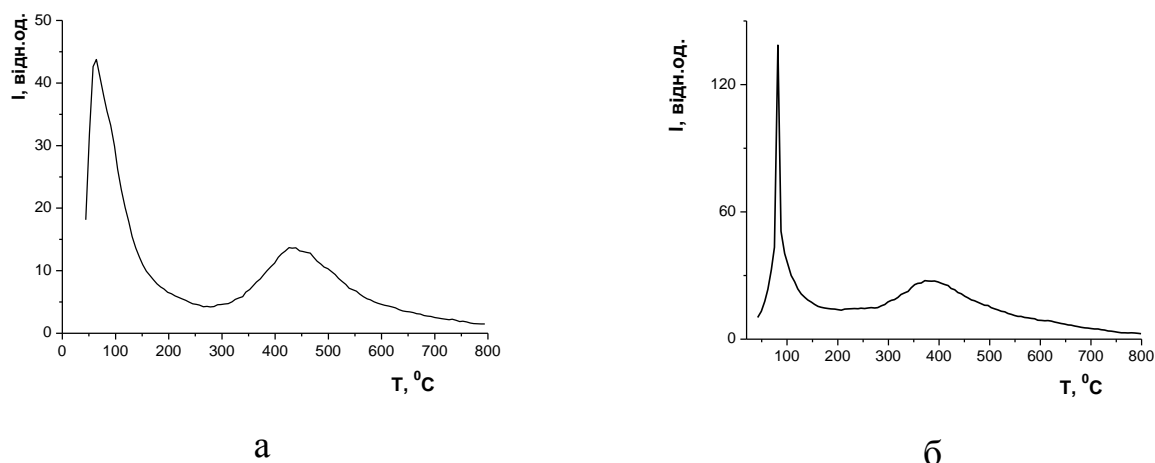


Рис. 4.13. ТД профілі H_2O ($m/z = 18$) десорбованої з поверхні: а - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та б - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ після каталізу

Температурні максимуми та характер десорбції усіх зареєстрованих часточок з поверхні носіїв свідчать про те, що вони не приймають участі у процесі метанування, оскільки знаходяться поза межами температурного інтервалу перебігу реакції на Ni-Fe каталізаторах, нанесених на оксид алюмінію (див. таблицю 4.1.)

Для дослідження стану поверхні Ni-Fe каталізаторів, нанесених на оксиди алюмінію різної морфології, були взяті зразки $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. З поверхні зразків нанесених каталізаторів у широкому інтервалі температур (50-600 °C) спостерігається десорбція таких часточок: CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$) та H_2O ($m/z = 18$) (рис. 4.14.-4.15). ТД профіль десорбованого CO_2 має два чітко виражені піки: з $T_m = 96$ °C у інтервалі температур 60-200 °C та $T_m = 240$ °C у інтервалі температур 180-320 °C. Перший пік відповідає десорбції CO_2 , фізично адсорбованого на поверхні каталізатора. Цей процес відбувається за температур нижчих від таких, що відповідають перебігу реакції метанування на поверхні зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Тоді як другий пік ($T_m = 240$ °C) відповідає процесу десорбції з поверхні каталізатора хемосорбованого CO_2 у інтервалі температур перебігу реакції метанування (див. рис. 4.4 а). Інтенсивність піків монооксиду карбону, десорбованого з поверхні каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, значно нижча аніж для діоксиду. Також процес

десорбції CO відбувається за температур нижчих від інтервалу перебігу реакції гідрогенування CO_2 , а це свідчить про те, що монооксид карбону не приймає участі у процесі метанування. Аналіз ТД профілів десорбованих частинок з поверхні каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показує наявність $m/z = 44$ та $m/z = 28$, як і у випадку попереднього зразка. Різниця полягає в тому, що співвідношення інтенсивностей цих десорбованих частинок прямо протилежне, а саме: десорбція CO ($m/z = 28$) значно інтенсивніша ніж CO_2 ($m/z = 44$). Крім того, у ТД профілі CO_2 зі зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ відсутній пік з максимумом у температурному інтервалі перебігу реакції метанування на цьому каталізаторі, натомість спостерігається десорбція CO. Це свідчить про те, що поверхня каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ вкрита адсорбованим монооксидом вуглецю, який блокує активні у реакції метанування центри каталізатора [195].

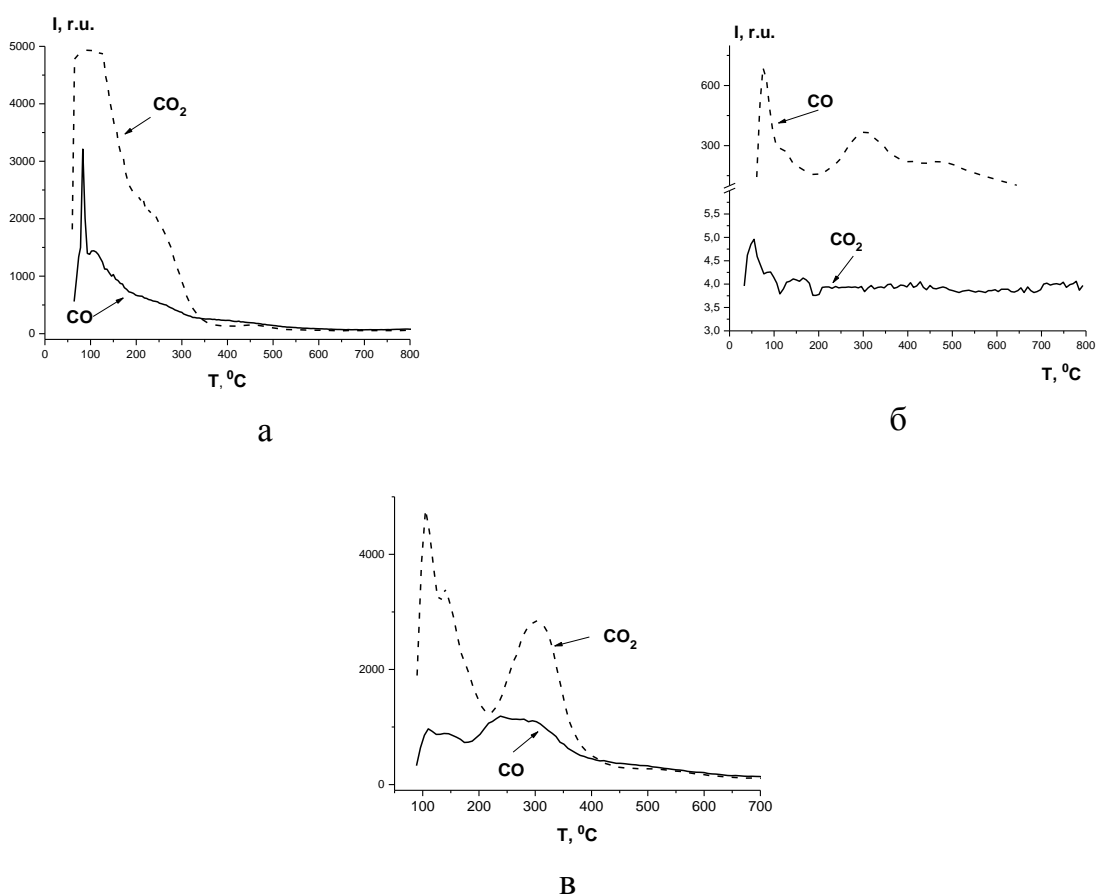


Рис. 4.14. ТД профілі часточок CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), десорбованих з поверхні зразків: а - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, б - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в - $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ після каталізу

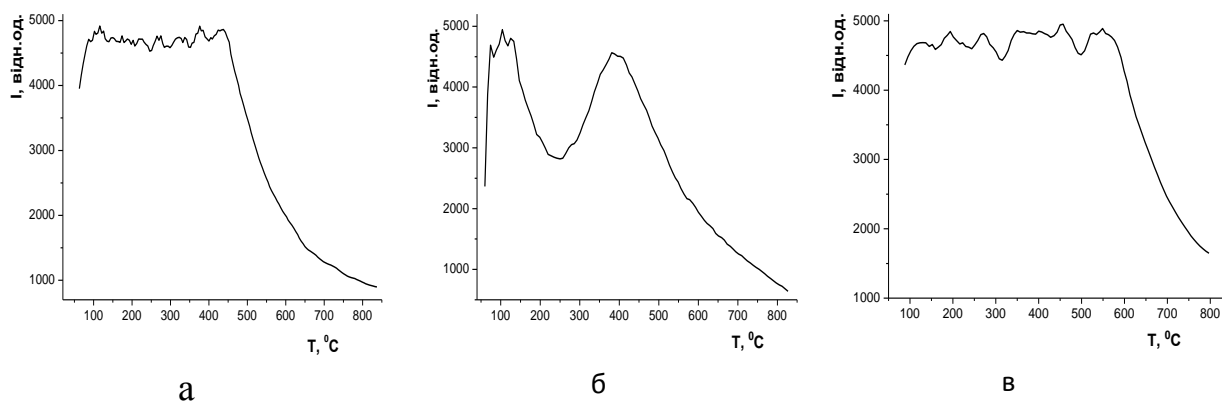


Рис. 4.15. ТД профілі H_2O ($m/z = 18$) десорбованої з поверхні нанесених зразків: а - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; б - $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; в - $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ після каталізу

Для всіх каталізаторів інтенсивність ТД профілів води є дуже високою і часом перевищує межі чутливості пристрою, що є досить типовим для каталізаторів, нанесених на оксиди алюмінію.

Виходячи з приведених вище досліджень, можна зробити наступні висновки:

- Досліджено активність Ni-Fe каталізаторів, нанесених на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ у реакції метанування CO_2 . Показано, що для зразка 5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ температура повної конверсії CO_2 на метан без утворення побічних продуктів становить 250°C на відміну від масивного каталізатора, для якого $t^{100\%} = 350^\circ\text{C}$.
- Показано, що для одержання високоефективного нанесеного Ni-Fe каталізатора метанування CO_2 доцільно використовувати $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, оскільки в процесі синтезу структура каталізатора на основі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ руйнується.
- Виявлено, що для досягнення максимального перетворення CO_2 з утворенням метану мінімально достатнім є нанесення 5 мас. % активної фази $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ на носій $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а її збільшення на поверхні носія не впливає на його активність у реакції Сабатьє.

- Результати ТПДМС досліджень показав, що з поверхні зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ за $T_m = 240$ °C десорбується хемосорбована форма CO_2 у інтервалі температур перебігу реакції метанування. Інтенсивність піків монооксиду карбону, десорбованого з поверхні каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, значно нижча аніж для діоксиду. Також процес десорбції CO відбувається за температур нижчих від інтервалу перебігу реакції гідрогенування CO_2 , а це свідчить про те, що монооксид карбону не приймає участі у процесі метанування.
- Аналіз ТД профілів десорбованих частинок з поверхні каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показує наявність $m/z = 44$ (CO_2) та $m/z = 28$ (CO), як і у випадку попереднього зразка. Різниця полягає в тому, що співвідношення інтенсивностей цих десорбованих частинок прямо протилежне, а саме: десорбція CO ($m/z = 28$) значно інтенсивніша ніж CO_2 ($m/z = 44$). Крім того, у ТД профілі CO_2 зі зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ відсутній пік з максимумом у температурному інтервалі перебігу реакції метанування на цьому каталізаторі, натомість спостерігається десорбція CO . Це свідчить про те, що поверхня каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ вкрита адсорбованим монооксидом вуглецю, який блокує активні у реакції метанування центри каталізатора

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4

193. Reza Meshkini Far, Alla Dyachenko, Oleksandr Bieda, Elena Ischenko. Ni-Fe systems supported onto aluminum oxide in the reaction of CO₂ methanation. 19th International conference-school. Palanga, Lithuania, **2017**, 101.

194. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с

195. R. Meshkini Far, Ishchenko O.V., Dyachenko A.G., Bieda O., Gaidai S., Lisnyak V. CO₂ hydrogenation into CH₄ over Ni–Fe catalysts. *Functional Materials Letters*, **2018**, 11(4).

РОЗДІЛ 5

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO₂ НА Ni-Fe КАТАЛІЗАТОРАХ

Для дослідження та встановлення кінетичних параметрів перебігу реакції гідрогенізації CO₂ на зразках Ni-Fe каталітичної системи вивчалася залежність швидкості утворення основного продукту реакції (CH₄), а також, в окремих випадках, можливого побічного продукту (CO) від концентрації відповідних реагентів (CO₂ и H₂) за певних температур. Для цього застосовувався експериментальний підхід, який дозволяє визначити порядок реакції за одним із реагентів, коли концентрація іншого має фіксоване значення. Температури для дослідження таких кінетичних залежностей підбирали окремо для кожного зразка таким чином, щоб ступінь перетворення CO₂ не перевищував 20 %. Порядки відповідних реакцій розраховували за методом Вант-Гоффа [196].

5.1. Кінетика реакції метанування на масивних Ni-Fe каталізаторах

Для проведення кінетичних досліджень з ряду синтезованих каталізаторів були обрані такі, що проявили високу (Ni₈₀Fe₂₀) та низьку (Ni₅₀Fe₅₀) каталітичну активності. Максимальна конверсія діоксиду карбону для цих каталізаторів становила 67 % та 42 %, відповідно (таблиця 3.2). Каталізатор з найнижчою активністю (Ni₇₅Fe₂₅) не розглядався, оскільки перетворення CO₂ на його поверхні є дуже низьким і не задовольняє умови проведення експерименту у безградієнтному реакторі. Також для порівняння кінетичні дослідження реакції метанування проводилися на індивідуальних металах.

Результати досліджень активності масивних каталізаторів, наведених у розділі 3 показали, що для зразка індивідуального феруму характерна відсутність метану серед продуктів реакції. Тому на рис. 5.1 наведені кінетичні криві для утворення лише монооксиду карбону. Детальний аналіз

залежності швидкості реакції від концентрації водню показує, що за температури 310°C порядок реакції має змінний характер від 1,72 до 0,54 при низьких та високих концентрація водню, відповідно. При підвищених температурах проведення кінетичного експерименту порядок за воднем залишається практично незмінним протягом усього концентраційного інтервалу водню і становить 0,55 (330°C) та 0,46 (350°C), відповідно. У випадку коли концентрація H_2 залишається сталою порядки реакції за CO_2 складають 0,71 при 310°C, 0,72 при 330°C і 0,49 при 350°C.

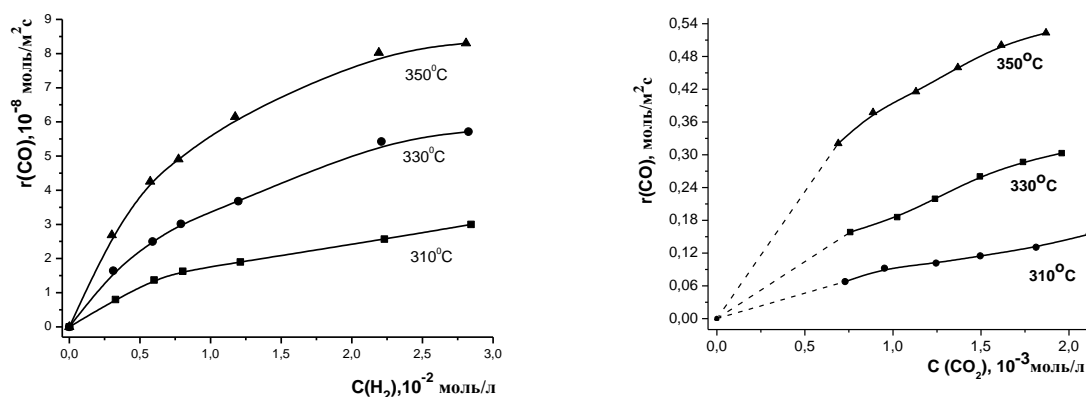


Рис. 5.1 Залежність швидкості реакції утворення CO на каталізаторі Fe_{100} від концентрації: а – H_2 , б – CO_2

На відміну від Fe_{100} для каталізатора Ni_{100} реакція метанування перебігає з утворенням як CH_4 , так і CO. Причому відносні кількості обох продуктів реакції є співрозмірними. На рис. 5.2 наведені кінетичні криві для утворення CO. Відмітимо, що температури проведення досліду дещо нижчі ніж у попередньому випадку, оскільки каталізатор Ni_{100} проявляє вищу активність. Залежність порядку реакції утворення CO від концентрації водню (рис. 5.2а) показує, що $n(\text{H}_2) = 0,94$ при 250°C для концентрацій H_2 менше 0,007 моль/л. З підвищенням концентрації водню до 0,03 моль/л порядок реакції $n(\text{H}_2) = 0,07$. Для температур 270°C та 290°C також спостерігається змінний характер для порядку реакції за воднем: із підвищенням концентрації водню порядки

реакції змінюються від $n(\text{H}_2)=0,86$ до $n(\text{H}_2)=0,03$, та від $n(\text{H}_2)=0,48$ до $n(\text{H}_2)=0,01$, відповідно до зазначених температур.

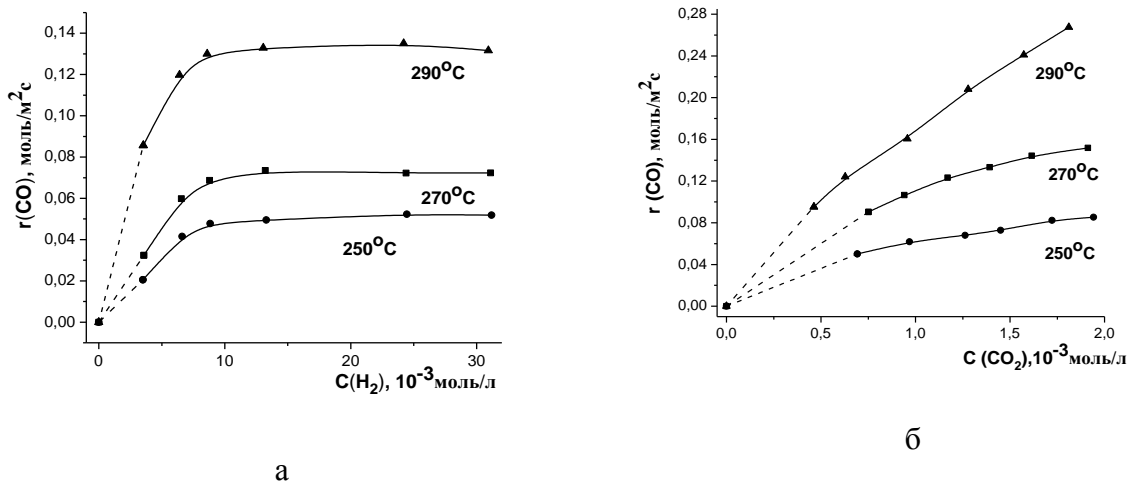


Рис. 5.2 Залежність швидкості реакції утворення СО на каталізаторі Ni_{100} від концентрації: а – H_2 , б – CO_2

Як видно із рис. 5.2 б для залежності швидкості утворення СО від концентрації вуглекислого газу для зразка Ni_{100} порядок реакції за CO_2 практично не змінюється зі зростанням його кількості і має такі значення: $n(\text{CO}_2) = 0,51$ при 250°C; $n(\text{CO}_2) = 0,56$ при 270°C; $n(\text{CO}_2) = 0,75$ при 290°C.

Підсумовуючи вищенаведене, можна сказати, що утворення СО на нікелевому каталізаторі більшою мірою залежить від концентрації CO_2 . Далі наведені результати досліджень кінетики утворення метану на нікелевому каталізаторі (рис. 5.3). Видно, що порядок реакції утворення метану за воднем (рис. 5.3 а) має змінний характер у залежності від кількості H_2 , а саме при температурі 250°C $n(\text{H}_2)$ змінюється від 0,85 до 0,16; при 270°C – від 1,12 до 0,38; при 290°C – від 1,72 до 0,25. У випадку, коли $c(\text{H}_2)=\text{const}$ (0,024 моль/л) і у експерименті змінною є концентрація діоксиду карбону, порядки реакції утворення метану (рис. 5.3 б) становлять: $n(\text{CO}_2)=0,01$ при 250°C; $n(\text{CO}_2)=0$ при 270°C; $n(\text{CO}_2)=0,02$ при 290°C.

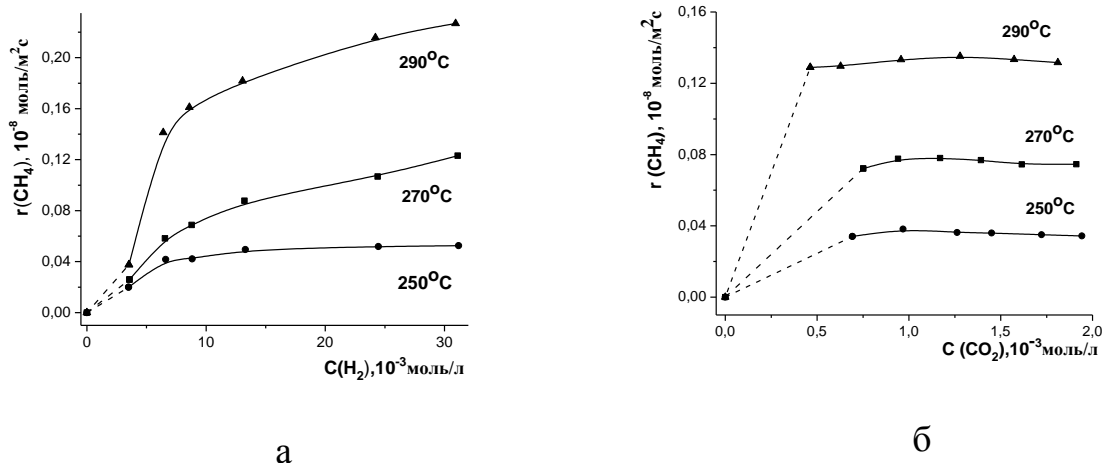


Рис. 5.3 Залежність швидкості реакції утворення CH_4 на катализаторі Ni_{100} від концентрації: а – H_2 , б – CO_2

Подальші кінетичні дослідження масивних Ni-Fe катализаторів проводилися на зразках, що показали високу ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) та низьку ($\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$) каталітичну активність [197, 198]. На рис. 5.4 наведені результати досліджень залежності швидкості реакції утворення метану від концентрації водню та діоксиду карбону.

Графічне відображення залежності швидкості утворення метану від концентрації водню вказує на змінний порядок реакції метанування за цим реагентом для кожної з усіх температур проведення експерименту: 205, 215 та 225 °С. Розрахунки показують, що $n(\text{H}_2)$ мають наступні значення: при температурі досліду 205 °С - $n(\text{H}_2)=0,68$ за низьких концентрацій водню і $n(\text{H}_2)=0,44$ з підвищенням концентрації водню до 0,028 моль/л; 215 °С - $n(\text{H}_2)=0,74\pm 0,3$ та для 225 °С - $n(\text{H}_2)=0,6\pm 0,3$. В діапазоні концентрацій CO_2 від $0,02\cdot 10^{-2}$ до $0,2\cdot 10^{-2}$ моль/л порядок реакції за цим реагентом змінюється незначною мірою і його середнє значення становить $n(\text{CO}_2)=0,2$ для усіх температур.

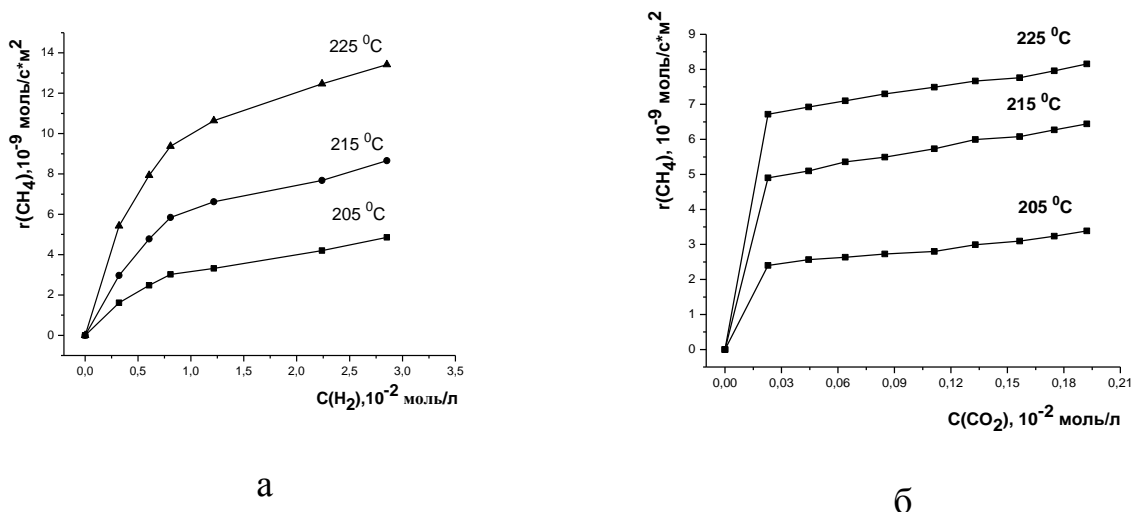


Рис. 5.4 Залежність швидкості реакції утворення CH_4 на каталізаторі $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ від концентрації: а – H_2 , б – CO_2

Для неактивного каталізатора ($\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$) температури проведення кінетичного експерименту становили 220, 230 та 240 °С. Розраховані з кінетичних кривих (рис. 5.5 а) порядки реакції за воднем мають змінний характер із зростанням концентрації реагенту для кожної із температур: $n(\text{H}_2)=0,9\div 0,4$ (220 °С), $n(\text{H}_2)=0,45\div 0,3$ (230 °С), $n(\text{H}_2)=0,35\div 0,28$ (240 °С). Порядок реакції за діоксидом карбону є незмінним у всьому концентраційному інтервалі і є близьким до одиниці для всіх температур (рис. 5.5 б)

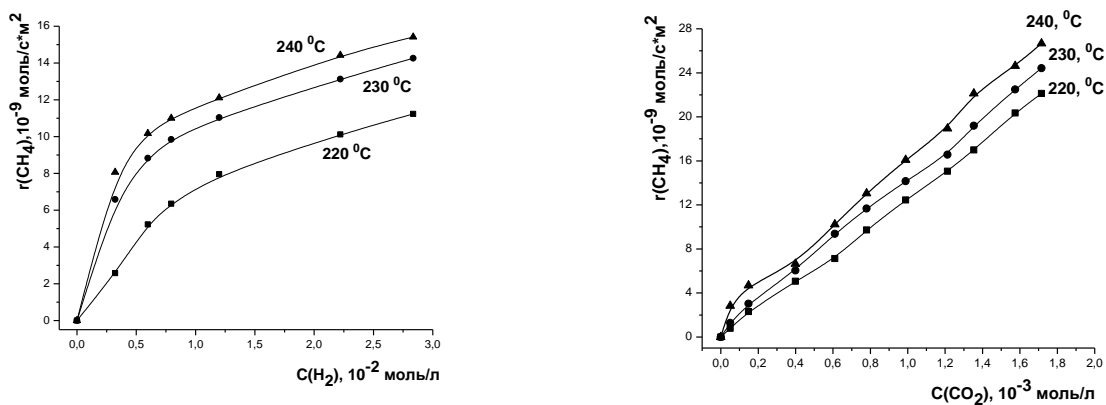


Рис. 5.5. Залежність швидкості реакції утворення CH_4 на каталізаторі $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ від концентрації: а – H_2 , б – CO_2

5.2. Кінетика реакції метанування на Ni-Fe каталізаторах, нанесених на Al₂O₃

Для дослідження закономірностей та встановлення механізму перебігу реакції метанування CO₂ на Ni-Fe каталізаторах, нанесених на оксид алюмінію, були проведені кінетичні дослідження на зразках, що в попередніх дослідженнях показали високу та низьку каталітичну активність, а саме 5 мас.% Ni₈₀Fe₂₀/α-Al₂O₃ та 5 мас.% Ni₅₀Fe₅₀/α-Al₂O₃, відповідно. Зразок каталізатора, нанесеного на γ-Al₂O₃, не розглядався, оскільки конверсія CO₂ та селективність за метаном для таких каталізаторів є дуже низькими. Також обидва зразки мають 100% селективність за метаном, тобто побічного продукту у вигляді CO не утворюють.

Оскільки при повній конверсії реакція на поверхні відбувається дуже швидко, для визначення її кінетики за залежностями швидкостей утворення метану від концентрацій реагентів було обрано температури, за яких ступінь перетворення CO₂ становить 10-30 %. Для зразка Ni₈₀Fe₂₀/α-Al₂O₃ ці температури були 140, 150 та 160°C, а для Ni₅₀Fe₅₀/α-Al₂O₃ – 200, 210, 220°C.

На рис. 5.6 представлені залежності швидкості утворення CH₄ від концентрацій H₂ та CO₂ для менш активного зразка Ni₅₀Fe₅₀/α-Al₂O₃. Для цього зразка $n(\text{H}_2)$ для температур 200°C та 210°C змінюється від 1,02 за низьких концентрацій H₂ до 0,56 в області високих концентрацій водню, а для температури 220°C від 0,63 до 0,22. Для CO₂ порядки за всіх температур практично залишаються незмінними, лише варіюються від 0,50 до 0,66 зі збільшенням концентрації CO₂ у реакційній суміші.

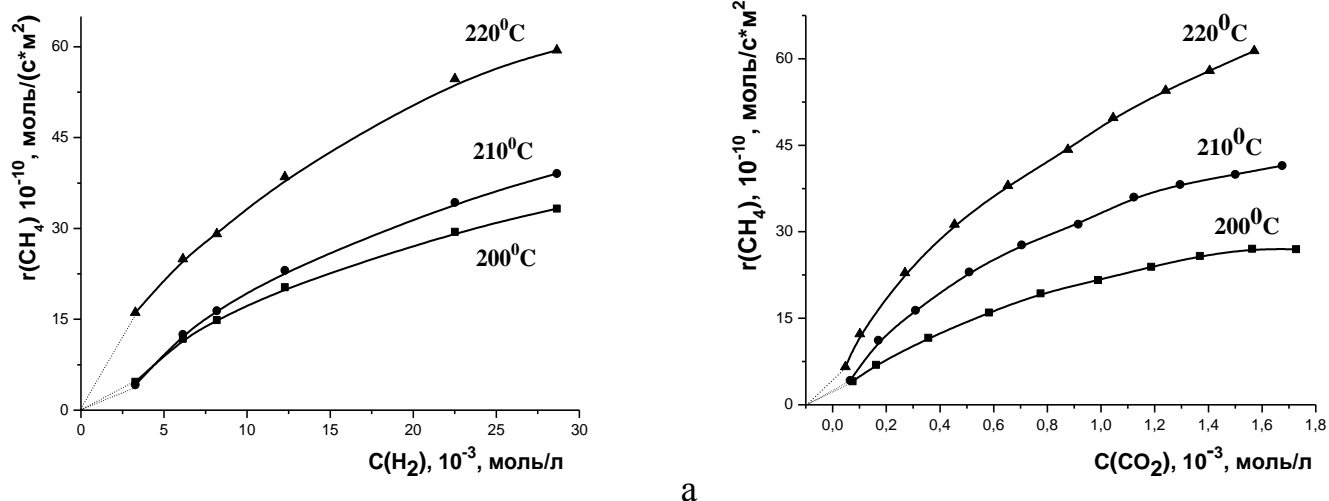


Рис. 5.6 Залежність швидкості реакції утворення CH_4 для зразка 5 мас.% $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ від концентрації: а - H_2 , б - CO_2 .

Для зразка з високими показниками каталітичної активності ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) дані залежностей утворення метану від концентрації H_2 та CO_2 наведені на рис. 5.7. Порядки за воднем змінюються дуже мало для всіх температур: для 140°C від 0,34 до 0,23, для 150°C від 0,27 до 0,19 і від 0,39 до 0,24 для 160°C . За CO_2 порядки реакції більше залежать від концентрації цього газу лише для температури 150°C : для 140°C вони залишаються практично незмінними для температури 140°C (0,27 – 0,21), для 150°C коливаються від 0,9 для малих концентрацій CO_2 до 0,17 для високих, а для 160°C від 0,27 до 0,08.

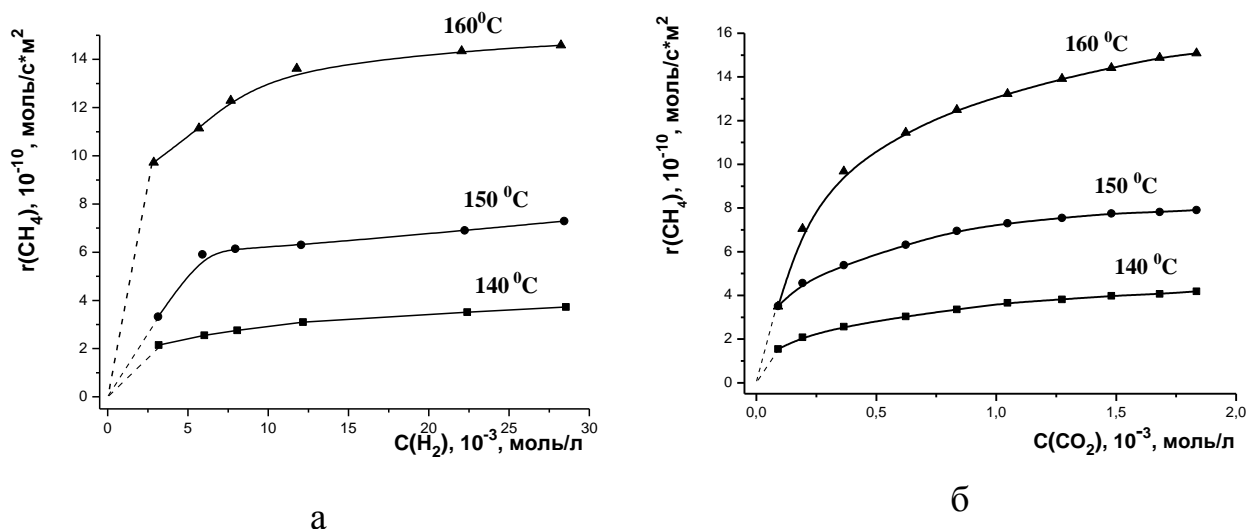


Рис. 5.7 Залежність швидкості реакції утворення CH_4 для зразка 5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ від концентрації: а - H_2 , б - CO_2

5.3. Механізм реакції метанування CO_2 на Ni-Fe каталізаторах

Беручи до уваги результати кінетичних досліджень та дані термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії, можна запропонувати наступний механізм перебігу реакції метанування CO_2 на Ni-Fe каталізаторах: масивних та нанесених на Al_2O_3 :



де $[\]$ – адсорбційний центр на поверхні каталізатора

P_1 – CH , CH_2 , CH_3 , CH_4 ;

P_2 – OH , H_2O .

Виходячи з того, що за рівнянням (5.2) молекула CO_2 на активному центрі каталізатора дисоціює на один атом карбону та 2 атоми кисню, які

закріплені на поверхні та беруть участь у подальших перетвореннях, швидкість реакції (5.3) має бути удвічі вищою за (5.4):

$$r_4 = 2r_3 \quad (5.5)$$

Беручи до уваги, що в результаті перетворення однієї молекули CO_2 утворюється одна молекула метану і дві молекули води, для виразу швидкості реакції утворення метану маємо:

$$r = k_3 \theta_C \theta_H^2 = \frac{1}{2} k_4 \theta_O \theta_H^2 \quad (5.6)$$

Відповідно константи рівноваги реакцій (5.1) та (5.2) матимуть вигляд:

$$K_1 = \frac{\theta_H^2}{P_{H_2} \theta_\emptyset^2} \quad (5.7)$$

$$K_2 = \frac{\theta_C \theta_O^2}{P_{CO_2} \theta_\emptyset^3} \quad (5.8)$$

де θ_H – ступінь заповнення поверхні атомами гідрогену;

θ_C - ступінь заповнення поверхні атомами карбону;

θ_O - ступінь заповнення поверхні атомами кисню;

θ_\emptyset - незаповнена поверхня;

P_{CO_2} – тиск вуглекислого газу;

P_{H_2} – тиск водню.

Враховуючи те, що загальний ступінь заповнення поверхні має значення одиниці (чи іншими словами поверхня заповнена на 100 %) (5.9), рівняння (5.10 – 5.16) приводять до виразу для швидкості реакції (5.17)

$$1 = \theta_\emptyset + \theta_O + \theta_C + \theta_H \quad (5.9)$$

$$\theta_{\tilde{N}}\theta_o^2 = K_2 p_{CO_2} \theta_{\emptyset}^3 \quad (5.10)$$

$$\theta_H^2 = K_1 p_{H_2} \theta_{\emptyset}^2 \quad (5.11)$$

$$\theta_C \theta_o^2 = \theta_o^3 \frac{k_4}{2k_3} \quad (5.12)$$

$$K_2 p_{CO_2} \theta_{\emptyset}^3 = \theta_o^3 \frac{k_4}{2k_3} \quad (5.13)$$

$$\theta_C = \theta_{\emptyset} \left(\frac{2k_3}{k_4}\right)^{-2/3} (K_2 p_{CO_2})^{1/3} \quad (5.14)$$

$$\theta_H = \theta_{\emptyset} (K_1 p_{H_2})^{1/2} \quad (5.15)$$

$$\theta_{\emptyset} = \frac{1}{1 + (K_1 p_{H_2})^{1/2} + (K_2 p_{CO_2} \frac{2k_3}{k_4})^{1/3} (1 + \frac{k_4}{2k_3})} \quad (5.16)$$

$$r = k_3 \theta_C \theta_H^2 = \frac{k_3 \left(\frac{2k_3}{k_4}\right)^{-2/3} (K_2 p_{CO_2})^{1/3} (K_1 p_{H_2})^{2/3}}{(1 + (K_1 p_{H_2})^{1/2} + (K_2 p_{CO_2} \frac{2k_3}{k_4})^{1/3} (1 + \frac{k_4}{2k_3}))^3} \quad (5.17)$$

Оскільки значення ступеню заповнення поверхні кожним із реагентів є невідомими і їх обчислення є неможливим із заданих умов експерименту, тому розрахунки проводяться таким чином, щоб виразити швидкість реакції через величини, що вимірюються в процесі проведення кінетичного експерименту.

Розрахунок порядку реакції за кожним із реагентів проводиться за умови його надлишку. Тоді для порядку реакції утворення метану за воднем маємо вираз:

$$p_{H_2} \gg p_{CO_2} \Rightarrow r = k_3 \left(\frac{2k_3}{k_4}\right)^{-2/3} (K_2 p_{CO_2})^{1/3} \quad (5.18)$$

Із якого випливає, що порядок реакції утворення метану за воднем знаходиться в інтервалі $[-0,5 \div 1]$.

На рисунку 5.8 представлений активний центр поверхні каталізатора (1), який складається із семи атомів Ni та двох атомів Fe. Над ним у газовій фазі розташовані молекули CO₂ та H₂. На наступному етапі (2) показана адсорбція молекул водню на атомах Ni та Fe, одночасно з цим у молекулі CO₂ відбувається подовження зв'язків карбон-оксигени. Третій етап – дисоціація молекул водню на атоми з одночасною дифузією по поверхні активного центру, в результаті якої атоми водню зосереджуються в міжвузловому просторі. Відстань між атомами карбону та оксигену у молекулі CO₂ ще збільшується. На четвертому етапі відбувається повна дисоціація молекули діоксиду карбону, в результаті чого на атомі Ni спостерігаємо адсорбований атом карбону, а на атомі Fe – атоми оксигену. П'ятий етап – на атомах Fe розташовані адсорбовані молекули води, на атом Ni – адсорбований метан. На фінальній стадії (6) показаний «чистий» активний центр та молекули води і метану у газовій фазі.

Підсумовуючи результати досліджень, описаних у розділі 5, можна зробити наступні висновки:

- Кінетичні дослідження дозволяють запропонувати можливий механізм перебігу реакції на масивних та нанесених на оксид алюмінію Ni-Fe каталізаторах, який включає в себе етап повного розщеплення CO₂ на активному центрі до поверхневого карбону та оксигену. Утворення метану відбувається шляхом поступового дуже швидкого приєднанням гідрогену до адсорбованого карбону з утворенням проміжних інтермедіатів типу CH*, CH₂* та CH₃*. Математичні розрахунки порядку реакції слугують підтвердженням цього механізму.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5

196. Яцимирський В.К. Фізична хімія. Підруч. Для студ. Вищ. Навч. Закл. К.; Ірпінь: «Перун», 2007, 512 с.

197. Мешкініфар Р., Святненко К., Беда О., Дяченко А., Гайдай С. Кінетичні закономірності Ni-Fe каталізаторів в реакції метанування CO₂. XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, Україна, 2017, С.143.

198. R. Meshkinifar, A. Bieda, A. Dyachenko, S. Gaidai, O. Ishchenko. Kinetic of carbon dioxide methanation onto Ni-Fe catalysts. II symposium “Modern problems of nanocatalysis” NANOCAT 2017. Kyiv, Ukraine, 2017, P. 92.

ВИСНОВКИ

1. Вперше було проведено систематичне дослідження масивної Ni-Fe системи, яке показало, що зразки із вмістом нікелю в межах 60-70 та 80-95 мас.% проявляють високу каталітичну активність (65-67 об.% метану за температури 350°C та атмосферного тиску). Висока активність зразків може бути обумовлена наявністю у цих областях фазової неоднорідності - одночасного співіснування сполуки FeNi_3 та γ -твердого розчину заліза в нікелі.
2. Показано, що хімічний склад активного зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ у різних точках поверхні практично однаковий та повністю відповідає наперед заданому співвідношенню металів, також вміст кисню не перевищує 1 мас. %. Для малоактивного зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ СЕМ ЕДС мікроаналіз показав, що у різних точках поверхні спостерігаються великі розбіжності в співвідношеннях металів: 24 - 72 мас.% по Ni та 22-52 мас.% по Fe. Це вказує на те, що поверхня зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ збагачена залізом і, на додачу значно окиснена, оскільки вміст кисню становить 5-30 мас.%.
3. Доведено, що нанесення нітратним методом 5 мас.% активної маси складу: 80 мас.% Ni і 20 мас.% Fe, на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ дає можливість отримати високоактивний зразок, який за атмосферного тиску перетворює CO_2 на CH_4 зі 100 % селективністю при 250 °C. Висока активність одержаного нанесеного каталізатора пов'язана із стабільною структурою $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, яка в процесі синтезу не руйнується.
4. Запропоновано механізм перебігу процесу метанування CO_2 на масивних Ni-Fe та на нанесених на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ каталізаторах через утворення поверхневих форм атомарного карбону та кисню, які далі гідрогенуються до метану та води, відповідно. Лімітуючою стадією є утворення води, що пов'язано з необхідністю видалення атому кисню з активного центру. Вивчення кінетичних закономірностей перебігу реакції метанування CO_2 на Ni-Fe каталізаторах дозволило підтвердити запропонований механізм та вивести

кінетичне рівняння, яке добре узгоджується з результатами проведених експериментів.

5. Встановлено, що підтвердженням механізму прямого метанування CO_2 на масивних та на нанесених на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ni–Fe каталізаторах слугують дані ТПД МС досліджень, згідно яких було зареєстровано лише симетричні десорбційні піки H_2O , CO та CO_2 з поверхні каталізатора, які вказують на дисоціативний механізм десорбції.

ДОДАТОК

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА

Публікації, що відображають основні результати дисертаційного дослідження (5 статей):

1. Іщенко О.В., **Р.С. Мешкініфар**, Захарова Т.М., Дяченко А. Г. Активність Ni-Fe каталізаторів у реакції гідрогенування CO₂. *Вісник Київського національного університету. Хімія*, **2016**, 1(52), 63-65.
2. О.В. Іщенко, **Р.С. Мешкініфар**, О.А. Беда, А.Г. Дяченко, Т.М. Захарова, М.М. Філоненко. Ni-Fe каталітичні системи у реакції метанування CO₂. *Український хімічний журнал*, **2017**, 83 (3), 50-55.
3. **R. Meshkini Far**, A. Dyachenko, O. Bieda, O. Ischenko. Surface species investigation of Ni-Fe catalysts of CO₂ hydrogenation by TD MS analysis. *Поверхня*, **2017**, 9 (24), 104-110.
4. **R. Meshkini Far**, Dyachenko A., Gaidai S., Bieda O., Filonenko M., Ishchenko O. Catalytic properties of Ni-Fe systems in the reaction of CO₂ methanation at atmospheric pressure. *Acta Physica Polonica A*, **2018**, 133 (4), 1088-1090.
5. **R. Meshkini Far** Ishchenko O.V., Dyachenko A.G., Bieda O., Gaidai S., Lisnyak V. CO₂ hydrogenation into CH₄ over Ni-Fe catalysts. *Functional Materials Letters*, **2018**, 11(4).

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЇ ЗДОБУВАЧА (7 конференцій):

1. Шевчук Я., Захарова Т., Беда О., **Мешкініфар Р.** Ni-Fe каталізатори реакції метанування CO₂. 17th International Conference "Modern Chemistry Problems", Kyiv, Ukraine, 2016, 153, стендова.
2. **Мешкинифар Р.С.**, Беда А.А., Дяченко А.Г., Іщенко Е.В. Термодесорбционное исследование состояния поверхности Ni-Fe катализаторов реакции метанирования CO₂. Десята Українська наукова

конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. Вінниця, Україна, 2017, 169, стендова.

3. **Мешкініфар Р.**, Святненко К., Бєда О., Дяченко А., Гайдай С. Кінетичні закономірності Ni-Fe каталізаторів в реакції метанування CO₂. XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, Україна, 2017, 143, стендова.

4. **R. Meshkini Far**, A. Dyachenko, A. Bieda, E. Ischenko. Surface effect of Ni-Fe catalysts in the reaction of CO₂ methanation. Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, physics and technology of surface” and Workshop “Nanosructured biocompatible/bioactive materials”. Kyiv, Ukraine, 2017, 53, стендова.

5. **R. Meshkini Far**, A. Dyachenko, O. Bieda, M. Filonenko, O. Ischenko. The impact of the phase composition of Ni - Fe catalytic systems on their activity in the reaction of CO₂ methanation. International conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications. Lviv, Ukraine, 2017., 244, стендова.

6. **Reza Meshkini Far**, Alla Dyachenko, Oleksandr Bieda, Elena Ischenko. Ni-Fe Systems supported onto Aluminum Oxide in the reaction of CO₂ methanation. 19th international conference-school. Palanga, Lithuania, 2017, 101, стендова

7. **R. Meshkinifar**, A. Bieda, A. Dyachenko, S. Gaidai, O. Ishchenko. Kinetic of carbon dioxide methanation onto Ni-Fe catalysts. II symposium “Modern problems of nanocatalysis” NANOCAT 2017. Kyiv, Ukraine, 2017, 92, стендова.