

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

**ЖЛУДЕНКО МИКОЛА ГРИГОРОВИЧ**

УДК544.47 : 544.344+546.73+546.74  
+546.264-31+546.72+543.51

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Co-Ni ТА Co-Fe  
СИСТЕМ У РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO<sub>2</sub>**

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

---

(Жлуденко М.Г.)

Науковий керівник Іщенко Олена Вікторівна, доктор хімічних наук,  
професор

Київ – 2017

## АНОТАЦІЯ

Жлуденко М.Г. Фізико-хімічні та каталітичні властивості Co-Ni та Co-Fe систем у реакції метанування CO<sub>2</sub>. – **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, 2017.

Основою світової енергетики в найближчій перспективі залишаються ресурси горючих корисних копалин. Незважаючи на великі успіхи в галузях ядерної та відновлюваної енергії, доля використання вуглеводнів та їх сполук у якості енергоносіїв складає близько 65% від усього світового енергобалансу. Таке активне споживання природного палива призводить до швидкого росту кількості вуглекислого газу в атмосфері. Оскільки двоокис вуглецю є одним з основних парникових газів, то збільшення його концентрації впливатиме на теплообмін планети з навколишнім простором, ефективно блокуючи частину інфрачервоного випромінювання, що призведе до швидкої зміни клімату. Сучасний щорічний приріст концентрації CO<sub>2</sub> складає 0,5 - 2 ppm, що в абсолютних масштабах становить близько 20 мільярдів тон. Так у 2009 році середня концентрація вуглекислого газу в атмосфері становила 387 ppm, у вересні 2016 - 400 ppm. Вченими усього світу пропонуються до розгляду методи утилізації, зберігання, рециркуляції вуглекислого газу, направлені на покращення екологічної ситуації планети.

Одним з найбільш цікавих та реальних шляхів вирішення цієї проблеми є перетворення діоксиду вуглецю у газове паливо. Суть методу полягає у використанні CO<sub>2</sub> та електрохімічно генерованого водню для синтезу метану

за допомогою реакції Сабатьє. На даний момент ця технологія вже використовується деякими передовими країнами світу.

Однак, хімічне метанування має ряд недоліків, таких як високі температури гідрування, відносно невеликі виходи метану та наявність помітних кількостей «небажаних» газів серед продуктів реакції. Всі ці проблеми можна вирішити шляхом використання ефективного каталізатора та підбору оптимальних умов перебігу процесу.

У останні десятиріччя досліджувалися каталізатори як на основі перехідних металів (Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn, тощо), так і на основі благородних металів (Pt, Pd, Rh, Re, Ru, тощо). З економічної точки зору бажаним є використання саме неблагородних металів у якості активної фази. Також були досліджені різноманітні носії та промотори, такі як SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, тощо. Однак, залишається недослідженою значна частина потенційно ефективних комбінацій активної фази, промотора та носія. Також, варто зазначити, що на даний момент немає єдиної думки щодо самого механізму реакції гідрогенування CO<sub>2</sub>.

Отже, пошук нових каталізаторів для метанування CO<sub>2</sub> та дослідження механізму даної реакції залишається актуальною проблемою.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше було проведено систематичне дослідження Co-Ni, Co-Fe масивних каталізаторів в реакції метанування CO<sub>2</sub> за атмосферного тиску.

Показано, що для Co-Ni системи високоактивні каталізатори знаходяться в області 80 мас.% кобальту, що відповідає наявності двох фаз α- та ε- кобальту. Встановлено, що нітратний метод синтезу нанесених каталізаторів дає можливість отримати високоактивний зразок складу Co<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/N який за атмосферного тиску перетворює CO<sub>2</sub> на CH<sub>4</sub> із 100% селективністю при 275°C.

Вперше показано, що масивний Co<sub>97</sub>Fe<sub>03</sub> каталізатор за атмосферного тиску перетворює CO<sub>2</sub> на CH<sub>4</sub> із 100% селективністю при 300°C.

Визначено, що перебіг реакції метанування на Co–Ni каталізаторах відбувається за механізмом, який включає в себе поступове гідрогенування молекули вуглекислого газу з утворенням поверхневих форміатних сполук у якості проміжних продуктів, що було підтверджено даними ТПДМС. Лімітуючою стадією є етап приєднання атома гідрогену до молекули діоксиду вуглецю.

Запропоновано механізм перебігу процесу метанування на Co–Fe каталізаторах через утворення поверхневих форм атомарного карбону, що далі гідрогенується до метану. Лімітуючою стадією є утворення води, що пов'язано з необхідністю видалення атому оксисену з активного центру.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримано високоактивні нанесений  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$  та масивний  $\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}$  каталізатори, які за атмосферного тиску перетворюють  $\text{CO}_2$  на  $\text{CH}_4$  із 100% селективністю при  $275^\circ\text{C}$  та  $300^\circ\text{C}$ , відповідно. Ці каталізатори можуть бути використані для створення ефективних низькотемпературних каталізаторів реакції метанування  $\text{CO}_2$ .

Дисертаційна робота присвячена систематичному вивченню каталітичних та структурних особливостей двохкомпонентних масивних та нанесених Co–Ni та Co–Fe систем, дослідженню впливу методу синтезу та типу носія на їх активність у реакції метанування  $\text{CO}_2$  за атмосферного тиску.

Систематичне дослідження об'ємної Co–Ni системи показало, що зразки із вмістом кобальту більше 60 мас.% проявляють високу каталітичну активність (мірою каталітичної активності було обрано кількості утвореного метану за температури  $325^\circ\text{C}$  та атмосферного тиску). Висока активність зразків, що належать до цього концентраційного діапазону, обумовлена наявністю у цій області фазової неоднорідності – одночасного співіснування  $\alpha$ - та  $\epsilon$ - фаз.

На нашу думку, перебіг реакції на Co–Ni каталізаторах відбувається за механізмом, який включає в себе адсорбцію молекули вуглекислого газу та

молекули водню (яка відразу дисоціює на атоми) на активному центрі каталізатора. Наступною стадією є процес приєднання адсорбованого гідрогену до молекули  $\text{CO}_2$  з утворенням сполук форміатного типу. Внаслідок того, що діоксид карбону є дуже стабільною молекулою приєднання відбувається повільно, тому саме ця стадія є лімітуючою. Наступні етапи гідрогенування відбуваються швидко приводячи до цільового продукту – метану. Підтвердженням цього виступають дані ТПДМС аналізу, котрі демонструють присутність на поверхні уламків з  $m/z$  29, 30 та 45, що відповідають сполукам складу  $\text{CHO}^*$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^*$  та  $\text{HCOOH}^*$ .

Систематичне дослідження об'ємної Co-Fe двохкомпонентної системи показало, що каталізатори з високим вмістом 85 – 97 мас.% Co ( $\text{Co}_{85}\text{Fe}_{15}$ ,  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ ,  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ ,  $\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}$ ) повністю перетворюють  $\text{CO}_2$  на метан із 100% селективністю при  $300^\circ\text{C}$  за атмосферного тиску. Для системи Co-Fe в цьому діапазоні концентрацій існує область неоднорідності, для якої спостерігається дифузний перехід від фаз  $\gamma+\alpha$  до  $\epsilon$ -фази. Таким чином, склад найактивнішого каталізатора ( $\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}$ ) відповідає саме переходу  $\gamma\leftrightarrow\epsilon$ -фаз.

Підтвердженням цього слугує те, що для зразка індивідуального Co кількість утвореного  $\text{CH}_4$  не досягає 100 %-го виходу. Проте, навіть відносно невеликі добавки заліза різко збільшують вихід метану.

Було запропоновано наступний механізм перебігу процесу метанування для цієї каталітичної системи: першими двома етапами є адсорбція молекул вуглекислого газу та водню з подальшою повною дисоціацією на атоми на активному центрі каталізатора. Наступними стадією є процеси поступового приєднання атомів гідрогену до карбону. Лімітуючою стадією при цьому є стадія утворення води, через необхідність видалення атомарного кисню з активного центру. Доказом цього слугують дані ТПДМС дослідження, згідно яких було зареєстровано лише десорбцію води, монооксиду вуглецю та вуглекислого газу з поверхні каталізатора. При чому піки на ТД-профілях CO є симетричними, що вказує на дисоціативний механізм десорбції.

Вивчення кінетичних особливостей перебігу реакції дозволило запропонувати окремі механізми для кожної каталітичної системи. Виведені кінетичні рівняння добре узгоджуються з результатами проведених експериментів.

Досліджено вплив методу синтезу та типу носія на каталітичну активність Co–Ni системи в реакції гідрогенування CO<sub>2</sub>. Виявлено, що зразки отримані методом просочування Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> солями нітратів демонструють найвищі результати, що пов'язано зі здатністю оксиду алюмінію адсорбувати великі кількості вуглекислого газу. Зразки нанесені на SiC демонструють проміжну активність, що пов'язано з низькою питомою поверхнею носія. Для цієї каталітичної системи він виконує роль структуруючого промотору. Зразки нанесені на ТРГ проявляють найнижчу активність, що пов'язано з утворення інтеркальованих кристалітів, оточених багат шаровим графітизованим карбоном.

**Ключові слова:** гетерогенний каталіз, каталітична активність, метанування CO<sub>2</sub>, нанесені каталізатори, Co-Ni каталізатори, Co-Fe каталізатори, механізми метанування.

### SUMMARY

Zhludenko M.G. **Physico-chemical and catalytic properties of Co-Ni and Co-Fe systems in the reaction of CO<sub>2</sub> methanation. – Qualification research paper published as the manuscript.**

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.

The source of fossil fuels remains the basis of the world's energy in the near future. In despite of significant progress in nuclear power and renewable energy,

the contribution from hydrocarbons and their compounds is about 65% of the world's energy balance. Such intensive consumption of fossil fuels leads to a rapid increase in the amount of carbon dioxide in the atmosphere. Since carbon dioxide is one of the main greenhouse gases, the increase in its concentration affects the heat exchange of the planet, effectively blocking significant part of the emitted infrared radiation, which leads to rapid climate changes. The current annual increase in the concentration of CO<sub>2</sub> is 0.5 - 2 ppm that in the absolute amount corresponded to near 20 billion tons. So in 2009, the average concentration of carbon dioxide in the atmosphere was 387 ppm, in September 2016 - 400 ppm. Scientists from over the world are offered to consider the methods of utilization, storage, recycling of carbon dioxide, aimed to improving the ecological situation of the planet.

One of the most interesting and practicable way to solve this problem is to convert carbon dioxide into fuel. The essence of the method is to use CO<sub>2</sub> and electrochemically generated hydrogen for methane production by the Sabatye reaction. At the present time, this technology is already used in some countries.

However, the chemical process of methane production has several disadvantages, such as the high hydrogenation temperatures, relatively small methane yields and the presence of significant amounts of by-product gases. All these problems can be solved by using an efficient catalyst and selecting the optimal conditions for the process.

Over the years, the extensive fundamental researches directed to the design of active catalysts based on the transition metals (Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn, etc.) and noble metals (Pt, Pd, Rh, Re, Ru, etc.) have been carried out. From economic point of view, it is desirable to use rather the transition metals as the active phase of the catalyst. Various carriers and promoters such as SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, etc. have also been studied. However, a significant part of potentially effective combinations of the active phase, promoter and carrier remains unexplored. Also, it should be noted that there is still no consensus regarding the mechanism of the reaction of CO<sub>2</sub> hydrogenation.

Consequently, the research for the new catalysts for CO<sub>2</sub> reduction and the mechanism investigation of this reaction remains an unsolved problem.

**Scientific novelty of the obtained results.** The systematic study of Co-Ni, Co-Fe bulk catalysts in the reaction of CO<sub>2</sub> methanation at atmospheric pressure is conducted.

It has been shown that the high catalytic activity for the Co-Ni series is observed for the samples containing the high cobalt concentration (>80 wt.%) due to the presence of two metallic phases of  $\alpha$ - and  $\epsilon$ -cobalt. It is established that Co<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts synthesized by nitrate impregnation method possessed by the highest catalytic activity in CO<sub>2</sub> methanation process with 100% selectivity at 275°C and atmospheric pressure.

It is shown for the first time that Co<sub>97</sub>Fe<sub>03</sub> bulk catalyst converts CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> with 100% selectivity at 300°C and atmospheric pressure.

As confirmed by TPDMS analysis, the methanation reaction over Co-Ni catalysts proceeds according to the mechanism through the formation of carbonate, formate or methanol species as the main intermediates. The rate-determining step is the addition of the hydrogen atom to the carbon dioxide molecule.

The mechanism of the methanation process in the presence of Co-Fe catalysts involves the formation of surface atomic carbon species, which are subsequently hydrogenated to methane. The rate-determining step is the formation of water as a result of the oxygen atom removing from the active center of the catalyst.

**The practical application of the results.** The synthesized catalytically active Co<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nt supported and Co<sub>97</sub>Fe<sub>03</sub> bulk catalysts are able to convert CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> with 100% selectivity at 275°C and 300°C, respectively, under atmospheric pressure. These catalysts can be used as effective low-temperature catalysts for the reduction reaction of CO<sub>2</sub> to methane.

This thesis is focused on a systematic study of catalytic and structural features of two-component Co-Ni and Co-Fe (bulk or supported) systems,

investigation of the influence of the synthesis method and the type of carrier on their activity in the CO<sub>2</sub> methanation reaction at atmospheric pressure.

The investigation of the Co-Ni bulkcatalytic system showed that the samples contained more than 60 wt. % of cobalt exhibited the high catalytic activity. The high activity of these samples caused by the coexistence of the  $\alpha$ - and  $\epsilon$ -phases.

In our opinion, the reaction process of this catalytic system proceeds according to a mechanism that involves the adsorption of the carbon dioxide molecule and the hydrogen molecule (which immediately dissociate on atoms). The next step is the process of addition of the adsorbed hydrogen to the CO<sub>2</sub> molecule to form a formate species. Due to the fact that carbon dioxide is the stable molecule this step is the rate-determining. The following steps of hydrogenation occur quickly leading to the methane formation. As shown by TPDMS analysis, the presence of 29, 30, and 45 m/z fragments on the surface corresponded to the formation of CHO\*, CH<sub>2</sub>O\* and HCOOH\* species.

The investigation of Co-Fe massive catalytic system showed that the catalysts with the high content (85 – 97 wt.%) of Co (Co<sub>85</sub>Fe<sub>15</sub>, Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>, Co<sub>93</sub>Fe<sub>07</sub>, Co<sub>97</sub>Fe<sub>03</sub>) catalyze the CO<sub>2</sub> conversion into methane with 100% selectivity at 300°C and atmospheric pressure. For the Co-Fe system, the composition of the most active catalyst (Co<sub>97</sub>Fe<sub>03</sub>) corresponds to the transition of  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ -phases.

The following mechanism is proposed for the methanation process for this catalytic system: the first two steps are the adsorption of carbon dioxide and hydrogen molecules followed by the complete dissociation at the active site of the catalyst. The subsequent steps are the addition processes of hydrogen atoms to carbon one. The rate-determining step is the step of water formation due to the atomic oxygen removing from the active site. This is evidenced by the TPDMS analysis, according to which, only desorption of water, carbon monoxide and carbon dioxide from the surface of the catalyst was detected. The peaks belong to the CO desorption on the TD-profiles are symmetric, indicating the dissociative mechanism of desorption.

The kinetic study of the reaction allowed to propose the different mechanisms for each catalytic system. The derived kinetic equations are in good agreement with the experimental results.

The influence of the synthesis method and the type of support on the catalytic activity of the Co-Ni system in the reaction of hydrogenation of CO<sub>2</sub> is studied. It is found that the samples obtained by the impregnation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with nitrate salts provided the highest yield, due to the ability of aluminum oxide to adsorb significant amounts of carbon dioxide molecules. The samples supported on SiC exhibited lower activity, due to the low specific surface area of the carrier. The samples supported on TPG exhibited the lowest activity due to the formation of intercalated crystallites surrounded by multilayered graphitized carbon.

**Key words:** heterogeneous catalysis, catalytic activity, methanation of CO<sub>2</sub>, supported catalysts, Co-Ni catalysts, Co-Fe catalysts, mechanisms of the methanation.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **М. Жлуденко**, Т. Захарова, С. Гайдай, А. Яцимирський. Активність Co-Ni нанесених на терморозширений графіт та SiC каталізаторів в реакції CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>. *Вісник Київського національного університету. Хімія*, **2015**, 1(51), 54-56.

2. **М.Г. Жлуденко**, О.А. Беда, А.Г. Дяченко, О.В. Іщенко. Термодесорбційне дослідження стану поверхні об'ємних Ni-Co каталізаторів реакції гідрогенування CO<sub>2</sub>. *Поверхня*, **2016**, 8 (23), 112-117.

3. О.В. Іщенко, **М.Г. Жлуденко**, О.А. Беда, А.Г. Дяченко, С.В. Гайдай. Вплив способу одержання Co-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> систем на їх каталітичну активність у реакції метанування CO<sub>2</sub>. *Вісник Київського національного університету. Хімія*, **2017**, 1(53), 64-68.

4. О.В. Іщенко, **М.Г. Жлуденко**, О.А. Беда, А.Г. Дяченко, В.М. Ткач, С.В. Гайдай. Активність об'ємних Co-Ni каталізаторів у реакції гідрогенування CO<sub>2</sub>. *Український хімічний журнал*. **2017**, 83. №4, 111-116.

5. Gaidai S. V., Gryn'ko V. S., **Zhludenko M. G.**, Dyachenko A. G., Tkach V. M., Ishchenko O. V. Activity of carbon-fiber-supported Fe–Co catalysts in the CO<sub>2</sub> methanation reaction. *Journal of Superhard Materials*, **2017**, 2, 62-70.

6. **Zhludenko M.G.**, Bieda O.A., Ischenko E.V. Activity of bulk and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Co/Ni catalysts for carbon dioxide methanation. Ukraine conference with international participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. Kyiv, Ukraine, 2016, 82.

7. **Жлуденко М.Г.**, Бєда О.А., Гайдай С.В., Іщенко О.В. Активність Со-Ni нанесених на терморозширений графіт та SiC каталізаторів в реакції CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>. «Хімічні проблеми сьогодення», Вінниця, 2016, 138.

8. **М.Г. Жлуденко**, О.А. Бєда, О.В. Іщенко, В.М.Ткач. Властивості кобальт-нікелевих каталізаторів для реакції гідрогенування CO<sub>2</sub>. II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології», Київ, 2016, 84-85.

9. **Жлуденко М.Г.**, Гринько В.С., Гайдай С.В., Дяченко А.Г., Іщенко О.В. Вуглецеве волокно, як носій для Fe-Co каталізаторів реакції метанування CO<sub>2</sub>. Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, Вінниця, 2017, 156.

10. **M. Zhludenko**, O. Bieda, A. Dyachenko, S. Gaidai, E. Ischenko. Thermodesorption study of surface of bulk Co-Fe catalyst for the reaction of CO<sub>2</sub> hydrogenation. Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, physics and technology of surface" and Workshop "Nanostructured biocompatible/bioactive materials".Kyiv, Ukraine, 2017,176.

11. A. Dyachenko, **M. Zhludenko**, O. Bieda, S. Gaidai, M. Filonenko, O. Ischenko. Catalytic and structure properties of Co - Fe systems in the reaction of CO<sub>2</sub> methanation. International conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications,Lviv, Ukraine, 2017, 245.

12. **M. Zhudenko**, O. Bieda, A. Dyachenko, S. Gaidai, E. Ischenko. Kinetics of the methanation of CO<sub>2</sub> on Fe-Co catalysts. IX<sup>th</sup> International conference in chemistry Kyiv, 2017, 240.

13. **M. Zhudenko**, O. Bieda, A. Dyachenko, S. Gaidai, O. Ishchenko. Methanation of CO<sub>2</sub> on Bulk and Supported Fe-Co Catalysts. 19<sup>th</sup> International conference-school, Palanga, Lithuania, 2017, 102.

14. Д.Е.Османова, **М.Г. Жлуденко**, О.А. Беда, А.Г. Дяченко. Кінетика метанування CO<sub>2</sub> на Ni-Co каталізаторах. XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, 2017, 144.

15. Прошкін І.В., **Жлуденко М.Г.**, Гайдай С.В., Дяченко А.Г. Fe-Co каталізатори реакції метанування CO<sub>2</sub> Fe-Co каталізатори реакції метанування CO<sub>2</sub>. XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, 2017, 146.

**ЗМІСТ****ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ, ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ****I ТЕРМІНІВ15****ВСТУП16****РОЗДІЛ 1.ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ21**

1.1.Термодинамічні аспекти реакції метанування $\text{CO}_2$	22
1.2.Особливості металічних каталізаторів	24
1.2.1. Каталізатори на основі благородних металів	24
1.2.2. Каталізатори на основі перехідних металів	27
1.3. Носії, промотори та їх вплив на каталізатори.	29
1.3.1. Вплив носіїв	29
1.3.2. Впливпромоторів	33
1.4. Вплив методу синтезу на активність каталізаторів.	34
1.5. Перебіг реакції метанування	37
1.5.1. Механізм реакції метанування	37
1.5.2. Особливості Co-Ni каталітичних систем	40
1.5.3. Особливості Co-Fe каталітичних систем	41

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 144****РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ57**

2.1. Вихідні матеріали та реактиви	57
2.2. Методики синтезу каталізаторів	57
2.3. Методи дослідження каталітичних властивостей каталізаторів	59
2.3.1. Метод дослідження каталітичної активності зразків в реакції метанування $\text{CO}_2$	59
2.3.2. Метод дослідження кінетики реакції метанування $\text{CO}_2$	60
2.4. Методи дослідження фізико-хімічних властивостей каталізаторів	61
2.4.1 Температурно-програмована десорбція	61
2.4.2 Скануюча електронна мікроскопія (SEM)	62
2.4.3 Рентгенофазовий аналіз	63

	14
2.4.4 Термогравіметричний аналіз	63
2.5. Визначення питомої поверхні	64
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2</b>	
<b>РОЗДІЛ 3. КАТАЛІТИЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОБ'ЄМНИХ Co-Ni КАТАЛІЗАТОРІВ</b>	
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3</b>	
<b>РОЗДІЛ 4. КАТАЛІТИЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНЕСЕНИХ Co-Ni КАТАЛІЗАТОРІВ</b>	
4.1. Активність та фізичні властивості нанесених на оксид алюмінію каталізаторів, синтезованих методом відновлення в емульсії.	99
4.2. Активність та фізичні властивості нанесених на оксид алюмінію каталізаторів, синтезованих методом розкладу цитратів.	107
4.3. Активність та фізичні властивості нанесених на оксид алюмінію каталізаторів, синтезованих методом розкладу нітратів.	112
4.4. Активність та фізичні властивості нанесених на карбід кремнію каталізаторів.	120
4.5. Активність нанесених на ТРГ каталізаторів.	126
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4</b>	
<b>РОЗДІЛ 5. КАТАЛІТИЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Co-Fe КАТАЛІЗАТОРІВ</b>	
5.1. Об'ємні Co-Fe каталізатори.	133
5.2. Активність нанесених Co-Fe каталізаторів.	156
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5</b>	
<b>ВИСНОВКИ</b>	
<b>ДОДАТОК</b>	164

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ, ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ

### I ТЕРМІНІВ

СТАВ – цетилтриметиламоній бромід;

ТРГ – терморозширений графіт;

SEM – скануюча електронна мікроскопія;

ТПДМС – метод термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів десорбції;

ТД – термодесорбційний;

W, % - відсоткова частка компонента у суміші;

SEMEDC – скануюча електронна мікроскопія з енерго-дисперсійним кількісним мікроаналізом;

/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Em – нанесені на оксид алюмінію зразки, отримані методом відновлення в емульсії;

/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ct – нанесені на оксид алюмінію зразки, отримані методом розкладу цитратів;

/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nt – нанесені на оксид алюмінію зразки, отримані методом розкладу нітратів;

/SiC – нанесені на карбід кремнію зразки;

/ТРГ – нанесені на терморозширений графіт зразки;

/CF/300 – нанесені на вуглецеве волокно зразки, відновлені при 300°C;

/CF/450 – нанесені на вуглецеве волокно зразки, відновлені при 450°C;

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Основою світової енергетики в найближчій перспективі залишаються ресурси горючих корисних копалин. Незважаючи на великі успіхи в галузях ядерної та відновлюваної енергії, частка використання вуглеводнів та їх сполук у якості енергоносіїв складає близько 65% від усього світового енергобалансу. Таке активне споживання природного палива призводить до швидкого зростання кількості вуглекислого газу в атмосфері.

Одним з найбільш цікавих та реальних шляхів вирішення цієї проблеми є перетворення діоксиду вуглецю у газове паливо. Суть методу полягає у використанні  $\text{CO}_2$  та електрохімічно генерованого водню для синтезу метану за допомогою реакції Сабатьє.

Однак, хімічне метанування має ряд недоліків, таких як високі температури та тиски, які необхідні для перебігу гідрогенування, відносно невеликі виходи метану та наявність помітних кількостей «небажаних» газів серед продуктів реакції. Всі ці проблеми можна вирішити шляхом використання ефективного каталізатора та підбору оптимальних умов перебігу процесу.

В останні десятиріччя досліджувалися каталізатори як на основі перехідних металів (Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn тощо), так і на основі благородних металів (Pt, Pd, Rh, Re, Ru тощо). З економічної точки зору бажаним є використання саме неблагородних металів у якості активної фази. Також були досліджені різноманітні носії та промотори, такі як  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , тощо. Однак, залишається недослідженою значна частина потенційно ефективних комбінацій активної фази, промотора та носія. Також варто зазначити, що на даний момент немає єдиної думки щодо самого механізму реакції гідрогенування  $\text{CO}_2$ .

Отже, пошук нових каталізаторів метанування  $\text{CO}_2$ , які працюють за атмосферного тиску, та дослідження механізму перебігу даної реакції залишається актуальною проблемою.

**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 закономірностей перебігу реакції метанування  $\text{CO}_2$  на двохкомпонентних Co–Ni, Co–Fe масивних та нанесених металічних каталізаторах, вивчення їх фізико-хімічних властивостей, визначення факторів впливу на їх активність та селективність в реакції гідрогенування  $\text{CO}_2$ .

*Завдання дослідження:*

- 1) дослідити вплив складу каталізаторів за металами на їх морфологію, фазовий та елементний склад поверхневого шару;
- 2) вивчити залежність активності змішаних масивних та нанесених металічних каталізаторів від їх складу;
- 3) з'ясувати зв'язок між станом поверхневого шару каталізатора та каталітичними властивостями;
- 4) дослідити кінетичні закономірності та визначити механізм перебігу реакції метанування діоксиду вуглецю.

*Об'єкт дослідження* – реакція гідрогенування  $\text{CO}_2$  до метану на двохкомпонентних Co–Ni, Co–Fe масивних та нанесених каталізаторах.

*Предмет дослідження* – фізико-хімічні властивості змішаних каталізаторів; морфологія, хімічний та фазовий склад каталізаторів; стан

поверхневого шару каталізаторів; кінетика та механізм реакції метанування  $\text{CO}_2$  на двокомпонентних Co–Ni, Co–Fe масивних та нанесених металічних каталізаторах.

*Методи дослідження:* температурна залежність активності каталізаторів визначалася в проточному реакторі з хроматографічним аналізом реакційної суміші; теплова десорбція аргону використовувалася для вимірювання питомої поверхні ( $S_{\text{num}}$ ) каталізаторів; рентгенофазовий аналіз (РФА), застосовувався для вивчення фазового складу каталізаторів; термопрограмована десорбція з мас-спектрометричною реєстрацією частинок, що десорбуються (ТПД МС), використовувалася для вивчення стану поверхневого шару каталізаторів; скануюча електронна мікроскопія (SEM) з енерго-дисперсійним кількісним мікроаналізом (ЕДС) застосовувалася для вивчення морфології та елементного складу поверхні каталізаторів; кінетичні закономірності вивчалися у безградієнтному реакторі із хроматографічним аналізом компонентів реакційної суміші, термогравіметричний аналіз використовувався для дослідження кінетики відновлення оксидної фази.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше було проведено систематичне дослідження Co–Ni, Co–Fe масивних каталізаторів в реакції метанування  $\text{CO}_2$  за атмосферного тиску.

Показано, що для Co–Ni системи високоактивні каталізатори знаходяться в області 80 мас.% кобальту, що відповідає наявності двох фаз  $\alpha$ - та  $\epsilon$ - кобальту. Встановлено, що нітратний метод синтезу нанесених каталізаторів дає можливість отримати високоактивний зразок складу  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$ , який за атмосферного тиску перетворює  $\text{CO}_2$  на  $\text{CH}_4$  зі 100 % селективністю при 275 °С.

Вперше показано, що масивний  $\text{Co}_9\text{Fe}_{03}$  каталізатор за атмосферного тиску перетворює  $\text{CO}_2$  на  $\text{CH}_4$  зі 100 % селективністю при 300°С.

Визначено, що перебіг реакції метанування на Co–Ni каталізаторах відбувається за механізмом, який включає в себе поступове гідрогенування

молекули вуглекислого газу з утворенням поверхневих сполук форміатного типу якості проміжних продуктів, що було підтверджено даними ТПДМС. Лімітуючою стадією є етап приєднання атома гідрогену до молекули діоксиду вуглецю.

Запропоновано механізм перебігу процесу метанування на Co–Fe каталізаторах через утворення поверхневих форм атомарного карбону, що далі гідрогенується до метану. Лімітуючою стадією є утворення води, що пов'язано з необхідністю видалення атому кисню з активного центру.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Отримано високоактивні, нанесений нітратним способом  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та масивний  $\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}$  каталізатори, які за атмосферного тиску перетворюють  $\text{CO}_2$  на  $\text{CH}_4$  зі 100% селективністю при 275 °C та 300 °C, відповідно. Ці зразки можуть бути використані для створення ефективних каталізаторів реакції метанування  $\text{CO}_2$  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 сумісно з науковим керівником д.х.н., проф. Іщенко О.В. Аналіз та інтерпретація отриманих результатів проводився за участі співавторів публікацій. Обговорення результатів ТПДМС-дослідження 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.ф.-м.н.Ткача В.М. (Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля). 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 Османової Д.Е., Прошкіна І.В., Гринько В.С.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали роботи обговорювалися на: II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології» (Київ, 21-23 листопада 2016 р.), Ukraine conference with international participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials (Kyiv, 17-18 May 2016, Ukraine), Дев'ятій Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», (Вінниця, 29-30 березня 2016 р.), Десятій Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, (Вінниця, 27-29 березня 2017р.), Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, physics and technology of surface" and Workshop "Nanosructured biocompatible/bioactivematerials" (Kyiv, 24-25 May 2017, Ukraine), International conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (Lviv, May 29 – June 2 2017, Ukraine), IX<sup>th</sup> International conference in chemistry Kyiv-Toulouse (Kyiv, 4-7 June 2017, Ukraine), 19<sup>th</sup> International conference-school (Palanga, 27-31 August 2017, Lithuania), XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 17-19 травня 2017 р.).

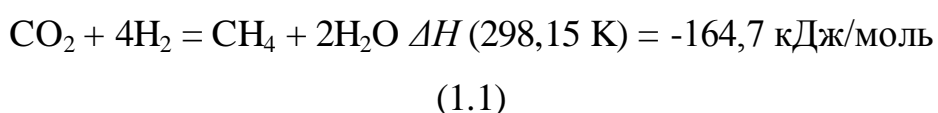
**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 15 наукових праць – 5 наукових статей у тому числі 4 в українських фахових виданнях і 1 – в науковому фаховому виданні, яке входить до міжнародних науко-метричних баз даних та 10 тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Робота складається з вступу, огляду літератури, методичної частини, оригінального матеріалу, поданого в п'ятьох розділах, висновків та додатку. Роботу викладено на 166 сторінках друкованого тексту, який містить 103 рисунки, 17 таблиць та бібліографію із 131 джерела.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Ідея перетворення надлишків виробленої електроенергії у газове паливо є одним з реальних та цікавих рішень для інтеграції відновлюваних джерел енергії у діючу енергосистему. Суть методу полягає у використанні відновлюваної енергетики для електролітичного перетворення води в водень [1]. Отримані запаси газу можна легше та ефективніше зберігати для подальшого використання в періоди високого енергоспоживання [2]. Однак, реакція Сабатьє [1], є більш практичним шляхом, який дозволяє накопичувати запаси енергоносія зручнішим та безпечнішим способом, перетворюючи електрохімічно генерований водень в метан. Метан, основний компонент синтетичного природного газу (СПГ), має ряд переваг у порівнянні з  $H_2$ , наприклад, більш високий об'ємний вміст енергії та безпечність роботи. Безсумнівним плюсом також є те, що для споживання СПГ можна використовувати інфраструктурні об'єкти існуючої газової мережі [3].



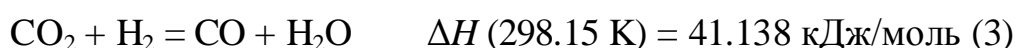
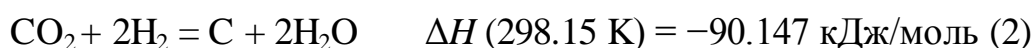
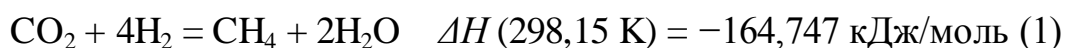
Як представлено рівнянням (1), метанування  $CO_2$  є екзотермічною реакцією. Однак, вона являє собою восьмиелектронний процес з суттєвими кінетичними утрудненнями, тому потрібний ефективний каталізатор для досягнення прийнятних швидкості реакції та селективності. В останні роки було проведено широку дослідницьку роботу з метою розробки термічно стійких каталізаторів із високими показниками активності при низьких температурах, про що свідчить зростаюча кількість академічних публікацій.

Каталізатори на основі Ni були широко досліджені в промислових цілях через їх низьку вартість та доступність. Проте Ni-каталізатор може

бути дезактивований навіть при низькій температурі внаслідок спікання частинок металу, утворення рухомих субкарбонілів нікелю або формування відкладень вуглецю на поверхні активної фази [4,5]. Були випробувані різні методи для підвищення стійкості та активності каталізаторів на основі Ni, такі як додавання різних добавок (наприклад, металів або оксидів) до каталітичних систем, зміна типу носіїв і способів приготування.

### 1.1. Термодинамічні аспекти реакції метанування CO<sub>2</sub>

Розрахунки термодинамічної рівноваги є корисними при оцінці процесів, що відбуваються при метануванні. Вони дозволяють спрогнозувати оптимальні умови перебігу реакції [6-9]. Проводячи аналіз вже існуючих робіт, можна зробити висновок, що перебіг процесу метанування є термодинамічно вигідним при низькій температурі реакції, високому тиску та високому співвідношенні H<sub>2</sub> до CO<sub>2</sub>. У комплексному описі процесу гідрогенування в ролі вихідних сполук виступають CO<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>. В якості продуктів - CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O та поверхневий C. Існують три незалежних перетворення, які можна віднести до реакції метанування:

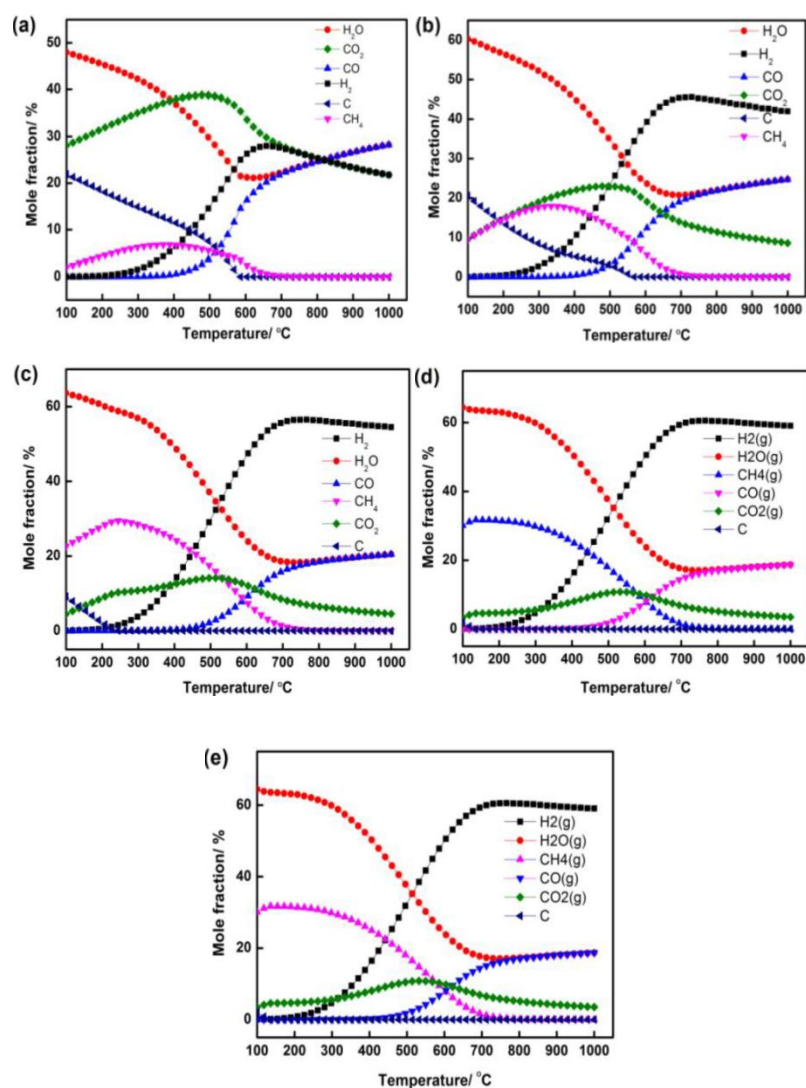


Базуючись на цих реакціях було отримано залежності рівноважних кількостей продуктів реакції гідрогенування при постійному тиску 1 бар для різних співвідношень H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> та температур (рис.1.1) [10].

З цих даних можна зробити висновок, що за низьких температур CH<sub>4</sub> і H<sub>2</sub>O є основними продуктами. За температур вище 450°C починається процес утворення CO внаслідок зворотної реакції Фішера-Тропша (3). І вже при 600°C монооксид карбону стає домінуючим продуктом, в той час як утворення CH<sub>4</sub> значно пригнічується. Для отримання метану при тиску 1 атм процес доцільно проводити за температур нижче 450°C.

Також спостерігається суттєве зменшення відкладень карбону на поверхні каталізатора при переході до більш насичених воднем вихідних сумішей. Тобто збільшення водню у співвідношенні  $H_2/CO_2$  має дуже позитивний вплив на вихід метану, як цільового продукту.

Варто зазначити, що ці залежності добре узгоджуються з результатами, про які повідомляв Свапнеш із співавт. [7] та Мігель та ін. [8].



**Рис.1.1.** Температурні залежності рівноважних кількостей продуктів реакції гідрування для різних співвідношень  $H_2/CO_2$ . (a)  $H_2/CO_2 = 1:1$ , (b)  $H_2/CO_2 = 2:1$ , (c)  $H_2/CO_2 = 3:1$ , (d)  $H_2/CO_2 = 3.5:1$ , (e)  $H_2/CO_2 = 4:1$ . ( $P = 1$  бар)

З точки зору термодинамічної рівноваги для отримання вищих виходів  $\text{CH}_4$  слід уникати побічних шляхів реакції (2) та (3), тобто треба підбирати такі співвідношення  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  і температури, які будуть знаходитися якомога далі від оптимальних умов формування  $\text{CO}$  та вуглецевих відкладень. Одним з ключових способів вирішення такої задачі є застосування ефективних каталізаторів, які можуть водночас прискорити швидкість реакції метанування  $\text{CO}_2$  та інгібувати побічні процеси, відображені в рівняннях 2 і 3. Такий підхід допоможе утримувати всю реакційну систему від області термодинамічної рівноваги, максимізувати вихід метану та підібрати оптимальний температурний діапазон перебігу реакції метанування.

## 1.2. Особливості металічних каталізаторів

На ранніх етапах розробки каталізаторів для реакції метанування  $\text{CO}_2$  основну увагу приділяли нанесеним  $\text{Ru}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Re}$  каталізаторам, оскільки вони проявляють високу каталітичну активність, зокрема при низьких температурах [11-16]. Але дані метали мають високу вартість, низьку селективність до метану при високій конверсії  $\text{CO}_2$  та схильність до обвуглювання. Ці властивості обмежують застосування благородних металів в реакції метанування. В той же час каталізатори на основі перехідних металів, зокрема  $\text{Ni}$ , широко досліджуються, оскільки мають високу каталітичну активність і низьку вартість [16-22].

### 1.2.1. Каталізатори на основі благородних металів

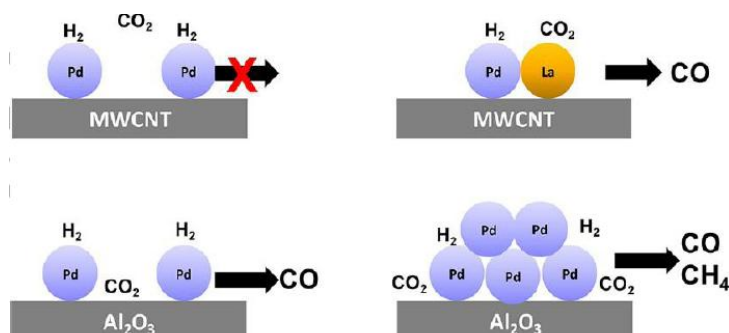
Дизайн структури каталізатора є популярною темою останніх досліджень в області метанування  $\text{CO}_2$ . У роботі Мартінса та співроб. [23], наночастинки  $\text{Pd}$  заданої форми були вбудовані в мезопористі оболонки кремнезему для отримання  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ . У порівнянні з еталонним зразком  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ , одержаним за допомогою просочування, ступінь конверсії діоксиду на такому інкапсульованому каталізаторі є надзвичайно високою. Також було

повідомлено, що інкапсуляція сприятливо впливає на стійкість наночастинок благородних металів до спікання.

Беамонт і співавт. [24] синтезували серію каталізаторів Co-Pt з використанням як наночастинок Pt, контрольованих за індивідуальним розміром, так і наночастинок Co, щоб продемонструвати їх поведінку в реакції метанування. Поєднання наночастинок Pt та Co зумовило істотне збільшення швидкості реакції порівняно з наночастинками індивідуального Co. Результати, що були отримані із залежності  $\ln k_{ef} = f(1/T)$  (координати Арреніуса), для метанування CO<sub>2</sub> показали різке зниження енергії активації при додаванні Pt. Причиною такої високої ефективності автори вважали, спіловер дисоційованих атомів гідрогену через поверхню кремнезему, з подальшим відновленням оксиду CoO<sub>x</sub>, який утворюється в процесі дисоціації CO<sub>2</sub>. В іншій роботі Беамонт і співавт. [25] повідомили, що наночасточки Pt, які розташовані поблизу активної фази Co, можуть сприяти підвищенню швидкості метанування CO<sub>2</sub> більш ніж у 6 разів порівняно з ізольованою фазою кобальту.

У роботі, присвяченій визначенню впливу розміру частинок металу на ефективність гідрогенування, проведеної Мацубу та співроб. [26], зазначалося, що в залежності від співвідношення ізольованих та нанорозмірних активних центрів на основі наночасточок Rh селективність реакції метанування буде зміщуватись до CO або CH<sub>4</sub>, відповідно. Також було відмічено, що структура активної фази може динамічно змінюватись шляхом розпаду наночастинок на ізольовані атоми в умовах реакції метанування. При цьому селективність за CO значно підвищується. Цей висновок також підтверджував Квок та співроб [27,28]. Згідно з їх повідомленням, селективність за CO або CH<sub>4</sub> на каталізаторах Ru і Pd, швидше за все, буде визначатись дисперсійним станом та середнім розміром частинок металу. Також, результати дослідження реакції метанування CO<sub>2</sub> на каталізаторах Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Pd/MWCNT (MWCNT – мультишарові вуглецеві

нанотрубки) однозначно довели необхідність присутності двох різних функціональних компонентів у складі каталізатора. Одним з них є оксидний компонент, який сприяє адсорбції та активації  $\text{CO}_2$ , а інший – металічний компонент, який полегшує дисоціацію  $\text{H}_2$  (рис.1.2).

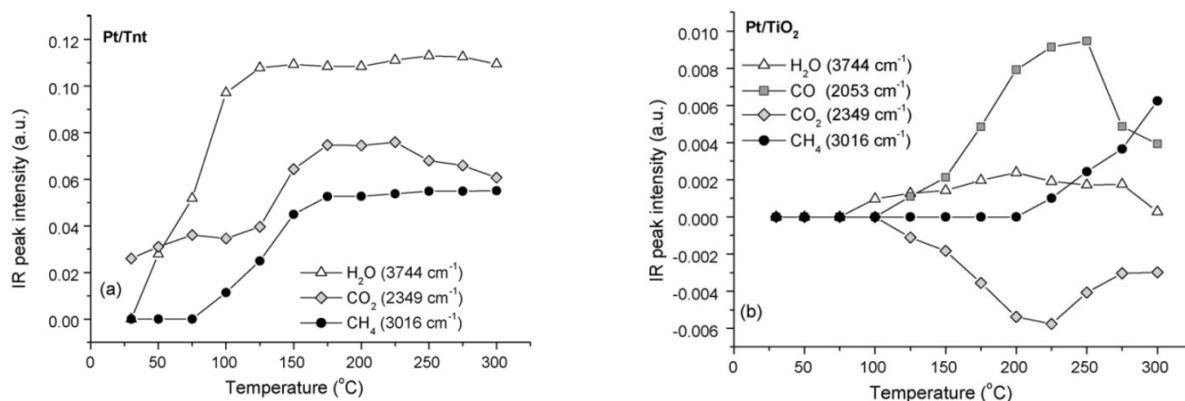


**Рис.1.2.** Гідрогенування  $\text{CO}_2$  на біфункціональних паладієвих каталізаторах [28].

Подібний синергетичний ефект був також виявлений на механічно змішаних 5%-Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  та 2%-Rh/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторах [29]. Відкриття цих особливостей є важливим кроком на шляху до створення високоактивних та селективних каталізаторів.

Не так давно отримано платинові каталізатори нанесені на нанотрубки титану (TNT) [30]. Структура зразка представляє собою невпорядковані багатопшарові нанотрубки титану з рівномірно розподіленими по поверхні дрібнодисперсними наночасточками платини у проміжній валентності. Особливістю цих каталізаторів є доволі висока адсорбційна здатність.

ІЧ-Фур'є дослідження доводять що Pt/TNT каталізатори є високо активними для реакції метанування (рис. 1.3).



**Рис.1.3.** Температурна залежність інтенсивності смуг ІЧ-Фур'є спектрів Pt/Tnt (a) та Pt/TiO<sub>2</sub> (b) каталізаторів[30].

Зразок Pd-Mg/SiO<sub>2</sub> був досліджений в якості біфункціонального каталізатора для метанування у зв'язку з його здатністю генерувати атомарний водень та трансферувати його на активовану поверхню [31-35]. Pd-Mg/SiO<sub>2</sub> показав високу селективність за метаном (>95 %) при конверсії CO<sub>2</sub> у 59 %, в той час як Pd/SiO<sub>2</sub> та Mg/SiO<sub>2</sub> були неактивними [36]. Заміна Mg на Fe чи Ni дозволяє зберегти високу активність зразка, але селективність значно знижується.

### 1.2.2. Каталізатори на основі перехідних металів

Групою Кустова та співроб. [37] було вивчено активність та селективність чотирьох різних типів каталізаторів: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/ZnO-CuO, LaNi<sub>5</sub> та Au/SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>, у реакції метанування CO<sub>2</sub> при атмосферному тиску. Серед них інтерметалічний каталізатор LaNi<sub>5</sub> демонструє високу активність у гідрогенуванні при переважаючому утворенні метану, тоді як в продуктах реакції для інших каталізаторів переважав CO.

Разак та співроб. [38] повідомили про новий спосіб приготування каталізаторів Ni/Ce<sub>0,12</sub>Zr<sub>0,88</sub>O<sub>2</sub> через відновлення активної фази за допомогою NH<sub>3</sub>. Частинки Ni<sup>0</sup>, які були відновлені аміаком, мали менший розмір кристалітів та високу ступінь дисперсії по відношенню до тих, які були відновлені воднем. Аналіз активності цих зразків показав 97 % конверсію

$\text{CO}_2$  з більш ніж 98 % селективністю за метаном при температурі реакції  $250^\circ\text{C}$ . Запропонований спосіб відновлення аміаком також був застосований при одержанні каталізатора  $\text{Co}_4\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , для процесу спільного метанування  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$  [39]. Результати показали, що каталізатор  $\text{Co}_4\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  демонструє набагато вищу активність, ніж каталізатор  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , внаслідок підвищеної адсорбційної здатності, рівномірної дисперсності металу та міцної взаємодії метал-носій через місткові сполуки азоту.

Каталізатори, нанесені на мезопористі оксиди з високими значеннями питомої поверхні ( $>100 \text{ м}^2/\text{г}$ ), демонструють високі активності, що робить їх надзвичайно цікавим об'єктом для вивчення. Чжоу та співавт. [40] розробили нові мезопористі каталізатори  $\text{Co}/\text{KIT-6}$  (KIT-6 – молекулярні сита) і  $\text{Co}/\text{meso-SiO}_2$ . Результати аналізу показали, що обидва типи каталізаторів мають чітко сформовані мезопористі структури із включенням високодисперсних частинок  $\text{Co}$ . Такі зразки демонструють високу активність каталітичного гідрогенування  $\text{CO}_2$ . Однак, каталізатор  $\text{Co}/\text{KIT-6}$ , який має велику питому поверхню  $368,9 \text{ м}^2/\text{г}$  та рівномірну двошарову мезопористу структуру проявив трохи вищу активність та селективність. Меркач та співавт. [41] повідомили про використання способу прямого гідротермічного синтезу для виготовлення мезопористих каталізаторів  $\text{Fe}/\text{KIT-6}$  із симетрією  $Ia3d$  та високими концентраціями заліза для реакції гідрогенування  $\text{CO}_2$ . Згідно з висновками, селективність метанування може бути підвищена шляхом збільшення щільності активних ділянок заліза.

Доповані металом мезоструктурні наночастинки кремнезему (MSN) [42], також були представлені як перспективна основа для каталізатора гідрогенування  $\text{CO}_2$  при атмосферному тиску. Азіз та співавт. приготували серію металічних каталізаторів, нанесених на MSN. У роботі відзначено, що металічна фаза, пов'язана з основними або оксигенвмісними ділянками, буде відповідати за процес активації  $\text{CO}_2$ .

### 1.3. Носії, промотори та їх вплив на каталізатори.

#### 1.3.1. Вплив носіїв

Природа носія грає вирішальну роль у взаємодії носій-метал і, таким чином, визначає каталітичні характеристики в напрямку дієвості та селективності для метанування  $\text{CO}_2$ .

Основними функціями носіїв є [43-47]:

- Покращення дисперсності активної фази, нанесеної на підкладку;
- Формування та стабілізація частинок каталізатора;
- Активація  $\text{CO}_2$ ;
- Передача електронів на метал, що полегшує активацію  $\text{CO}_2$ .

Детально досліджувалася будова важко відновлюваних оксидів, що містяться в активних компонентах каталізатора [46]. При цьому разом з підвищенням активності каталізатора прагнули до стабілізації його кристалічної структури і, тим самим, до підвищення стабільності щодо можливих термічних і механічних навантажень. Разом з підвищенням активності більшість оксидних носіїв насамперед стабілізує структуру каталізатора і покращує його механічні властивості. Зазвичай у якості носія використовуються оксидні матеріали з розвиненою поверхнею.

Розглянемо найбільш поширені підкладки та промотори для каталітичних систем «носій-метал» на прикладі активної фази Ni:

- *Оксид алюмінію (III)*. Стабільність механічного та температурного характеру каталізатору надає  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , який здатен адсорбувати  $\text{CO}_2$ . Цей факт безумовно добре впливає на швидкість реакції внаслідок міграції адсорбованого  $\text{CO}_2$  на активну фазу каталізатора. Проте існують і недоліки, як, наприклад, у випадку з нікелем. Висока ймовірність взаємодії активної фази (Ni) з оксидом алюмінію викликає цілком можливе утворення алюмінатів нікелю [44, 47].

- *Оксид силіцію (IV)*. З точки зору високих значень питомої поверхні та пористості цікавим є  $\text{SiO}_2$  [44, 48]. Він використовується як один

з найкращих носіїв для модельних зразків за рахунок відсутності помітної взаємодії активної фази з носієм та неможливістю утворення силікатів Ni.

- *Аморфний кремнезем.* Має високу питому поверхню (125-132 м<sup>2</sup>/г), високу температуру плавлення та високу пористість. Дослідження показують, що каталізатори з використанням аморфного кремнезему мають вищу активність у порівнянні з силікагелем [49].

- *Оксид титану (IV).* TiO<sub>2</sub> як напівпровідник *n*-типу вступає у електронну взаємодію з активною фазою, тим самим полегшуючи активацію CO<sub>2</sub>. Константа дисоціації CO<sub>2</sub> на Ni, нанесеному на TiO<sub>2</sub>, вища, ніж на Ni, нанесеному на вище описані носії, при більшому розмірі частинок, що і вказує на електронну природу промотуючого ефекту TiO<sub>2</sub> [50, 51]. За однакового вмісту Ni та при більшому розмірі частинок активної фази, каталізатор Ni/TiO<sub>2</sub> активніший за Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Ni/SiO<sub>2</sub>.

- *Оксид цирконію (IV).* ZrO<sub>2</sub> стабілізує наночастинки Ni, запобігає утворенню алюмінатів Ni при використанні Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в якості співносія [52]. ZrO<sub>2</sub> адсорбує та активує CO<sub>2</sub>. Використовуючи аморфні Ni-Zr сплави були синтезовані каталізатори типу Ni/ZrO<sub>2</sub> з різною кількістю носія тетрагональної модифікації. Каталізатор з 10 мас.% Ni показав найвищі значення каталітичної активності та стабільність в реакції більше декількох годин, (при цьому конверсія CO<sub>2</sub> становила 75,9 %, а селективність за CH<sub>4</sub> - 99,1 %). Причини високої продуктивності каталізатора Ni/Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.28</sub>O<sub>2</sub> полягає у високій дисперсності нікелю на цьому носії та високій ємності для зберігання кисню. Сам нікель, що увійшов до системи, покращив відновні властивості матеріалу.

- *Оксид лантану (III).* La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> адсорбує діоксид вуглецю та сприяє зменшенню розмірів частинок Ni [46]. Має гексагональну кристалічну структуру, що характеризується високою ємністю електричного заряду. Лантан виступає донором електронів, що спрощує активацію CO<sub>2</sub> на Ni. Високе значення каталітичної активності зразка 10 % Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> скоріш за все

отримується за рахунок активних центрів на поверхні каталізатора, створених взаємодією між Ni та  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Проте слід зауважити, що кількість носія має деяке оптимальне значення і у більшості випадків максимальне значення становить близько 6 мас. %, тоді як більші загрузки нікелю позитивно впливають на ефективність каталізатора [53].

- *Оксид магнію (II)*.  $\text{MgO}$  адсорбує діоксид вуглецю, подальша реакція відбувається на межі поділу метал-носій [44].

- *Оксид церію (IV)*.  $\text{CeO}_2$  має здатність до активації діоксиду вуглецю, тому є більш ефективним ніж  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ .  $\text{CeO}_2$  має властивість накопичувати кисень, який зберігається та оборотно вивільняється у великих кількостях залежно від його концентрації в газовій фазі. Каталітична активність  $\text{Ni}_x\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  помітно залежить від кількості  $\text{CeO}_2$  у ньому, так як цей промотор покращує термічну стабільність при високих температурах оксиду алюмінію, збільшує дисперсність нікелю, підвищує стійкість до осадження карбонатів. В результаті досліджень було з'ясовано, що найвищу каталітичну активність та селективність за метаном (при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  становила 99 %) має зразок із вмістом оксиду церію 2 мас. % [54].

- *Карбід кремнію*. Було встановлено, що  $\text{SiC}$  є ефективним носієм для каталізаторів різноманітних реакцій оскільки він хімічно інертний та має високі значення теплопровідності та стабільності [55, 56]. Виключенням не стала і реакція метанування  $\text{CO}_2$ . Було досліджено і порівняно каталітичну активність двох систем:  $\text{Ni}/\text{SiC}$  та  $\text{Ni-La}/\text{SiC}$  [46]. Виявилось, що конверсія  $\text{CO}_2$  на другому зразку вища за конверсію на першому при однакових температурах. При  $250\text{ }^\circ\text{C}$  конверсія та селективність по  $\text{CH}_4$  для  $\text{Ni-La}/\text{SiC}$  становить 39,6 % та 99,6%, відповідно; для  $\text{Ni}/\text{SiC}$  – 3,84 % та 88,2 %, відповідно. А при  $360\text{ }^\circ\text{C}$  конверсія для обох каталізаторів досягла максимального значення: 85 % і 79%, відповідно. Більше того,  $\text{Ni-La}/\text{SiC}$  проявив кращу стабільність з майже незмінними конверсією та

селективністю протягом 70 годин роботи, в той час як у Ni/SiC спостерігалось зниження конверсії з 79 % до 71,1 %.

- *Терморозширений графіт.* Досить висока вартість синтетичного активованого вугілля може обмежити масштаби його використання в промисловому каталізі. Водночас значні ресурси недорогих сировинних матеріалів, представлених природним графітом та антрацитом, недостатньо використовуються у виробництві носіїв для каталізаторів. Відносно низька реакційна здатність природного графіту щодо активації агентів (кисню, вуглекислого газу) може створити проблему в підготовці носіїв на основі пористого вуглецю. Але графіт здатний утворювати графітові інтеркальовані сполуки, які здатні у сотні разів збільшити їх об'єм після високотемпературної обробки. Ця унікальна властивість інтеркальованого графіту була використана для виготовлення терморозширеного графіту. Останній знайшов застосування у виробництві різних непористих вуглецевих продуктів, у підготовці вуглецевих сорбентів та носіїв каталізаторів [57]. Однак в літературі відсутні дані по використанню ТРГ в реакції метанування  $\text{CO}_2$ . А зважаючи на властивості ТРГ, такі як велика питома поверхня, порувата структура, є доцільним провести дослідження нанесених каталізаторів на основі терморозширеного графіту в реакції гідрогенування.

- *Вуглецеве волокно.* Вуглецеве волокно є ефективним носієм для каталізаторів, оскільки має високу питому поверхню, яка складає 1000 – 1500  $\text{m}^2/\text{g}$  [58,59]. У роботі [60] було вивчено властивості вуглецевого волокна як носія для каталізаторів  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  у реакції окиснення етану та бутену-1. Також було досліджено вплив попередньої обробки вуглецевих волокон на каталітичні властивості Pd-вмісних каталізаторів, нанесених на вуглецеве волокно [61].

### 1.3.2. Вплив промоторів

Добре відомим є той факт, що традиційні каталізатори на основі нікелю можуть зазнавати деякої дезактивації у процесі роботи. Цей ефект пов'язаний зі спіканням часточок металічного Ni. Для подолання цієї проблеми використовують метод введення добавок деяких металів (Fe, Zr, Co, La, Y, Mg та ін.) або їх оксидів. Такі промотуючі компоненти різко підвищують стабільність та активність нікелевих каталізаторів. Одним із найбільш широкоживаних методів синтезу металічних каталізаторів, промотованих іншим металом, є метод просочування.

Каталізатори Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифіковані Mn та благородними металами, такими як Ru та Pd, одержували методом вологого просочування Бекер та співроб. [62]. Вони вивчали вплив композиційних добавок до зразків та умов попередньої обробки на каталітичні характеристики. При високій температурі прожарювання, до 1000°C, домішки були видалені з поверхні каталізатора, і активні центри не показали жодних ознак деградування. Тобто, зразок Ru/Mn/Ni(5:35:60)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> був стійким до спікання, що скоріш за все є наслідком додавання оксиду перехідного металу. Більш того, невеликі добавки Ru регулюють ступінь відновлювання активної фази. Такий модифікований каталізатор має великий потенціал для застосування в реакції метанування CO<sub>2</sub>.

Хуонг та співроб. [63] повідомляють про вивчення каталітичної ефективності Ru-модифікованих мезопористих 35 % Ni-5 % Fe-x % Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ксерогелевих каталізаторів, одержаних одностадійним золь-гель методом. І величина конверсії CO<sub>2</sub>, і вихід CH<sub>4</sub> продемонстрували вулканоподібну залежність по відношенню до кількостей Ru, що передбачає підбір оптимального вмісту Ru для максимізації утворення метану.

Також вважається, що оксигенвмісні дефектні ділянки носія відповідають за поліпшення каталітичної ефективності метанування. Такано та ін. [64] повідомляли про високоактивний каталізатор, у якому активна

фаза Ni розташована на  $ZrO_2$  та легована іонами  $Ca^{2+}$  та  $Ni^{2+}$ . Оксигенвмісні ділянки в ґратці  $ZrO_2$  утворюються після включення  $Ni^{2+}$  та  $Ca^{2+}$ , що сприяло посиленню каталітичної активності.

$CeO_2$  – ще один широко відомий активний компонент у багатьох каталітичних реакціях завдяки своїй властивості поглинати і вивільняти кисень шляхом перетворення між  $Ce^{3+}$  і  $Ce^{4+}$ . Жоу та спіроб. [65] дослідили ефект додавання  $CeO_2$  до мезопористого каталізатора Ni, нанесеного на  $\gamma-Al_2O_3$ , і показали, що  $CeO_2$  відіграє роль промотора. Введення 2,5 % мас.  $CeO_2$  суттєво підвищило каталітичну ефективність Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ . Це було інтерпретовано як результат того, що додавання  $CeO_2$  збільшує площу поверхні каталізаторів і, водночас, зменшує розмір зерен оксиду нікелю. Аналогічна промотуюча дія  $CeO_2$  спостерігалась і для каталізатора Ni/ $Al_2O_3$  у реакції метанування  $CO_2$  [66]. Виявлено, що додавання 2 мас. %  $CeO_2$  до фази носія ( $Al_2O_3$ ) лише трохи збільшувало конверсію вуглекислого газу. Однак, активність значно зростала при додаванні  $CeO_2$  безпосередньо до фази Ni.

Промотуюча роль  $Yb_2O_3$  була встановлена для каталізаторів типу Ni/ $ZrO_2$ , які є високоефективними для спільного метанування CO і  $CO_2$  [67]. Каталізатор  $Ni_6Zr_2Yb_2$  показує стабільне перетворення на рівні 89 % для CO і  $CO_2$  при 0,1 МПа, 573 К та часом утримання близько 24 годин. Результати аналізу демонструють, що висока каталітична продуктивність  $Ni_6Zr_2Yb_2$  пов'язана з утворенням  $(Zr-Yb)O_y$  оксиду зі структурою  $c-ZrO_2$ . Промотуюча дія  $Yb_2O_3$  може бути пояснена високою розчинністю  $Yb_2O_3$  у ґратці  $ZrO_2$ , оскільки іонний радіус  $Yb^{3+}$  та  $Zr^{4+}$  досить близькі один до одного.

#### 1.4. Вплив методу синтезу на активність каталізаторів.

На активність та селективність реакції метанування можна впливати шляхом зміни способу отримання каталізаторів з метою варіювання дисперсії та електронного стану активних компонентів. Лу і ін. [68] використовували

метод пост-синтезу для прищеплення Ni-частинок на мезопористий діоксид кремнію. При цьому спостерігається утворення -O-Ni-O-Si-O- хімічних зв'язків між фазами кремнію та нікелю через кисневі містки. Встановлено, що каталізатор із закріпленими часточками Ni демонструє вищу конверсію CO<sub>2</sub> та селективність за CH<sub>4</sub>, ніж зразок, одержаний традиційним способом.

Активність біметалічної системи наночасточок Ni-Ru з  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в якості носія, синтезованих методами спів- та послідовного просочування, було досліджено в реакції метанування Женом та співроб. [69]. Встановлено, що ступінь дисперсії Ru та Ni відрізняється в залежності від способу приготування. Також відмічено, що отримана методом співпросочування фаза Ru позбавлена включень Ni. Таке явище сегрегації поверхонь значно підвищує активність та стабільність зразка. В умовах реакції H<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub> = 4: 1, P = 1 атм і T = 400 °C, каталізатор Ni-Ru (10:1) демонструє конверсію CO<sub>2</sub> вище 82 % майже без дезактивації.

Також було досліджено ефективність метанування CO<sub>2</sub> на серії нікелевих каталізаторів з Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> в якості носія. Було використано декілька методик просочування: посадка-осадження та через розкладання сечовини [70]. Результати показали, що каталізатори Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, отримані методом просочування, демонструють найвищу активність завдяки більшій площі поверхні Ni, високій кількості поверхневих оксигенвмісних та основних ділянок та достатній концентрації Ce (III) –груп.

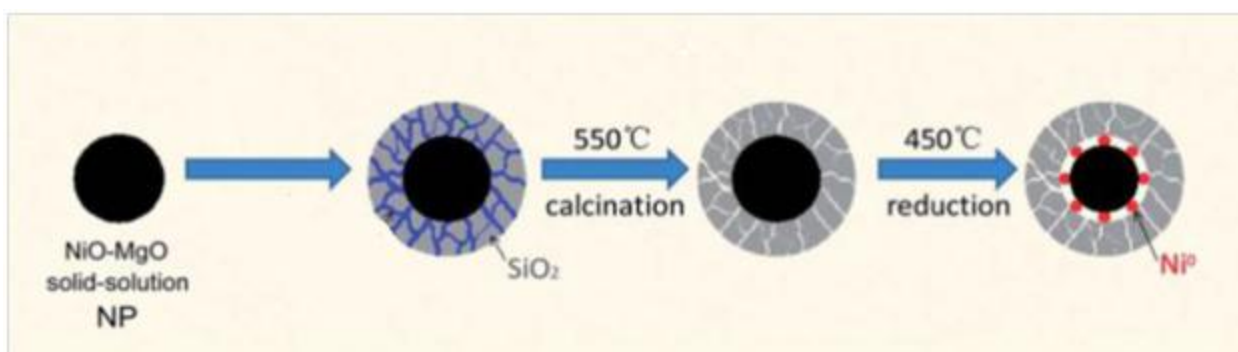
У роботі, про яку повідомляє Кай та співроб. [71], твердий розчин Ni/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> зі збагаченою металічними Ce і Ni поверхнею каталізаторів був приготований за допомогою простого методу гідратації. Отримана губчата структура підвищила доступність каталітичних центрів, що посилює ефективність активного компонента.

Лі та ін. [72] синтезували новий піноструктурний каталізатор Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, виготовлений на основі промислового Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з використанням модифікованого методу мокрого хімічного травлення, з подальшою

термічною обробкою. Показано, що цей каталізатор демонструє поєднання високої активності, селективності та стабільності.

У дослідженні Хуонг та співроб. [73], мезопористі каталізатори NiFeAl-X одержували за допомогою способу спільного осадження з використанням різних осаджуючих агентів (де X – це  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  та  $\text{NaOH}$ ). В реакції метанування  $\text{CO}_2$  за виходом  $\text{CH}_4$  каталізатори можна розташувати у ряд: NiFeAl-NaOH < NiFeAl-NH<sub>4</sub>OH < NiFeAl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> < NiFeAl-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. На думку авторів це вказує на те, що на каталітичну активність впливає природа осаджуючого агента.

Введення другого компонента до активної фази нікелевих каталізаторів також є ефективним способом, який сприяє підвищенню каталітичної ефективності метанування. Mg-модифіковані каталізатори на основі Ni/SiO<sub>2</sub> були отримані за допомогою двох різних способів просочування [74]. Зразки, одержані методом співпросочування, показали вищу активність та стійкість, ніж ті, що були отримані в результаті послідовного просочування. Введений MgO є не тільки ключовим компонентом у підвищенні адсорбційної здатності CO<sub>2</sub>, але також і збільшує дисперсність нікелевої фази та запобігає спіканню та окисненню часточок металу. Для покращення стабільності каталізаторів, також використовують інкапсуляцію наночастинок Ni-MgO пористим кремнеземом [75]. Процес приготування каталізатора Ni-MgO/SiO<sub>2</sub> показаний на рис.1.4.



**Рис1.4.** Процес приготування каталізатора Ni-MgO/SiO<sub>2</sub> [75]

Каталізатор зі співвідношенням Ni:Mg = 4:1 проявив найвищу активність та стійкість. Покращення каталітичної ефективності могло бути пов'язане з високо-ізолюваною структурою наночасточок Ni, яка була отримана при відновленні твердого розчину NiO-MgO під захистом оболонки кремнезему.

## 1.5. Перебіг реакції метанування

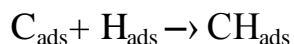
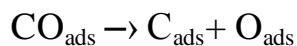
### 1.5.1. Механізм реакції метанування

Механізм реакції метанування CO<sub>2</sub> досі детально не встановлений. Існують дві кардинально різні гіпотези щодо цього процесу. Перша пропонує механізм з перетворенням CO<sub>2</sub> у CO та подальшим перебігом реакції за таким же шляхом як і метанування CO [76-80]. Інша включає в себе метанування без утворення CO як інтермедіату реакції [81,82]. Потрібно зазначити, що навіть стосовно реакції перетворення CO у метан на наш час немає єдиної думки щодо кінетики та механізму [80]. Було запропоновано, що лімітуючою стадією є або утворення інтермедіату типу CH<sub>x</sub>O та його подальша взаємодія з воднем, або утворення поверхневого вуглецю (завдяки дисоціації CO) та його гідрогенізація [83].

Більш детальне дослідження проміжних компонентів реакції дозволяє припустити, що метанування включає в себе утворення проміжних карбонатних сполук. Було виявлено два основних інтермедіати: CO та поверхневі форміати. CO є ключовим інтермедіатом і його гідрогенування веде до утворення метану. Форміати мають більш сильний зв'язок з поверхнею та знаходяться у рівновазі з більш активними форміатними залишками на межі поділу метал-носій.

Дослідження процесів метанування та дисоціації CO<sub>2</sub> на кристалічному нікелі показують, що енергія активації та швидкість реакції гідрогенування CO<sub>2</sub> дуже близькі до відповідних значень реакції перетворення CO до метану. Використовуючи ASED-MD (atom superposition and electron delocalization-

molecular orbital) теорію було запропоновано наступні елементарні стадії для цієї реакції [84]

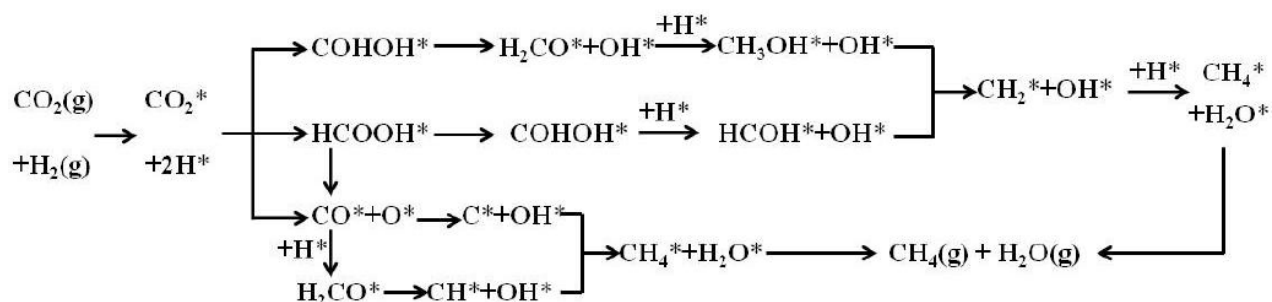


Ці елементарні стадії включають в себе водночас два етапи: дисоціація та метанування. Для першого механізму розраховані енергії активацій складають: 1,27 еВ для дисоціації  $\text{CO}_2$ , 2,97 еВ для дисоціації  $\text{CO}$  та 1,93 еВ для дисоціації  $2\text{CO}$ . Для метанування були знайдені наступні енергії активації: 0,72 еВ для метину, 0,52 еВ для метилену та 0,5 еВ для метану. Таким чином лімітуючою стадією є дисоціація  $\text{CO}$ .

Однак, навіть, щодо механізму перебігу дисоціації  $\text{CO}$  також існують декілька протилежних думок. Для перебігу дисоціації адсорбованого  $\text{CO}$  [85], було запропоновано два основні шляхи: дисоціація безпосередньо  $\text{CO}$  та дисоціацією  $\text{CO}$  з участю адсорбованого водню. Згідно з розрахунками проведеними Чжан та співавт. [86], було виявлено, що гідрогенування  $\text{CO}$  відбувається через проміжний продукт  $\text{COH}$  або  $\text{CHO}$ . Оджада та ін. [87] також висловив припущення, що  $\text{H}$ -промотована дисоціація  $\text{CO}$  є домінуючим шляхом для каталізаторів на основі  $\text{Co}$  і  $\text{Fe}$ . Спектроскопічні дослідження, які провели Солімосі та співроб. [88] на нанесених  $\text{Rh}$ -каталізаторах, показали, що дисоціації  $\text{CO}$  може сприяти адсорбований водень. Однак, Новак та співроб. [89] зареєстрували наявність формільних залишків ІЧ-дослідженнями. Морі та співроб. [90,91] підтвердили існування

проміжної сполуки  $H_nCO$  методом зворотного ізотопного ефекту для обміну  $H_2$ - $D_2$ .

За даними літератури можна вважати, що суть процесу дисоціації полягає у формуванні металічних карбонілідридів, які індукують ослаблення зв'язку C-O і полегшую його розщеплення. Цей висновок добре узгоджується з роботами Кареловича та співавт. [92]. На підставі вищезгаданих фактів, можна представити деякі можливі механізми перебігу метанування (рис.1.5)



**Рис.1.5.** Механізми гідрогенування  $\text{CO}_2$  [11]

Для чіткого розуміння ролі каталізатора у такому механізмі було досліджено експериментальними та розрахунковими методами реакцію метанування на  $\text{Pd-MgO/SiO}_2$  [93]. Розрахунки за теорією функціоналу густини показують, що  $\text{MgO}$  ініціює реакцію шляхом зв'язування молекул  $\text{CO}_2$ , формуючи похідні магній карбонату на поверхні. На паладієвих центрах молекули  $\text{H}_2$  дисоціюють, утворюючи атоми водню, які необхідні для подальшого гідрогенування карбонатних форм та атомів карбону. Результати ТПД дослідження підтверджують ці розрахунки. Таким чином, згідно з запропонованим біфункціональним механізмом  $\text{Pd}$  лише забезпечує атомами водню карбонатні форми магнію, які в подальшому утворюють метан. Залишки карбонатів виділяються у газову фазу у вигляді  $\text{CO}_2$ .

### 1.5.2. Особливості Co-Ni каталітичних систем

За даними наведеними у [44, 94, 95] Ni має високу селективність за метаном, а на Co утворюються як  $\text{CH}_4$ , так і CO. Зазвичай у якості носія використовуються оксидні матеріали з розвиненою поверхнею ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ). Від природи носія та промоторів ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ) залежить взаємодія носій – метал, що безпосередньо впливає на каталітичну активність [53, 96, 97].

Дослідження адсорбції  $\text{CO}_2$  [84, 93, 98] на металічних плівках вказують на дисоціативну адсорбцію  $\text{CO}_2$  для більшості металів, окрім Ni, Co, Fe, Mo.

Одним із найбільш вивчених матеріалів, що мають високу селективність на метан [99], є нанесені каталізатори метанування з Ni у якості активної фази [44]. Спершу досліджені нікелеві каталізатори застосування не отримали, але з часом було з'ясовано, що каталізатори придатні як для розщеплення вуглеводнів, так і для синтезу метану. Дослідження стану адсорбованих на нікелі CO та  $\text{CO}_2$  [44] показало, що CO адсорбується міцніше за  $\text{CO}_2$  і може витіснити його з поверхні. Кількість адсорбованого  $\text{CO}_2$  у 3 рази менша за кількість адсорбованого CO за однакових умов. За температури нижче  $130^\circ\text{C}$  спостерігаються лінійна та двоточкова форми адсорбції CO.

При гідрогенуванні  $\text{CO}_2$  зазвичай не спостерігається утворення вищих вуглеводнів [100], що може бути пов'язано з нижчою поверхневою концентрацією вуглецю під час перебігу реакції та наявністю адсорбованого кисню у значній кількості.

Залежність швидкості реакції від парціального тиску  $\text{H}_2$  за сталого тиску  $\text{CO}_2$  показує, що швидкість реакції нелінійно залежить від концентрації водню [11]. Залежність швидкості реакції від парціального тиску  $\text{CO}_2$  за сталого тиску водню є чіткіше вираженою, але так само нелінійною.

Каталізатори на основі нікелю - одні з найбільш широко використовуваних, та з іншого боку, присутність кобальту як каталізатора

значно збільшує вихід вуглеводнів [101-104]. Нанесені каталізатори метанування з Co [97,105] у якості активної фази мають нижчу селективність, ніж нікелеві. Це зумовлено наявністю побічного продукту – CO [106].

У роботі [107] було вивчено каталітичну активність 5 % (Co-Ni)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторів. Найактивнішим виявився зразок зі співвідношенням Co:Ni = 80:20. Температура 95 % конверсії вуглекислого газу складає 320 °C.

Каталізатори на основі кобальту [44] широко використовуються як каталізатори синтезу Фішера–Тропша (ФТ), маючи високе співвідношення ефективності до вартості. При заміні синтез-газу на суміш CO<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>, основним продуктом стає метан, а не продукти синтезу ФТ [108,109].

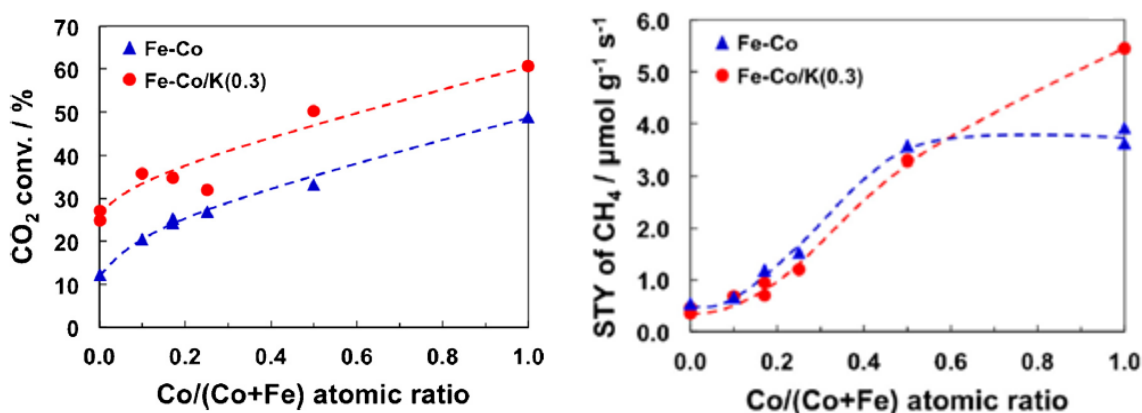
### *1.5.3. Особливості Co-Fe каталітичних систем*

У роботах [110, 111] було вивчено активність і селективність Co і Fe каталізаторів у реакції гідрогенування CO<sub>2</sub>. Було показано, що продукти які утворюються при використанні каталізаторів на основі Co це майже виключно CH<sub>4</sub> зі збільшенням парціального тиску CO<sub>2</sub>. Аналогічні результати були отримані для каталізаторів на основі Fe.

У роботі [112] було вивчено реакцію гідрування CO<sub>2</sub> до вищих вуглеводнів при використанні Fe-Co біметалевих каталізаторів. Була приготована серія Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторів з широким діапазоном Co/(Co + Fe) співвідношення (15 мас. % від загального завантаження металу)

Активність та селективність Fe-Co біметалічних каталізаторів у реакції метанування CO<sub>2</sub> з широким діапазоном Co/(Co + Fe) співвідношень була досліджена при 573 K і 1,1 МПа. Fe-Co біметалеві каталізатори з низьким вмістом Co показали стабільну конверсію CO<sub>2</sub> через 3-4 години припрацювання в потоці, протягом 50 годин дезактивації не спостерігалось. На рис. 1.6 показано залежність конверсії CO<sub>2</sub> при використанні Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатора в залежності від атомного відношення Co/(Co + Fe). Конверсія

$\text{CO}_2$  в присутності  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатором з 15 % вмістом Fe становила 12 % за ідентичних умов.



**Рис. 1.6.** Залежність конверсії  $\text{CO}_2$  та кількості утвореного метану від вмісту Co у каталізаторі.

Як видно з рис. 1.6 конверсія лінійно зростає зі збільшенням вмісту Co і досягає 50% при атомному співвідношенні  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Fe})=1$ . Залежність концентрації  $\text{CH}_4$  від співвідношення між металами у каталізаторі також лінійно зростає і досягає сталого значення за 50 % вмісту Co.

Отже, підсумовуючи зазначене в огляді літератури, можна зробити декілька висновків:

- Метанування  $\text{CO}_2$  є складним високоенергетичним процесом, перебіг якого залежить від ряду зовнішніх факторів. Підбір ефективних каталізаторів для проведення реакції дозволяє не тільки суттєво збільшити виходи бажаних продуктів, але й оптимізувати умови перебігу процесу.
- В останні десятиріччя досліджувалися каталізатори як на основі перехідних металів (Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn тощо), так і на основі благородних металів (Pt, Pd, Rh, Re, Ru тощо). Однак, застосування благородних металів має суттєві недоліки, зокрема їх вартість, низьку

селективність за метаном та схильність до дезактивації внаслідок обвуглювання.

- Подвійні каталітичні системи на основі перехідних металів є цікавим та перспективним об'єктом дослідження, зважаючи на їх низьку вартість та високу активність. Тому актуальним є вивчення поведінки таких систем у реакції метанування  $\text{CO}_2$ .
- Для метанування прагнуть створити каталізатори з високою питомою поверхнею, термічно і механічно стабільні. Варіюючи метод синтезу та використовуючи різні комбінації промоторів та носіїв можна суттєво змінювати фізико-хімічні властивості каталізатора. Такий підхід дозволяє створювати зразки із заданою структурою, направлені на вирішення конкретних задач, таких як контролювання окремих етапів перебігу реакції.
- Метанування  $\text{CO}_2$  – складний процес з не повністю з'ясованим механізмом. Детальне вивчення перебігу конкретних етапів реакції сприятиме підбору оптимальних умов та ефективних каталізаторів для перебігу гідрогенування.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Petipas, F. *Conception et conduite de systèmes d'électrolyse à haute température alimentés par des énergies renouvelables*, **2013**, (Doctoral dissertation, Paris, ENMP).
2. De Saint Jean, M.; Baurens, P.; Bouallou, C.; Couturier, K. Economic assessment of a power-to-substitute-natural-gas process including high-temperature steam electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, *40*(20), 6487-6500.
3. Sabatier, P. New synthesis of methane. *Comptes Rendus*, **1902**, *134*, 514-516.
4. Tilagone, R. Gaz naturel: Énergie fossile. *Techniques de l'ingénieur. Génie mécanique*, **2004**, (BM2591).
5. Agnelli, M.; Kolb, M.; Mirodatos, C. Co Hydrogenation on a Nickel Catalyst. *Journal of Catalysis*, **1994**, *148*(1), 9-21.
6. Agnelli, M.; Swaan, H. M.; Marquez-Alvarez, C.; Martin, G. A.; Mirodatos, C. CO hydrogenation on a nickel catalyst: II. A mechanistic study by transient kinetics and infrared spectroscopy. *Journal of Catalysis*, **1998**, *175*(1), 117-128.
7. Swapnesh, A.; Srivastava, V. C.; Mall, I. D. Comparative study on thermodynamic analysis of CO<sub>2</sub> utilization reactions. *Chemical Engineering & Technology*, **2014**, *37*(10), 1765-1777.
8. Miguel, C. V.; Soria, M. A.; Mendes, A.; Madeira, L. M. Direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to methane or methanol from post-combustion exhaust streams—A thermodynamic study. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **2015**, *22*, 1-8.
9. Kiewidt, L.; Thöming, J. Predicting optimal temperature profiles in single-stage fixed-bed reactors for CO<sub>2</sub>-methanation. *Chemical Engineering Science*, **2015**, *132*, 59-71.

10. Molino, A.; Braccio, G. Synthetic natural gas SNG production from biomass gasification—Thermodynamics and processing aspects. *Fuel*, **2015**, *139*, 425-429.
11. Su, X.; Xu, J.; Liang, B.; Duan, H.; Hou, B.; Huang, Y. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies. *Journal of Energy Chemistry*, **2016**, *25(4)*, 553-565.
12. Singha, R. K.; Yadav, A.; Shukla, A.; Kumar, M.; Bal, R. Low temperature dry reforming of methane over Pd-CeO<sub>2</sub> nanocatalyst. *Catalysis Communications*, **2017**, *92*, 19-22.
13. Sharma, S.; Hu, Z.; Zhang, P.; McFarland, E. W.; Metiu, H. CO<sub>2</sub> methanation on Ru-doped ceria. *Journal of Catalysis*, **2011**, *278(2)*, 297-309.
14. Beuls, A.; Swalus, C.; Jacquemin, M.; Heyen, G.; Karelovic, A.; Ruiz, P. Methanation of CO<sub>2</sub>: further insight into the mechanism over Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**, *113*, 2-10.
15. Chen, Y. G.; Tomishige, K.; Yokoyama, K.; Fujimoto, K. Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the Ni<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.97</sub>O solid solution catalysts for the reforming of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, **1997**, *165(1)*, 335-347.
16. Upham, D. C.; Derk, A. R.; Sharma, S.; Metiu, H.; McFarland, E. W. CO<sub>2</sub> methanation by Ru-doped ceria: the role of the oxidation state of the surface. *Catalysis Science & Technology*, **2015**, *5(3)*, 1783-1791.
17. Tada, S.; Shimizu, T.; Kameyama, H.; Haneda, T.; Kikuchi, R. Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts with high CO<sub>2</sub> methanation activity and high CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, *37(7)*, 5527-5531.
18. Ocampo, F.; Louis, B.; Kiwi-Minsker, L.; Roger, A. C. Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts for carbon dioxide methanation. *Applied Catalysis A: General*, **2011**, *392(1)*, 36-44.

19. Herrmann, J. M.; Ramaroson, E.; Tempere, J. F.; Guilleux, M. F. Semiconductivity study of ceria-supported nickel related to its methanation catalytic activity. *Applied catalysis*, **1989**, *53*(2-3), 117-134.
20. Yatsimirsky, V. K.; Budarin, V. L.; Diyuk, V. Y.; Matzui, L. Y.; Zacharenko, M. I. The influence of carrier on the critical phenomena in CO oxidation over NiO. *Adsorption Science & Technology*, **2000**, *18*(7), 609-619.
21. Miao, B.; Ma, S. S. K.; Wang, X.; Su, H.; Chan, S. H. Catalysis mechanisms of CO<sub>2</sub> and CO methanation. *Catalysis Science & Technology*, **2016**, *6*(12), 4048-4058.
22. Budarin, V.; Diyuk, V.; Matzui, L.; Vovchenko, L.; Tsvetkova, T.; Zakharenko, M. New prospective Ni-catalytic materials. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, **2000**, *62*(2), 345-348.
23. Martins, J.; Batail, N.; Silva, S.; Rafik-Clément, S.; Karelovic, A.; Debecker, D. P.; Uzio, D. CO<sub>2</sub> hydrogenation with shape-controlled Pd nanoparticles embedded in mesoporous silica: Elucidating stability and selectivity issues. *Catalysis Communications*, **2015**, *58*, 11-15.
24. Beaumont, S. K.; Alayoglu, S.; Specht, C.; Kruse, N.; Somorjai, G. A. A nanoscale demonstration of hydrogen atom spillover and surface diffusion across silica using the kinetics of CO<sub>2</sub> methanation catalyzed on spatially separate Pt and Co nanoparticles. *Nano letters*, **2014**, *14*(8), 4792-4796.
25. Beaumont, S. K.; Alayoglu, S.; Specht, C.; Michalak, W. D.; Pushkarev, V. V.; Guo, J.; Somorjai, G. A. Combining in situ NEXAFS spectroscopy and CO<sub>2</sub> methanation kinetics to study Pt and Co nanoparticle catalysts reveals key insights into the role of platinum in promoted cobalt catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, *136*(28), 9898-9901.
26. Matsubu, J. C.; Yang, V. N.; Christopher, P. Isolated metal active site concentration and stability control catalytic CO<sub>2</sub> reduction selectivity. *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, *137*(8), 3076-3084.

27. Kwak, J. H.; Kovarik, L.; Szanyi, J. CO<sub>2</sub> reduction on supported Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: cluster size dependence of product selectivity. *ACS Catalysis*, **2013**, *3*(11), 2449-2455.
28. Kwak, J. H.; Kovarik, L.; Szanyi, J. Heterogeneous catalysis on atomically dispersed supported metals: CO<sub>2</sub> reduction on multifunctional Pd catalysts. *ACS Catalysis*, **2013**, *3*(9), 2094-2100.
29. Karelovic, A.; Ruiz, P. Improving the hydrogenation function of Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition in CO<sub>2</sub> methanation at low temperature. *ACS Catalysis*, **2013**, *3*(12), 2799-2812.
30. Yu, K. P.; Yu, W. Y.; Kuo, M. C.; Liou, Y. C.; Chien, S. H. Pt/titania-nanotube: A potential catalyst for CO<sub>2</sub> adsorption and hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, *84*(1), 112-118.
31. Chen, Y. G.; Tomishige, K.; Yokoyama, K.; Fujimoto, K. Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the Ni<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.97</sub>O solid solution catalysts for the reforming of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, **1997**, *165*(1), 335-347.
32. Borodziński, 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. *Catalysis Reviews*, **2006**, *48*(02), 91-144.
33. Albers, P.; Pietsch, J.; Parker, S. F. Poisoning and deactivation of palladium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, *173*(1), 275-286.
34. 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. *Catalysis letters*, **2000**, *66*(1), 33-37.
35. Galuszka, J. Carbon dioxide chemistry during oxidative coupling of methane on a Li/MgO catalyst. *Catalysis today*, **1994**, *21*(2-3), 321-331.
36. Park J. N.; McFarland E. W. A highly dispersed Pd-Mg/SiO<sub>2</sub> catalyst active for methanation of CO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, **2009**, *266*(1), 92-97.

37. Kustov, L. M.; Tarasov, A. L. Hydrogenation of carbon dioxide: a comparison of different types of active catalysts. *Mendeleev Communications*, **2014**, *24(6)*, 349-350.
38. Razzaq, R.; Li, C.; Amin, N.; Zhang, S.; Suzuki, K. Co-methanation of Carbon Oxides over Nickel-Based  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  Catalysts. *Energy & Fuels*, **2013**, *27(11)*, 6955-6961.
39. Razzaq, R.; Li, C.; Usman, M.; Suzuki, K.; Zhang, S. A highly active and stable  $Co_4N/\gamma-Al_2O_3$  catalyst for CO and  $CO_2$  methanation to produce synthetic natural gas (SNG). *Chemical Engineering Journal*, **2015**, *262*, 1090-1098.
40. Zhou, G.; Wu, T.; Xie, H.; Zheng, X. Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2013**, *38(24)*, 10012-10018.
41. Merkache, R.; Fehete, I.; Maamache, M.; Bernard, M.; Turek, P.; Al-Dalama, K.; Garin, F. 3D ordered mesoporous Fe-KIT-6 catalysts for methylcyclopentane (MCP) conversion and carbon dioxide ( $CO_2$ ) hydrogenation for energy and environmental applications. *Applied Catalysis A: General*, **2015**, *504*, 672-681.
42. Aziz, M. A. A.; Jalil, A. A.; Triwahyono, S.; Sidik, S. M. Methanation of carbon dioxide on metal-promoted mesostructured silica nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, **2014**, *486*, 115-122.
43. Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, **2011**, *40(7)*, 3703-3727.
44. Jacquemin, M.; Beuls, A.; Ruiz, P. Catalytic production of methane from  $CO_2$  and  $H_2$  at low temperature: insight on the reaction mechanism. *Catalysis Today*, **2010**, *157(1)*, 462-466.
45. Aksoylu, A. E.; Akin, A. N., Önsan, Z. İ.; Trimm, D. L. Structure/activity relationships in coprecipitated nickel-alumina catalysts using  $CO_2$

- adsorption and methanation. *Applied Catalysis A: General*, **1996**, *145(1-2)*, 185-193.
46. Zhi, G.; Guo, X.; Wang, Y.; Jin, G.; Guo, X. Effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$  modification on the catalytic performance of Ni/SiC for methanation of carbon dioxide. *Catalysis Communications*, **2011**, *16(1)*, 56-59.
47. Cai, M.; Wen, J.; Chu, W.; Cheng, X.; Li, Z. Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effects of ZrO<sub>2</sub> promoter and preparation method of novel ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier. *Journal of natural gas chemistry*, **2011**, *20(3)*, 318-324.
48. Sivaiah, M. V.; Petit, S.; Beaufort, M. F.; Eyidi, D.; Barrault, J.; Batiot-Dupeyrat, C.; Valange, S. Nickel based catalysts derived from hydrothermally synthesized 1:1 and 2:1 phyllosilicates as precursors for carbon dioxide reforming of methane. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, *140(1)*, 69-80.
49. Chang, F. W.; Tsay, M. T.; Liang, S. P. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over nickel catalysts supported on rice husk ash prepared by ion exchange. *Applied Catalysis A: General*, **2001**, *209(1)*, 217-227.
50. Lin, X.; Lin, L.; Huang, K.; Chen, X.; Dai, W.; Fu, X. CO methanation promoted by UV irradiation over Ni/TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**, *168*, 416-422.
51. Xu, J.; Su, X.; Duan, H.; Hou, B.; Lin, Q.; Liu, X.; Zhang, T. Influence of pretreatment temperature on catalytic performance of rutile TiO<sub>2</sub>-supported ruthenium catalyst in CO<sub>2</sub> methanation. *Journal of Catalysis*, **2016**, *333*, 227-237.
52. Yamasaki, M.; Habazaki, H.; Asami, K.; Izumiya, K.; Hashimoto, K. Effect of tetragonal ZrO<sub>2</sub> on the catalytic activity of Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst prepared from amorphous Ni-Zr alloys. *Catalysis Communications*, **2006**, *7(1)*, 24-28.
53. Huanling, S.; Jian, Y.; Jun, Z.; Lingjun, C. Methanation of carbon dioxide over a highly dispersed Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, **2010**, *31(1)*, 21-23.

54. Wei, S.; Li, L. B.; Shuang, Y. C.; Xu, H. Y.; Xu, G. L. Study on performance of co-precipitated Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> methanation. *Natural Gas Chemical Industry*, **2004**, 29(5), 10-13.
55. Yu, Y.; Jin, G.; Wang, Y.; Guo, X. Synthesis of natural gas from CO methanation over SiC supported Ni-Co bimetallic catalysts. *Catalysis Communications*, **2013**, 31, 5-10.
56. Zhang, G.; Peng, J.; Sun, T.; Wang, S. Effects of the oxidation extent of the SiC surface on the performance of Ni/SiC methanation catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, **2013**, 34(9), 1745-1755.
57. Liu, H.; Yang, D.; Gao, R.; Chen, L.; Zhang, S.; Wang, X. A novel Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Mn/SiC monolithic foam catalyst with improved thermal properties for the oxidative coupling of methane. *Catalysis Communications*, 2008, 9(6), 1302-1306.
58. "High Performance Carbon Fibers". National Historic Chemical Landmarks. American Chemical Society. Retrieved April 26, 2014.
59. Каданцева, А. И.; Тверской, В. А. Углеродные волокна. Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, Москва, 2008, 10-44
60. Ross, R. A.; Fairbridge, C.; MacCallum, J. R. Carbon fibres as supports for transition metal catalysts in hydrocarbon oxidation reactions. *Carbon*, **1985**, 23(2), 209-213.
61. Theodoridou, E.; Jannakoudakis, A. D.; Besenhard, J. O.; Sauter, R. F. Carbon fibre-supported noble metal catalysts: Optimization of fibre pretreatment. *Synthetic metals*, **1986**, 14(1-2), 125-135.
62. Bakar, W. A.; Ali, R.; Mohammad, N. S. The effect of noble metals on catalytic methanation reaction over supported Mn/Ni oxide based catalysts. *Arabian Journal of Chemistry*, **2015**, 8(5), 632-643.
63. Hwang, S.; Lee, J.; Hong, U. G.; Baik, J. H.; Koh, D. J.; Lim, H.; Song, I. K. Methanation of carbon dioxide over mesoporous Ni-Fe-Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- xerogel catalysts: effect of ruthenium content. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2013**, *19*(2), 698-703.
64. Takano, H.; Shinomiya, H.; Izumiya, K.; Kumagai, N.; Habazaki, H.; Hashimoto, K. CO<sub>2</sub> methanation of Ni catalysts supported on tetragonal ZrO<sub>2</sub> doped with Ca<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, *40*(26), 8347-8355.
65. Zhou, L.; Wang, Q.; Ma, L.; Chen, J.; Ma, J.; Zi, Z. CeO<sub>2</sub> promoted mesoporous Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and its reaction conditions for CO<sub>2</sub> methanation. *Catalysis Letters*, **2015**, *145*(2), 612-619.
66. Li, Z.; Li, B.; Li, Z.; Rong, X. The promoter action of CeO<sub>2</sub>. *Kinetics and Catalysis*, **2015**, *56*(3), 329-334.
67. Huang, Y. H.; Wang, J. J.; Liu, Z. M.; Lin, G. D.; Zhang, H. B. Highly efficient Ni-ZrO<sub>2</sub> catalyst doped with Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for co-methanation of CO and CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, **2013**, *466*, 300-306.
68. Lu, B.; Ju, Y.; Abe, T.; Kawamoto, K. Grafting Ni particles onto SBA-15, and their enhanced performance for CO<sub>2</sub> methanation. *RSC Advances*, **2015**, *5*(70), 56444-56454.
69. Zhen, W.; Li, B.; Lu, G.; Ma, J. Enhancing catalytic activity and stability for CO<sub>2</sub> methanation on Ni-Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via modulating impregnation sequence and controlling surface active species. *RSC Advances*, **2014**, *4*(32), 16472-16479.
70. Pan, Q.; Peng, J.; Sun, T.; Gao, D.; Wang, S.; Wang, S. CO<sub>2</sub> methanation on Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> catalysts for the production of synthetic natural gas. *Fuel Processing Technology*, **2014**, *123*, 166-171.
71. Cai, W.; Zhong, Q.; Zhao, Y. Fractional-hydrolysis-driven formation of non-uniform dopant concentration catalyst nanoparticles of Ni/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> and its catalysis in methanation of CO<sub>2</sub>. *Catalysis Communications*, **2013**, *39*, 30-34.

72. Li, Y.; Zhang, Q.; Chai, R.; Zhao, G.; Liu, Y.; Lu, Y.; Cao, F. Ni- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni- foam catalyst with enhanced heat transfer for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methane. *AIChE Journal*, **2015**, *61*(12), 4323-4331.
73. Hwang, S.; Hong, U. G.; Lee, J.; Seo, J. G.; Baik, J. H.; Koh, D. J.; Song, I. K. Methanation of carbon dioxide over mesoporous Ni-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by a coprecipitation method: Effect of precipitation agent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2013**, *19*(6), 2016-2021.
74. Guo, M.; Lu, G. The effect of impregnation strategy on structural characters and CO<sub>2</sub> methanation properties over MgO modified Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Communications*, **2014**, *54*, 55-60.
75. Li, Y.; Lu, G.; Ma, J. Highly active and stable nano NiO-MgO catalyst encapsulated by silica with a core-shell structure for CO<sub>2</sub> methanation. *RSC Advances*, **2014**, *4*(34), 17420-17428.
76. Falconer, J. L.; Zagli, A. E. Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst. *Journal of Catalysis*, **1980**, *62*(2), 280-285.
77. Weatherbee, G. D.; Bartholomew, C. H. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation on nickel. *Journal of Catalysis*, **1982**, *77*(2), 460-472.
78. Peebles, D. E.; Goodman, D. W.; White, J. M. Methanation of carbon dioxide on nickel (100) and the effects of surface modifiers. *The Journal of Physical Chemistry*, **1983**, *87*(22), 4378-4387.
79. Marwood, M.; Doepper, R.; Renken, A. In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, **1997**, *151*(1), 223-246.
80. Lapidus, A. L.; Gaidai, N. A.; Nekrasov, N. V.; Tishkova, L. A.; Agafonov, Y. A.; Myshenkova, T. N. The mechanism of carbon dioxide hydrogenation on copper and nickel catalysts. *Petroleum Chemistry*, **2007**, *47*(2), 75-82.

81. Fujita, S.; Terunuma, H.; Kobayashi, H.; Takezawa, N. Methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel catalyst under the transient state. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1987**, *33*(1), 179-184.
82. Schild, C.; Wokaun, A.; Baiker, A. On the mechanism of CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation reactions on zirconia-supported catalysts: a diffuse reflectance FTIR study: Part II. Surface species on copper/zirconia catalysts: implications for methanol synthesis selectivity. *Journal of molecular catalysis*, **1990**, *63*(2), 243-254.
83. Sehested, J.; Dahl, S.; Jacobsen, J.; Rostrup-Nielsen, J. R. Methanation of CO over nickel: mechanism and kinetics at high H<sub>2</sub>/CO ratios. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*(6), 2432-2438.
84. Choe, S. J.; Kang, H. J.; Kim, S. J.; Park, S. B.; Park, D. H.; Huh, D. S. Adsorbed carbon formation and carbon hydrogenation for CO<sub>2</sub> methanation on the Ni (111) surface: ASED-MO study. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2005**, *26*(11), 1682-1688.
85. Jwa, E.; Lee, S. B.; Lee, H. W.; Mok, Y. S. Plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO<sub>2</sub> over Ni-zeolite catalysts. *Fuel processing technology*, **2013**, *108*, 89-93.
86. Zhang, S. T.; Yan, H.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. Hydrogenation mechanism of carbon dioxide and carbon monoxide on Ru (0001) surface: a density functional theory study. *RSC Advances*, **2014**, *4*(57), 30241-30249.
87. Ojeda, M.; Nabar, R.; Nilekar, A. U.; Ishikawa, A.; Mavrikakis, M.; Iglesia, E. CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*, **2010**, *272*(2), 287-297.
88. Solymosi, F.; Pásztor, M. Analysis of the IR-spectral behavior of adsorbed CO formed in H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> surface interaction over supported rhodium. *Journal of Catalysis*, **1987**, *104*(2), 312-322.
89. Novak, E.; Fodor, K.; Szailer, T.; Oszkó, A.; Erdöhelyi, A. CO<sub>2</sub> hydrogenation on Rh/TiO<sub>2</sub> previously reduced at different temperatures. *Topics in catalysis*, **2002**, *20*(1), 107-117.

90. Mori, Y.; Mori, T.; Hattori, T.; Murakami, Y. Electronic effect on surface reaction rates in the carbon monoxide hydrogenation over rhodium catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, **1990**, *94*(11), 4575-4579.
91. Mori, Y.; Mori, T.; Miyamoto, A.; Takahashi, N.; Hattori, T.; Murakami, Y. Support effect on surface reaction rates in carbon monoxide hydrogenation over supported rhodium catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, **1989**, *93*(5), 2039-2043.
92. Karelovic, A.; Ruiz, P. Mechanistic study of low temperature CO<sub>2</sub> methanation over Rh/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of catalysis*, **2013**, *301*, 141-153.
93. Kim, H. Y.; Lee, H. M.; Park, J. N. Bifunctional mechanism of CO<sub>2</sub> methanation on Pd-MgO/SiO<sub>2</sub> catalyst: independent roles of MgO and Pd on CO<sub>2</sub> methanation. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, *114*(15), 7128-7131.
94. Karl, T. R.; Trenberth, K. E. Modern global climate change. *Science*, **2003**, *302*(5651), 1719-1723.
95. He, L.; Lin, Q.; Liu, Y.; Huang, Y. Unique catalysis of Ni-Al hydrotalcite derived catalyst in CO<sub>2</sub> methanation: cooperative effect between Ni nanoparticles and a basic support. *Journal of Energy Chemistry*, **2014**, *23*(5), 587-592.
96. Tada, S.; Shimizu, T.; Kameyama, H.; Haneda, T.; Kikuchi, R. Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts with high CO<sub>2</sub> methanation activity and high CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, *37*(7), 5527-5531.
97. Suk-Hwan, K.; Jae-Hong, R.; Jin-Ho, K.; Seok-Jung, S.; Yong-Done, Y.; Prasad, P. S. S.; Chang-Dae, B. Co-methanation of CO and CO<sub>2</sub> on the Ni<sub>x</sub>-Fe<sub>1-x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts; effect of Fe contents. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2011**, *28*(12), 2282-2286.

98. Nguyen, T. T. H.; Le Minh, C.; Nguyen, N. H. A theoretical study of carbon dioxide adsorption and activation on metal-doped (Fe, Co, Ni) carbon nanotube. *Computational and Theoretical Chemistry*, **2017**, *1100*, 46-51.
99. Alstrup I.; On the Kinetics of Co Methanation on Nickel Surfaces *Journal of Catalysis*, **1995**, *151(1)*, 216-225.
100. *Справочник химика*, 2<sup>е</sup> изд.; Химия: Ленинград, 1966; 3 тома.
101. Abdelsalam, E.; Samer, M.; Attia, Y. A.; Abdel-Hadi, M. A.; Hassan, H. E.; Badr, Y. Effects of Co and Ni nanoparticles on biogas and methane production from anaerobic digestion of slurry. *Energy Conversion and Management*, **2017**, *141*, 108-119.
102. Lu, H.; Yang, X.; Gao, G.; Wang, J.; Han, C.; Liang, X.; Chen, X. Metal (Fe, Co, Ce or La) doped nickel catalyst supported on ZrO<sub>2</sub> modified mesoporous clays for CO and CO<sub>2</sub> methanation. *Fuel*, **2016**, *183*, 335-344.
103. Ren, J.; Qin, X.; Yang, J. Z.; Qin, Z. F.; Guo, H. L.; Lin, J. Y.; Li, Z. Methanation of carbon dioxide over Ni-M/ZrO<sub>2</sub> (M= Fe, Co, Cu) catalysts: Effect of addition of a second metal. *Fuel Processing Technology*, **2015**, *137*, 204-211.
104. Zhu, J.; Peng, X.; Yao, L.; Shen, J.; Tong, D.; Hu, C. The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of methane. *International journal of hydrogen energy*, **2011**, *36(12)*, 7094-7104.
105. Ocampo, F.; Louis, B.; Roger, A. C. Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.28</sub>O<sub>2</sub> mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method. *Applied Catalysis A: General*, **2009**, *369(1)*, 90-96.
106. Li, W.; Nie, X.; Jiang, X.; Zhang, A.; Ding, F.; Liu, M.; Song, C. ZrO<sub>2</sub> support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2018**, *220*, 397-408.
107. Nifantiev, K.; Byeda, O.; Ischenko, E.; Mischanchuk, A. The methanation of CO<sub>2</sub> over Co-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at atmospheric pressure. *Вісник*

- Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*, **2014**, *1*, 64-66.
108. Habazaki, H.; Yamasaki, M.; Zhang, B. P.; Kawashima, A.; Kohno, S.; Takai, T.; Hashimoto, K. Co-methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys. *Applied Catalysis A: General*, **1998**, *172(1)*, 131-140.
109. Jozwiak, W. K.; Szubiakiewicz, E.; Goralski, J.; Klonkowski, A.; Paryczak, T. Physico-chemical and catalytic study of the Co/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Kinetics and catalysis*, **2004**, *45(2)*, 247-255.
110. Riedel, T.; Claeys, M.; Schulz, H.; Schaub, G.; Nam, S. S.; Jun, K. W.; Lee, K. W. Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H<sub>2</sub>/CO and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> syngas using Fe- and Co-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **1999**, *186(1)*, 201-213.
111. Gnanamani, M. K.; Shafer, W. D.; Sparks, D. E.; Davis, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: effect of CO<sub>2</sub> containing syngas over Pt promoted Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K-promoted Fe catalysts. *Catalysis Communications*, **2011**, *12(11)*, 936-939.
112. Satthawong, R.; Koizumi, N.; Song, C.; Prasassarakich, P. Bimetallic Fe–Co catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to higher hydrocarbons. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, **2013**, *3*, 102-106.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Вихідні матеріали та реактиви

Як вихідні матеріали в роботі були використані наступні порошки металів: кобальт порошок (Co 99,7%, Європа), нікель карбонільний (Ni 99,9%), залізо порошок («ПЖРВ1», Росія).

В якості носіїв використовувались порошки оксиду алюмінію, терморозширеного графіту (надалі ТРГ), карбиду силіцію, вуглецеве волокно.

Допоміжними реактивами для обробки та проведення реакцій були: розчин аміаку 25% («чда», Україна), азотна кислота 65% «ч», гідразин гідрат «ч», лимонна кислота «чда», цетилтриметиламонію бромід SIGMA-ALDRICH «purity-99,9%» (надалі СТАВ), індикаторний папір універсальний рН 0-12 (Чехія).

Етанол та толуол очищали та зберігали згідно з методиками наведеними у [113,114].

#### 2.2. Методики синтезу каталізаторів

Синтез масивних каталізаторів. Було синтезовано дві серії масивних каталізаторів на основі систем Co/Ni та Co/Fe. Для обох систем було використано наступну методику: наважку суміші металів із заданим співвідношенням масою 5 г розчиняли у 50 мл концентрованої нітратної кислоти та охолоджували до кімнатної температури. Далі розчин обробляли амоніаком, доводячи рН до 7,0-8,0 для нейтралізації надлишку  $\text{HNO}_3$  та повного осадження гідроксидів. Отриману суспензію повільно упарювали та висушували при температурі  $180^\circ\text{C}$ . Відновлення утворених сумішей оксидів проводили газовою сумішшю (50 % об.  $\text{H}_2$ , 50 % об. He) протягом 2 годин за температури  $350^\circ\text{C}$  безпосередньо у проточному реакторі.

Синтез нанесених на  $Al_2O_3$  каталізаторів. Для вивчення залежності властивостей Co/Ni каталізаторів від методу їх одержання було використано кілька експериментальних методик. Кількість активної фази становить 5 мас.% відносно носія для серій одержаних за першими двома методиками, і 20 мас.% для третьої серії зразків (для компенсації ефекту спікання частинок при розкладанні нітратів металів).

### 1. Реакція в емульсії.

Частинки металів одержували в результаті реакції між емульсіями. Для утворення емульсії відновника до розчину СТАВ в толуолі при інтенсивному перемішуванні додавали водний розчин гідразину (при необхідності доводили рН до 13 водним розчином аміаку). Аналогічним чином одержували емульсію солей Co і Ni в розрахованому співвідношенні. Емульсії солей металів та відновника змішували, додавали задану кількість  $Al_2O_3$  і утримували при температурі  $70^\circ C$  близько 1 години. Колір розчину поступово змінювався на чорний. Для осадження металів додавали надлишок етанолу і кілька разів промивали дистильованою водою.

### 2. Розкладання суміші цитратів металів.

До 15 г суміші порошків металів у заданому співвідношенні додавали розчин цитратної кислоти (50 г, 0,26 моль) у 200 мл дистильованої води. Реакційну суміш кип'ятили зі зворотним холодильником до утворення прозорого гомогенного розчину (близько 5 годин). Упарювали до сухого залишку і додавали надлишок етанолу. Осад фільтрували і перекристалізували з етанолу. Водним розчином цитратів просочували задану кількість  $Al_2O_3$  і розкладали при температурі  $215^\circ C$  в атмосфері аргону з отриманням частинок металу.

### 3. Розкладання суміші нітратів металів.

Розрахованими кількостями розчинів нітратів металів просочували  $Al_2O_3$  і термічно розкладали при температурі  $350^\circ C$  в атмосфері аргону. Отримані оксиди металів відновлювали в газовій суміші 50 об.%  $H_2$ , 50 об.%  $Ne$  при атмосферному тиску протягом 2 годин при тій же температурі.

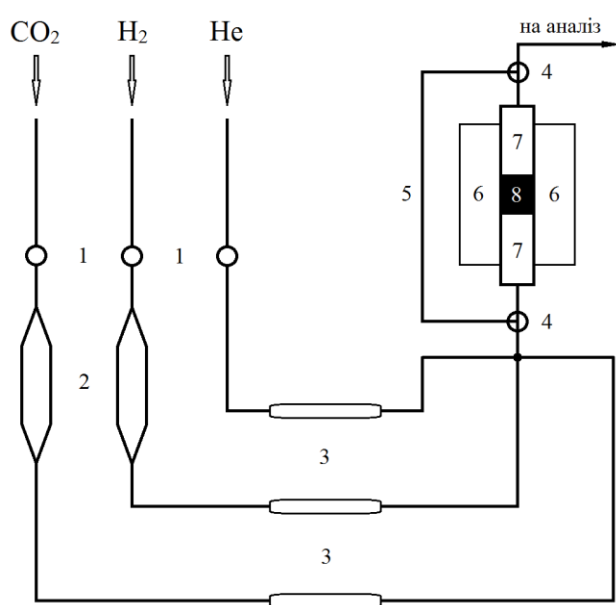
### Синтез нанесених на ТРГ, SiC та вуглецеве волокно каталізаторів.

Наважку носія просочували розчинами нітратів у певному співвідношенні. Реакційну суміш упарювали до сухого залишку та висушували протягом 12 годин у сушильній шафі при температурі 120°C. Наступними етапами були термічний розклад при температурі 350°C в атмосфері аргону, та відновлення оксидної фази в газовій суміші 50 об.% H<sub>2</sub>, 50 об.% He при атмосферному тиску протягом 2 годин при тій же температурі.

Зразки на основі карбїду кремнію містили 20 мас.% металів відносно носія, на основі ТРГ 20 та 60 мас.%, на основі вуглецевого волокна – 30 мас.%.

## 2.3. Методи дослідження каталітичних властивостей зразків

### 2.3.1. Метод дослідження каталітичної активності зразків в реакції метанування CO<sub>2</sub>.



Каталітична активність зразків досліджувалася у проточному реакторі за наступних умов: склад газової суміші – 2% CO<sub>2</sub>, 55% H<sub>2</sub>, 43% He; загальний потік 0.1л/хв.; наважка зразка 1 г. Склад газової суміші встановлювався хроматографічно з використанням детектора за теплопровідністю (хроматограф Shimadzu GC-2014).

Каталітична установка (рис. 2.1) побудована з трьох ліній – CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> та He, гази змішуються перед реактором. Лінії CO<sub>2</sub> та

Рис. 2.1. 1) крани тонкого регулювання; 2) маностати; 3) реометри; 4) трьохходові крани; 5) обвід; 6) піч; 7) реактор; 8) каталізатор.

Не починаються з кранів тонкого регулювання(1), що дозволяє точно встановити вхідний потік газів з балонів у установку. З міркувань безпеки  $H_2$  одержується з води безпосередньо перед використанням за допомогою електролізера. Тонке регулювання потоків  $H_2$  та  $CO_2$  виконується за допомогою зміни рівня рідини у моностагах(2).

Для лінії Не моностаг не потрібний через значний вхідний тиск та потік цього компоненту. Потоки газів вимірюються за допомогою відкаліброваних ареометрів(3). Завдяки трьохходовим кранам перед та після реактору газова суміш може бути запущена у обвід, а реактор – ізольований. Після реактору або обводу газова суміш аналізується.

Зразок каталізатора завантажується у проточний лінійний реактор (внутрішній діаметр 8 мм), маншон (діаметр 1 мм) встановлюється впритул до шару каталізатора та містить термопару, для контролю температури. Реактор поміщений у піч електроопору з програмованим контролером, за допомогою котрих досягається та утримується задана температура.

Розділення газової суміші на компоненти відбувалося на хроматографічний колонці довжиною 1 м, внутрішнім діаметром 3мм, адсорбент – молекулярні сита.

### **2.3.2. Метод дослідження кінетики реакції метанування $CO_2$**

Дослідження кінетики реакції відбувалось у безградієнтному реакторі обладнаному поршнеvim турбулізатором. Схема приведена на рис. 2.2.

Циліндричний корпус реактора виготовлений з кварцу (1) та частково виконуючий роль теплообмінника, у нижній частині закривається пластиковою пробкою (2) з латунною втулкою (3). Пробка обладнана штуцером (4), який слугує для введення реакційної суміші. Температура реакційної суміші вимірюється хромель-копелевою термопарою, яка розташована у відділені (6), що вводиться у середину корпусу і кріпиться допомогою шліфа. Камера(5), яка облаштована сітчастим дном

прикріплюється до відділення (6) і герметизується за допомогою склотканини (7).

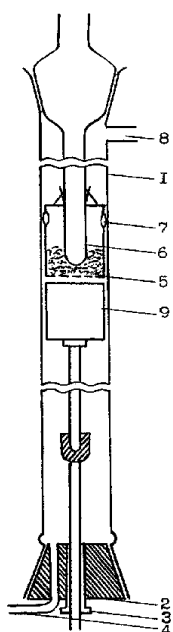


Рис. 2.2. Схема безградієнтного реактора

Вихід реакційної суміші здійснюється через штуцер (8). Перемішування проводиться зворотно-поступальним рухом поршневого турбулізатора (9) із скляним штоком. Рух поршня забезпечує простий механічний вібропристрій, сполучений з електродвигуном.

Герметизація реактора забезпечується сальниковим ущільненням у втулці (3). Для обігрівання реактора на корпус (1) намотана ніхромова спіраль, ізолювана від скла азбестовими шнурами. При проведенні досліджень з використанням безградієнтного реактора наважка каталізатора становила 0,5 г.

## 2.4. Методи дослідження фізико-хімічних властивостей каталізаторів

### 2.4.1 Температурно-програмована десорбція

Суть методу полягає у мас-спектрометричному аналізі летких продуктів термодесорбції або розкладу з поверхні зразка. Результати такого експерименту дозволяють побудувати залежність інтенсивності десорбованих частинок заданої маси від температури. Це в свою чергу дає змогу визначити характер інтермедіатів утворених у процесі реакції.

По закінченні каталітичного експерименту зразки були охолоджені до кімнатної температури у реакційній суміші, їх було перенесено у кварцову кювету, а далі вакуумовано до  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  Па. Швидкість нагрівання зразка -  $14^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$ , діапазон нагрівання  $20$ - $800^{\circ}\text{C}$ . Вимірювання температури відбувалось за допомогою термопари, яка знаходилась у щільному контакті з

кюветою. Виконання лінійного закону нагрівання забезпечувалося програмованим терморегулятором РИФ-101. Для реєстрації десорбованих з поверхні каталізаторів частинок використовували однополярний квадрупольний мас-спектрометр MX7304A.

#### **2.4.2 Скануюча електронна мікроскопія (SEM)**

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

У скануючому електронному мікроскопі електронний луч (енергія електронів у діапазоні 1-40 KeV), сфокусований магнітними лінзами у 1-5 нм проєкцію (зонд) сканує поверхню зразку. Потік частинок, що вибивається з поверхні зразка (такими частинками можуть бути вторинні електрони, відбиті електрони, оже-електрони, характеристичне рентгенівське випромінювання), реєструється детекторами та на основі цих даних будується зображення.

Реєстрація вторинних електронів (SEI детектор) дозволяє з високою роздільною здатністю встановити морфологію поверхні зразка. У той же час реєстрація розсіяних електронів (BEC детектор) корисна при проведенні елементного аналізу поверхні, так як дозволяє встановити склад та просторовий розподіл різних елементів на поверхні зразка.

Якщо енергія електронів зонда достатньо висока, то стає можливою поява характеристичного рентгенівського випромінювання. Це явище використовується для встановлення елементного складу зразку.

Скануюча електронна мікроскопія використовувалася для встановлення розмірів частинок та їх стану на поверхні нанесених каталізаторів.

Зразки у даній роботі досліджувалися на SEM моделі ZeissEVO 50, обладнаному ЕДС-аналізатором серії Inca (Oxford Instruments). Роздільна здатність по поверхні ЕДС-спектра становить 1 мкм, найбільша глибина проникнення – 1,5 мкм.

### 2.4.3 Рентгенофазовий аналіз

Метод рентгенофазового аналізу дозволяє якісно та кількісно визначити фазовий склад кристалічних зразків. Основою методу є вивчення дифракційної картини рентгенівських променів, відбитих досліджуваним зразком. Дифрактограма кожної речовини є унікальною, що дозволяє ідентифікувати окремі фази у поліфазних зразках. Дифрактограма поліфазного зразка — це сума рентгенограм окремих фаз.

При рентгенофазному аналізі за положенням дифракційних піків на дифрактограмі розраховують Бреґгівські кути  $\theta$ . Міжплощинній відстані розраховуються за формулою Вульфа-Брегга:

$$2d\sin\theta = \lambda,$$

де  $\lambda$  — довжина хвилі рентгенівського випромінювання. Одержані з обрахунку дифрактограми міжплощинні відстані порівнюють з їх відомими значеннями для індивідуальних фаз. Фазу можна вважати встановленою при наявності не менше трьох її самих інтенсивних ліній.

Рентгенофазовий аналіз проводили на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням фільтрованого  $\text{CoK}_\alpha$  та  $\text{CuK}_\alpha$  випромінювання.

### 2.4.4 Термогравіметричний аналіз

Термогравіметричний аналіз (ТГА) застосовувався для дослідження процесу відновлення оксидних каталізаторів, а саме, для побудови залежності втрати маси зразка від температури. Цей аналіз дає змогу встановити оптимальні умови відновлення оксидів. Зразки нагрівали в суміші  $\text{Ar} + \text{H}_2$  при температурі від 303 до 700 К зі швидкістю 5 К/хв. Отримані температурні залежності зміни маси дають інформацію про перебіг самого процесу та дозволяють визначити мінімальну температуру повного відновлення каталізатору. Користуючись отриманими даними можна уникнути температурної деструкції та спікання активних центрів поверхні каталізатору.

Схема установки для проведення термогравіметричного аналізу зображена на рис. 2.3.

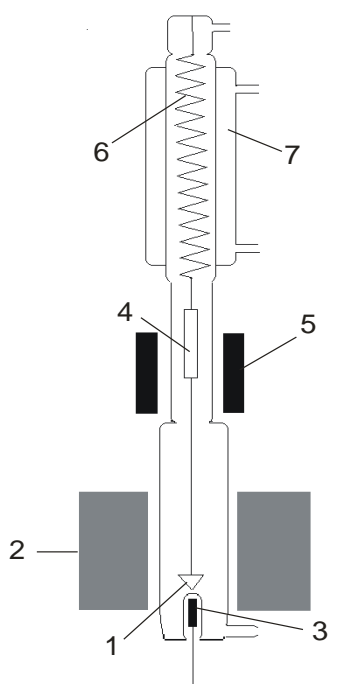


Рис. 2.3. Реактор для дослідження термічних перетворень каталітичних систем, де: 1 – зразок; 2 – піч; 3 – термопара; 4 – стержень; 5 – лінійний трансформатор; 6 – пружина; 7 – скляний термостатований корпус.

Пружина (6), яка знаходиться у скляному корпусі термостату (7), є чутливою до зміни маси зразка (1). Скорочення пружини, в свою чергу, викликає зміщення стержня (4), яке реєструється за допомогою лінійного трансформатора (5) і інтерпретується пропорційно величині втрати маси зразка. Температура підтримується за допомогою печі (2) і вимірюється резистивною термопарою (3). Гравіметрична частина установки може працювати у вакуумі або у певній газовій атмосфері. Відбір даних про температуру та масу зразка здійснюється за допомогою ПЕОМ.

## 2.5. Визначення питомої поверхні

Питома поверхня зразків вимірювалась хроматографічно методом низькотемпературної адсорбції аргону. У якості газу носія було використано гелій (80%), у якості адсорбату - аргон (20%). Аналіз проходить у два етапи. Під час першого зразок адсорбує деяку кількість аргону при охолодженні реактору за допомогою рідкого азоту. Під час другого відбувається десорбція аргону при нагріванні зразка до кімнатної температури. Кількості

адсорбованого та десорбованого газів визначаються за зміною теплопровідності газового потоку. Площа десорбційних піків пропорційна кількості адсорбованого аргону, яка в свою чергу пропорційна загальній поверхні адсорбента.

Питома поверхня досліджуваного зразка розраховувалась за формулами:

$$S_{num} = \frac{SS_{num}^e q^e}{S^e q} \quad \text{та} \quad S_{num} = \frac{hS_{num}^e q^e}{h^e q},$$

де  $h$  – висота десорбційного піка, мм;  $S$  – площа десорбційного піка, см<sup>2</sup>;  $q$  – маса зразка, г;  $S_{num}$  – питома поверхня зразка, м<sup>2</sup>/г; Параметри з індексом "е" відносяться до еталонного зразка, у якості якого виступав оксид алюмінію з питомою поверхнею  $S_{num}^e = 4.2 \text{ м}^2 / \text{г}$ .

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Vogel, A.I. Physical properties and chemical constitution; n-alkylbenzenes. *Journal of chemical society*, **1948**, 2, 607-617.
2. Вульфсон, Н.С. Препаративная оргхимия. Государственное научно-техническое издательство химической литературы, Москва, 1959, 157.

### РОЗДІЛ 3

## КАТАЛІТИЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОБ'ЄМНИХ Co-Ni КАТАЛІЗАТОРІВ

Вивчення особливостей поведінки Co-Ni масивної системи [115,116] пов'язано з відомою високою каталітичною активністю цих металів в реакції метанування CO<sub>2</sub>. Також очікується, що присутність кобальту у складі зразка усуне ряд недоліків, притаманних нікелевим каталізаторам, таких як спікання або дезактивація активних центрів внаслідок утворення карбонільних сполук [117,118].

Склад каталізаторів наведено в табл. 3.1. Опис методу синтезу зразків наведений у розділі 2.

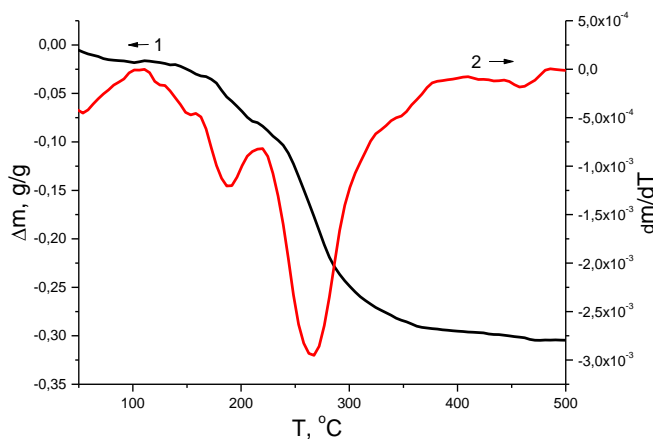
*Таблиця 3.1.*

**Склад каталізаторів і кількості CH<sub>4</sub> (%) при 325°C**

Зразок	Склад зразків за металами, мас. %		W(CH <sub>4</sub> ), % T = 325 °C
	Co	Ni	
Ni <sub>100</sub>	0	100	4,4
Co <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	10	90	38,2
Co <sub>15</sub> Ni <sub>85</sub>	15	85	51,1
Co <sub>20</sub> Ni <sub>80</sub>	20	80	48,2
Co <sub>25</sub> Ni <sub>75</sub>	25	75	55,4
Co <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>	30	70	59,6
Co <sub>35</sub> Ni <sub>65</sub>	35	65	40,1
Co <sub>60</sub> Ni <sub>40</sub>	60	40	53,5
Co <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub>	75	25	60,0
Co <sub>80</sub> Ni <sub>20</sub>	80	20	65,0
Co <sub>85</sub> Ni <sub>15</sub>	85	15	62,5
Co <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub>	90	10	60,5
Co <sub>100</sub>	100	0	54,3

Для визначення оптимальної температури попереднього відновлення активної фази каталізаторів було проведено термогравіметричне дослідження згідно з методом описаним у розділі 2.

На рис. 3.1. приведена типова для всіх зразків системи температурна залежність втрати маси.



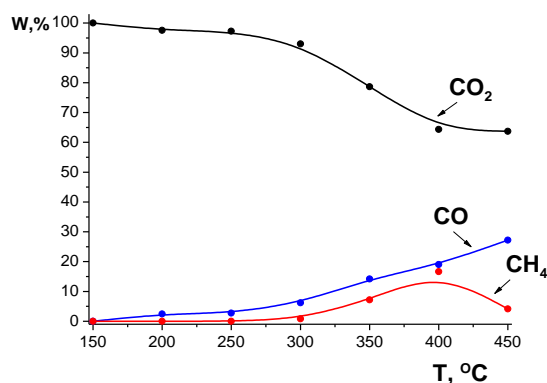
**Рис. 3.1.** Температурна залежність втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ .

З вигляду кривої можна сказати, що інтенсивне відновлення оксидної фази спостерігається у діапазоні  $200\text{--}350^\circ\text{C}$ . Тому попереднє відновлення каталізатора буде доцільним проводити саме при температурі  $350^\circ\text{C}$ , запобігаючи можливому спіканню та термодеструкції частинок зразка.

Дослідження активності каталітичної системи проводилось у проточному реакторі відповідно до методики наведеної у розділі 2. Перший температурний підйом характеризується меншою каталітичною активністю зразків, що пояснюється попереднім припрацюванням каталізатора. Температурний гістерезис після припрацювання не спостерігався, тому в даній роботі будуть наведені лише криві нагрівання. Основними газоподібними продуктами даної каталітичної реакції є лише метан та монооксид вуглецю.

На рис. 3.2 наведено залежність складу газової суміші від температури для зразка  $\text{Ni}_{100}$ . Крива кількості метану має пологий вигляд з максимумом

при 400°C. Подальше збільшення температури призводить до помітного зниження виходу метану. Зареєстрована кількість CO більша ніж CH<sub>4</sub> і становить, відповідно, 19 % та 16,6 % при 400°C.



**Рис. 3.2.** Залежність складу реакційної суміші: CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> (W, %) від температури для зразка Ni<sub>100</sub>

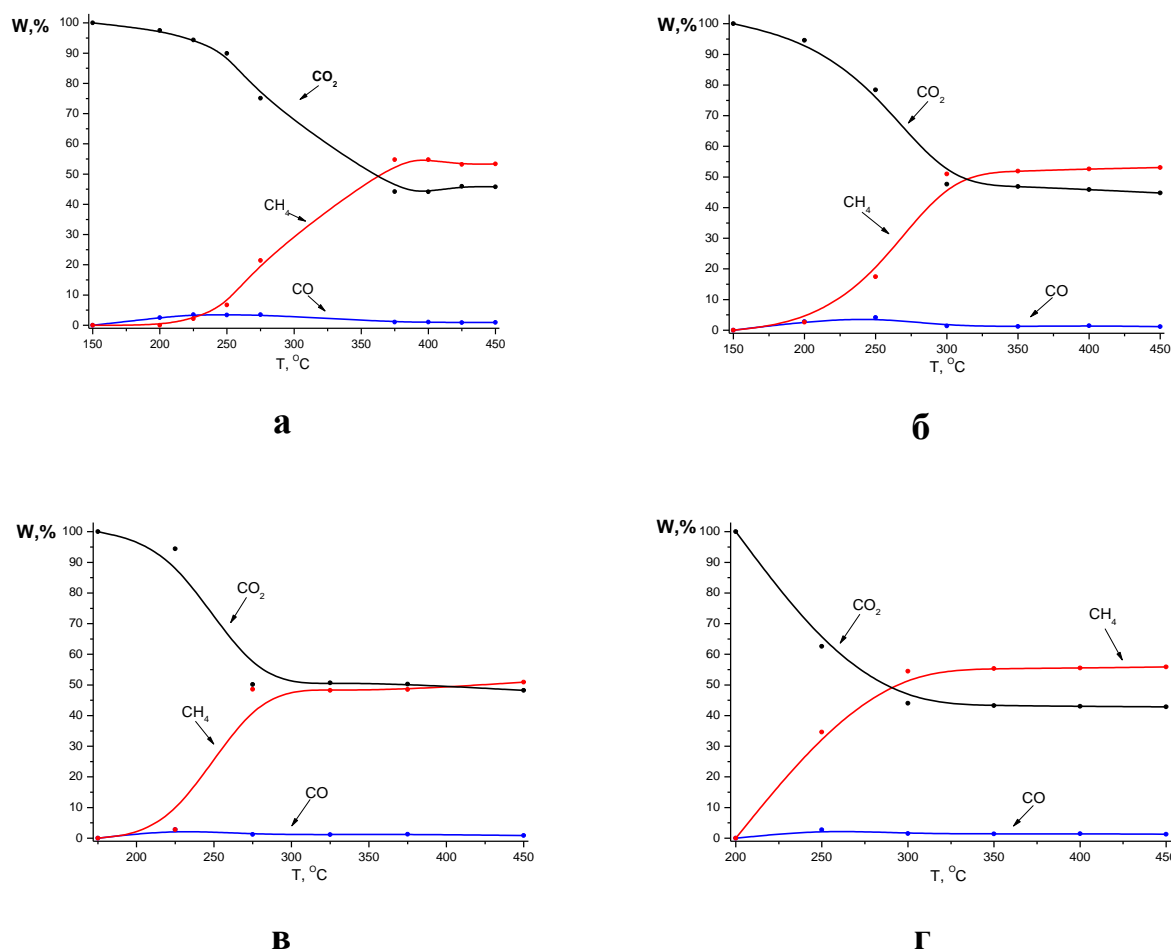
З даних, наведених для зразка Co<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> (рис.3.3а), видно, що крива утворення метану плавно зростає в області середніх температур та виходить на насичення починаючи з температури 350°C. Максимальний вихід CH<sub>4</sub> становить 54,8 %. Кількості CO незначні, зареєстрований максимум не перевищує 3 % та знаходиться при температурі близько 225°C.

Для зразка Co<sub>15</sub>Ni<sub>85</sub> спостерігається різке зростання утворення метану починаючи з 200°C та вихід на насичення вже за температури близько 300°C (рис.3.3б). На кривій кількості CO спостерігається уширений пік у діапазоні 150-300°C. Зареєстровані максимуми метану та монооксиду вуглецю складають 53,1 % при 450°C та 4,1 % при 250°C, відповідно.

Для зразка Co<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> (рис.3.3в) наявний стрімкий підйом кількості метану за низьких температур та вихід на насичення вже при 300°C. Максимальна концентрація CH<sub>4</sub> при цьому становить 48,6 %. Найвища кількість CO спостерігається близько 225°C і складає 2,8 %, а при подальшому підйомі температури зменшується та практично зникає.

Зразок Co<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> (рис.3.3г) працює при найнижчій температурі. Значні кількості CH<sub>4</sub> (близько 30 %) були зареєстровані вже за температури 250°C.

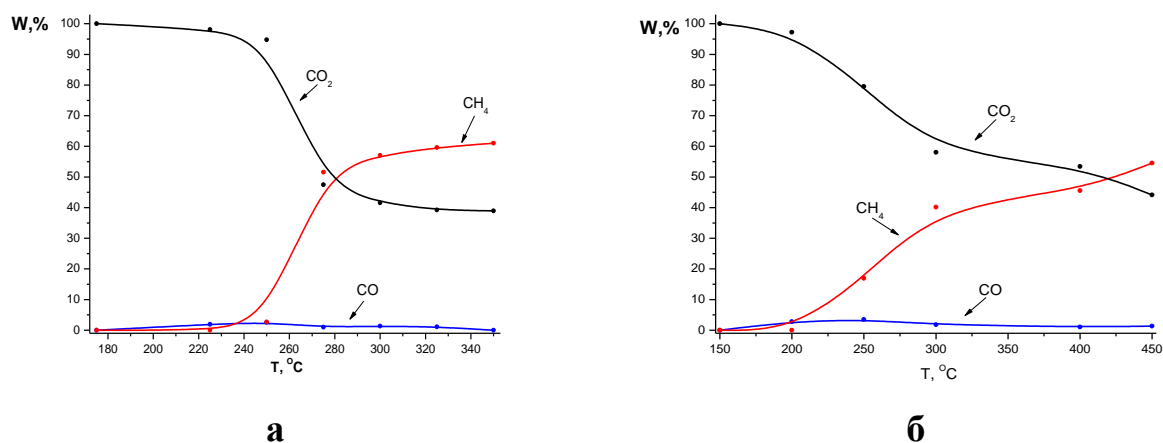
На графіку криві зміни концентрацій вуглекислого газу та метану мають широке «плато» насичення у температурному інтервалі 300 - 450 °С. Максимальні кількості метану та СО становлять 55,3 % (350 °С) і 2,8 % (250 °С), відповідно.



**Рис. 3.3.** Залежність складу реакційної суміші: CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> (W, %) від температури для зразків Co<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> (а), Co<sub>15</sub>Ni<sub>85</sub> (б), Co<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> (в), Co<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> (г).

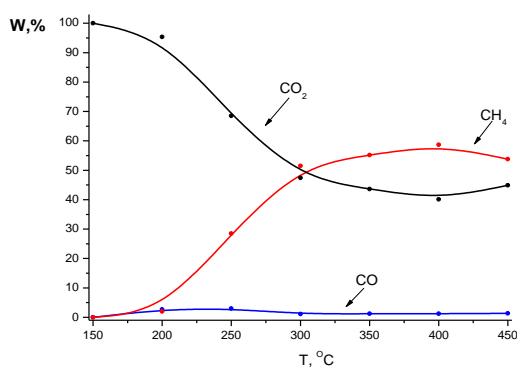
З форми кривих температурних залежностей для зразка Co<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub> (рис.3.4 а) можна визначити, що початок конверсії вуглекислого газу знаходиться при температурі близько 240 °С. Зразок характеризується різким підйомом кривої утворення метану при 250 °С та виходом на «плато» насичення вже при 280 °С. Кількості монооксиду вуглецю незначні на усьому температурному інтервалі дослідження. Максимальні концентрації метану та СО становлять 61,9 % (350 °С) і 2,55 % (250 °С), відповідно.

Залежність кількості метану для зразка  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$  (рис.3.4б) являє собою пологу криву з початком підйому при  $200^\circ\text{C}$  та поступовим рівномірним збільшенням величини утвореного  $\text{CH}_4$  протягом усього температурного інтервалу реакції. Максимальна концентрація була досягнута лише при  $450^\circ\text{C}$  і становила 54,5%. Помітні кількості  $\text{CO}$  наявні лише за низьких температур, і не перевищують 3,5%.



**Рис.3.4.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразків  $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$  (а),  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$  (б)

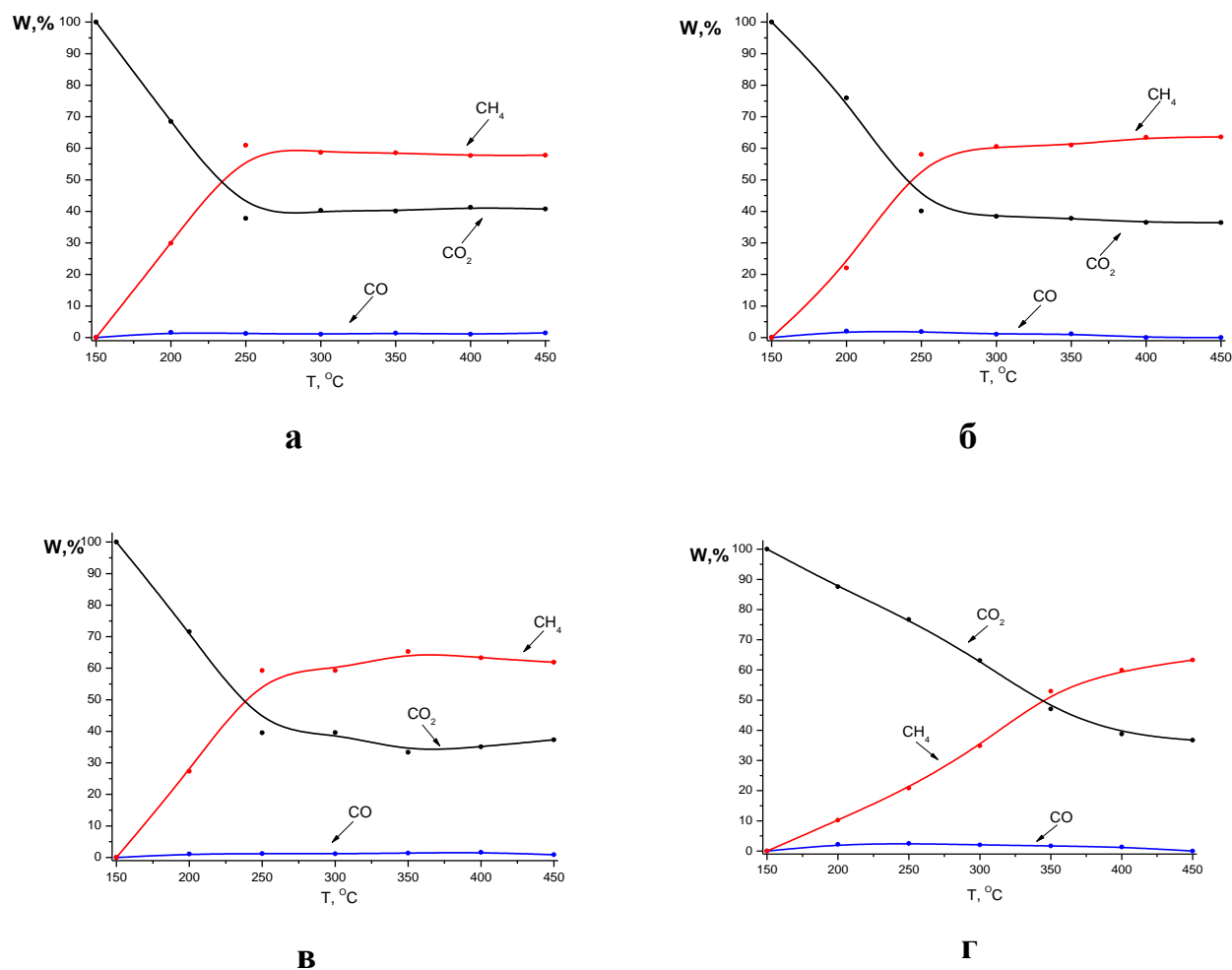
Для зразка  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$  (рис.3.5) спостерігаємо поступове збільшення кількості утвореного метану з виходом на насичення вже при  $300^\circ\text{C}$ .



**Рис. 3.5.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразка  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$

Максимальна концентрація зареєстрована при  $400^{\circ}\text{C}$  і складає  $58,7\%$ . Подальше підвищення температури призводить до невеликого зниження активності зразка. Кількості  $\text{CO}$  практично слідові (менше  $1\%$ ) протягом усього робочого діапазону каталізатора.

Температурні криві для зразків  $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$ ,  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ ,  $\text{Co}_{85}\text{Ni}_{15}$  (рис.3.6 а-в) мають подібний характер до кривих зразка  $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{75}$ .



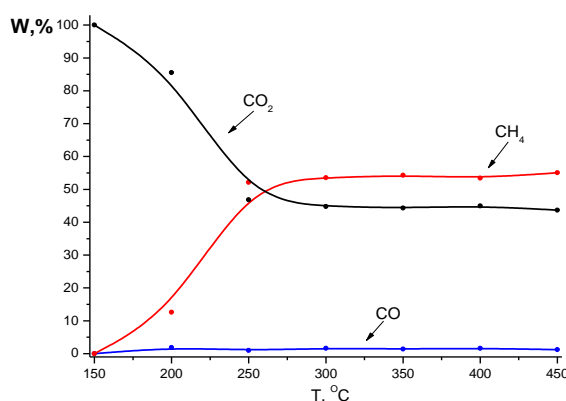
**Рис.3.6.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразків  $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$  (а),  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  (б),  $\text{Co}_{85}\text{Ni}_{15}$  (в),  $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}$  (г)

Всі ці каталізатори починають працювати при відносно низьких температурах. Також для них характерний крутий підйом кривої утворення метану та її вихід на насичення близько  $250^{\circ}\text{C}$ . Максимальна кількість  $\text{CH}_4$

для цих зразків знаходиться у високотемпературній області (350-450 °С) і становить близько 50-60 %.

Зразок  $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}$  (рис.3.6 г) характеризується майже лінійними температурними залежностями утворення метану та конверсії  $\text{CO}_2$ . Максимальна частка  $\text{CH}_4$  складає 63,3 % при 450 °С. Кількість  $\text{CO}$  залишається практично сталою протягом усього температурного інтервалу реакції – близько 2 %.

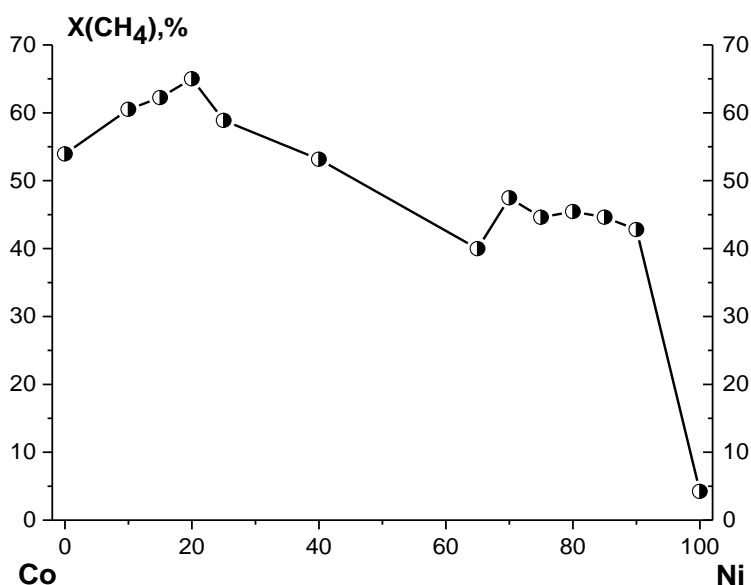
Для зразка чистого кобальту (рис. 3.7) спостерігається стрімке зростання кількості метану у діапазоні 150-250 °С та вихід на насичення близько 275 °С. Частка метану при цьому становить 51,3 %. Кількості  $\text{CO}$  не перевищують 2 % протягом усього температурного інтервалу дослідження.



**Рис.3.7.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразка  $\text{Co}_{100}$

Для відображення активності одержаних зразків було побудовано залежність ізотерми каталітичної активності (325 °С) від складу каталізаторів (рис. 3.8). Як видно з наведених даних найактивніші зразки лежать в області низьких концентрацій нікелю. Найвищу активність серед вивчених зразків показав каталізатор  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  – близько 65% виходу метану. Зі зростанням кількості нікелю вихід метану дещо зменшується (найменш активний зразок  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$  дає утворення метану близько 40%). Найактивніший зразок

характеризується швидким збільшенням кількості утвореного  $\text{CH}_4$  з ростом температури та виходом на насичення (60%) при  $250^\circ\text{C}$  (рис.3.6 б), що є



**Рис. 3.8.** Залежність кількості  $\text{CH}_4$  за температури  $325^\circ\text{C}$  від вмісту Co (мас. %).

високим результатом для такого типу каталізаторів за відносно низької температури. Також спостерігається утворення незначної кількості CO (2 %), який є побічним і небажаним продуктом реакції, лише за низьких температур (до  $200^\circ\text{C}$ ). На температурній залежності складу реакційної суміші для найменш активного каталізатора (рис.3.4 б) спостерігається поступове збільшення кількості метану зі зростанням температури. Максимальний вихід метану для цього зразка становить 54 % і спостерігається при  $450^\circ\text{C}$ , що на  $200^\circ\text{C}$  вище за активний зразок. Утворення незначної кількості CO (до 3 %) також спостерігається лише до  $300^\circ\text{C}$ .

З отриманих даних можна зробити висновок, що найвищу активність проявляють зразки з концентраціями кобальту більше 60 %. Згідно з фазовою діаграмою стану системи Co-Ni (рис.3.9) в цьому діапазоні концентрацій існує область неоднорідності. Очікується, що найбільш активні зразки знаходяться в гетерогенній області і будуть містити  $\alpha$ - та  $\varepsilon$ - фази.

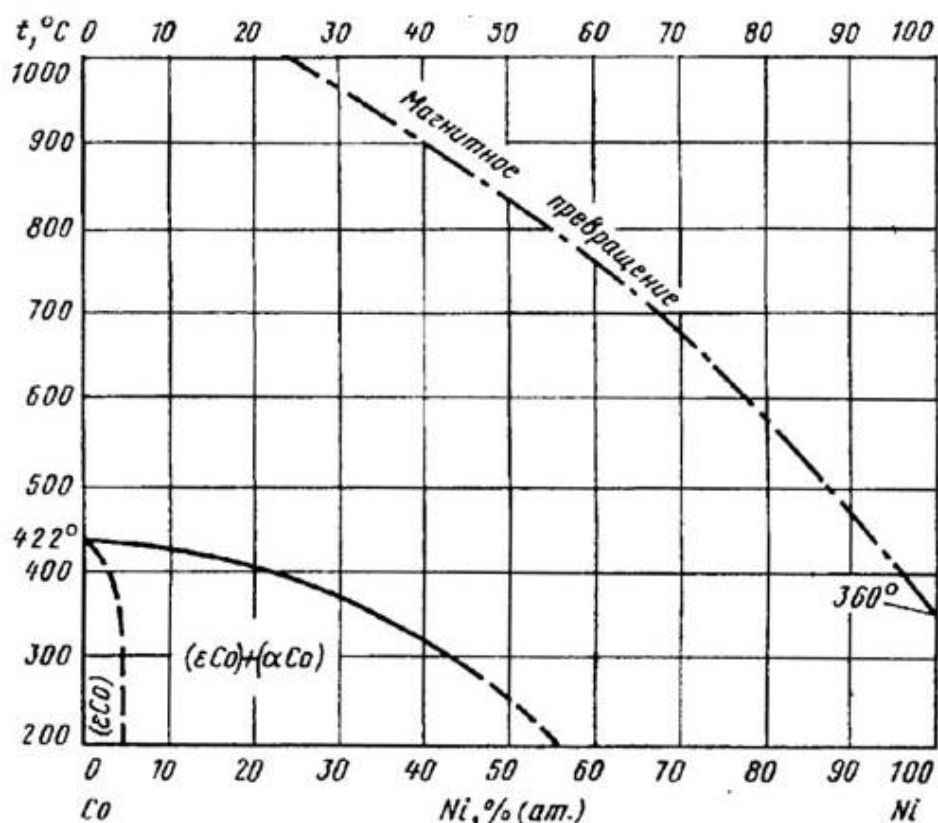
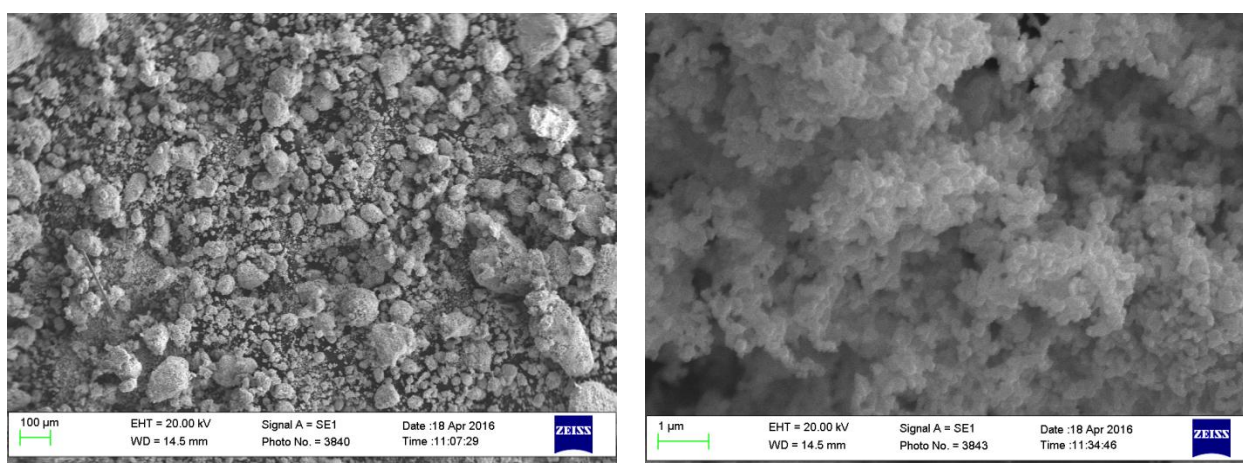


Рис. 3.9. Діаграма стану системи Co-Ni [119]

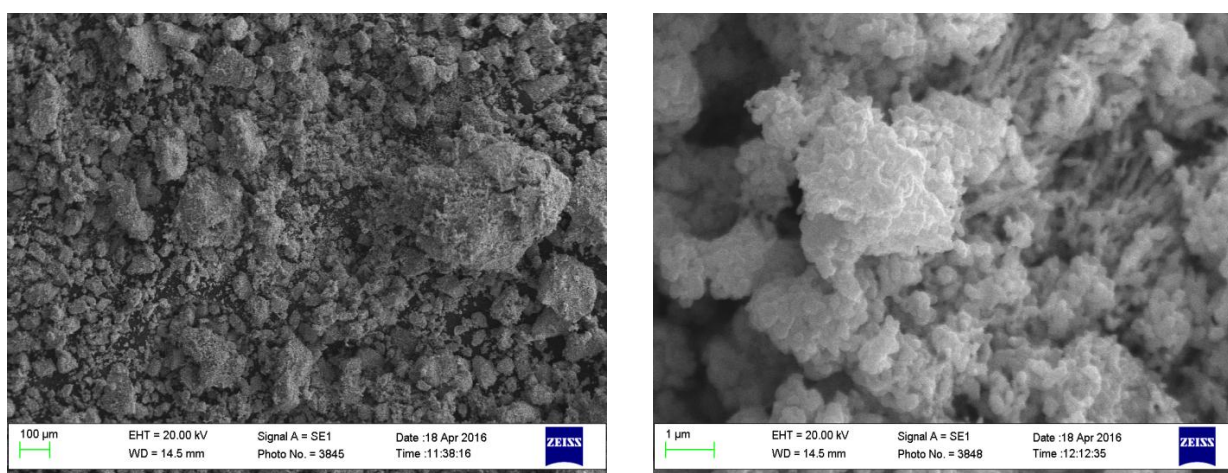
Каталізатори з Co-Ni активною фазою досліджувалися методом СЕМ. На рис. 3.10 та 3.11 наведені мікрофотографії найменш ( $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ ) та найбільш активного зразків ( $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ ), відповідно. Для порівняння також приведені мікрофотографії зразків на основі індивідуальних металів рис 3.12 та 3.13. На мікрофотографіях усіх зразків наявні частинки з широким розподілом за розміром (від 10 до 100 мкм). Середній розмір близько 50 мкм. Часточки мають складну топологію з великим числом дефектів поверхні. Також варто зазначити схильність активної фази всіх зразків до утворення агломератів з рихлою піноподібною поверхнею. Скоріш за все, така структурна особливість є наслідком спікання у процесі приготування зразка.

При збільшенні масштабу до 1 мкм можна побачити, що зразок  $\text{Ni}_{100}$  представляє собою округлі гранули (розмір 0,1-0,5 мкм), які можна виділити із загального агрегату. Можливо, що ці гранули складаються із ще менших частинок. Для  $\text{Co}_{100}$  важко виділити окремі частинки. Є великі агрегати

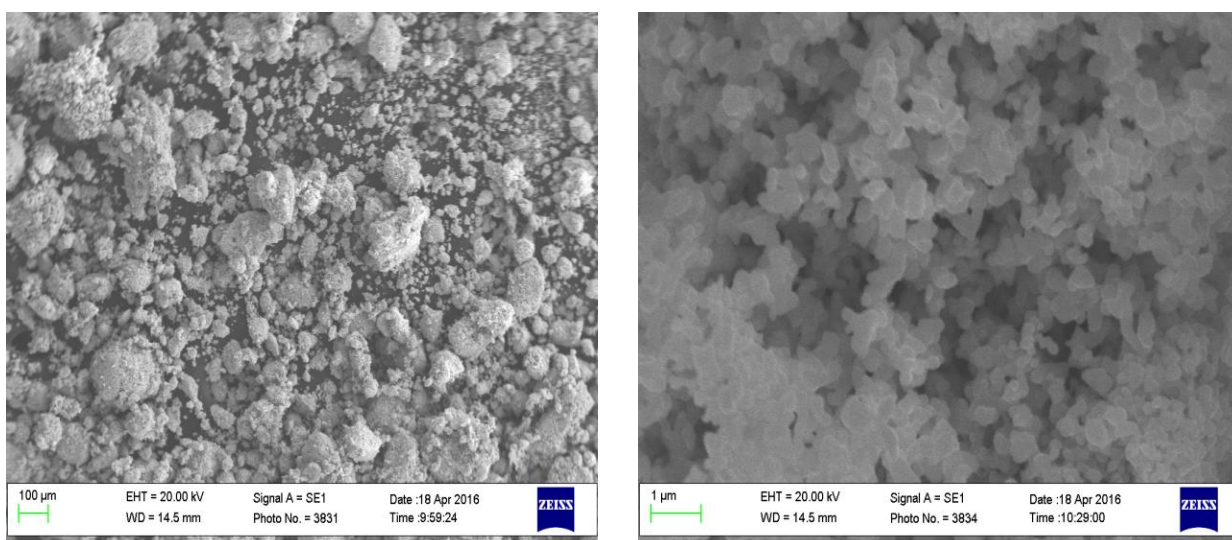
розміром у декілька мікрометрів, які мають шарувату, лускату будову. Можна припустити, що агрегати Co зростають шляхом нашарування нових порцій металу на частинки, а агрегати Ni зростають шляхом зв'язування вже сформованих 0,1-0,5 мкм частинок нікелю. Зразок  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  за мікроструктурою більше схожий на кобальт, ніж на нікель. Спостерігається шарувата, луската структура. Крім того, поверхня цього зразка має лінійні ниткоподібні утворення діаметром до 0,2 мкм. Зразок  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$  містить відносно мало кобальту і його мікроструктура схожа на чистий нікель. Також можна виділити в поверхневому шарі гранули.



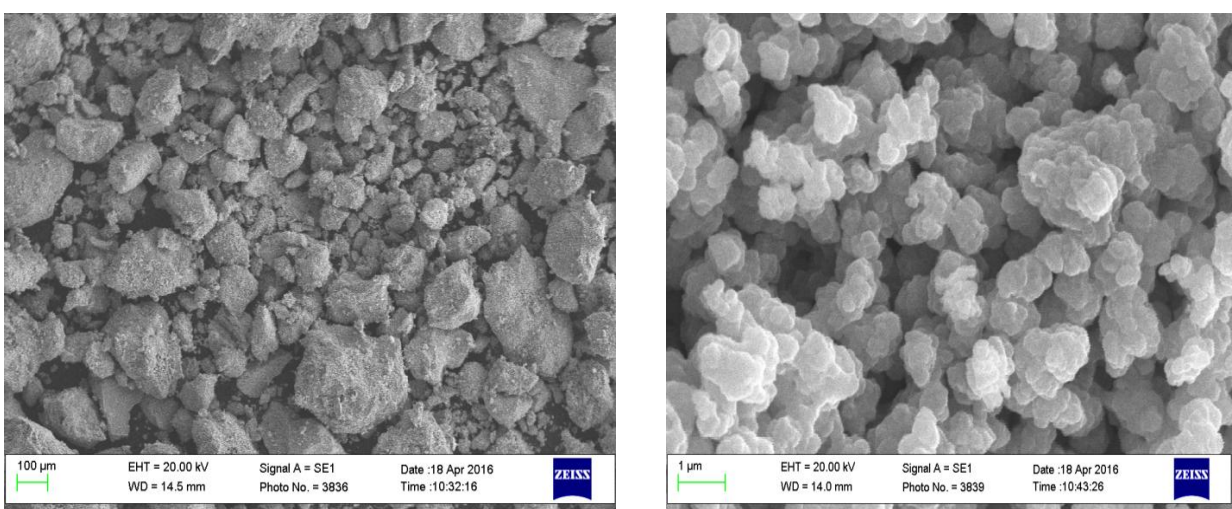
**Рис.3.10.** Мікрофотографія зразка  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ .



**Рис.3.11.** Мікрофотографія зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ .

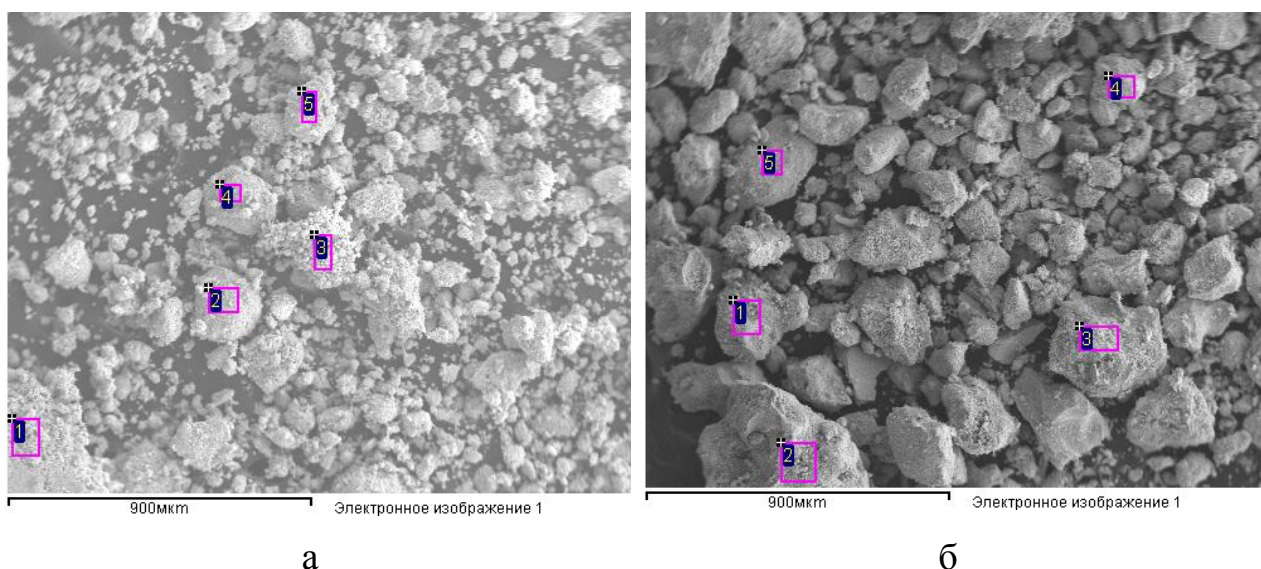


**Рис. 3.12.** Мікрофотографії зразка  $\text{Co}_{100}$ .



**Рис.3.13.** Мікрофотографія зразка  $\text{Ni}_{100}$ .

Дані ЕДС СЕМ для зразків індивідуальних металів (рис.3.14) показують наявність невеликих кількостей вуглецю, що може свідчити про незначний процес карбонізації поверхні під час перебігу реакції (табл. 3.2). Поверхня індивідуального нікелю менш окиснена порівняно з поверхнею кобальту.



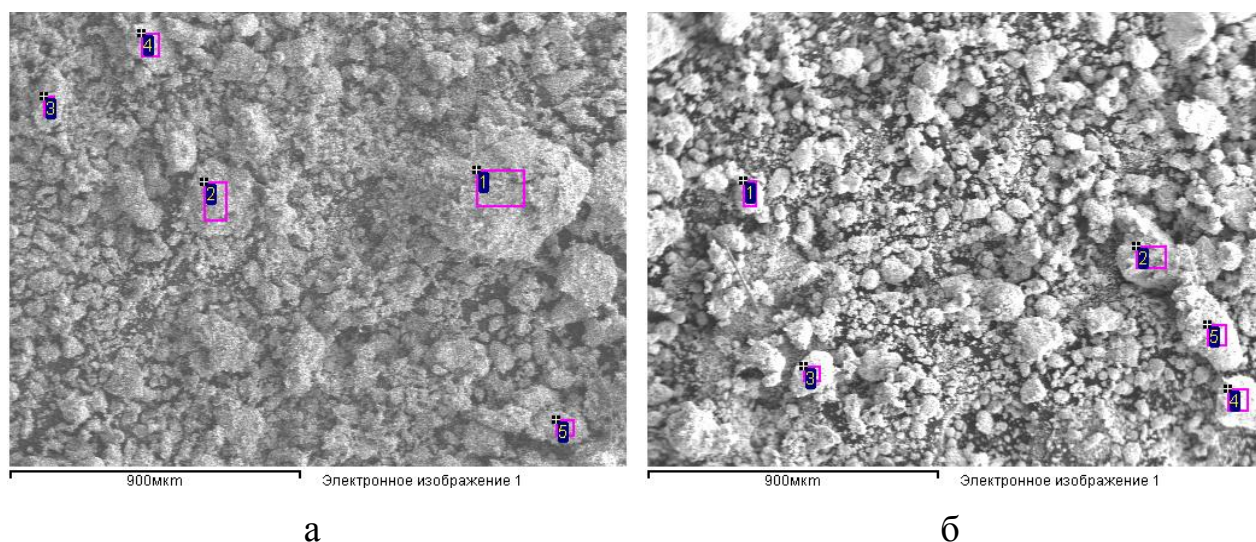
**Рис. 3.14.** Мікрофотографії зразка  $Ni_{100}$  (а) та зразка  $Co_{100}$  (б) з точками ЕДС аналізу

*Таблиця 3.2.*

**Дані ЕДС аналізу зразка  $Ni_{100}$  та зразка  $Co_{100}$**

Точка аналізу	Зразок $Ni_{100}$ , вміст елементів, мас. %			Зразок $Co_{100}$ , вміст елементів, мас. %		
	Ni	O	C	Co	O	C
1	96.36	0.75	2.89	76.62	19.85	3.54
2	97.71	0.53	1.76	84.51	12.45	3.04
3	97.5	0.58	1.92	75.79	21.15	3.06
4	94.51	0.51	4.98	78.04	19.05	2.92
5	95.32	0.48	4.20	77.53	19.36	3.11

Дані ЕДС СЕМ для активного зразка (рис.3.15 а) показують, що співвідношення металів залишається сталим і відповідає заданому при синтезі (табл. 3.3). Також, спостерігається достатньо інтенсивне окиснення поверхні.



**Рис. 3.15.** Мікрофотографії зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  (а) та зразка  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$  (б) з точками ЕДС аналізу

*Таблиця 3.3.*

**Дані ЕДС аналізу зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ .**

Точка аналізу	Вміст елементів, мас. %			Співвідн. Ni:Co	
	Ni	Co	O	За аналізом	За синтезом
1	17.65	70.37	11.98	20.06 : 79.94	20:80
2	18.21	68.52	13.27	21.00 : 79.00	
3	17.84	75.91	6.25	19.03 : 80.97	
4	14.76	63.17	22.07	18.94 : 81.06	
5	17.02	71.62	11.36	19.20:80.80	

Для неактивного зразка аналіз елементного складу методом СЕМ ЕДС дає рівномірний розподіл елементів по поверхні (рис.3.16 б), який теж збігається із заданим при синтезі (табл. 3.4). Однак, поверхня цього каталізатора майже не окиснена.

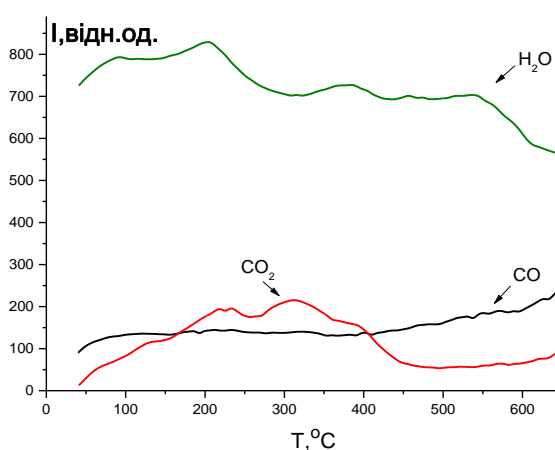
Таблиця 3.4.

Дані ЕДС аналізу зразка  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ .

Точка аналізу	Вміст елементів, мас. %			Співвідн. Ni:Co	
	Ni	Co	O	За аналізом	За синтезом
1	60.32	37.28	2.40	61.80 : 38.20	65:35
2	66.61	32.27	1.12	67.36 : 32.63	
3	70.64	28.02	1.34	71.60 : 28.40	
4	63.67	34.33	2.00	64.97 : 35.03	
5	65.37	33.01	1.62	66.45:33.55	

Зразки після каталізу було досліджено методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричним (ТПДМС) аналізом частинок, що десорбуються.

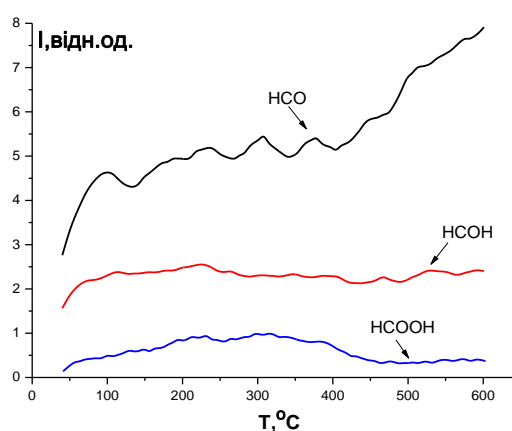
ТД дослідження для зразка  $\text{Ni}_{100}$  (рис.3.16) показують інтенсивну десорбцію  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ) в межах від 200 до 400 °С. Крива  $\text{CO}_2$  має набагато більшу інтенсивність за криву  $\text{CO}$ .



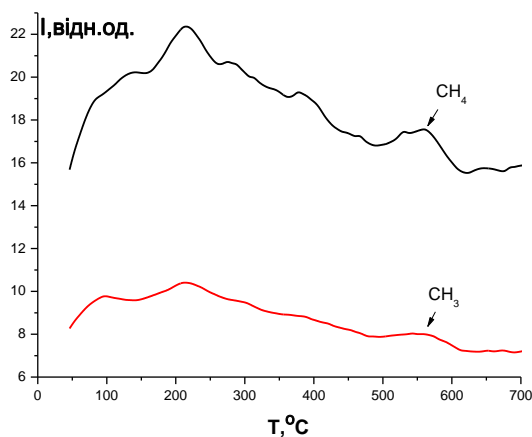
**Рис.3.16.** ТД профілі  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) зі зразка  $\text{Ni}_{100}$  після каталізу.

Наявні два чітко виражених максимуми при  $T_m=225$  та  $T_m=325^\circ\text{C}$ . Десорбція CO відбувається практично рівномірно протягом усього температурного діапазону дослідження. Для даного зразка при температурах  $150-250^\circ\text{C}$ ,  $350-450^\circ\text{C}$  та від  $500$  до  $600^\circ\text{C}$  спостерігаються пологі піки десорбції води.

ТД спектри даного зразка (рис.3.17-3.18) показують дуже малу інтенсивність десорбованих частинок  $\text{CHO}^*$  ( $m/z=29$ ),  $\text{CH}_2\text{O}^*$  ( $m/z=30$ ) та  $\text{НСООН}^*$  ( $m/z=46$ ), що добре узгоджується з даними каталітичної активності.

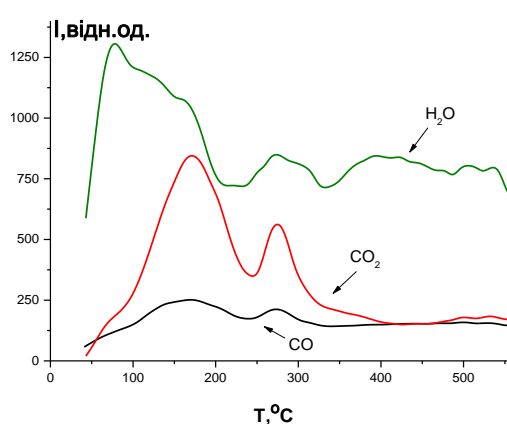


**Рис.3.17.** ТД профілі  $\text{CHO}^*$  ( $m/z=29$ ),  $\text{CH}_2\text{O}^*$  ( $m/z=30$ ),  $\text{НСООН}^*$  ( $m/z=46$ ) зразка  $\text{Ni}_{100}$  після каталізу.



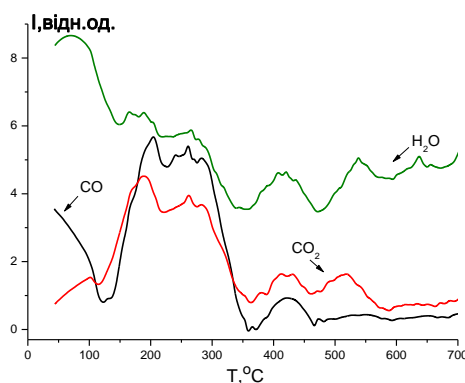
**Рис.3.18.** ТД профілі  $\text{CH}_4$  ( $m/z=16$ ),  $\text{CH}_3^+$  ( $m/z=15$ ) зі зразка  $\text{Ni}_{100}$  після каталізу.

Дані ТПДМС дослідження показують, що для зразка чистого кобальту (рис. 3.19) спостерігається три піки десорбції води ( $m/z = 18$ ): фізично-сорбована ( $T_m=110^\circ\text{C}$ ), слабо зв'язана ( $T_m=290^\circ\text{C}$ ) та широкий пік міцно зв'язаної форми ( $T_m=430^\circ\text{C}$ ). ТД-профілі  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) та  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) мають схожий вигляд. На обох кривих можна виділити два десорбційних піки при  $T_m=180^\circ\text{C}$  та  $T_m=280^\circ\text{C}$ . Десорбція частинок, що відповідають проміжним інтермедіатам не спостерігається.



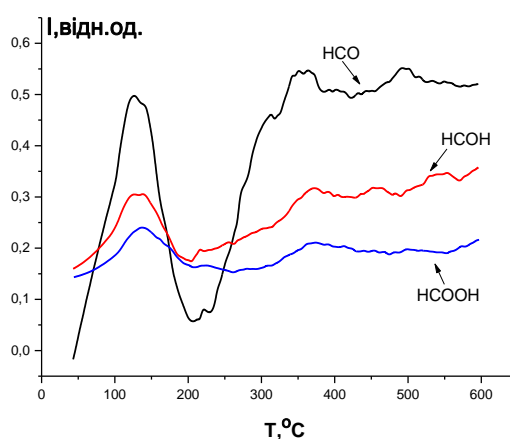
**Рис.3.19.** ТД профілі  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) зі зразка  $\text{Co}_{100}$  після каталізу

Для малоактивного зразка  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$  також зафіксована десорбція  $\text{CO}_2$  з  $T_m = 100, 200, 270, 430, 510^\circ\text{C}$  та  $\text{CO}$  з  $T_m = 200, 270, 430, 510^\circ\text{C}$  (рис. 3.20). Інтенсивність піків  $\text{CO}$  при  $T_m = 200, 270^\circ\text{C}$  перевищує інтенсивність  $\text{CO}_2$ . Можна припустити, що поверхня неактивного зразка блокована  $\text{CO}$  та процес перетворення  $\text{CO}_2$  на формиатні залишки та метан гальмується. Також зареєстровано десорбцію води протягом усього температурного діапазону дослідження.



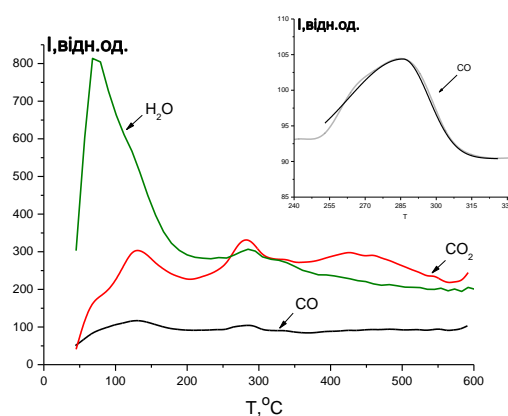
**Рис.3.20.** ТД профілі  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) зі зразка  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$  після каталізу.

Щодо форміатних залишків (рис. 3.21), варто зазначити, що всі три термодесорбційні криві частинок  $\text{CHO}^*$  ( $m/z=29$ ),  $\text{CH}_2\text{O}^*$  ( $m/z=30$ ) та  $\text{HCOOH}^*$  ( $m/z=46$ ) повторюють форму один одного. Хоча десорбція  $\text{CHO}^*$  ( $m/z=29$ ) значно більша порівняно до інших частинок для даного зразка. На ТД-профілях цих частинок можна виділити лише один чітко виражений співпадаючий максимум при  $130^\circ\text{C}$ , однак цей максимум не належить робочому температурному діапазону каталізатора.



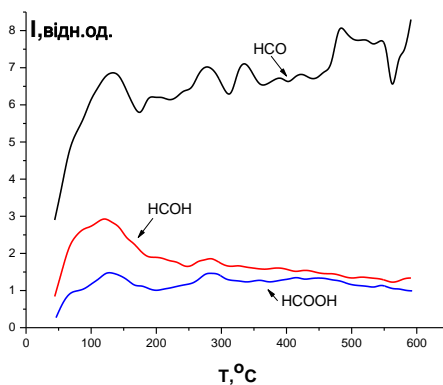
**Рис.3.21.** ТД профілі  $\text{CHO}^*$  ( $m/z=29$ ),  $\text{CH}_2\text{O}^*$  ( $m/z=30$ ),  $\text{HCOOH}^*$  ( $m/z=46$ ) зразка  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$  після каталізу.

ТД дослідження зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  (рис. 3.22), що проявив найвищу активність у процесі гідрогенування  $\text{CO}_2$ , показало, що з його поверхні десорбуються  $\text{CO}_2$  з  $T_m = 134, 280, 430^\circ\text{C}$  та  $\text{CO}$  з  $T_m = 134, 280^\circ\text{C}$ , причому інтенсивність  $\text{CO}$  в три рази менша за інтенсивність  $\text{CO}_2$ . Мала кількість  $\text{CO}$  на активному  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  каталізаторі говорить про те, що процес гідрогенування  $\text{CO}$  йде швидко. ТД-профіль десорбції води показує наявність двох поверхневих форм: фізично-адсорбованої  $T_m = 72^\circ\text{C}$  та слабо зв'язаної  $T_m = 290^\circ\text{C}$ .

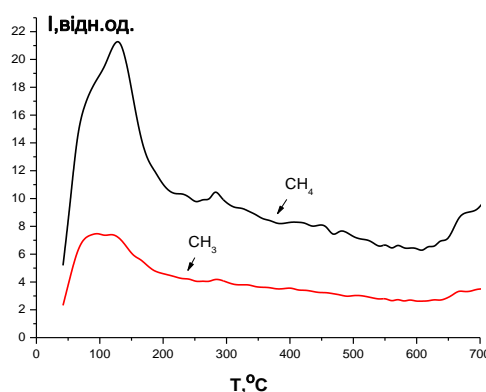


**Рис.3.22.** ТД профілі  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) зі зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  після каталізу.

Крім того, з поверхні цього зразка можна спостерігати десорбцію частинок  $\text{CHO}^*$  ( $m/z=29$ ),  $\text{CH}_2\text{O}^*$  ( $m/z=30$ ),  $\text{HCOOH}^*$  ( $m/z=46$ ) (рис.3.23), які є інтермедіатами процесу поступової заміни атома кисню на атоми водню на активному центрі каталізатора. Також було зареєстровано десорбцію частинок  $\text{CH}_4$  ( $m/z=16$ ) та  $\text{CH}_3^+$  ( $m/z=15$ ), які є кінцевими продуктами реакції метанування (рис.3.24). ТД-профілі всіх цих частинок мають два співпадаючі піки з  $T_m = 130^\circ\text{C}$  та  $T_m = 280^\circ\text{C}$ . Температура другого максимуму належить робочому діапазону каталізатора.



**Рис.3.23.** ТД профілі  $\text{CHO}^*$  ( $m/z=29$ ),  $\text{CH}_2\text{O}^*$  ( $m/z=30$ ),  $\text{HCOOH}^*$  ( $m/z=46$ ) зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  після каталізу.



**Рис.3.24.** ТД профілі  $\text{CH}_4$  ( $m/z=16$ ),  $\text{CH}_3^+$  ( $m/z=15$ ) зі зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  після каталізу.

Одним з перших етапів перебігу реакції гідрогенування  $\text{CO}_2$  є адсорбція молекули діоксиду вуглецю на поверхню  $\text{Co-Ni}$  каталізаторів. Ця адсорбція може перебігати на різних активних центрах з різною енергією активації. Після адсорбції молекула  $\text{CO}_2$  дисоціює із утворенням  $\text{CO}$  і  $\text{O}$ . За  $T_m$  можна виділити наступні форми  $\text{CO}$ :

- до  $120^\circ\text{C}$  – фізично адсорбовані  $\alpha_1$ - форми ( $E_d$  до  $110$  кДж/моль);
- $120$ - $200^\circ\text{C}$  – слабо хемосорбовані  $\alpha_2$ - форми ( $E_d=110$ – $130$  кДж/моль);
- $200$ -  $350^\circ\text{C}$  – хемосорбовані  $\alpha_3$ - форми ( $E_d=130$  –  $180$  кДж/моль );
- вище  $350^\circ\text{C}$  –  $\alpha_4$ –міцно хемосорбовані форми ( $E_d$  вище  $180$  кДж/моль).

Отримані результати ТД досліджень дають можливість припустити, що інтенсивність десорбції  $\alpha_2$  та  $\alpha_3$ - форм СО корелює із каталітичною активністю зразків у процесі гідрогенування  $\text{CO}_2$  до  $\text{CH}_4$  через форміатні залишки. Причому, якщо спостерігається десорбція СО у  $\alpha_3$ - формі із  $T_m=280$  °С і при цьому  $\text{CHO}^*$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^*$ ,  $\text{НСOОН}^*$  та  $\text{CH}_4$  десорбуються теж із  $T_m=280$  °С, то зразок має вищу каталітичну активність. Якщо десорбція всіх зафіксованих частинок спостерігається із різними  $T_m$ , то активність знижується.

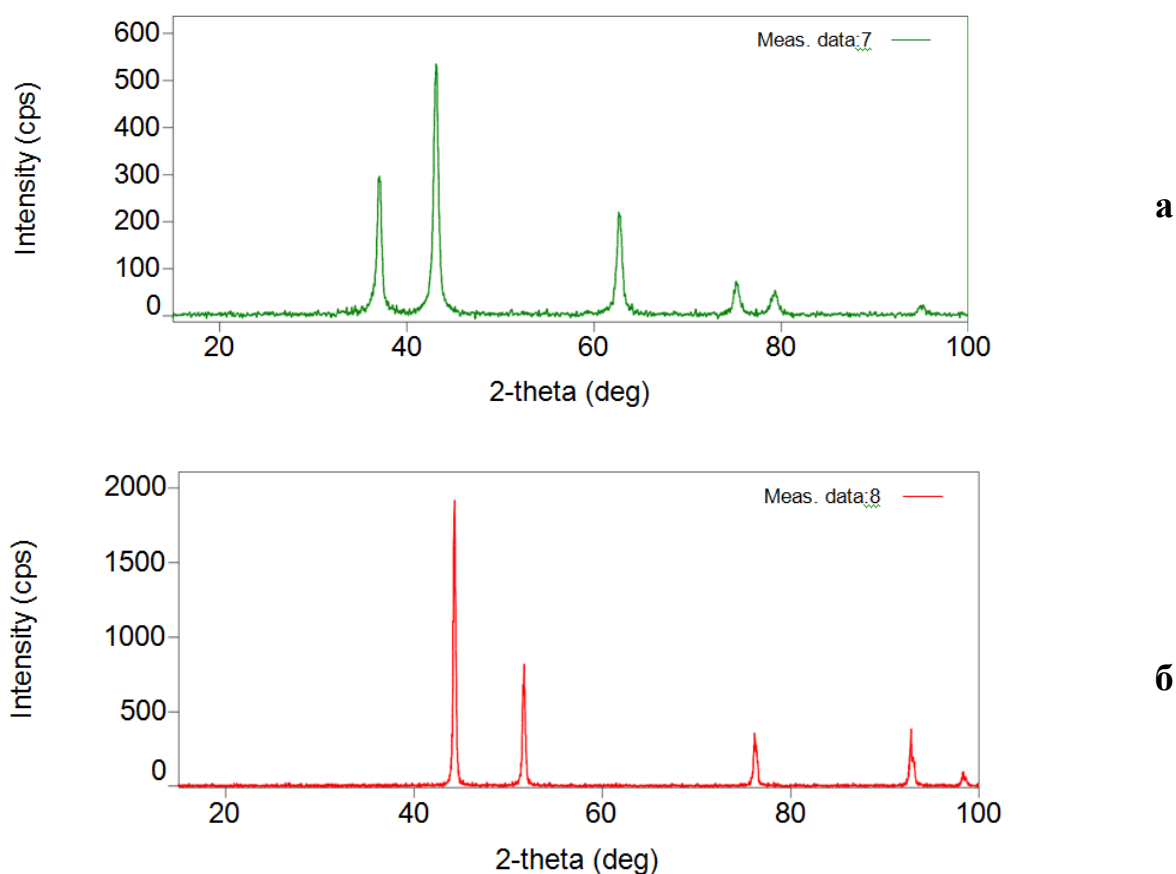
З літературних даних відомо, що найповільнішим процесом повинен бути відрив атома кисню від адсорбованої молекули СО [84]. Для активного зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  хемосорбований СО десорбується з  $T_m=280$  °С. Також за цих температур спостерігається десорбція і інтермедіатів:  $\text{CHO}^*$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^*$ ,  $\text{НСOОН}^*$ . При цій же температурі десорбується і продукт –  $\text{CH}_4$ .

Для неактивного зразка  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$  спостерігається інша картина. З поверхні каталізаторів десорбується СО при 200-300 °С, інтермедіати  $\text{CHO}^*$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^*$ ,  $\text{НСOОН}^*$  із  $T_m=130$ °С.

Так як поверхня вкрита хемосорбованим воднем, то поява атомарного кисню приводить до утворення води. На всіх спектрах спостерігається вода у широкому інтервалі температур від 100 до 700 °С.

За результатами рентгенофазового аналізу зразок  $\text{Ni}_{100}$  до відновлення (рис.3.25а) містить кристалічну фазу оксиду нікелю, кубічна гратка, просторова група  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , параметри елементарної комірки  $a=b=c=0,419$  нм,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

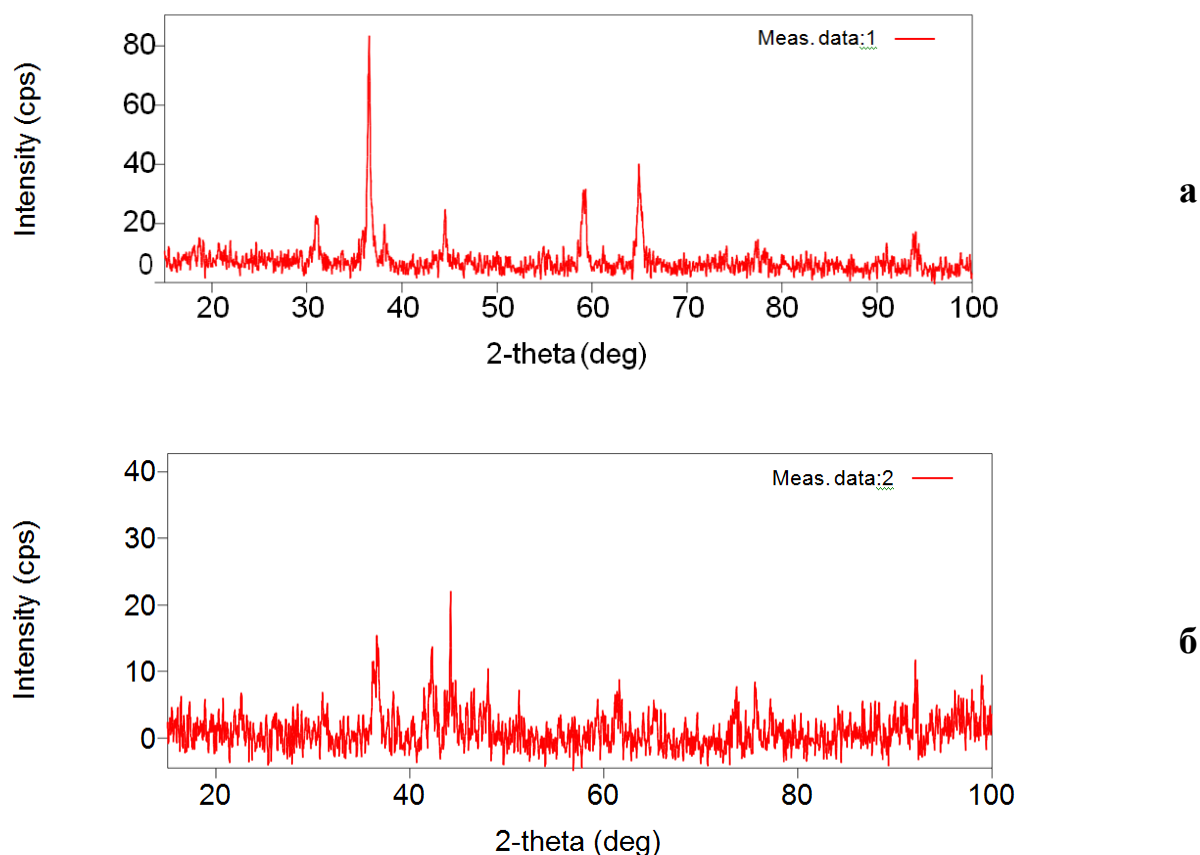
На рис.3.25б приведено рентгенограму зразка  $\text{Ni}_{100}$  після роботи у реакційній суміші. Даний зразок містить кристалічну фазу металічного нікелю, має кубічну гратку, просторову групу  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . Згідно даних параметри елементарної комірки:  $a=b=c= 0,353$  нм,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .



**Рис.3.25.** Рентгенограма зразка  $Ni_{100}$  до відновлення(а) та після утримування в реакційній суміші(б).

На рис.3.26 а приведено рентгенограму зразка  $Co_{100}$  до відновлення, найбільш інтенсивні піки якої свідчать про присутність сполуки  $Co_3O_4$ . Ця фаза має кубічну ґратку, просторову групу  $Fd\bar{3}m$ , параметри елементарної комірки  $a=b=c=0,814$  нм,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Однак, сигнали кристалітів є мало інтенсивними.

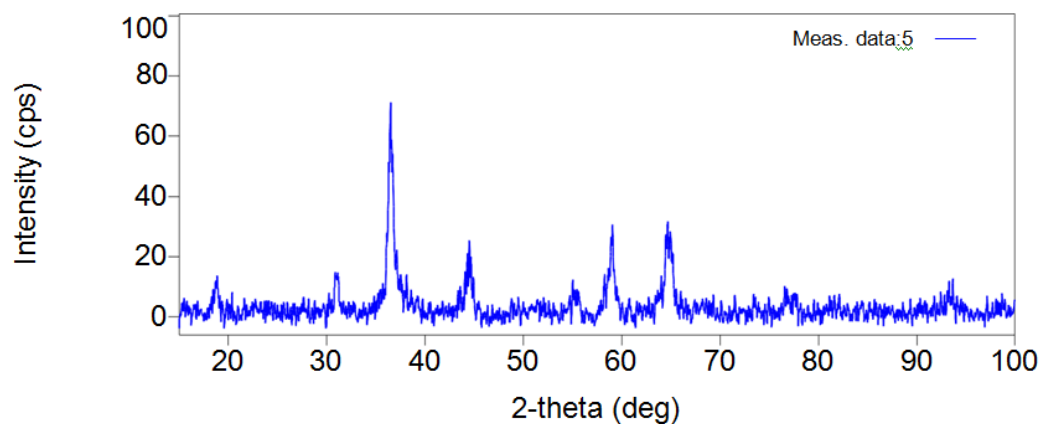
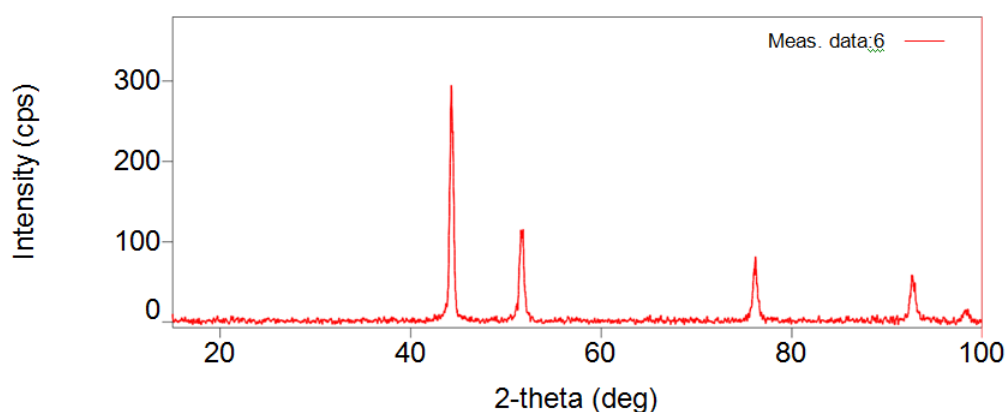
На рис.3.26 б приведено рентгенограму зразка  $Co_{100}$  після роботи у реакційній суміші. Рефлекси металічної фази цього каталізатору є мало інтенсивними, виділення конкретних піків неможливе.



**Рис.3.26.** Рентгенограма зразка  $\text{Co}_{100}$  до відновлення(а) та після утримування в реакційній суміші(б).

З вигляду рентгенограми найменш активного зразка  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$  (рис.3.27 а) можна зробити висновок, що активна фаза також є практично рентгеноаморфною. Так як і для зразка  $\text{Co}_{100}$  спостерігаються нечіткі піки, характерні для оксиду  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Однак їх інтенсивність теж є дуже малою.

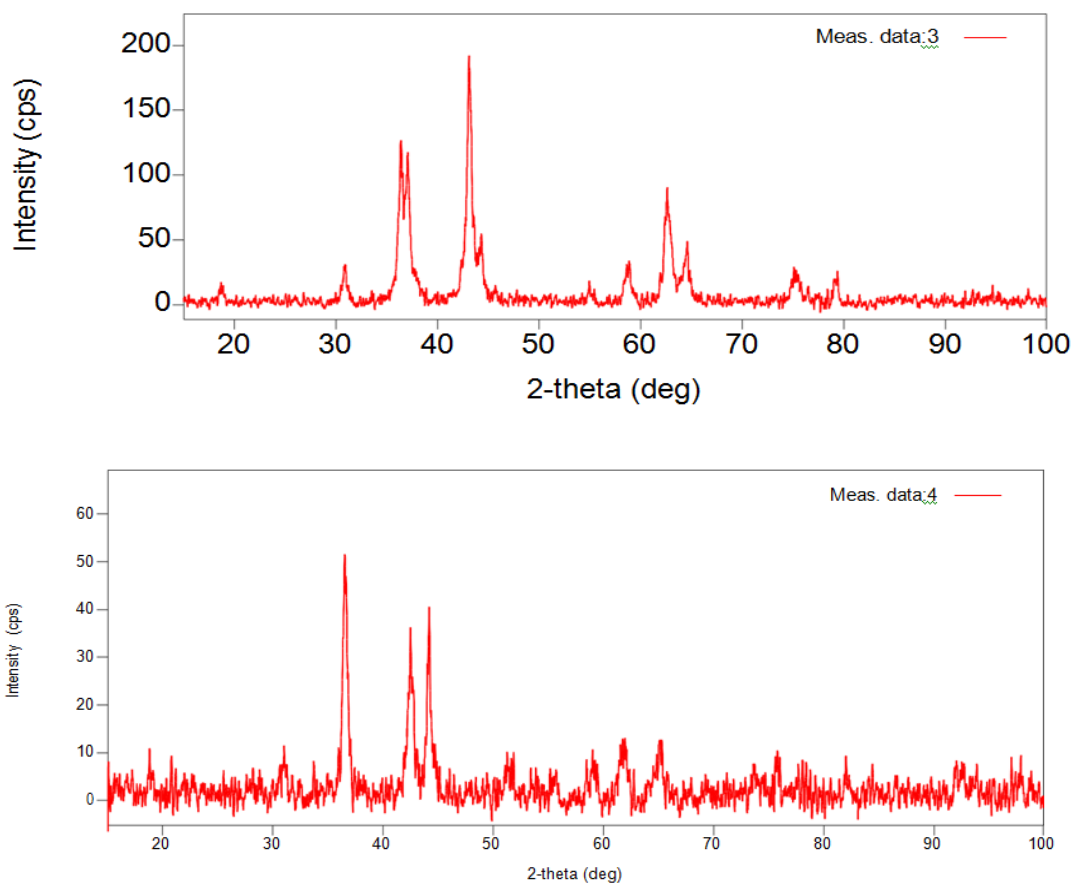
На рис.3.27 б показано рентгенограму каталізатора  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$  після роботи у реакційній суміші. Зразок містить кристалічну чітко виражену фазу металічного нікелю, що має кубічну ґратку та належить до просторової групи  $Fm\bar{3}m$ , параметри елементарної комірки  $a=b=c=0,354$  нм,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Відсутність фаз кобальту свідчить про те, що він знаходиться у аморфному стані.

**a****б**

**Рис.3.27.** Рентгенограма зразка  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$  до відновлення (а) та після утримування в реакційній суміші (б).

Рентгенограма зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  до відновлення (рис.3.28 а) демонструє наявність інтенсивних піків, характерних для фази оксиду нікелю, що має кубічну ґратку, просторову групу  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , параметри елементарної комірки  $a=b=c=0,420$  нм,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Сигналів, що відповідають оксидам кобальту не виявлено, можливо ці фази знаходяться в аморфному стані.

На рентгенограмі зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  після роботи у реакційній суміші (рис.3.28 б) присутні піки, характерні для  $\text{CoO}$  та  $\text{Ni}$ . Однак, їх інтенсивність знаходиться є дуже малою.



**Рис.3.28.** Рентгенограма зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  до відновлення (а) та після утримування в реакційній суміші (б).

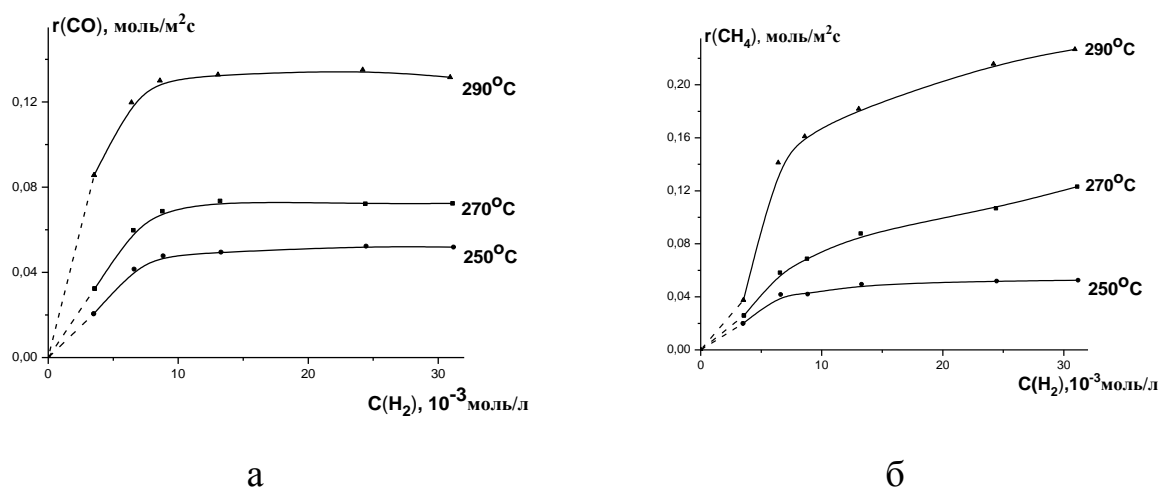
В цілому, можна відмітити, що із зростанням кількості кобальту у складі зразків спостерігається збільшення ступеню аморфності активної фази. Беручи до уваги отримані дані каталітичної активності, можна припустити, що наявність кристалічної фази негативно впливає на ефективність каталізатора.

Для визначення кінетичних закономірностей перебігу реакції метанування  $\text{CO}_2$  на  $\text{Co-Ni}$  каталізаторах були проаналізовані залежності швидкості реакції утворення  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}$  від концентрації відповідних компонентів ( $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2$ ) при фіксованих температурах.

Основним продуктом реакції взаємодії  $\text{CO}_2$  з воднем, є метан, а також побічним процесом є утворення монооксиду вуглецю. Для приведених нижче даних порядки реакції були обчислені за методом Вант-Гоффа.

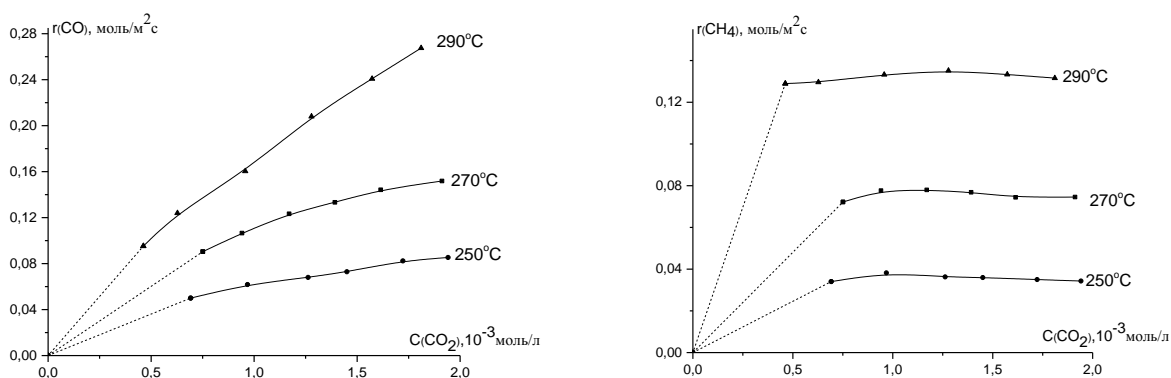
На рис. 3.34 приведено залежності швидкостей утворення CO та CH<sub>4</sub> від концентрації H<sub>2</sub> для зразка Ni<sub>100</sub>. Як видно із отриманих даних, для реакції утворення CO (рис. 3.29 а) порядок за воднем складає 0,94 при 250°C для концентрацій H<sub>2</sub> менше 0,007 моль/л. При збільшенні концентрації водню порядок реакції зменшується до 0,07. Для температур 270°C та 290°C спостерігається схожа картина. Зі збільшенням концентрацій водню порядки реакції змінюються від 0,86 до 0,03, та від 0,48 до 0,01, відповідно.

Порядок реакції утворення метану за воднем (рис. 3.29 б) також змінюється зі зростанням кількості H<sub>2</sub>. При температурі 250°C – від 0,85 до 0,16, при 270°C – від 1,12 до 0,38, при 290°C – від 1,72 до 0,25.



**Рис.3.29.** Залежність швидкості реакції утворення CO (а) та CH<sub>4</sub> (б) від концентрації H<sub>2</sub> для зразка Ni<sub>100</sub>.

На рис.3.30 приведено залежності швидкостей утворення CO та CH<sub>4</sub> від концентрації вуглекислого газу для зразка індивідуального нікелю. Як видно з отриманих даних порядок реакції практично не змінюється зі зростанням кількостей CO<sub>2</sub>. Так для CO (рис.3.30 а) він становить 0,51 при 250°C, 0,56 при 270°C та 0,75 при 290°C. Для метану (рис.3.30 б) порядки реакції становлять 0,01 при 250°C, 0 при 270°C і 0,02 при 290°C.

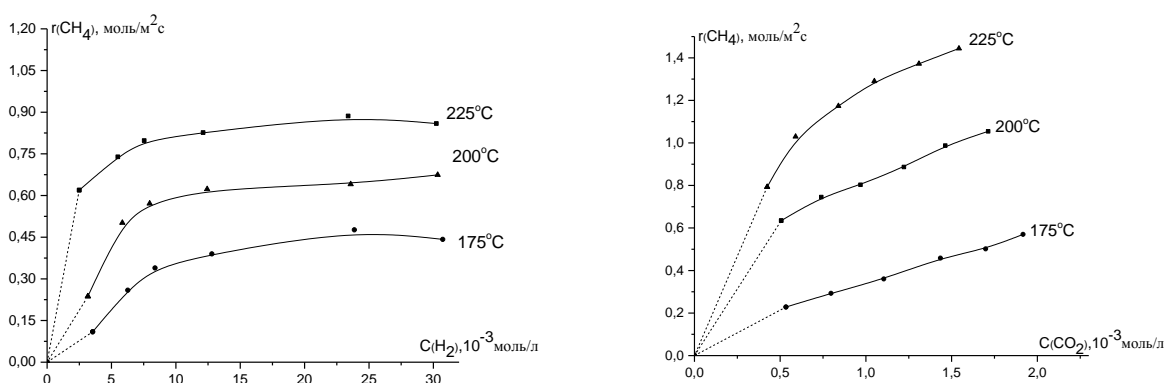


а

б

**Рис.3.30.** Залежність швидкості реакції утворення CO (а) та CH<sub>4</sub> (б) від концентрації CO<sub>2</sub> для зразка Ni<sub>100</sub>.

Для зразка індивідуального кобальту утворення CO не спостерігається. Тому на рис.3.31 приведено лише залежності швидкостей реакції утворення метану за воднем (рис.3.31 а) та вуглекислим газом (рис.3.31 б). З отриманих кривих можна визначити, що порядок реакції за воднем змінний від 1,33 за низьких концентрацій до 0,33 для високих при 175°C. Для 200°C спостерігається зменшення від 0,98 до 0,15, для 225°C – від 0,22 до 0,16. Порядки за CO<sub>2</sub> були незмінними протягом усього інтервалу дослідження і становили 0,71 при 175°C, 0,41 при 200°C та 0,35 при 225°C.

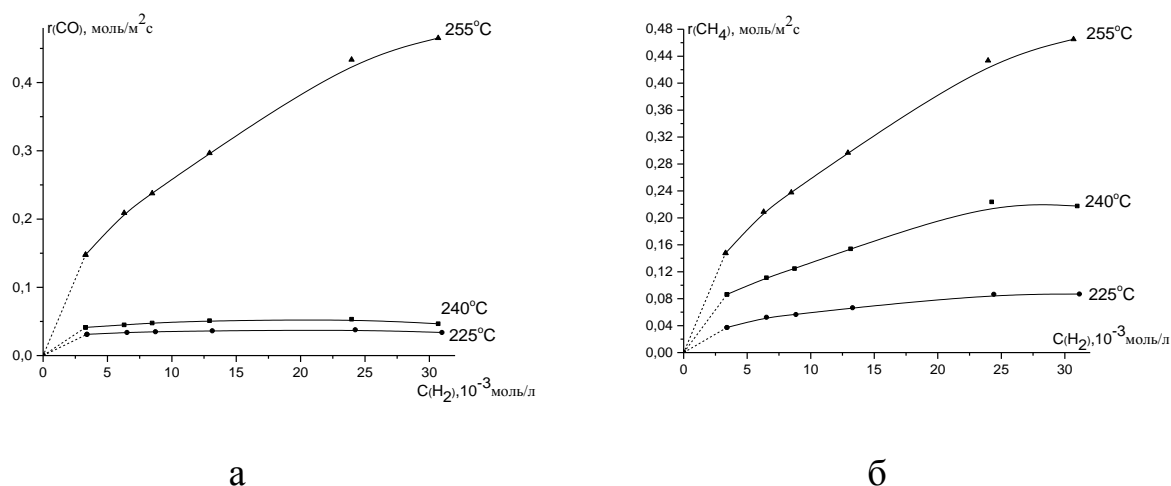


а

б

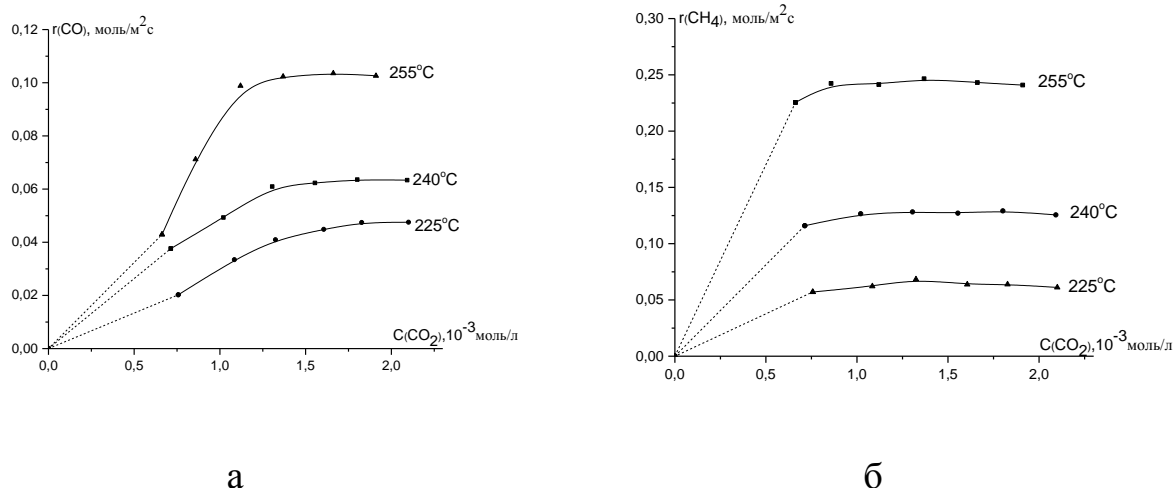
**Рис.3.31.** Залежність швидкості реакції утворення CH<sub>4</sub> від концентрації H<sub>2</sub> (а) CO<sub>2</sub> (б) для зразка Co<sub>100</sub>.

Для неактивного зразка серії  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$  порядок реакції утворення  $\text{CO}$  за воднем (рис.3.32 а) змінюється зі збільшенням температури експерименту. Так, при  $225^\circ\text{C}$  порядок реакції становить 0,09, при  $240^\circ\text{C}$  – 0,13, а при  $255^\circ\text{C}$  спостерігається збільшення до 0,52. Щодо метану (рис.3.32 б), порядок реакції помітно зростає із зростанням температури. При  $225^\circ\text{C}$  він становить 0,39, при  $240^\circ\text{C}$  - 0,45, при  $255^\circ\text{C}$  – 0,52.



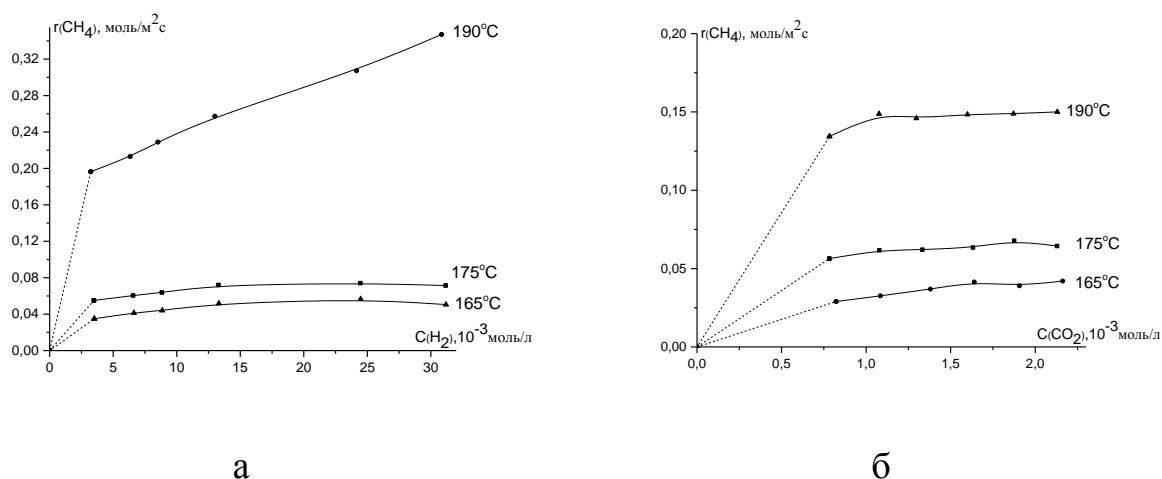
**Рис.3.32.** Залежність швидкості реакції утворення  $\text{CO}$  (а) та  $\text{CH}_4$  (б) від концентрації  $\text{H}_2$  для зразка  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ .

Для цього ж зразка порядки реакції утворення  $\text{CO}$  за  $\text{CO}_2$  (рис.3.33 а) змінюються із зростанням кількості вуглекислого газу у суміші. Так, за температури  $225^\circ\text{C}$  при збільшенні концентрації  $\text{CO}_2$  він змінюється від 1,28 до 0,5. При  $240^\circ\text{C}$  спостерігається зменшення від 0,79 до 0, при  $255^\circ\text{C}$  - від 1,58 до 0,23. Для метану (рис.3.33 б) зміни порядку реакції від концентрації діоксиду вуглецю зареєстровано не було. Порядки становили 0,07, 0 і 0 для  $225^\circ\text{C}$ ,  $240^\circ\text{C}$  і  $255^\circ\text{C}$ , відповідно.



**Рис.3.33.** Залежність швидкості реакції утворення  $\text{CO}$  (а) та  $\text{CH}_4$  (б) від концентрації  $\text{CO}_2$  для зразка  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ .

Для найактивнішого зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$  жодних кількостей монооксиду вуглецю зареєстровано не було. На рис.3.34 приведено лише залежності швидкостей реакції утворення метану за  $\text{H}_2$  (а) та  $\text{CO}_2$  (б). Порядки утворення метану за воднем становили 0,19 при  $165^\circ\text{C}$ , 0,13 при  $175^\circ\text{C}$  та 0,25 при  $190^\circ\text{C}$ . Порядки утворення  $\text{CH}_4$  за  $\text{CO}_2$  становили 0,22, 0,12 і 0,02 за температур  $165^\circ\text{C}$ ,  $175^\circ\text{C}$  та  $190^\circ\text{C}$ , відповідно .



**Рис.3.34.** Залежність швидкості реакції утворення  $\text{CH}_4$  від концентрації  $\text{H}_2$ (а)  $\text{CO}_2$ (б) для зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ .

Опираючись на отримані результати досліджень, можна запропонувати наступний механізм перебігу реакції метанування на Co-Ni каталітичній системі. ([ ] – посадковий майданчик,  $r$  – швидкість реакції метанування,

$\theta_{\emptyset}$  - частка вільних «посадкових майданчиків»,  $\theta_H$ ,  $\theta_{CO_2}$  - частка «посадкових майданчиків» зайнята воднем та вуглекислим газом,

відповідно,  $P_{CO_2}$ ,  $P_{H_2}$  - парціальні тиски вуглекислого газу та водню. )

$CO_2 + [ ] \rightarrow [CO_2]$  -  $k_1$  - константа реакції адсорбування  $CO_2$

$H_2 + 2[ ] \leftrightarrow 2[H]$  -  $K_2$  – константа рівноваги реакції

$[CO_2] + [H] \rightarrow [HCO_2]$  -  $k_3$  - константа реакції гідрогенування  $CO_2$

(повільний процес,  $\theta_{HCO_2} \rightarrow 0$ )

$[HCO_2] + n[H] \rightarrow P$  (швидкі процеси утворення  $[H_2CO_2]$   $[H_2CO]$ , ...  $CH_4$ ),

де  $P$  – продукт реакції гідрогенування

$$\frac{d\theta_{CO_2}}{dt} = 0 = k_1 p_{CO_2} \theta_{\emptyset} - k_3 \theta_{CO_2} \theta_H \quad (3.1)$$

$$\theta_{CO_2} = \frac{k_1 p_{CO_2} \theta_{\emptyset}}{k_3 \theta_H} \quad (3.2)$$

$$K_2 = \frac{\theta_H^2}{p_{H_2} \theta_{\emptyset}^2} \quad (3.3)$$

$$\theta_H = (K_2 p_{H_2})^{1/2} \theta_{\emptyset} \quad (3.4)$$

$$\theta_{CO_2} = \frac{k_1 p_{CO_2}}{k_3 (K_2 p_{H_2})^{1/2}} \quad (3.5)$$

$$1 = \theta_{\emptyset} + \theta_H + \theta_{CO_2} \quad (3.6)$$

$$\theta_{\emptyset} + \theta_{\emptyset} (K_2 p_{H_2})^{1/2} + \frac{k_1 p_{CO_2}}{k_3 (K_2 p_{H_2})^{1/2}} = 1 \quad (3.7)$$

$$\theta_{\emptyset} = \frac{1 - \frac{k_1 p_{CO_2}}{k_3 (K_2 p_{H_2})^{1/2}}}{1 + (K_2 p_{H_2})^{1/2}} \quad (3.8)$$

$$r = k_3 \theta_{CO_2} \theta_H = \frac{k_1 p_{CO_2} - \frac{(k_1 p_{CO_2})^2}{k_3 (K_2 p_{H_2})^{1/2}}}{1 + (K_2 p_{H_2})^{1/2}} \quad (3.9)$$

Для порядків утворення метану за  $CO_2$  маємо:

$$p_{CO_2} \gg p_{H_2} \Rightarrow r = k_1 p_{CO_2}$$

Отже, можна зробити висновок, що згідно цього механізму порядок реакції утворення метану за  $CO_2$  належить інтервалу  $[0 \div 1]$ . Ці розрахунки добре узгоджуються з отриманими експериментальними даними.

Для порядків утворення метану за  $H_2$  маємо:

$$p_{H_2} \gg p_{CO_2} \Rightarrow r = \frac{k_1 p_{CO_2}}{(K_2 p_{H_2})^{1/2}}$$

Тобто, порядок за воднем належить інтервалу  $[-0,5 \div 0,5]$ , що теж не суперечить отриманим даним.

Виходячи з приведених у розділі даних, можна зробити ряд висновків стосовно властивостей Co-Ni каталітичної системи:

1. Ефективність таких каталізаторів сильно залежить від складу активної фази. Для зразків із вмістом кобальту більше 60% зареєстровано вищі кількості метану, та реакція відновлення протікає при нижчій температурі. Слід зазначити, що активні зразки потрапляють у область неоднорідності (згідно з фазовою діаграмою системи Co-Ni (рис.3.9)), що скоріш за все позитивно впливає на ефективність каталізатора за рахунок наявності активних центрів на межі поділу  $\alpha$ - та  $\epsilon$ - фаз.

2. Однак, рентгенофазовий аналіз зразків не дозволив підтвердити наявність гетерофазної області. Досліджені таким чином зразки (окрім індивідуального Ni) демонструють високу ступінь рентгеноаморфності, яка

частково зменшується із зростанням концентрації нікелю у складі каталізатора.

3. Дані ТПДМС аналізу показують присутність на поверхні зразків (окрім зразка індивідуального Co) сильно та слабо зв'язаних частинок  $\text{CHO}^*$  ( $m/z=29$ ),  $\text{HCOH}^*$  ( $m/z=30$ ),  $\text{HCOOH}^*$  ( $m/z=46$ ), які є інтермедіатами процесу поступового гідрування молекули вуглекислого газу на активному центрі каталізатора. Для кобальтового зразка десорбція таких форміатних залишків не спостерігалась.

4. Спираючись на дані ТПДМС аналізу та на результати вивчення кінетичних залежностей процесу метанування для цієї каталітичної системи, можна запропонувати механізм перебігу реакції. Згідно з запропонованим механізмом гідрування перебігає через етапи адсорбції  $\text{CO}_2$  та подальшого послідовного приєднання водню з утворенням формільних сполук. Внаслідок високої стабільності молекули вуглекислого газу, лімітуючою стадією виступає стадія приєднання першого атому гідрогену. Такий механізм добре узгоджується з наведеними вище кінетичним рівнянням.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3**

115. Жлуденко М.Г.; Беда О.А.; Дяченко А.Г.; Іщенко О.В. Термодесорбційне дослідження стану поверхні об'ємних Ni-Co каталізаторів реакції гідрогенування CO<sub>2</sub>. *Сб. Поверхность*, **2016**, 8 (23), 112-117.
116. Іщенко О.В.; Жлуденко М.Г.; Беда О.А.; Дяченко А.Г.; Ткач, В.М.; Гайдай С.В. Активність об'ємних Co-Ni каталізаторів у реакції гідрогенування CO<sub>2</sub>. *Український хімічний журнал*, **2017**, 83(4), 111-116.
117. Fazlollahi, F.; Sarkari, M.; Zare, A.; Mirzaei, A. A.; Atashi, H. Development of a kinetic model for Fischer–Tropsch synthesis over Co/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2012**, 18(4), 1223-1232.
118. Fujita, S.; Terunuma, H.; Nakamura, M.; Takezawa, N. Mechanisms of methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1991**, 30(6), 1146-1151.
119. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*; Машиностроение: Москва, 1996, 3 тома.

## РОЗДІЛ 4

### КАТАЛІТИЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНЕСЕНИХ Co-Ni КАТАЛІЗАТОРІВ

У якості носіїв для нанесення Co-Ni системи було обрано три різні за фізико-хімічними властивостями матеріали: оксид алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), карбід силіцію (SiC) та терморозширений графіт (надалі ТРГ). Кожен з обраних носіїв має ряд індивідуальних особливостей, таких як, площа поверхні, температурна стійкість, спорідненість до металу або реагенту. Ще одним важливим моментом, який впливає на фізико-хімічні властивості каталізатора є метод нанесення. Тому порівняння впливу таких факторів на реальний перебіг реакції метанування є дуже важливим кроком для створення активного та універсального каталізатору [120,121].

#### 4.1. Активність та фізико-хімічні властивості нанесених на оксид алюмінію каталізаторів, синтезованих методом відновлення в емульсії.

Зразки каталізаторів синтезувалися за методиками, що були наведені у розділі 2. Перша серія зразків була синтезована за методикою №1. У якості носія було обрано  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{пит}} = 68 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Склад за металами та дані по кількості утвореного метану наведені у таблиці 4.1, вміст активної фази зразків становить 5% від маси носія, позначення Em у назві зразків означає, що зразки було синтезовано методом відновлення в емульсії.

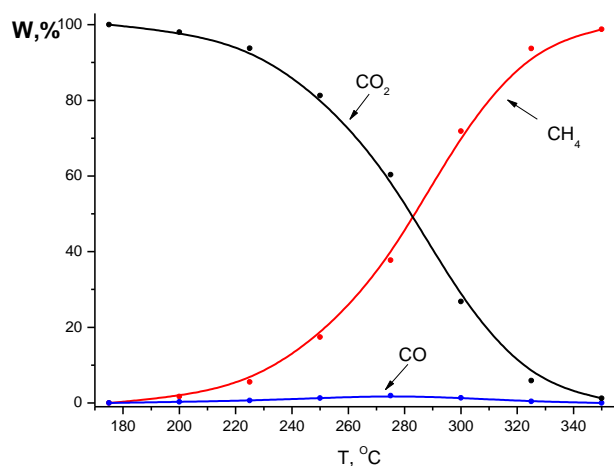
*Таблиця 4.1.*

**Склад каталізаторів і кількість  $\text{CH}_4$  (%) при  $325^\circ\text{C}$**

Зразок	Склад за металами, мас. %		W, % <small>Т = 325°C</small>
	Co	Ni	
Co <sub>100</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Em	100	0	<b>93,7</b>
Co <sub>80</sub> Ni <sub>20</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Em	80	20	12,9
Co <sub>60</sub> Ni <sub>40</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Em	60	40	10,7
Co <sub>20</sub> Ni <sub>80</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Em	20	80	24,8
Ni <sub>100</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Em	0	100	68,5

Температурний гістерезис після припрацювання каталізаторів не спостерігається, тому в роботі приведено лише криві, що відповідають нагріванню зразків.

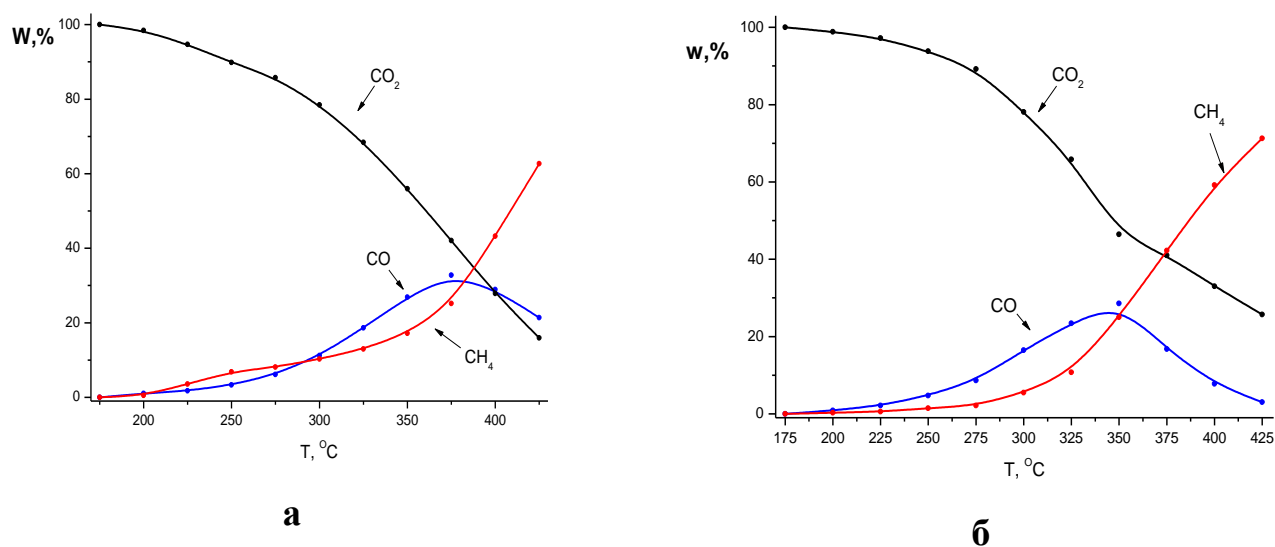
Температурні криві утворення метану та CO для зразка  $\text{Co}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$  наведено на рис. 4.1. Також приведено температурну криву кількості залишкового  $\text{CO}_2$ . Температурна залежність концентрації метану в реакційній суміші характеризується рівномірним наростанням із зростанням температури та вже при  $350^\circ\text{C}$  кількість утвореного  $\text{CH}_4$  сягає 100%. Кількості CO є малими протягом усього температурного інтервалу реакції. Максимальну частку CO зареєстровано при  $275^\circ\text{C}$  – близько 2%.



**Рис. 4.1.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразка  $\text{Co}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$ .

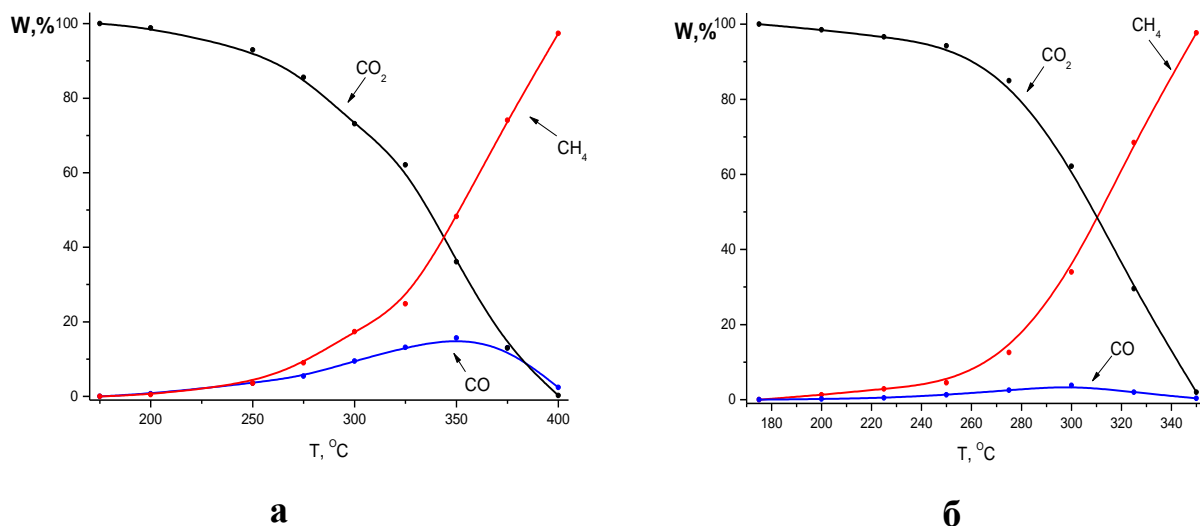
На рис.4.2 а зображена температурна залежність складу реакційної суміші для зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$ . Цей зразок проявляє меншу активність за низьких температур. Криві утворення метану та CO більш пологі у порівнянні з попереднім зразком, що свідчить про менший приріст швидкості реакції. Конверсія  $\text{CO}_2$  сягає 85% при  $425^\circ\text{C}$ . За температур 280-385°C кількості утвореного CO значно вищі за  $\text{CH}_4$ , та з ростом температури процес метанування знову стає домінуючим.

Для зразка  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$  (рис.4.2 б) спостерігається повільне зростання концентрації метану за низьких температур. В інтервалі 200-350°C переважаючим є процес утворення CO, проте починаючи з 300°C спостерігається стрімке зростання кількості метану. І вже після 375°C процес утворення  $\text{CH}_4$  стає основним. Максимальна кількість метану становила 71 % при 425°C, максимум CO зареєстрований за температури 350°C і становить 28 %.



**Рис. 4.2.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразків  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$  (а) та  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$  (б).

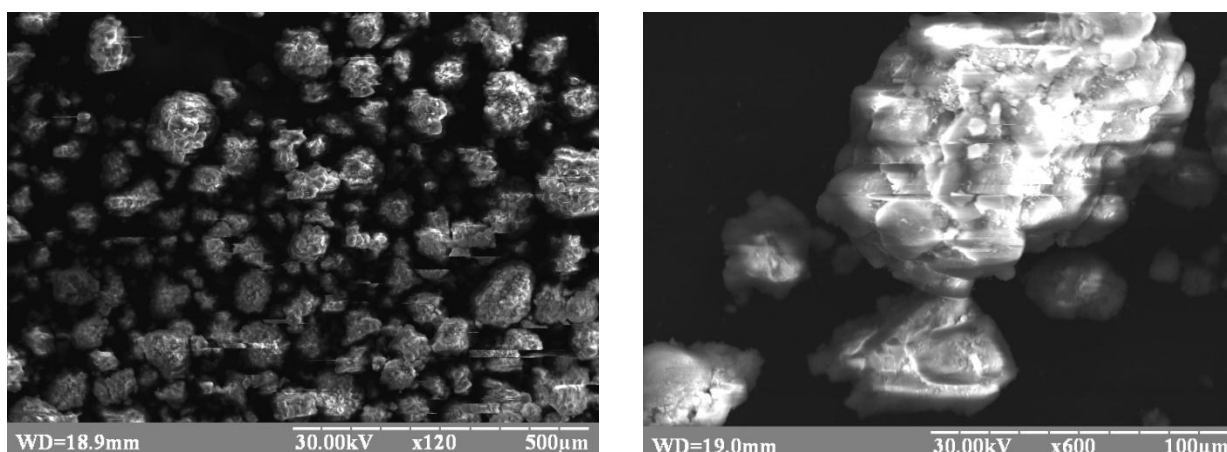
Температурні залежності для зразків  $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$  та  $\text{Ni}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$  мають схожий вигляд (рис. 4.3). Для обох каталізаторів наявне стрімке зростання концентрації метану починаючи з 250°C. Однак для зразка  $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$  притаманні більші кількості утвореного CO, дещо менші кількості метану та загалом вищі температури роботи. Так для зразка чистого нікелю температура 100 % перетворення знаходиться близько 350°C, у той час як для зразка  $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$  вона сягає 400°C.



**Рис. 4.3.** Залежність складу реакційної суміші: CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> (W, %) від температури для зразків Co<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Em (а) та Ni<sub>100</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Em (б).

Таким чином, для даної серії каталізатори на основі індивідуальних металів проявляють значно вищу каталітичну активність та селективність у реакції метанування. Окрім того їх робочий температурний режим лежить в області нижчих температур.

Зразок Co<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Em після каталізу досліджувався методом СЕМ (рис 4.4). На мікрофотографії спостерігаються частинки з широким розподілом за розмірами (20-100 мкм). Середній розмір близько 80 мкм. Часточки мають складну топологію та розташовані рівномірно на поверхні носія. Поверхня активної фази рихла з великою кількістю структурних дефектів.



**Рис. 4.4.** Мікрофотографія зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$

Дані ЕДС аналізу приведені у табл. 4.2.

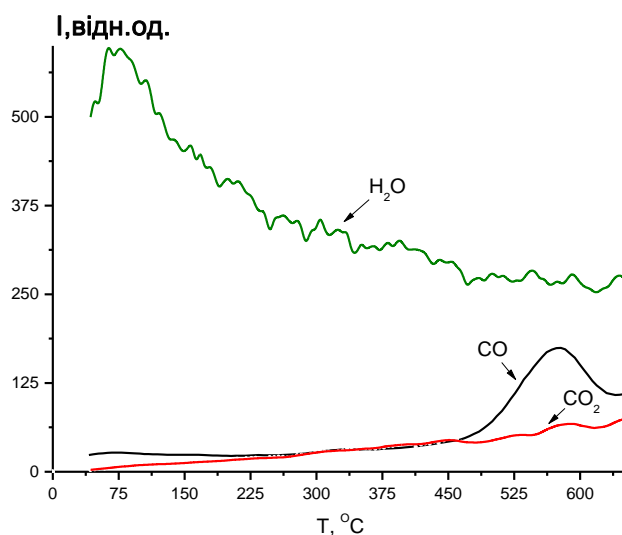
*Таблиця 4.2.*

**Дані ЕДС аналізу зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$**

Зразок	Вміст елементів мас. %				Співвідн. Co:Ni	
	Al	Co	Ni	O	За аналізом	За синтезом
$\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$	52,89	23,07	5,46	18,58	80,87:19,13	80:20

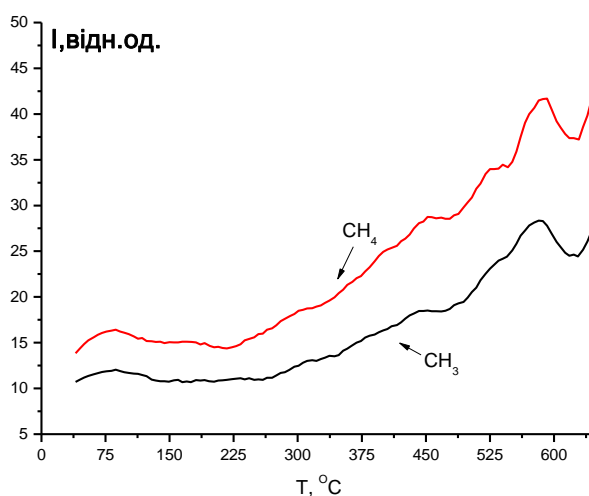
Зразки з високим вмістом нікелю після каталізу було досліджено методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються.

Для зразка  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$  (рис. 4.4) спостерігається низькотемпературна десорбція  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) з  $T_m = 75^\circ\text{C}$ , яка скоріш за все обумовлена властивостями носія. Також слід зазначити наявність широких піків  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) та  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) в інтервалі температур  $475 - 650^\circ\text{C}$ . Цей діапазон температур відповідає десорбції хемосорбованих частинок. Зареєстрована інтенсивність  $\text{CO}$  в цій області вища, що може пояснюватись вивільненням монооксиду вуглецю хемосорбованого на поверхні.



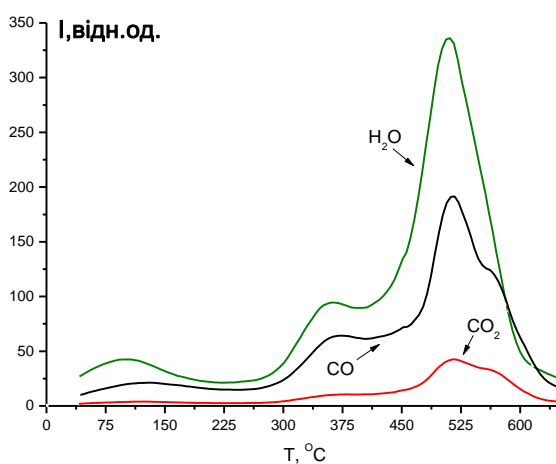
**Рис. 4.4.** ТД профілі  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) зі зразка  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$  після каталізу.

Також, з поверхні цього зразка спостерігаються десорбційні піки частинок  $\text{CH}_3^+$  ( $m/z = 15$ ) та  $\text{CH}_4$  ( $m/z = 16$ ) (рис.4.5). Криві мають схожу форму, що свідчить про ідентичність процесу походження. Інтенсивності десорбції обох інтермедіатів збільшуються починаючи з  $300^\circ\text{C}$  та сягають максимуму при  $T_m=575^\circ\text{C}$ , що повністю збігається з температурним діапазоном утворення метану для цього каталізатора.



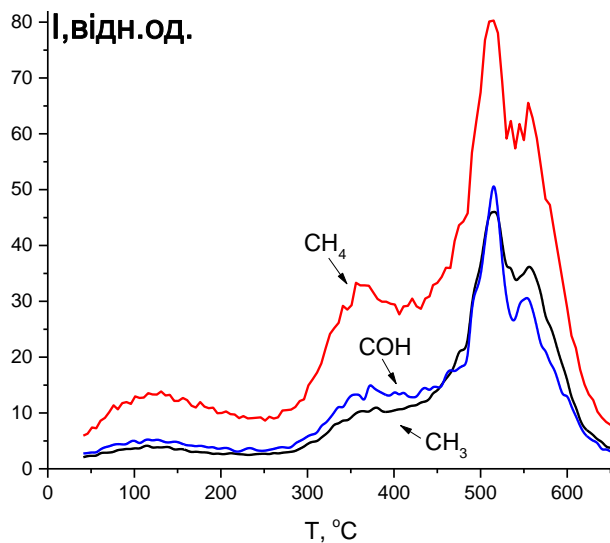
**Рис. 4.5.** ТД профілі  $\text{CH}_4$  ( $m/z = 16$ ),  $\text{CH}_3^+$  ( $m/z = 15$ ) зі зразка  $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$  після каталізу.

Дані ТПДМС дослідження показують, що для зразка  $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$  (рис. 4.6) спостерігається чотири піки десорбції води ( $m/z = 18$ ): фізично-сорбована ( $T_m=100^\circ\text{C}$ ), слабо зв'язана ( $T_m=365^\circ\text{C}$ ) та два близько розташовані широкі піки міцно зв'язаної форми ( $T_m=510, 565^\circ\text{C}$ ). ТД-профілі  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) та  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) є подібними. Піки максимумів десорбції обох кривих відповідають аналогічним для  $\text{H}_2\text{O}$ . Також необхідно відмітити, що інтенсивність десорбції  $\text{CO}$  значно вища ніж  $\text{CO}_2$ .



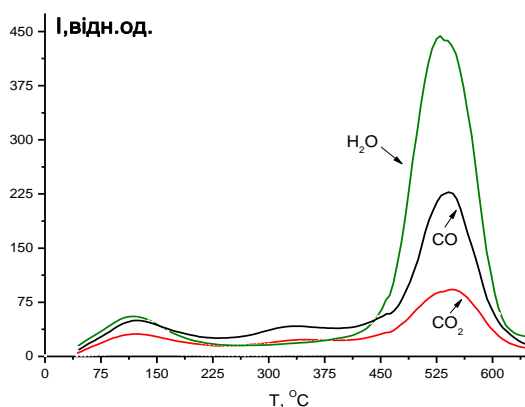
**Рис. 4.6.** ТД профілі  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) зі зразка  $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$  після каталізу.

З поверхні цього зразка також було зафіксовано доволі інтенсивну десорбцію частинок  $\text{CH}_4$  ( $m/z = 16$ ),  $\text{CH}_3^+$  ( $m/z = 15$ ),  $\text{COH}^*$  ( $m/z = 29$ ) (рис. 4.7), максимуми котрих знаходяться при тих же температурах, що і для  $\text{CO}$ . Співпадіння форми піків термодесорбції наявних молекулярних мас може свідчити про те, що ці частинки утворюються внаслідок одного процесу на поверхні. Температурний діапазон десорбції цих уламків співпадає з діапазоном роботи каталізатора.



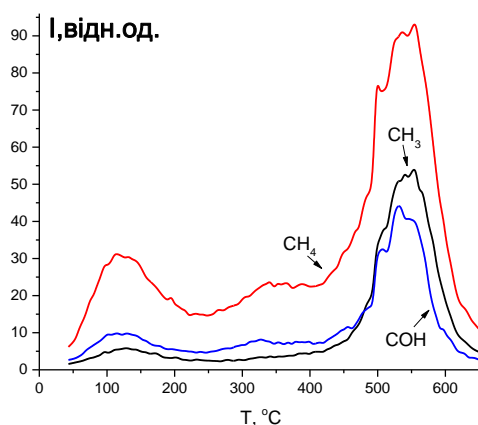
**Рис. 4.7.** ТД профілі CH<sub>4</sub> ( $m/z = 16$ ), CH<sub>3</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 15$ ), COH<sup>+</sup> ( $m/z = 29$ ) зі зразка Co<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Em після каталізу.

ТД-дослідження для зразка Ni<sub>100</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Em показують наявність двох чітко виражених піків інтенсивної десорбції для CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ), CO ( $m/z = 28$ ) та H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ) (рис. 4.8). Перший пік відповідає низько температурній десорбції фізично зв'язаних  $\alpha_1$ - форм ( $T_m = 125^\circ\text{C}$ ), другий -  $\alpha_4$ - міцно хемосорбованих форм ( $T_m = 535^\circ\text{C}$ ). Також можна виділити незначний уширений пік в області середніх температур ( $T_m = 335^\circ\text{C}$ ), однак його інтенсивність значно менша ніж у попередніх зразків.



**Рис. 4.8.** ТД профілі CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ), CO ( $m/z = 28$ ), H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ) зі зразка Ni<sub>100</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Em після каталізу.

Максимуми десорбції проміжних продуктів  $\text{CH}_4$  ( $m/z = 16$ ),  $\text{CH}_3^+$  ( $m/z = 15$ ),  $\text{COH}^*$  ( $m/z=29$ ) спостерігається при тих же температурах (рис. 4.9). Однак, варто зазначити, що для цих частинок пік, який відповідає десорбції слабо зв'язаних поверхневих сполук виражений набагато чіткіше. Цей факт є ще одним підтвердженням того, що поверхня зразків збагачених нікелем блокується карбонільними сполуками, утвореними в процесі реакції. І лише дія високих температур вивільняє хемосорбований СО.



**Рис. 4.9.** ТД профілі  $\text{CH}_4$  ( $m/z = 16$ ),  $\text{CH}_3^+$  ( $m/z = 15$ ),  $\text{COH}^*$  ( $m/z= 29$ ) зі зразка  $\text{Ni}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Em}$  після каталізу.

#### **4.2. Каталітична активність та фізико-хімічні властивості нанесених на оксид алюмінію каталізаторів, синтезованих методом розкладу цитратів.**

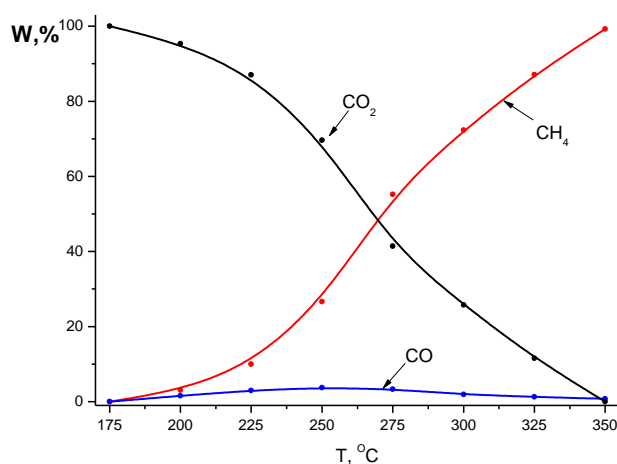
Друга серія зразків була синтезована за методикою №2, у якості носія було обрано  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{пит}} = 68 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Склад за металами активної фази та дані по кількості метану наведені у таблиці 4.3, вміст активної фази зразків становить 5 % від маси носія, позначення St у назві зразків означає, що зразки синтезовано методом розкладу цитратів металів.

Таблиця 4.3.

Склад каталізаторів і кількості  $\text{CH}_4$  (%) при  $325^\circ\text{C}$ 

Зразок	Склад за металами, мас. %		W, % T = $325^\circ\text{C}$
	Co	Ni	
$\text{Co}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$	100	0	87,1
$\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$	80	20	30,0
$\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$	60	40	<b>99,3</b>
$\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$	20	80	97,1
$\text{Ni}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$	0	100	98,6

На рис. 4.10 зображена температурна залежність складу реакційної суміші для зразка  $\text{Co}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$ . Крива кількості метану рівномірно зростає протягом усього температурного інтервалу реакції. Концентрація CO незначна, з максимумом при  $250^\circ\text{C}$  – 3,72%. Температура 100 % перетворення на метан -  $350^\circ\text{C}$ .

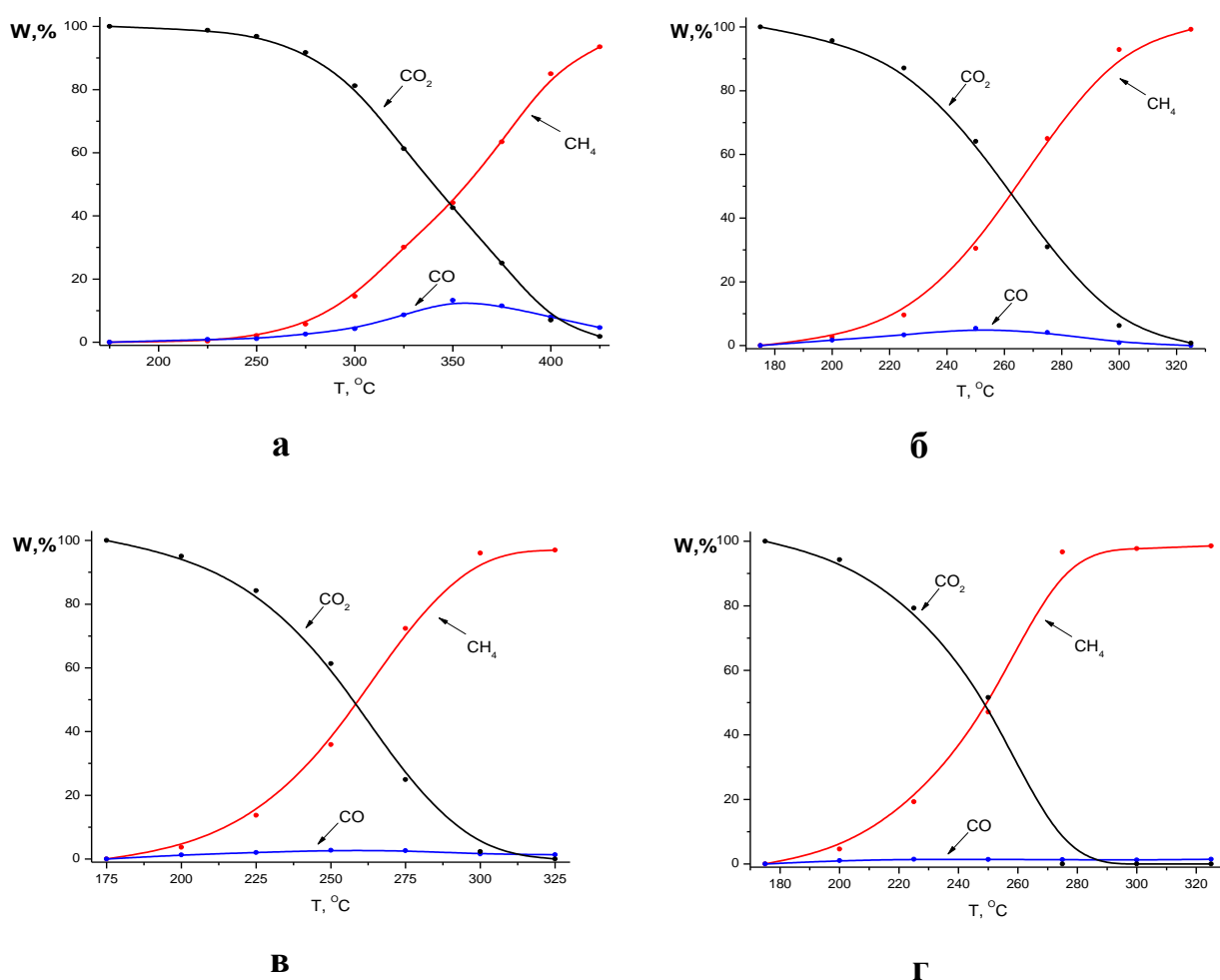


**Рис. 4.10.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразка  $\text{Co}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$ .

З виду температурної залежності для зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$  (рис. 4.11 а) можна визначити, що температура початку роботи каталізатора знаходиться близько  $275^\circ\text{C}$ . Крива утворення метану зсунута в область

вищих температур. Максимально зареєстрована кількість  $\text{CH}_4$  становить 93,5 % при  $425^\circ\text{C}$ . Для  $\text{CO}$  максимум сягає 13 % за температури  $350^\circ\text{C}$ . Для зразка  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$  (рис. 4.11 б) притаманне поступове зростання концентрації метану починаючи з низьких температур. Повне перетворення спостерігається вже при  $325^\circ\text{C}$ . Пік  $\text{CO}$  уширений і покриває всю область середніх температур. Максимум знаходиться при  $250^\circ\text{C}$  і становить 5,4%.

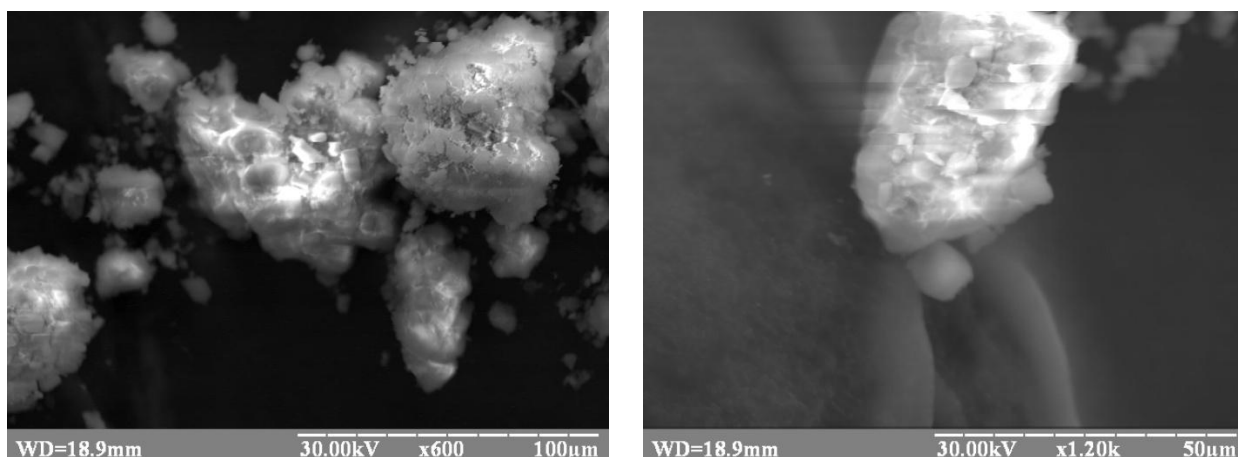
Для зразка  $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$  (рис.4.11 в) наявна майже ідентична картина. Криві залежностей мають схожий вигляд та належать тим же температурним діапазонам. Проте на відміну від попереднього зразка при  $325^\circ\text{C}$  зареєстровано лише 97% метану. Однак кількості  $\text{CO}$  майже вдвічі менші, максимум становить 2,7% -  $250^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.11.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразків  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$  (а),  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$  (б),  $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$  (в),  $\text{Ni}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$  (г).

Зразок  $\text{Ni}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$  (рис. 4.11 г) працює при найнижчій температурі. Крива утворення метану має різкий підйом та дуже широке «плато» насичення. Починаючи вже з  $275^\circ\text{C}$  вихід метану сягає 97 %. Кількості СО слідові і не перевищують 1,5 % на усьому діапазоні дослідження.

Зразок  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$  після каталізу досліджувався методом СЕМ (рис 4.12). На мікрофотографії наявні частинки з широким розподілом по розміру (20-100 мкм). Середній розмір близько 80 мкм. Часточки мають переважно правильну, сферичну форму, що може пояснюватись гексагональною ґраткою металічного кобальту. Метали на поверхні розташовані рівномірно. Поверхня активної фази має значно меншу кількість дефектів порівняно зі зразками попередньої серії нанесених каталізаторів. Також, можна припустити, що велика кількість газів, які утворюються при розкладі цитратів перешкоджає спіканню частинок металів, на що вказує відсутність помітної кількості агломератів активної фази.



**Рис. 4.12.** Мікрофотографія зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$

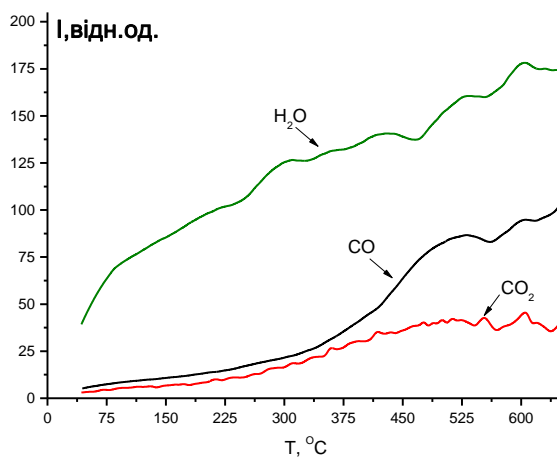
Дані ЕДС аналізу приведені у табл. 4.4

*Таблиця 4.4.*

**Дані ЕДС аналізу зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$**

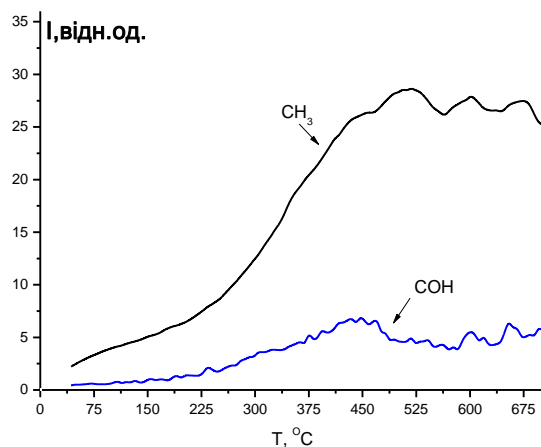
Зразок	Вміст елементів мас. %				Співвідн. Co:Ni	
	Al	Co	Ni	O	За аналізом	За синтезом
$\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$	64,85	10,8	3,2	21,15	77,14:22,86	80:20

Результат ТД дослідження найактивнішого зразка серії  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$  приведено на рис.4.13 - 4.14. З поверхні спостерігається високотемпературна десорбція  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) в інтервалі температур  $425^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$ . На ТД-профілі  $\text{CO}$  можна виділити широкий пік з  $T_m=520^\circ\text{C}$ . Також спостерігається значна десорбція води ( $m/z = 18$ ) на всьому температурному інтервалі дослідження.



**Рис. 4.13.** ТД профілі  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) зі зразка  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$  після каталізу.

Щодо форміатних фрагментів, варто зазначити десорбцію проміжних продуктів  $\text{CH}_3^*$  ( $m/z = 15$ ) та  $\text{COH}^*$  ( $m/z = 29$ ). Проте їх інтенсивність значно менша ніж для зразків першої серії. Температури максимумів для метилу та формілу складають  $T_m=520^\circ\text{C}$  та  $T_m=450^\circ\text{C}$ , відповідно.



**Рис. 4.14.** ТД профілі  $\text{CH}_3^+$  ( $m/z = 15$ ),  $\text{COH}^*$  ( $m/z = 29$ ) зі зразка  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ct}$  після каталізу.

### 4.3. Активність та фізичні властивості нанесених на оксид алюмінію каталізаторів, синтезованих методом розкладу нітратів.

Третя серія зразків була синтезована методом розкладу нітратів (методика №3). У якості носія було обрано  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{пит}} = 68 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Склад активної фази за металами та дані по концентрації метану наведені у таблиці 4.5, позначення Nt у назві зразків означає, що зразки синтезовано методом розкладу нітратів металів.

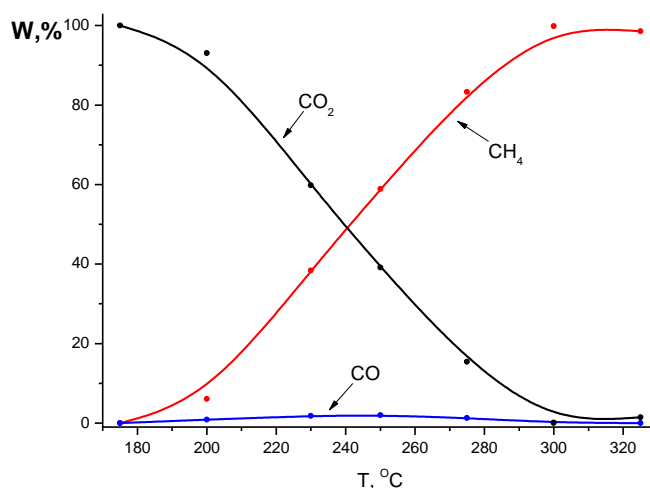
Опис методу синтезу зразків наведений у розділі 2. Кількість активної фази складала 20% від маси носія. Каталітична активність вимірювалась відповідно до методики наведеної у розділі 2.

Таблиця 4.5.

**Склад каталізаторів і кількості  $\text{CH}_4$  (%) при 275 °C**

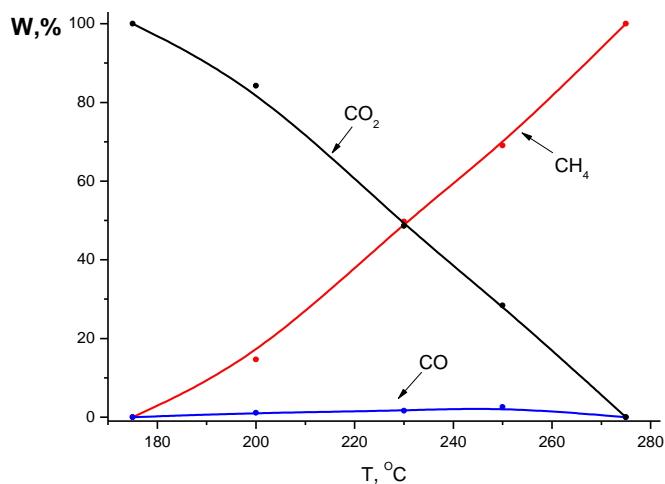
Зразок	Склад за металами, мас. %		W, % T = 275 °C
	Co	Ni	
$\text{Co}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$	100	0	83,3
$\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$	80	20	<b>100</b>
$\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$	60	40	99,1
$\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$	20	80	65,1
$\text{Ni}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$	0	100	63,2

Для першого зразка серії  $\text{Co}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$  (рис. 4.15) притаманна низька температура початку конверсії  $\text{CO}_2$ , суттєві кількості метану спостерігаються вже при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  – 6,05%. В цілому крива виходу  $\text{CH}_4$  має доволі різкий підйом з виходом на повне перетворення близько  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Концентрації  $\text{CO}$  незначні та не перевищують 2% протягом усього температурного інтервалу реакції.



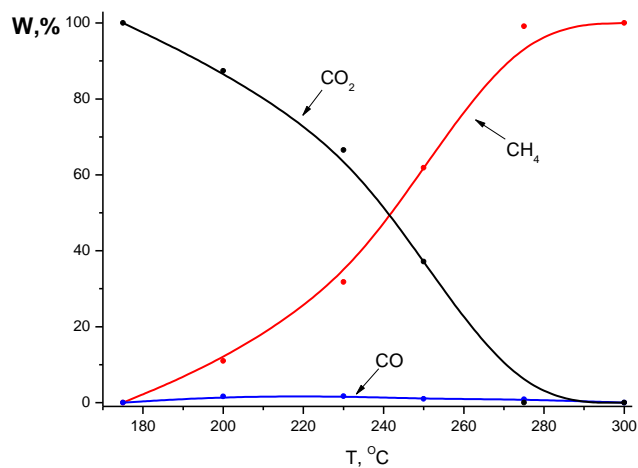
**Рис. 4.15.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразка  $\text{Co}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$ .

Зразок  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$  (рис. 4.16) є найактивнішим зразком серії. Для нього характерна рівномірна, майже лінійна залежність утворення метану. Температура повного перетворення складає  $275\text{ }^\circ\text{C}$  і є досить низькою порівняно з іншими зразками. Максимальна кількість  $\text{CO}$  була зареєстрована при  $250\text{ }^\circ\text{C}$  і становила 2,58%.



**Рис. 4.16.** Залежність складу реакційної суміші: CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> (W, %) від температури для зразка Co<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nt.

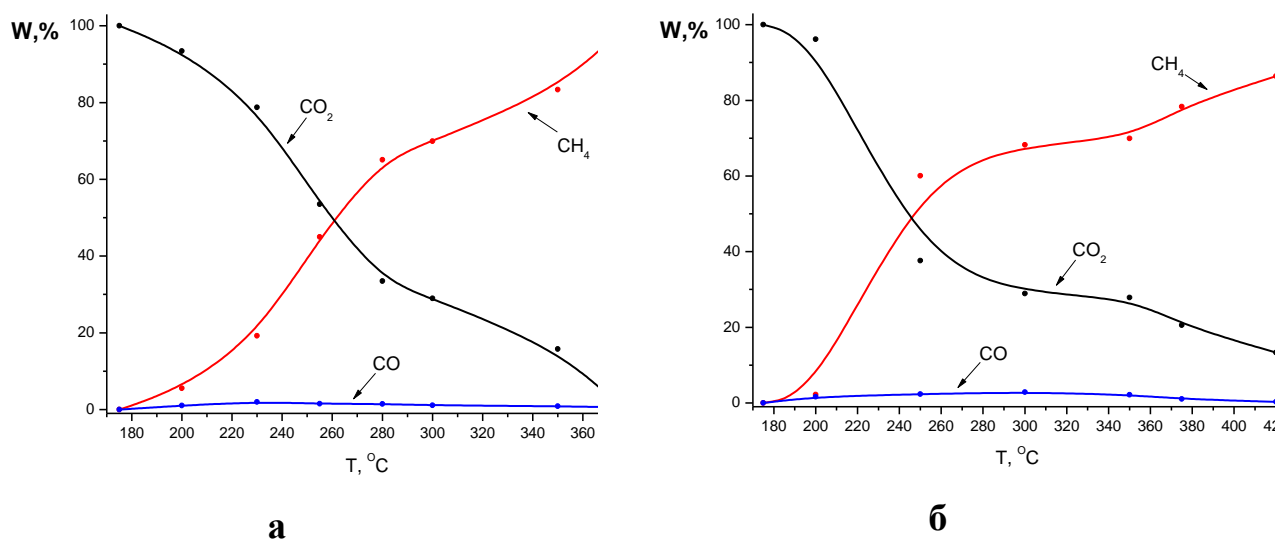
Температурна залежність концентрації метану для зразка Co<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nt (рис. 4.17) має вигляд пологої кривої з виходом на «плато» насичення при 285°C, що дещо вище ніж для попереднього каталізатора. Проте кількості CO є нижчими, менше 1,5 % протягом усього робочого температурного інтервалу зразка.



**Рис. 4.17.** Залежність складу реакційної суміші: CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> (W, %) від температури для зразка Co<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nt.

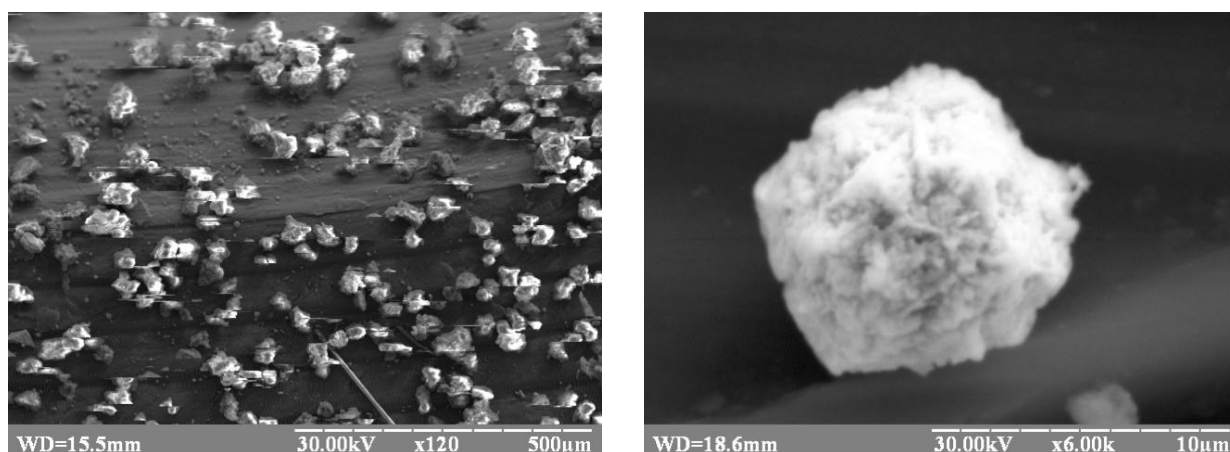
Для зразка  $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$  (рис. 4.18 а) спостерігається доволі інтенсивне зростання кількості метану до  $280^\circ\text{C}$ . І хоча повне перетворення було досягнуто при  $375^\circ\text{C}$ , це є на  $100^\circ\text{C}$  вище порівняно з активним зразком. Максимум  $\text{CO}$  знаходиться при температурі  $230^\circ\text{C}$  і складає  $1,98\%$ .

На кривій утворення метану для зразка  $\text{Ni}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$  (рис. 4.18 б) наявний стрімкий підйом в інтервалі температур  $175 - 270^\circ\text{C}$ , однак, після  $280^\circ\text{C}$  темп росту значно спадає. Максимальна зареєстрована кількість метану сягає  $86,4\%$  при  $425^\circ\text{C}$ , для  $\text{CO}$  цей показник становить  $2,85\%$  при  $300^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.18.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразків  $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$  (а) та  $\text{Ni}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$  (б).

Найактивніший зразок  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$  після каталізу досліджувався методом СЕМ. На мікрофотографії (рис. 4.19) відображені частинки з широким розподілом за розміром (від 10 до 100 мкм). Середній розмір близько 30 мкм. Часточки мають виступи, складну будову поверхні.



**Рис. 4.19.** Мікрофотографія зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$

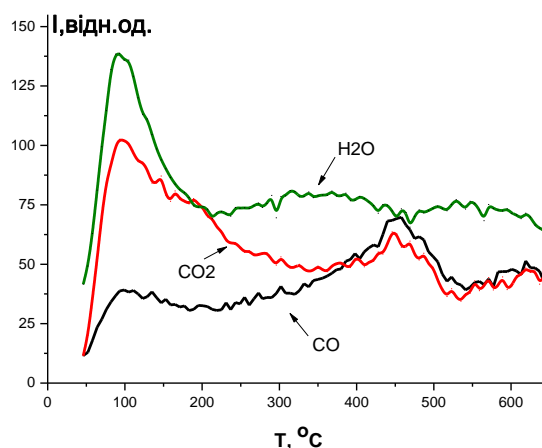
Дані ЕДС аналізу зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$  приведені у табл. 4.6

*Таблиця 4.6.*

**Дані ЕДС аналізу зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$**

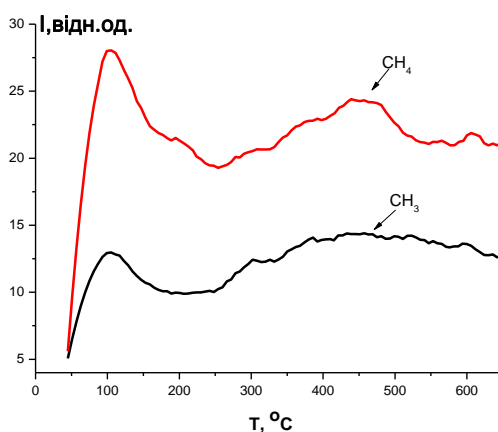
Зразок	Вміст елементів мас. %				Співвідн. Co:Ni	
	Al	Co	Ni	O	За аналізом	За синтезом
$\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$	53,68	20,69	5,87	19,75	77,90:22,10	80:20

Результати ТД-аналізу для зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$  показують інтенсивний пік низькотемпературної десорбції води ( $m/z = 18$ )  $T_m=100^\circ\text{C}$  (рис.4.20). В інтервалах від 250 до 450  $^\circ\text{C}$  та від 500 до 600 $^\circ\text{C}$  спостерігаються пологі піки, які вказують на десорбцію незначної кількості міцно зв'язаної води. Також наявні два чітко виражені піки десорбції  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ), максимума яких розташовані при  $T_m=100^\circ\text{C}$  та 460  $^\circ\text{C}$ . Пік  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) що відповідає фізичній десорбції знаходиться при температурі 100  $^\circ\text{C}$ . При 460  $^\circ\text{C}$  спостерігаємо десорбцію міцно адсорбованого монооксиду карбону, як і у випадку з діоксидом вуглецю. Пік з  $T_m=460^\circ\text{C}$  яскраво виражений і варто зазначити, що інтенсивність спектру вища ніж у профіля  $\text{CO}_2$ .



**Рис. 4.20.** ТД профілі  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) зі зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$  після каталізу.

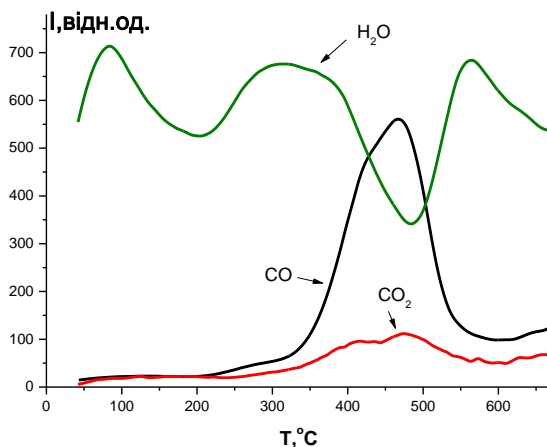
На ТД-профілі  $\text{CH}_4$  ( $m/z = 16$ ) (рис. 4.21) спостерігаємо наявність двох піків з  $T_m = 100$  °C та 435 °C, що відповідають десорбції фізичної та хемосорбованої форм. Крива  $\text{CH}_3^*$  ( $m/z = 15$ ) має схожий профіль, що свідчить про спільне джерело утворення цих частинок.



**Рис. 4.21.** ТД профілі  $\text{CH}_3^*$  ( $m/z = 15$ ),  $\text{CH}_4$  ( $m/z = 16$ ) зі зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$  після каталізу.

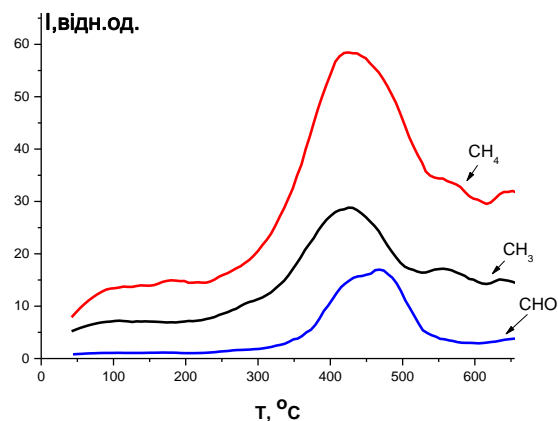
Для зразка  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$  ТД-профіль десорбції води ( $m/z = 18$ ) (рис. 4.22) показує наявність трьох поверхневих форм: фізично-адсорбованої  $T_m = 85$  °C, слабо-зв'язаної  $T_m = 330$  °C та міцно-зв'язаної  $T_m = 565$  °C. Також, спостерігається інтенсивна десорбція  $\text{CO}_2$  та  $\text{CO}$  в межах від 300 до 560 °C.

Максимуми піків для цих часточок співпадають та знаходяться при  $T_m=475^\circ\text{C}$ . При цьому інтенсивність CO на порядок більша за  $\text{CO}_2$ .



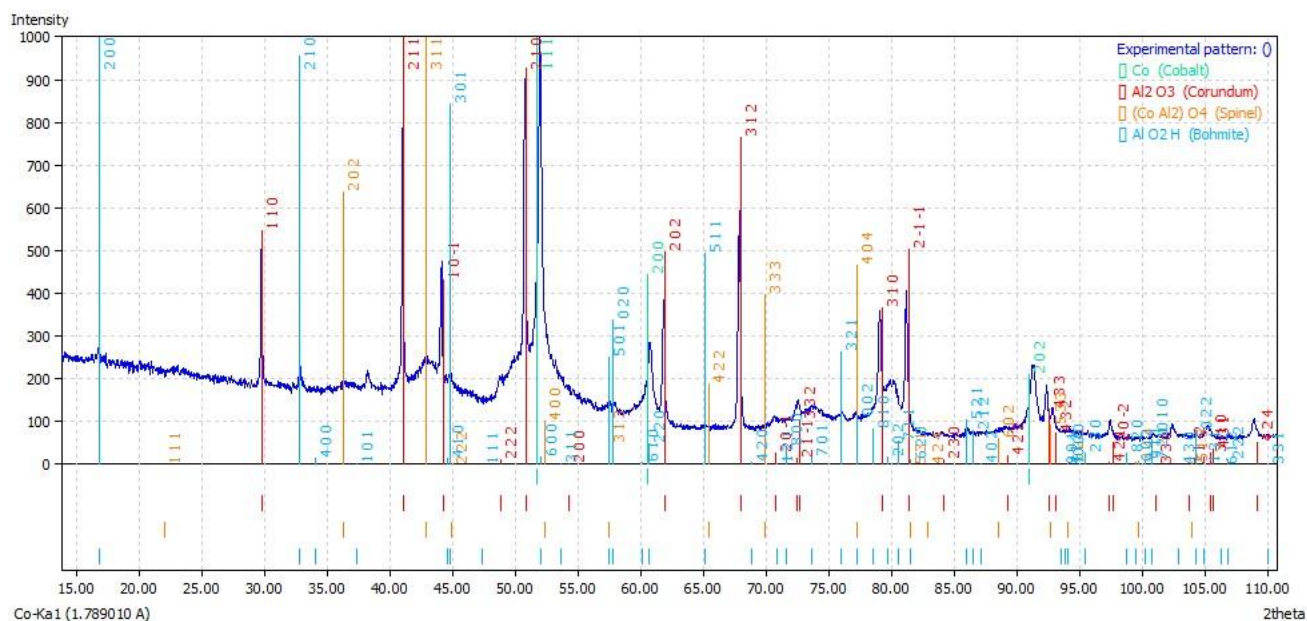
**Рис. 4.22.** ТД профілі  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ), CO ( $m/z = 28$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) зі зразка  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$  після каталізу.

Так само як і для попереднього зразка для  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nt}$  спостерігаються піки десорбції проміжних інтермедіатів  $\text{CH}_4$  ( $m/z = 16$ ) та  $\text{CH}_3^+$  ( $m/z = 15$ ) близько  $T_m = 430^\circ\text{C}$  (рис. 4.23). Однак, з поверхні цього каталізатора було зареєстровано також і десорбцію  $\text{CON}^*$  ( $m/z = 29$ ) з максимумом при приблизно тій же температурі. Схожі форми кривих та розташування максимумів у температурному діапазоні дослідження вказують на те, що всі ці частинки формуються під час перебігу реакції метанування. В цілому, можна прослідкувати тенденцію збільшення інтенсивності десорбції форматних уламків при збільшенні частки нікелю у складі зразка. Цей факт може служити підтвердженням того, що саме на нікелі метанування перебігає за механізмом, який включає в себе утворення проміжних сполук форматного типу.



**Рис. 4.23.** ТД профілі CH<sub>4</sub> ( $m/z = 16$ ), CH<sub>3</sub><sup>\*</sup> ( $m/z = 15$ ), COH<sup>\*</sup> ( $m/z = 29$ ) зі зразка Co<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nt після каталізу.

Рентгенофазовий аналіз зразка (Ni<sub>20</sub>Co<sub>80</sub>)20%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 4.24) після утримування в реакційній суміші показав наявність фаз корунду — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, беміту — Al(O)OH та алюмінієво-кобальтової шпінелі — CoO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Жодних рефлексів на рентгенограмі від Ni-вмісних фаз немає. Скоріш за все, це є наслідком низького вмісту Ni у зразку.



**Рис. 4.24.** Рентгенограма зразка Co<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nt.

Треба відмітити, що зразки отримані усіма трьома методами мають приблизно однаковий розмір частинок, однак топологія їх поверхні відрізняється дуже сильно. Часточки отримані способом розкладу нітратів мають більш дефектну структуру, що позитивно впливає на ефективність такого каталізатора. Зразки отримані методом відновлення в емульсії показали найнижчу активність. ТД-аналіз поверхні всіх зразків дозволяє припустити, що перебіг реакції метанування проходить через стадії утворення проміжних форміатних сполук, що скоріш за все обумовлено природою каталітичної системи.

#### 4.4. Активність та фізичні властивості каталізаторів нанесених на карбід кремнію.

Також в якості носія був обраний SiC. Активною фазою каталізаторів виступала суміш металів Co та Ni у заданому співвідношенні. Зразки каталізаторів були синтезовані за методикою, яка була описана у розділі 2. Вміст активної фази становив 20 % від маси носія, питома площа якого становила 0,56 м<sup>2</sup>/г. Каталітична активність зразків вимірювалась при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом реакційної суміші, як було описано у розділі 2. Склад синтезованих каталізаторів наведений у таблиці 4.7.

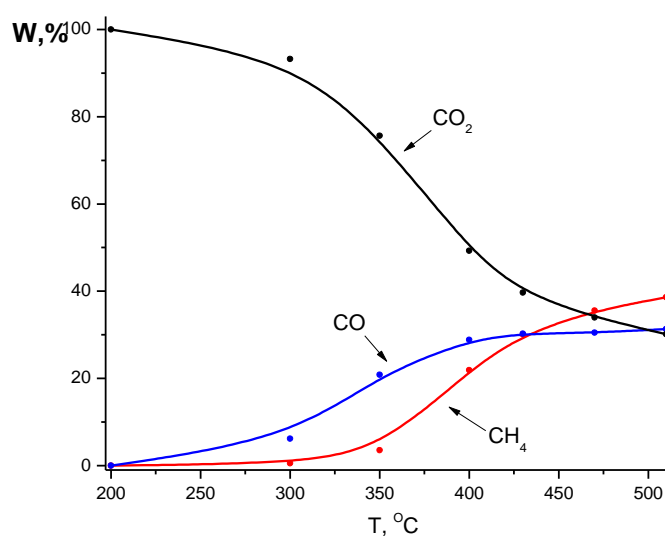
Таблиця 4.7.

Склад каталізаторів і кількість CH<sub>4</sub> (%) при 375 °C

Зразок	Склад зразків за металами, мас. %		W, % T = 375 °C
	Co	Ni	
Ni <sub>100</sub> /SiC	0	100	13,0
Co <sub>20</sub> Ni <sub>80</sub> /SiC	20	80	35,6
Co <sub>40</sub> Ni <sub>60</sub> /SiC	40	60	32,5
Co <sub>60</sub> Ni <sub>40</sub> /SiC	60	40	98,9
Co <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /SiC	75	25	98,7
Co <sub>80</sub> Ni <sub>20</sub> /SiC	80	20	77,9
Co <sub>100</sub> /SiC	100	0	84,7

Перший температурний підйом характеризується меншою каталітичною активністю зразків, що пояснюється попереднім припрацюванням каталізатора. Температурний гістерезис після припрацювання майже не спостерігався, тому в даній роботі будуть наведені лише криві нагрівання.

На рис. 4.25 зображено залежність кількості  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  від температури в проточному реакторі для зразка  $\text{Ni}_{100}/\text{SiC}$ . Цей зразок характеризується пологими кривими кількостей  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}$ . Варто зазначити, що при підвищенні температури більше  $400\text{ }^\circ\text{C}$  зростання концентрацій продуктів сповільнюється. Для  $\text{CO}$  спостерігається вихід на насичення при  $425\text{ }^\circ\text{C}$ , кількість його при цьому складає  $30,3\%$ . Максимум метану був зареєстрований при  $510\text{ }^\circ\text{C}$  і становив  $38,59\%$ .



**Рис.4.25.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразка  $\text{Ni}_{100}/\text{SiC}$ .

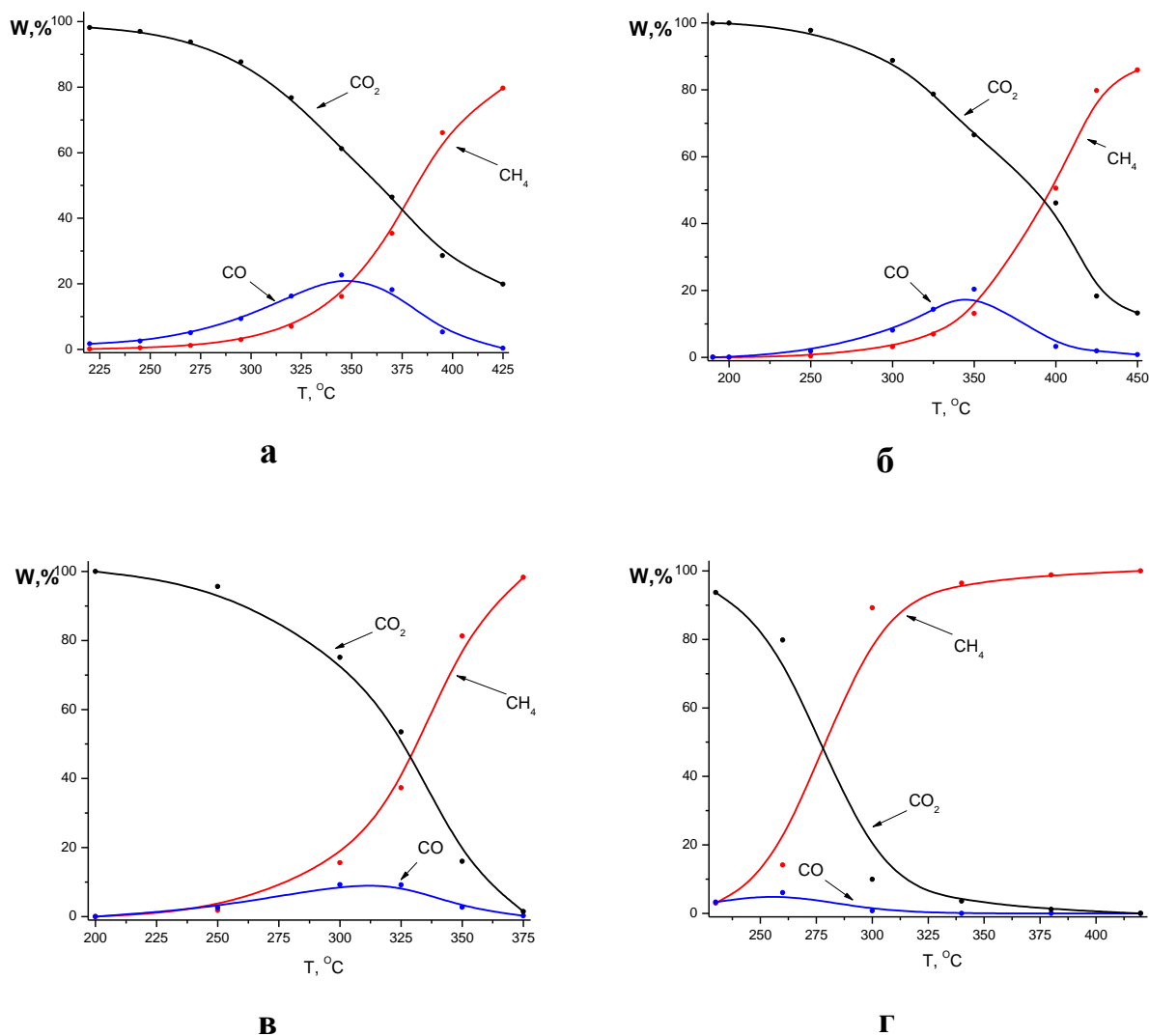
Зразок складу  $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{SiC}$  (рис. 4.26 а) показав кращі результати каталітичної активності, зокрема кількість утвореного метану набагато вища, а кількості  $\text{CO}$  суттєво менші, ніж у каталізатора без добавок  $\text{Co}$ . Незважаючи на те, що активність зразка  $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{SiC}$  проявляється лише за більш високих температур, вихід метану є досить високим та починаючи з

400 °C перевищує 70 %. Максимум CO спостерігається при 350 °C і складає 22,66 %, однак при подальшому зростанні температури його стрімко спадають.

Зразок  $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{SiC}$  характеризується типовою залежністю конверсії  $\text{CO}_2$  від температури: до 350 °C реакція йде помірно, а потім відбувається стрімке перетворення  $\text{CO}_2$  у  $\text{CH}_4$  (рис. 4.26 б). Крива кількості метану даного зразка має стрибок в тому ж температурному інтервалі 325 – 400 °C і виходить на насичення вже при 425°C. Максимум  $\text{CH}_4$  при цьому становить 85,91 %. Крива кількості CO має широкий пік з максимумом 20,37 % при 350 °C.

Одним з найактивніших виявився зразок  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{SiC}$  з максимально зареєстрованою кількістю  $\text{CH}_4$  у 98,32 % при температурі 375 °C (рис. 4.26 в). Для кривої метану наявний різкий підйом починаючи з 300 °C. Кількості CO не перевищують 10 % протягом усього робочого діапазону каталізатора, що суттєво менше ніж у попередніх зразків.

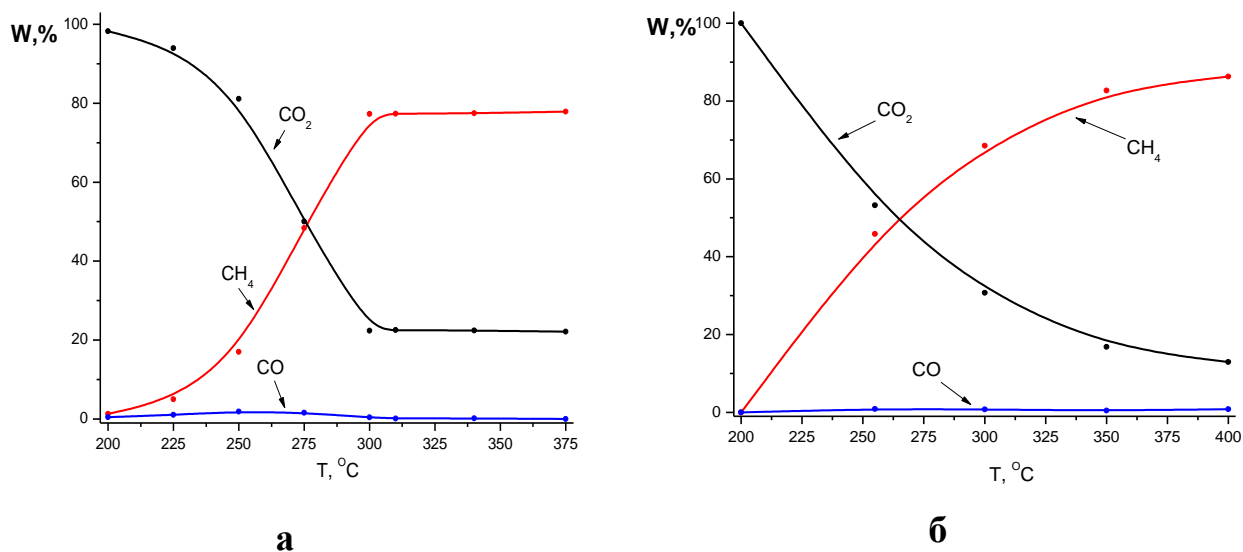
Зразок  $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{SiC}$  має найвищу активність в межах серії каталізаторів на основі SiC. Крива кількості  $\text{CH}_4$  має досить різкий підйом при низьких температурах з виходом на «поличку» вже при 300 °C (рис. 4.26 г). Для ділянки насичення спостерігається майже повна селективність за метаном. Максимум  $\text{CH}_4$  був зареєстрований при 425°C і складав 100%. Кількості CO незначні та знаходяться області низьких температур.



**Рис. 4.26.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразків  $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{SiC}$  (а),  $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{SiC}$  (б),  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{SiC}$  (в),  $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{SiC}$  (г).

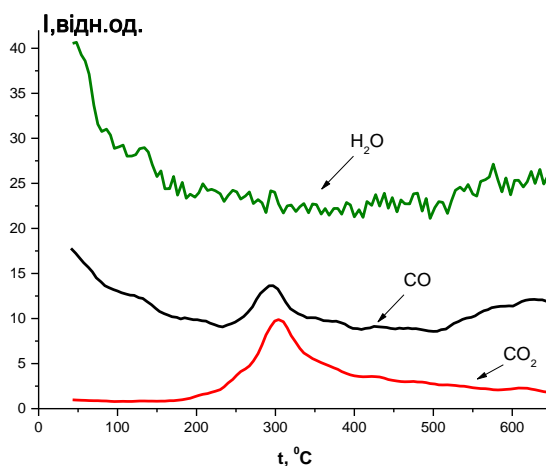
Для зразка  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{SiC}$  (рис. 4.27 а) спостерігається стрімке зростання кількості метану в інтервалі  $250\text{-}300^\circ\text{C}$  з виходом на насичення вже при  $310^\circ\text{C}$ . Кількість метану при цьому становить  $77,31\%$ . Кількість  $\text{CO}$  не перевищують  $2\%$  протягом усього температурного інтервалу реакції.

Зразок  $\text{Co}_{100}/\text{SiC}$  (рис. 4.27 б) характеризується стрімким наростанням швидкості метанування на перших же етапах реакції з виходом на насичення близько  $350^\circ\text{C}$ . Кількості  $\text{CO}$  слідові і не перевищують  $1\%$ .



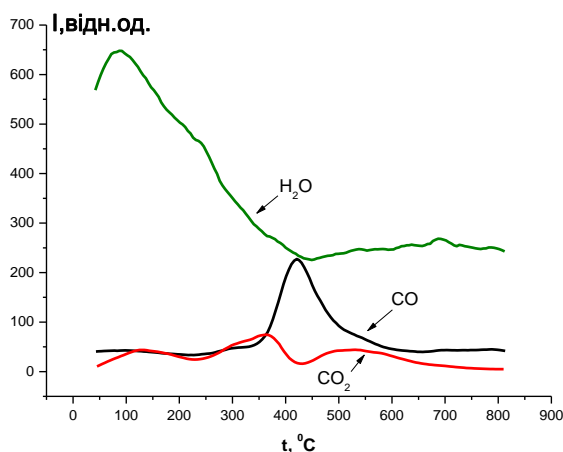
**Рис. 4.27.** Залежність складу реакційної суміші: CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> (W, %) від температури для зразків Co<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>/SiC (а) та Co<sub>100</sub>/SiC (б).

На рис. 4.28 представлені результати ТД-аналізу зразка Co<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>/SiC. Профіль CO ( $m/z = 28$ ) має більшу інтенсивність порівняно з CO<sub>2</sub> ( $m/z=44$ ). На обох кривих наявний асиметричний пік з  $T_m=310^\circ\text{C}$ . Розташування піку відповідає температурі початку конверсії вуглекислого газу. Також спостерігається інтенсивна десорбція води в усьому температурному інтервалі.



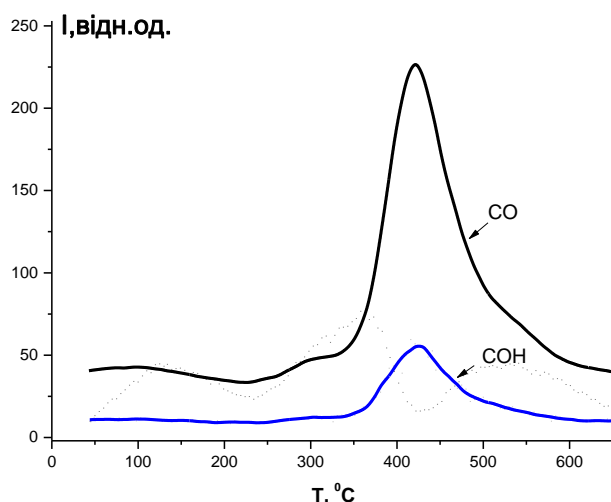
**Рис. 4.28.** ТД профілі CO ( $m/z = 28$ ), CO<sub>2</sub> ( $m/z=44$ ), H<sub>2</sub>O ( $m/z=18$ ) зі зразка Co<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>/SiC після каталізу.

ТД-спектр з поверхні зразка  $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{SiC}$  (рис. 4.29) показує пік фізично зв'язаної води ( $m/z = 18$ ) з  $T_m = 110^\circ\text{C}$ . На кривій  $\text{CO}$  спостерігається один інтенсивний пік з  $T_m = 440^\circ\text{C}$ . Для  $\text{CO}_2$  наявні три піки з  $T_m = 120^\circ\text{C}$  (фізично адсорбовані  $\alpha_1$ - форми),  $360^\circ\text{C}$  (хемосорбовані  $\alpha_3$ - форми) та  $540^\circ\text{C}$  ( $\alpha_4$  –міцно хемосорбовані форми). Треба відмітити, що при температурі близько  $440^\circ\text{C}$  на профілі  $\text{CO}_2$  спостерігається мінімум, а профіль десорбції  $\text{CO}$ , навпаки, має максимум. Також за цієї температури спостерігається достатньо активне перетворення  $\text{CO}_2$  в  $\text{CH}_4$ . Тому можна припустити, що метанування  $\text{CO}_2$  йде за механізмом із утворенням проміжних сполук форміатного типу.



**Рис. 4.29.** ТД профілі  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ),  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z=18$ ) зі зразка  $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{SiC}$  після каталізу.

Також, слід зазначити, наявність доволі інтенсивної десорбції частинок з  $m/z=29$  (рис.4.30) з поверхні зразка. На ТД-профілі цих частинок наявний пік з  $T_m = 440^\circ\text{C}$ , що співпадає з температурою максимуму десорбції  $\text{CO}$ . Можна зробити висновок, що це форміатні фрагменти ( $\text{CHO}^*$ ), які утворюються в процесі метанування.



**Рис. 4.30.** ТД профілі CO ( $m/z = 28$ ), CHO\* ( $m/z=29$ ) зі зразка Co<sub>40</sub>Ni<sub>60</sub>/SiC після каталізу.

Виходячи з аналізу даних отриманих для цієї серії можна сказати, що активність нанесених на SiC є значно нижчою ніж для нанесених на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Також, температурний діапазон роботи цих каталізаторів є суттєво вищим. Аналіз результатів вивчення поверхні носія за низькотемпературною адсорбцією аргону показав, що питома поверхня SiC є досить малою ( $S_{\text{шт}} = 0,56 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Тому можна зробити висновок, що металічна активна фаза є не нанесеною на карбід кремнію, а каталізатори є масивними зразками, в яких SiC виступає у якості промотора, що запобігає спіканню.

#### 4.5. Активність каталізаторів нанесених на ТРГ.

Зразки каталізаторів були синтезовані за методикою, описаною у розділі 2. Для перевірки активності Co-Ni нанесеної на ТРГ системи було синтезувано зразок з 20% вмістом активної фази відносно носія та зі співвідношенням металів Co: Ni = 60:40. Саме такий склад зразка було обрано через його високу каталітичну активність у серії нанесених на SiC каталізаторів. Однак, цей зразок не показав прийнятної кількості синтезованого метану навіть за високих температур. Тому було вирішено

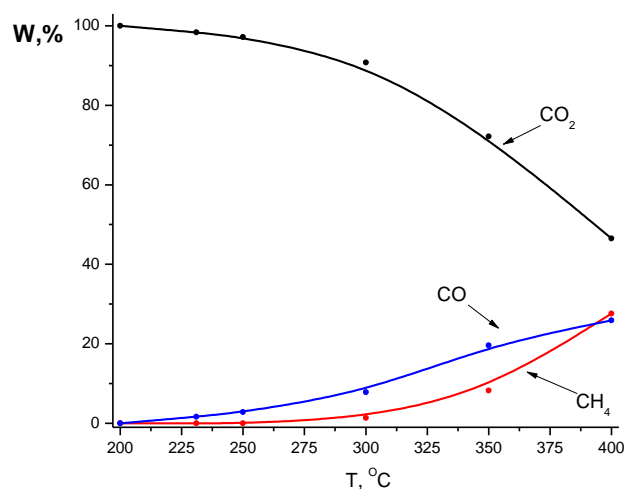
синтезувати серію з вмістом активної фази 60 % від маси носія. Питома площа носія становила 150 м<sup>2</sup>/г. Каталітична активність зразків вимірювалась при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом реакційної суміші, як було описано у розділі 2. Склад синтезованих каталізаторів наведений у таблиці 4.8.

Таблиця 4.8.

### Склад каталізаторів і кількість CH<sub>4</sub> (%) при 400 °С

Зразок	Склад зразків за металами, мас. %		W, % T = 400 °С
	Co	Ni	
(Co <sub>60</sub> Ni <sub>40</sub> )20%/ТРГ	60	40	27,6
(Ni <sub>100</sub> )60%/ТРГ	0	100	21,8
(Co <sub>60</sub> Ni <sub>40</sub> )60%/ТРГ	60	40	36,7
(Co <sub>80</sub> Ni <sub>20</sub> )60%/ТРГ	80	20	26,6
(Co <sub>100</sub> )60%/ТРГ	100	0	28,5

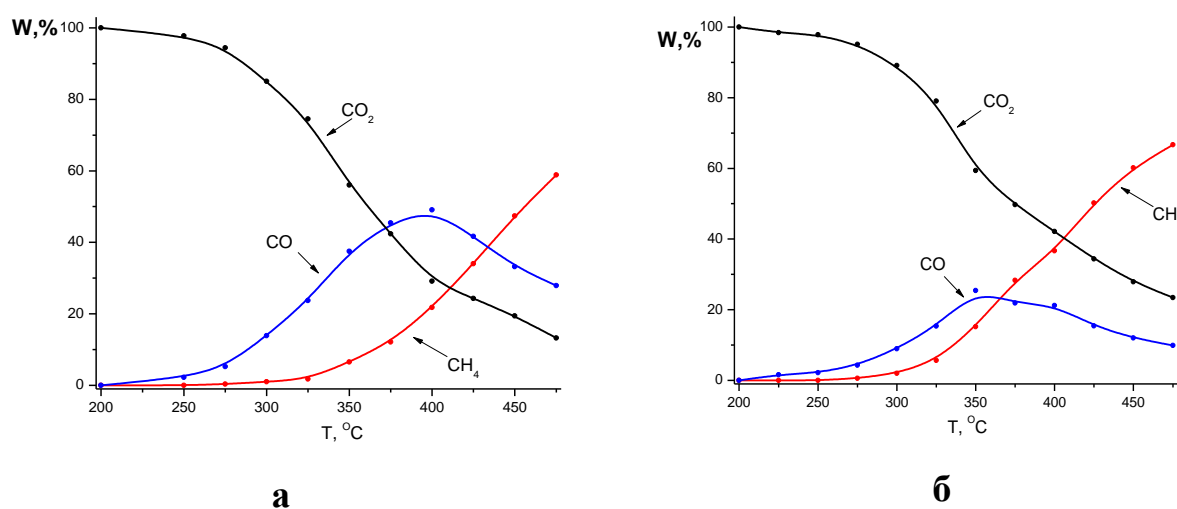
Зразок (Co<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>)20 %/ТРГ (рис. 4.31) характеризується дуже повільним зростанням швидкості реакції. Кількості CO є більшими за CH<sub>4</sub> протягом майже усього температурного інтервалу дослідження. Максимуми монооксиду вуглецю та метану спостерігались при 400 °С і становили 25,89 та 27,6 %, відповідно.



**Рис.4.31.** Залежність складу реакційної суміші: CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> (W, %) від температури для зразка (Co<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>)20%/ТРГ.

Загалом серія каталізаторів на основі ТРГ з вмістом металів 60% має більш високі робочі температури. Для зразка  $(\text{Ni}_{100})60\%/ТРГ$  наявне чітке домінування процесу утворення монооксиду вуглецю над іншими каталітичними перетвореннями (рис.4.32 а). Лише за температур вище  $440^{\circ}\text{C}$  переважаючим продуктом реакції стає метан. Максимум  $\text{CO}$  спостерігається при  $400^{\circ}\text{C}$  і становить 49,09 %. Максимальна кількість метану зареєстрована при  $475^{\circ}\text{C}$  - 58,87 %.

Зразок  $(\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40})60\%/ТРГ$  (рис. 4.32 б) показує найвищу активність серед всіх зразків в межах серії каталізаторів на основі ТРГ з вмістом активної фази 60 %. І хоча типи температурних кривих цього зразка мають схожий з попереднім зразком вигляд, робочий температурний діапазон цього каталізатора помітно зсунутий до менших температур. Максимум  $\text{CO}$  знаходиться при  $350^{\circ}\text{C}$ , що на  $50^{\circ}\text{C}$  менше для аналогічного максимуму зразка  $\text{Ni}_{100}$ . Найвища кількість метану спостерігалась при  $475^{\circ}\text{C}$  і становила 66,71%.

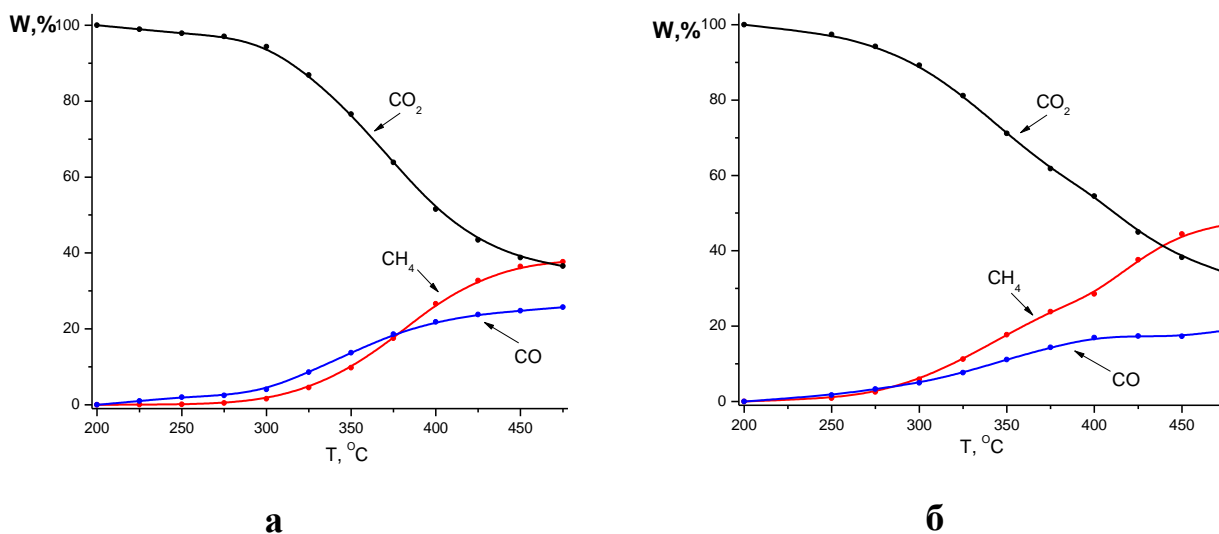


**Рис. 4.32.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразків  $(\text{Ni}_{100})60\%/ТРГ$  (а) та  $(\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40})60\%/ТРГ$  (б).

Зразок  $(\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20})60\%/ТРГ$  демонструє найнижчий показник кількості метану серед усіх зразків серії (рис. 4.33 а). Максимальна отримана

концентрація метану складала 37,68 % при 475 °С. Максимум СО становив 25,74 % при тій же температурі.

На рис. 4.33 б представлені криві залежностей кількостей  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  від температури в проточному реакторі для зразка  $(\text{Co}_{100})60\%/ \text{ТРГ}$ . Даний каталізатор має максимуми монооксиду вуглецю (18,87 %) та метану (46,93 %) при 475 °С.

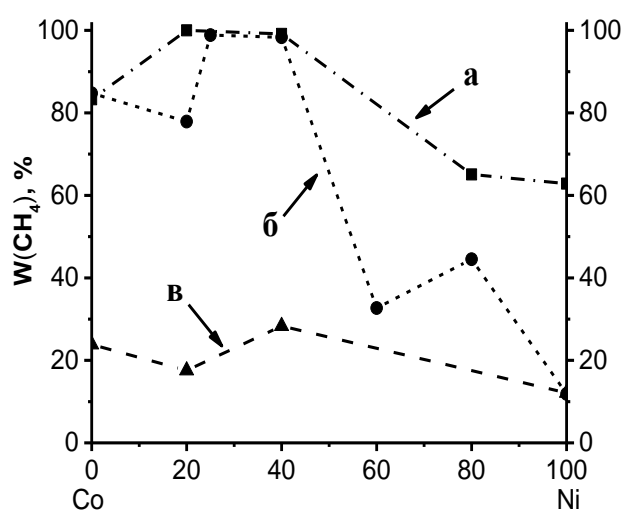


**Рис. 4.33.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразків  $(\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20})60\%/ \text{ТРГ}$  (а) та  $(\text{Co}_{100})60\%/ \text{ТРГ}$  (б).

Каталізатори на основі ТРГ показали гіршу каталітичну активність, ніж на основі карбиду кремнію.

Ця закономірність може бути пов'язана із взаємодією металічного  $\text{Co}$  та  $\text{Ni}$  з аморфним карбоном. Було встановлено, що на поверхні каталізаторів в умовах каталізу утворюються інтермедіати типу  $\text{Co}_2\text{C}$  з наступним перетворенням аморфного карбону в графітований. При цьому з підвищенням температури кількість графітованого карбону збільшувалась, а зерна  $\text{Co}$  перетворювались в інтеркальовані кристаліти, оточені багат шаровим графітованим карбоном. Це можна пояснити слабкою взаємодією  $\text{Co}$  з графітованим  $\text{C}$ , що призводить до збільшення розмірів частинок металу та зменшення кількості частинок на одиницю поверхні. В

умовах приготування каталізаторів спікання часточок Со призводило до зменшення частинок активної фази на поверхні. А реакція гідрогенізації ускладнюється, якщо частинки Со покриті багат шаровим графітованим карбоном. Так активність зразків на основі ТРГ невисока, оскільки каталітичний процес по суті розділений на дві реакції: активована Ні та Со каталітична реакція перетворення карбону з аморфної форми у більш впорядковану та сама реакція метанування [122,123].



**Рис.4.34** Залежність кількості утвореного  $\text{CH}_4$  від складу за металами для зразків нанесених на а –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (275°C), б –  $\text{SiC}$ (400°C), в – ТРГ(400°C).

Як видно з ізотерм кількостей метану для нанесених зразків (рис.4.34) найменш активними виявились нанесені на ТРГ зразки. Така низька активність швидше за все пов'язана зі специфічною взаємодією металічних Со та Ні з поверхнею носія. З підвищенням температури зерна металів активної фази перетворювались в інтеркальовані кристаліти, оточені багат шаровим графітованим карбоном, що значно знижує активність у реакції гідрогенування.

Каталізатори, нанесені на оксид алюмінію проявляють найвищу активність порівняно з іншими нанесеними каталізаторами. Це пов'язано зі

здатністю оксиду алюмінію адсорбувати  $\text{CO}_2$ , що сприяє підвищенню активності зразків.

Виходячи з приведених вище досліджень, можна зробити наступні висновки:

1. Метод синтезу  $\text{Co-Ni/Al}_2\text{O}_3$  каталізаторів має значний вплив на їх каталітичні та структурні характеристики. Зразки синтезовані методом розкладу нітратів проявляють повне перетворення вуглекислого газу вже при  $275\text{ }^\circ\text{C}$ , що є досить високим результатом для каталізаторів такого типу. Мікрофотографії цих зразків показують набагато вищу ступінь дефектності поверхні порівняно із зразками синтезованими за іншими методиками.
2. Нанесені на  $\text{SiC}$   $\text{Co-Ni}$  каталізатори проявляють значно нижчу активність порівняно з нанесеними на оксид алюмінію зразками, що обумовлено низькою питомою поверхнею карбїду силїцію. Внаслідок цього активна фаза знаходиться в об'ємі носія є скоріше масивною, аніж розташованою на його поверхні.
3. Для  $\text{Co-Ni}$  каталізаторів нанесених на ТРГ притаманна невисока активність з водночас значними кількостями монооксиду вуглецю серед продуктів реакції. Це може бути пов'язано зі специфічною взаємодією металічної фази з аморфним карбоном. Наслідком цього процесу є значна карбонізація поверхні металу, що і призводить до суттєвого зниження каталітичної активності.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4**

120. М.Жлуденко; Т.Захарова; С.Гайдай; А.Яцимирський. Активність Со-Ni нанесених на терморозширений графіт та SiC каталізаторів в реакції  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ . *Вісник Київського національного університету. Хімія*, **2015**, 1(51), 54-56.
121. О.В. Іщенко; М.Г. Жлуденко; О.А. Бєда; А.Г. Дяченко; С.В. Гайдай. Вплив способу одержання Со-Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  систем на їх каталітичну активність у реакції метанування  $\text{CO}_2$ . *Вісник Київського національного університету. Хімія*, **2017**, 1(53), 64-68.
122. Derbyshire, F. J.; Presland, A. E.; Trimm, D. L. Graphite formation by the dissolution—precipitation of carbon in cobalt, nickel and iron. *Carbon*, **1975**, 13(2), 111-113.
123. Nakamura, J.; Tanaka, K. I.; Toyoshima, I. Reactivity of deposited carbon on Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst. *Journal of Catalysis*, **1987**, 108(1), 55-62.

**РОЗДІЛ 5**  
**КАТАЛІТИЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**  
**Co-Fe КАТАЛІЗАТОРІВ**

**5.1. Масивні Co-Fe каталізатори.**

Систематичне вивчення кобальт-залізної металічної системи пов'язано з відомою високою активністю кобальту в реакції метанування CO<sub>2</sub>. Ферум, в свою чергу, відіграє роль структуруючого компоненту, надаючи системі стійкості до спікання [125]. Ще однією важливою особливістю каталізаторів на основі Fe є утворення поверхневих форм вуглецю: ізольовано-адсорбованого атомного карбону (C<sub>α</sub>), полімерного поверхневого карбону (C<sub>β</sub>), карбиду заліза (C<sub>γ</sub>) та графітизованого вуглецю (C<sub>δ</sub>), кожен із яких проявляє специфічну активність при гідрогенуванні CO<sub>x</sub> [126-128]. Склад каталізаторів та кількість утвореного CH<sub>4</sub> наведено в табл. 5.1

*Таблиця 5.1.*

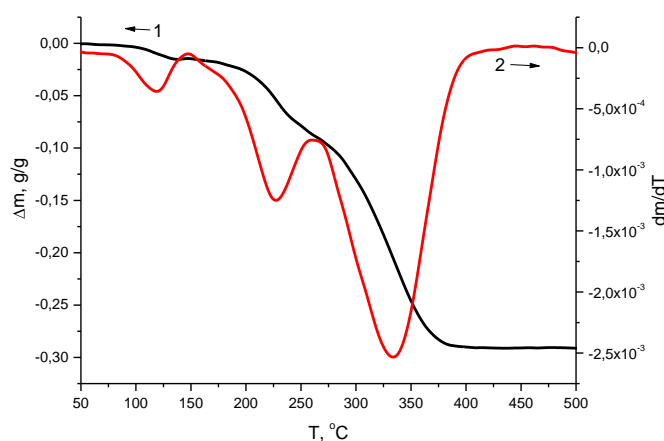
**Склад каталізаторів та кількість утвореного CH<sub>4</sub> (%) при 300 °С.**

Зразок	Склад за металами, мас. %		W, % T = 300°C
	Co	Fe	
Co <sub>100</sub>	100	0	53,56
Co <sub>97</sub> Fe <sub>03</sub>	97	3	97,16
<b>Co<sub>93</sub>Fe<sub>07</sub></b>	<b>93</b>	<b>7</b>	<b>99,26</b>
Co <sub>90</sub> Fe <sub>10</sub>	90	10	85,85
Co <sub>85</sub> Fe <sub>15</sub>	85	15	89,52
Co <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub>	80	20	51,85
Co <sub>75</sub> Fe <sub>25</sub>	75	25	51,93
Co <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>	70	30	43,51
Co <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>	50	50	10,84
Co <sub>25</sub> Fe <sub>75</sub>	25	75	8,34
Co <sub>20</sub> Fe <sub>80</sub>	20	80	7,16
<b>Co<sub>15</sub>Fe<sub>85</sub></b>	<b>15</b>	<b>85</b>	<b>15,46</b>
Co <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub>	10	90	0,36
Fe <sub>100</sub>	0	100	0,31

Опис методу синтезу зразків наведений у розділі 2. Каталітична активність вимірювалась відповідно до методики наведеної у розділі 2.

Для визначення оптимальної температури попереднього відновлення активної фази каталізаторів було проведено термогравіметричне дослідження згідно з методом описаним у розділі 2.

На рис. 5.1. приведена типова для зразків системи Co-Fe температурна залежність втрати маси при відновленні зразка у суміші Ar+H<sub>2</sub>. На диференціальній кривій спостерігається три діапазони втрати маси. Два з них лежать при низьких температурах. Третій розташований в інтервалі 260-375°C, і саме він відповідає процесу відновлення оксидної фази. Тому попереднє відновлення каталізатора буде доцільним проводити саме при температурі 375°C, запобігаючи можливому спіканню та термодеструкції частинок зразка.

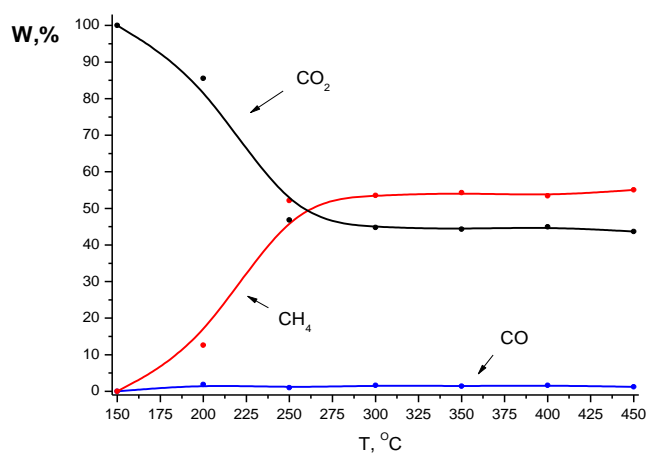


**Рис. 5.1.** Температурна залежність втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для зразка Co<sub>93</sub>Fe<sub>07</sub>

Для розрахунку використані отримані експериментальні дані для другого температурного підйому, оскільки перший підйом, через припрацювання каталізатора, характеризується помітно меншою каталітичною активністю зразків. Температурний гістерезис після припрацювання каталізатора не спостерігається, тому будуть наводитись лише криві, що відповідають

нагріванню зразків. Метан та монооксид карбону – основні газоподібні продукти даної каталітичної реакції. Для визначення активності каталізаторів враховували наступні параметри: максимальна кількість метану, максимальна селективність за метаном і температура максимальної кількості метану.

Для зразка  $\text{Co}_{100}$  (рис. 5.2) спостерігається стрімке зростання кількості метану за низьких температур та вихід на «плато» близько  $275^\circ\text{C}$ . Концентрація метану при цьому становить 51,3%. Кількості  $\text{CO}$  не перевищують 2% протягом усього температурного інтервалу реакції.



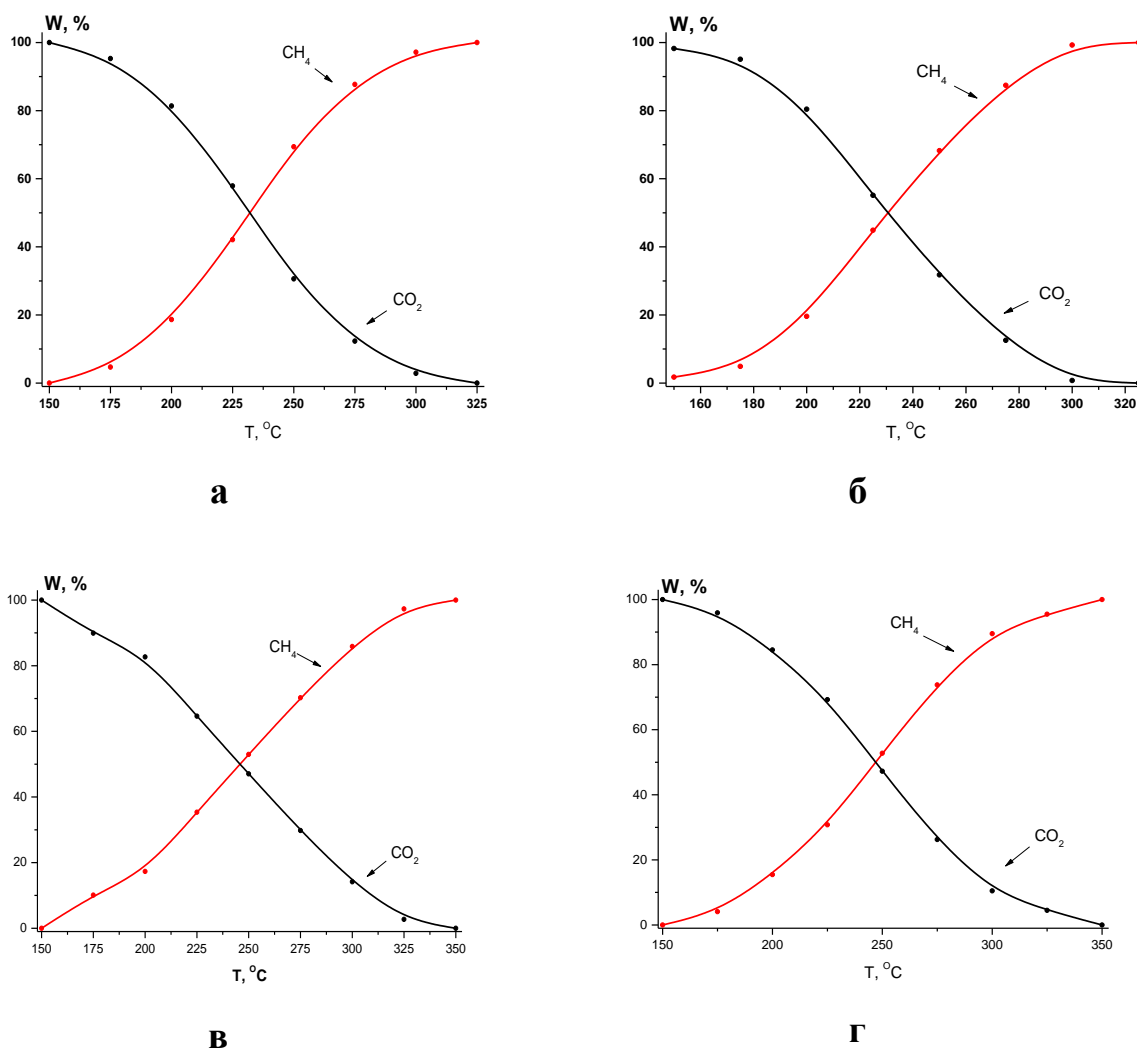
**Рис. 5.2.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразка  $\text{Co}_{100}$

Для зразка  $\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}$  (рис. 5.3 а) наявне рівномірне зростання виходу метану. Крива має пологий вигляд та сягає 100% при температурі  $325^\circ\text{C}$ . Це значно вищий показник у порівнянні зі зразком чистого кобальту, де температури повного перетворення досягнуто не було. Також варто відзначити цілковиту відсутність навіть слідових кількостей монооксиду вуглецю серед продуктів реакції.

Зразок  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  (рис. 5.3 б) показав найвищу активність серед усіх зразків серії. Повне перетворення  $\text{CO}_2$  спостерігається вже близько  $300^\circ\text{C}$ , що дещо нижче ніж для попереднього зразка. Метан є єдиним продуктом реакції для цього зразка.

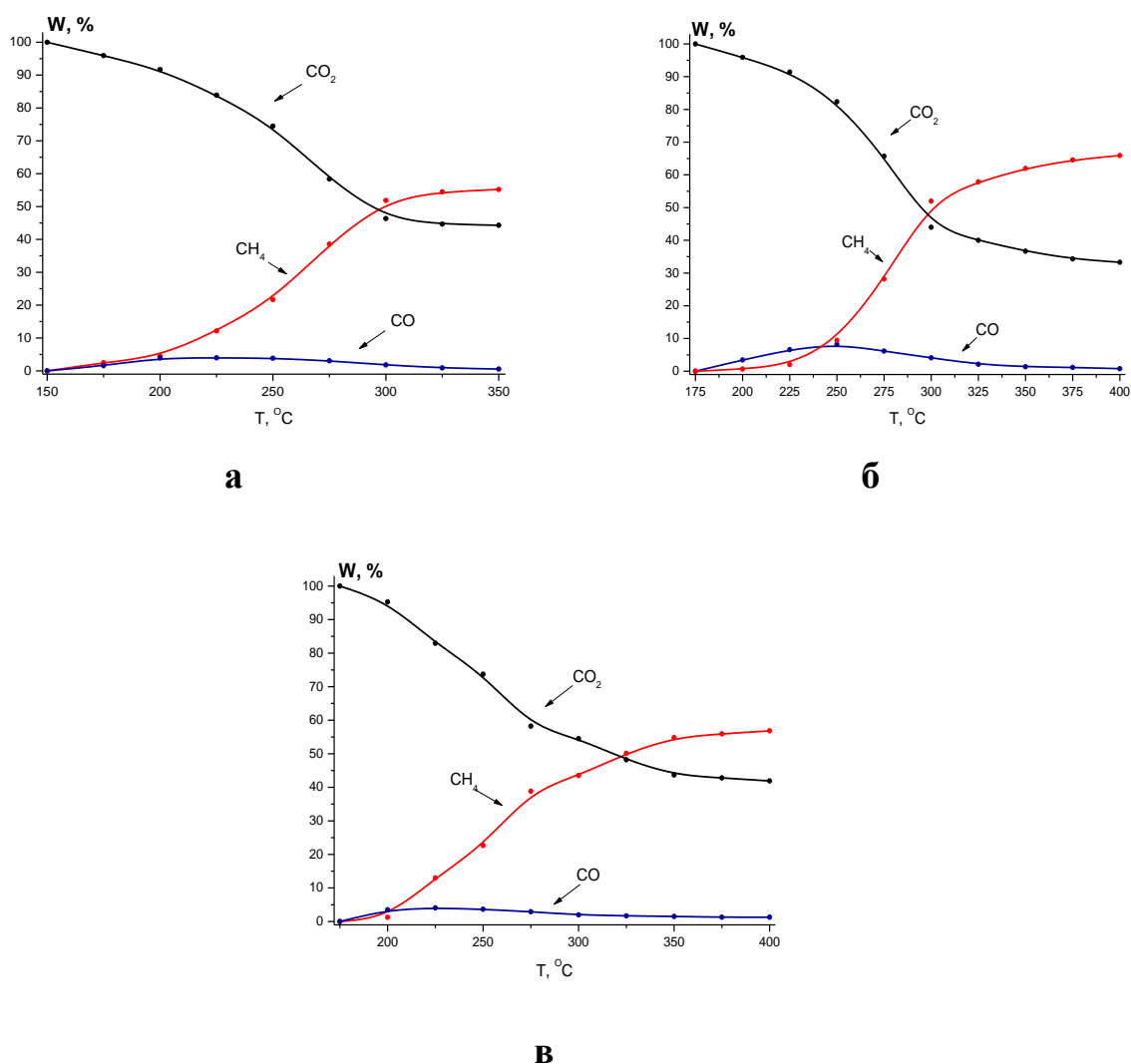
Зразок  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  (рис. 5.3 в) характеризується поступовою, майже лінійною температурною залежністю кількості метану. Температура повного перетворення вуглекислого газу сягає  $350^\circ\text{C}$ . Активність цього зразка дещо нижча у порівнянні з попередніми, що може бути наслідком збільшення концентрації заліза у складі каталізатора. Утворення  $\text{CO}$  також не спостерігається.

Для зразка  $\text{Co}_{85}\text{Fe}_{15}$  (рис. 5.3 г) спостерігаються аналогічні залежності для  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}_2$  з досягненням повного перетворення при  $350^\circ\text{C}$ . Утворення оксиду вуглецю не зареєстровано.



**Рис. 5.3.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразків  $\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}$  (а),  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  (б),  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  (в),  $\text{Co}_{85}\text{Fe}_{15}$  (г).

Як видно з наведених температурних залежностей (рис. 5.4 а), зразок  $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}$  показує значно меншу каталітичну активність. В заданому температурному інтервалі повне перетворення  $\text{CO}_2$  не досягається. Максимальна концентрація метану була зареєстрована при  $350^\circ\text{C}$  і становила 55,2 %. Також для цього каталізатора було зареєстровано невелику кількість  $\text{CO}$  в області середніх температур. Варто зазначити, що концентрація  $\text{CO}$  сягає максимуму (3,95 %) за температури  $225^\circ\text{C}$  та з подальшим збільшенням температури зникає.



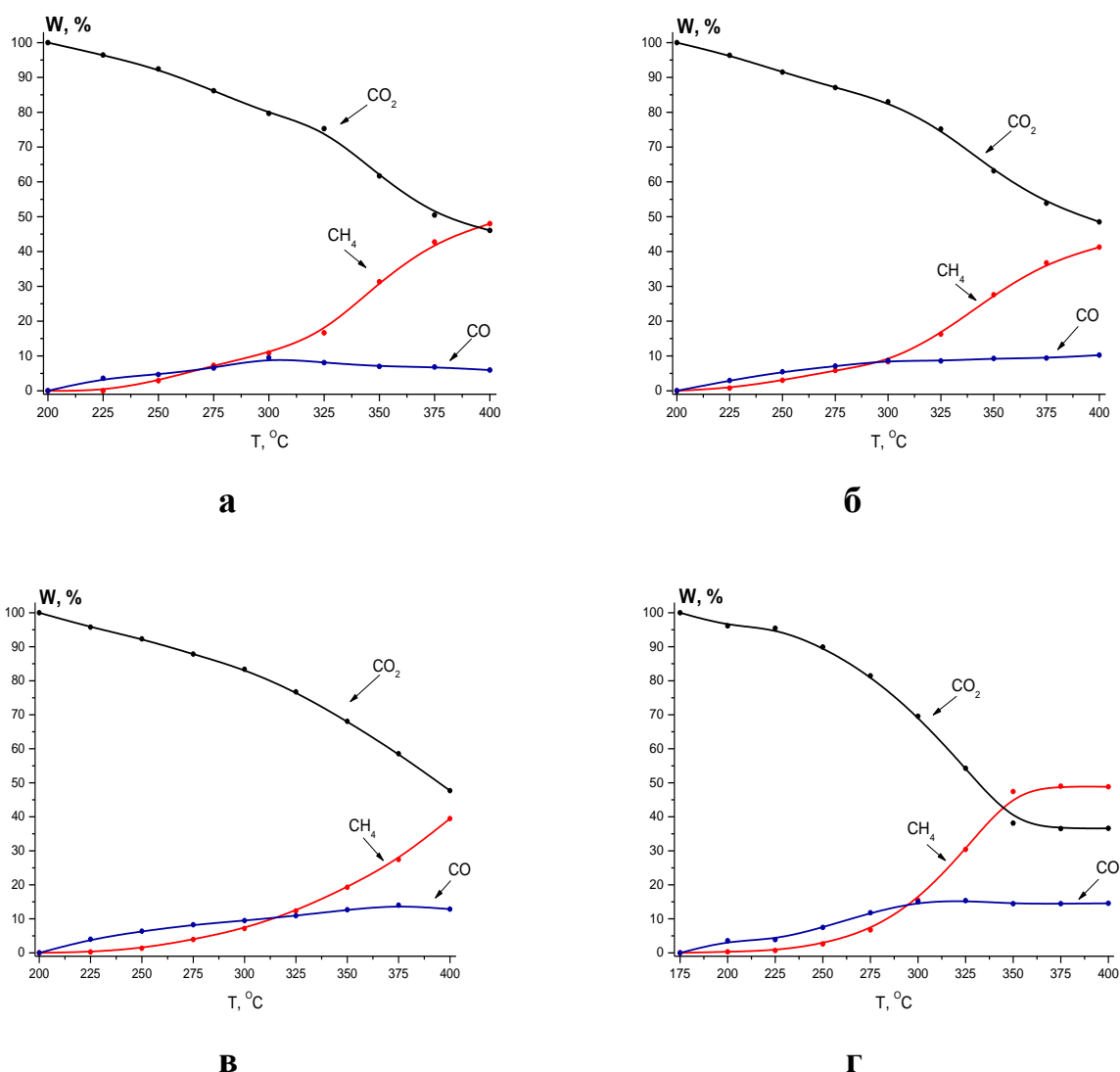
**Рис. 5.4.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразків  $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}$  (а),  $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$  (б),  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$  (в)

Для зразка  $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$  (рис. 5.4 б) спостерігається повільне зростання кількості метану за низьких температур з виходом на поличку насичення вже при  $300^\circ\text{C}$ . В інтервалі  $175\text{-}240^\circ\text{C}$  переважаючим є процес утворення  $\text{CO}$ , однак, зі збільшенням температури процес утворення  $\text{CH}_4$  стає основним. Максимальна кількість метану становила  $65,92\%$  при  $400^\circ\text{C}$ , максимум  $\text{CO}$  зареєстрований за температури  $250^\circ\text{C}$  і становив  $8,24\%$ .

З кривої кількості  $\text{CH}_4$  для зразка  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$  (рис. 5.4 в) можна побачити рівномірне зростання протягом усього температурного інтервалу перебігу реакції. Максимальна зареєстрована концентрація метану складає  $56,8\%$  за температури  $400^\circ\text{C}$ . Пік виходу  $\text{CO}$  знаходиться у діапазоні  $175\text{-}300^\circ\text{C}$  з максимумом при  $200^\circ\text{C}$ , що відповідає  $4,06\%$ .

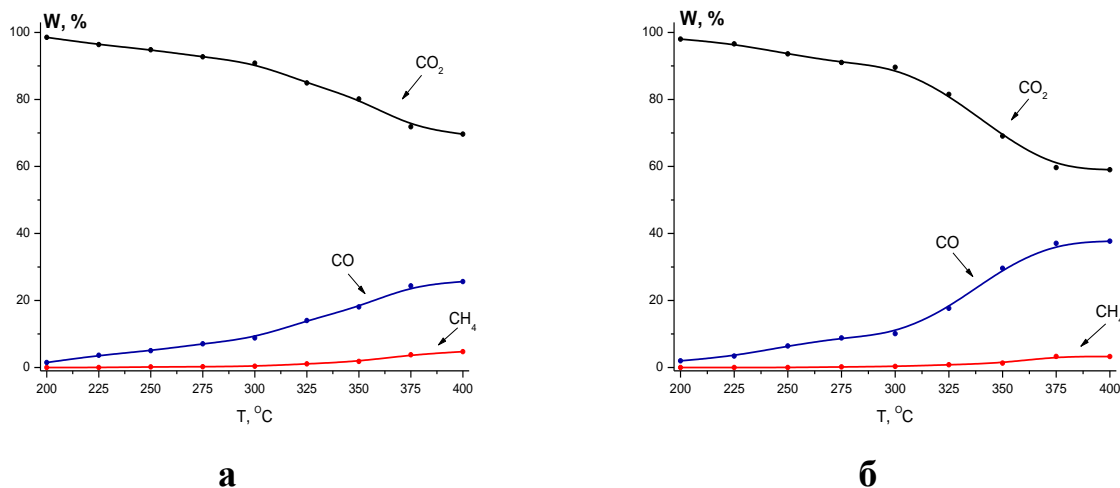
Температурні залежності для зразків  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ ,  $\text{Co}_{25}\text{Fe}_{75}$  і  $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80}$  мають схожий вигляд (рис. 5.5 а – 5.5 в). Каталізатори характеризуються більш пологими кривими кількості метану та конверсії  $\text{CO}_2$ . Нижні температури початку роботи для цих зразків більш ніж на  $25^\circ\text{C}$  вищі порівняно з попередніми. Для всіх трьох зразків у діапазоні  $200\text{-}315^\circ\text{C}$  кількості утвореного  $\text{CO}$  значно вищі за  $\text{CH}_4$ , та з підвищенням температури процес метанування знову стає домінуючим. Варто зазначити, що із зростанням концентрації феруму у складі зразків кількість монооксиду вуглецю збільшуються, а метану помітно падають, та загалом область роботи каталізатора зсувається до вищих температур. Максимуми концентрацій  $\text{CH}_4$  для зразків  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ ,  $\text{Co}_{25}\text{Fe}_{75}$  і  $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80}$  знаходяться при  $400^\circ\text{C}$  та складають, відповідно,  $48\%$ ,  $41,27\%$  та  $39,5\%$ . Пік  $\text{CO}$  для цих каталізаторів уширений і покриває увесь температурний інтервал реакції.

Для зразка  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$  (рис. 5.5 г) спостерігаються схожі залежності. Крива кількості метану показує помітне зростання починаючи з  $250^\circ\text{C}$  та сягає області насичення при  $350^\circ\text{C}$ . При цьому концентрація  $\text{CH}_4$  складає  $47,5\%$ . Доля  $\text{CO}$  у продуктах реакції збільшується до  $12,83\%$ .



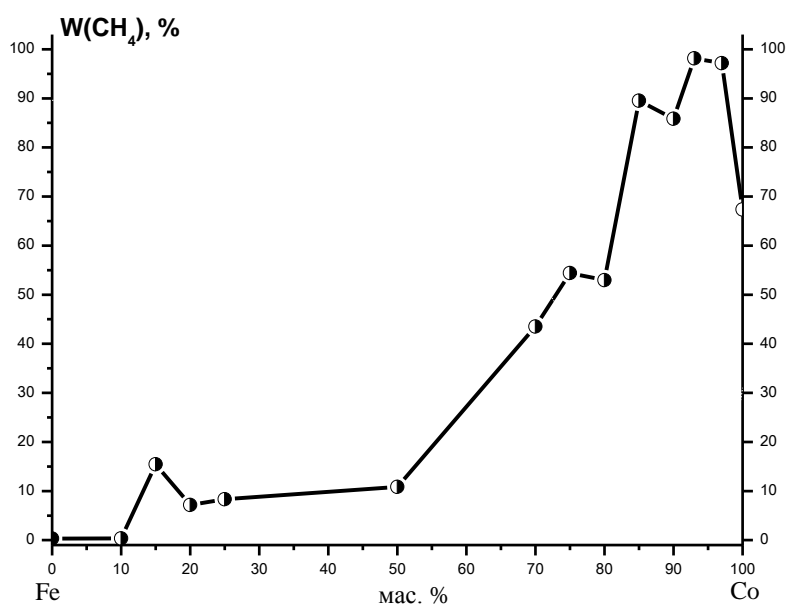
**Рис. 5.5.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразків  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  (а),  $\text{Co}_{25}\text{Fe}_{75}$  (б),  $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80}$  (в),  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$  (г).

Для зразків  $\text{Co}_{10}\text{Fe}_{90}$  та  $\text{Fe}_{100}$  (рис. 5.6) спостерігаються лише незначні кількості метану за високих температур. Кількість  $\text{CO}$  становить 25 % та 37,7 %, відповідно, за температури  $400^\circ\text{C}$  при конверсії вуглекислого газу близько 30 %. Максимуми  $\text{CH}_4$  не перевищують 5% для обох каталізаторів.



**Рис. 5.6.** Залежність складу реакційної суміші: CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> (W, %) від температури для зразків Co<sub>10</sub>Fe<sub>90</sub> (а), Fe<sub>100</sub> (б).

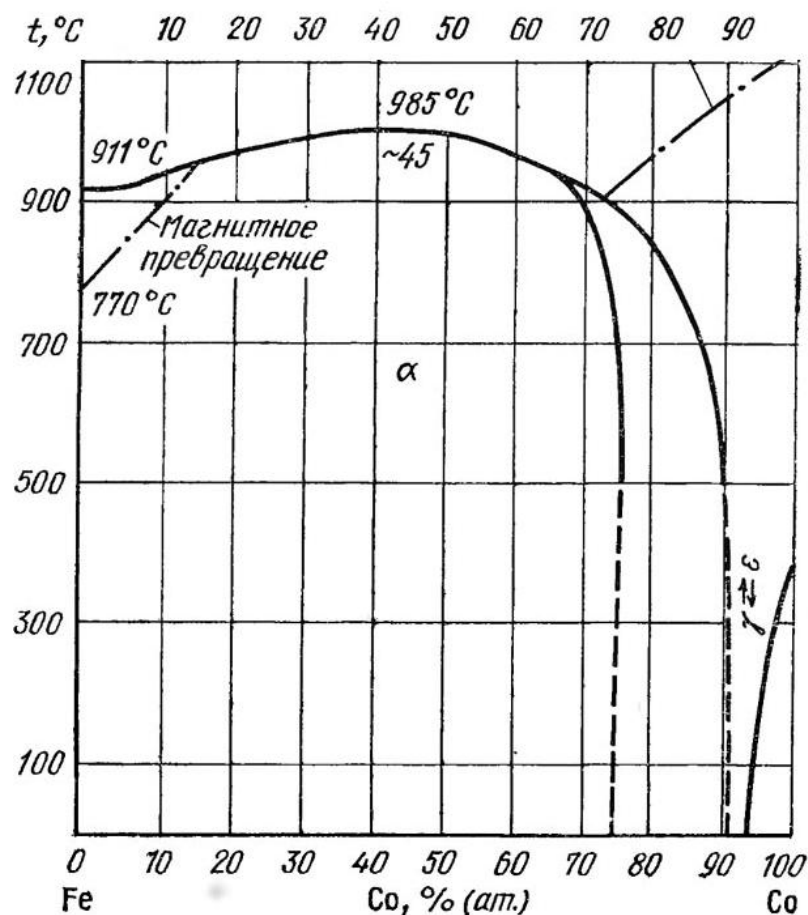
Для відображення активності одержаних зразків було побудовано залежність ізотерми каталітичної активності (300 °C) від складу активної фази (рис. 5.7). Таку температуру було обрано для зручності порівняння, оскільки за цієї температури досягнуто 100 % перетворення вуглекислого газу на метан для активного зразка.



**Рис. 5.7.** Залежність кількості утвореного CH<sub>4</sub> за температури 300 °C від вмісту Co (мас.%) у активній фазі каталізатора.

Найвищу активність продемонстрували каталізатори в інтервалі концентрацій кобальту 85 – 97 мас.% ( $\text{Co}_{85}\text{Fe}_{15}$ ,  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ ,  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ ,  $\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}$ ). Вони показують повне перетворення  $\text{CO}_2$  зі збереженням високої селективності відносно  $\text{CH}_4$ . Також слід відмітити, що зразки з низьким вмістом кобальту, до 50 мас.%, мають приблизно рівні кількості  $\text{CO}$  і  $\text{CH}_4$ . Монооксид вуглецю практично зникає при досягненні 70 мас.%  $\text{Co}$ . Варто зазначити, що для зразка індивідуального  $\text{Co}$  кількість утвореного  $\text{CH}_4$  не досягає 100 %-го виходу. Проте, навіть відносно невеликі добавки заліза помітно збільшують вихід метану.

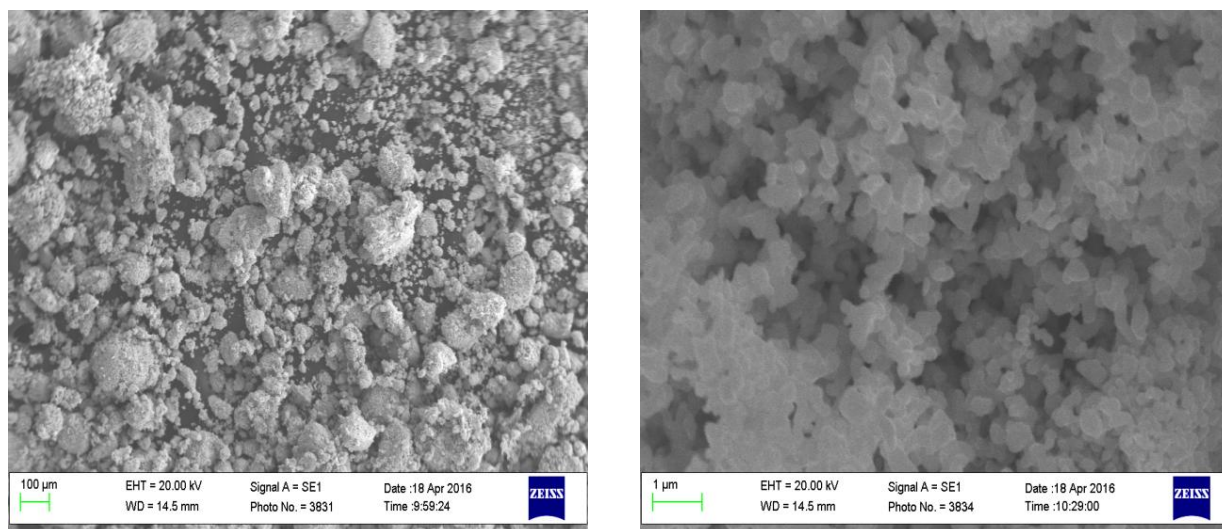
З отриманих даних можна зробити висновок, що найбільш активні зразки знаходяться в області високих концентрацій кобальту. Згідно з фазовою діаграмою (рис.5.8) системи  $\text{Co-Fe}$  в цьому діапазоні концентрацій існує область неоднорідності. Для твердих розчинів з 91-97 мас. %  $\text{Co}$  наявний дифузний перехід від фаз  $\gamma+\alpha$  до  $\epsilon$ -фази, при чому температура самого переходу наближається до кімнатної ( $\gamma$  – гране-центрований кубічний розчин  $\text{Co-Fe}$ ;  $\alpha$  – об'ємо-центроване кубічне залізо;  $\epsilon$  – нормальний гексагональний  $\text{Co}$ ). Відомо, що каталітична активність сумішей залежить від фазового складу. Гетерогенні суміші мають вищу каталітичну активність ніж гомогенні, тобто наявність границі розділу двох різних твердих фаз підвищує активність зразків [129]. Отже, спостерігаємий ефект збільшення каталітичної активності пов'язаний із наявністю границь розділу фаз. Таким чином, склад самого активного каталізатора ( $\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}$ ) відповідає переходу  $\gamma\leftrightarrow\epsilon$ -фаз.



**Рис. 5.8.** Діаграма стану системи Co-Fe [130]

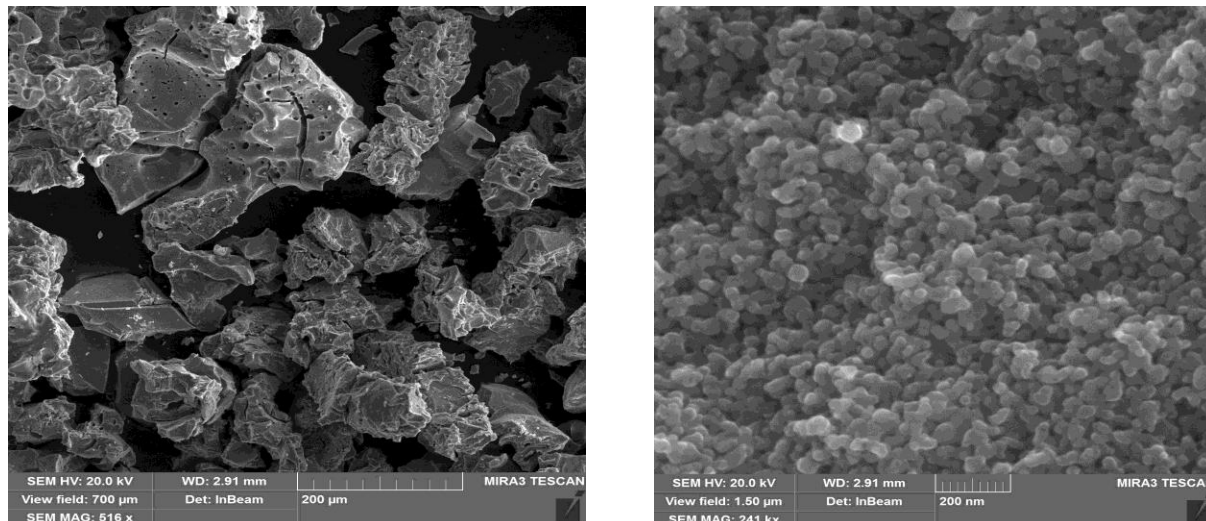
Оскільки каталізатори з високим вмістом феруму показують лише невеликі кількості метану на фоні значних кількостей CO, робота з ними не є змістовною з точки зору виявлення закономірностей реакції метанування. Тому для подальшого порівняльного аналізу та встановлення кінетичних особливостей перебігу реакції в якості неактивного зразка було обрано зразок  $\text{Fe}_{85}\text{Co}_{15}$ . Кількість  $\text{CH}_4$  для цього зразка становить близько 15% за температури 300 °C, що є цілком прийнятним результатом.

Каталізатори з Co-Fe активною фазою досліджувалися методом СЕМ. Для чистого кобальту на мікрофотографії (рис.5.9) спостерігаємо рихлі частинки з середнім розміром 40 мкм. Часточки мають переважно правильну, сферичну будову, що може пояснюватись гексагональною ґраткою чистого кобальту. Дефектність поверхні дещо знижена у порівнянні з активним зразком, наслідком чого є суттєве зниження каталітичної активності.



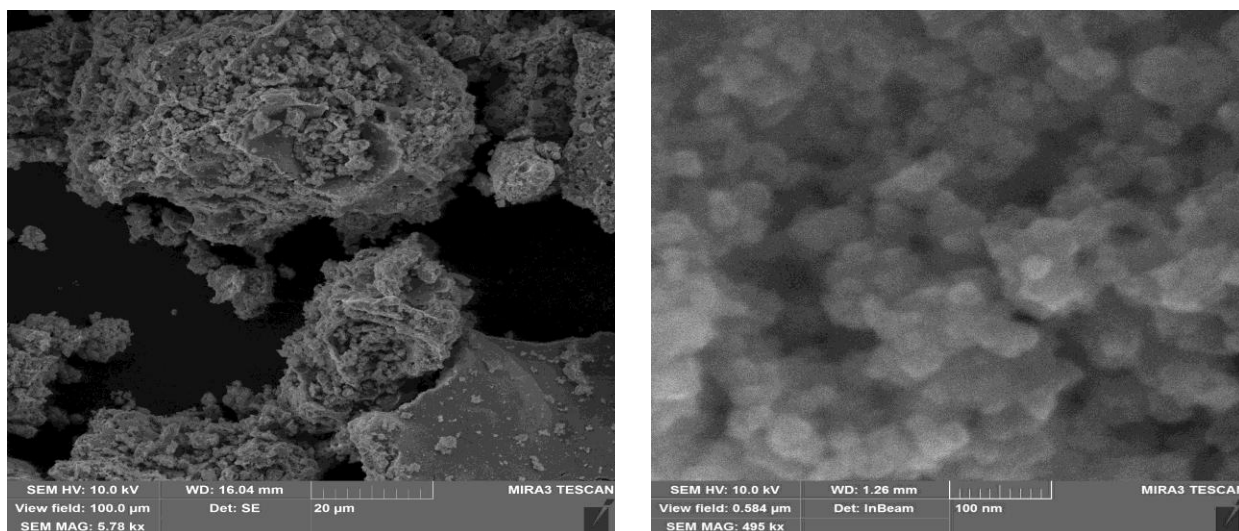
**Рис. 5.9.** Мікрофотографії зразка  $\text{Co}_{100}$ .

Зразок чистого заліза (рис. 5.10) на відміну від інших має чітко виражену лускату структуру, що є наслідком нашарування нових порцій металу на поверхню частинок у процесі синтезу. Часточки мають неправильну форму з середнім розміром близько 100 мкм.

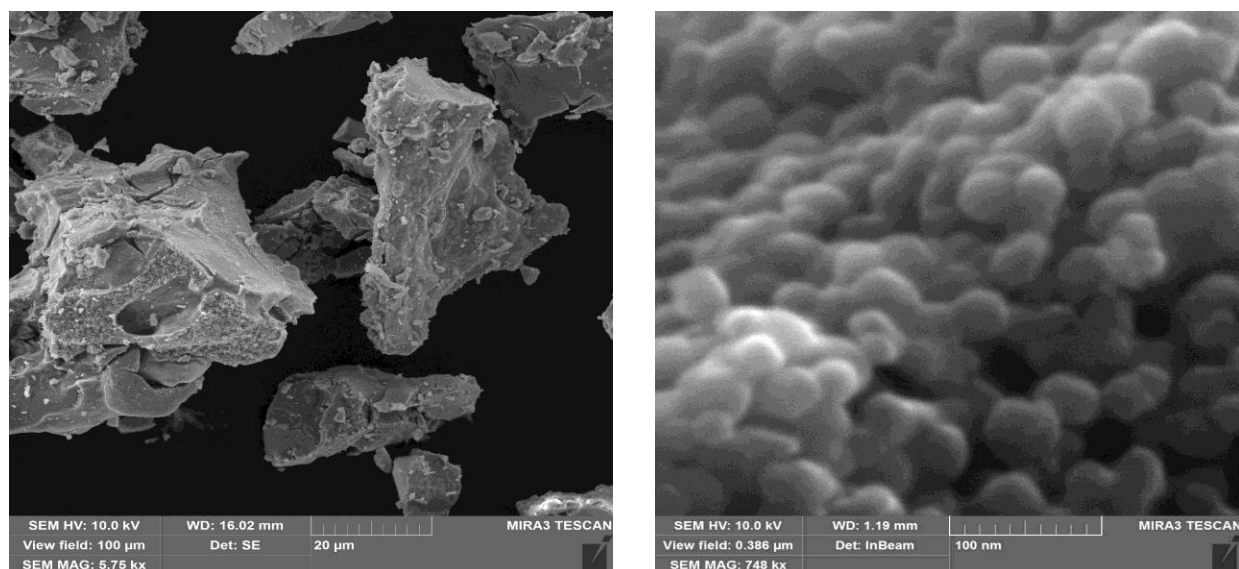


**Рис. 5.10.** Мікрофотографії зразка  $\text{Fe}_{100}$ .

На рис. 5.11 та 5.12 наведені мікрофотографії найбільш активного ( $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ ) та менш активного зразків ( $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$ ).



**Рис. 5.11.** Мікрофотографії зразка  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ .



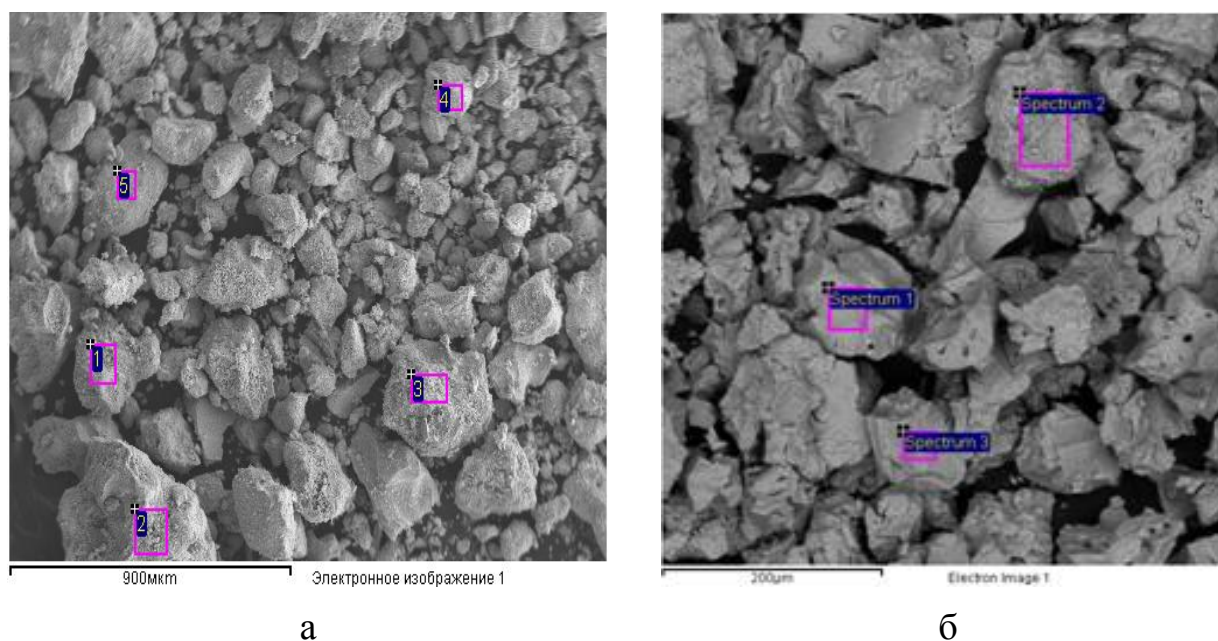
**Рис. 5.12.** Мікрофотографії зразка  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$ .

На мікрофотографії активного каталізатора видно його більш дефектну поверхню у порівнянні з неактивним (масштаб 20 мк). При збільшенні зображення до нанометрового діапазону аналіз показує наявність агломератів розміром близько 80-100 нм. Для неактивного зразка спостерігаються більші агломерати, які, імовірно, були отримані при спіканні. Причому, розмір окремих частинок становить близько 40 нм для  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  та близько 80 нм для  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$ . Поверхневий шар активного зразка має значно складнішу топологію та більш піноподібну, рихлу структуру, що має позитивний вплив на

кількість каталітичних центрів. Питома поверхня для всіх досліджених зразків становила близько  $18 \text{ м}^2/\text{г}$ , що свідчить про відсутність значної різниці в доступній поверхні.

Макроскопічна структура зразків також має досить суттєві відмінності. Для активної фази каталізатора  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  притаманна невелика кількість агрегатів мікронного діапазону з пористою поверхнею. Середній розмір пор для активного зразка становить менше  $100 \text{ нм}$ , що вказує на наявність як мікро-, так і мезопор. Для  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$  характерні великі агрегати розміром  $10\text{-}50 \text{ мкм}$  з відносно гладкою поверхнею. Також варто зазначити, що ці утворення мають щільну структуру, що складається з  $70\text{-}80 \text{ нм}$  сфероїдальних частинок, які спікаються в товстий шар.

Дані ЕДС СЕМ для зразка індивідуального кобальту (рис. 5.13) показують наявність невеликих кількостей вуглецю, що може свідчити про незначний процес карбонізації поверхні під час перебігу реакції (табл. 5.2). Для зразка індивідуального заліза жодних кількостей карбону зареєстровано не було.



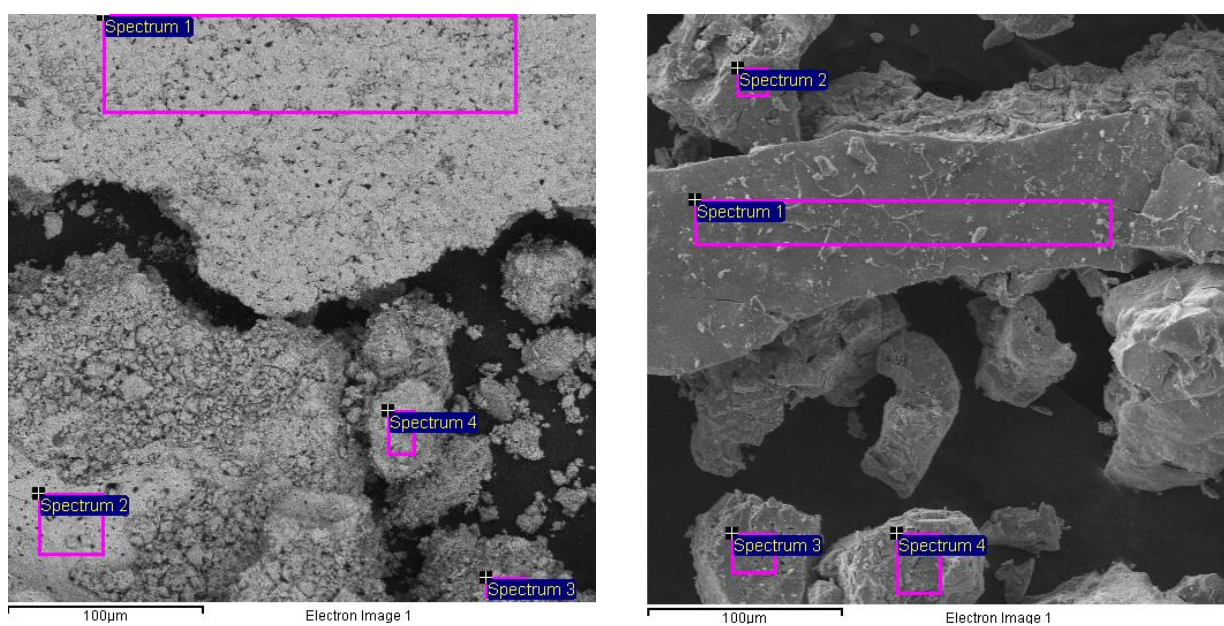
**Рис. 5.13.** Мікрофотографії зразка  $\text{Co}_{100}$  (а) та зразка  $\text{Fe}_{100}$  (б)

Таблиця 5.2.

Дані ЕДС аналізу зразка  $\text{Co}_{100}$  та зразка  $\text{Fe}_{100}$ .

Точка аналізу	Зразок $\text{Co}_{100}$			Зразок $\text{Fe}_{100}$	
	вміст елементів, мас. %			вміст елементів, мас. %	
	Co	O	C	Fe	O
1	76.62	19.85	3.54	72.93	27.07
2	84.51	12.45	3.04	73.65	26.35
3	75.79	21.15	3.06	76.56	23.44
4	78.04	19.05	2.92	-	-

Дані ЕДС СЕМ аналізу  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  та  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$  (рис. 5.14) показують, що для активного зразка співвідношення залишається сталим і відповідає заданому при синтезі (табл. 5.3).



а

б

Рис. 5.14. Мікрофотографії зразка  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  (а) та зразка  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$  (б)

Таблиця 5.3.

Дані ЕДС аналізу зразка  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ .

Точка аналізу	Вміст елементів, мас. %			Співвідн. Fe:Co	
	Fe	Co	O	За аналізом	За синтезом
1	5.25	70.37	24.38	6.95 : 93.05	7:93
2	7.55	89.79	2.66	7.76 : 92.24	
3	9.20	84.40	6.40	9.83 : 90.17	
4	6.50	79.79	13.71	7.53 : 92.47	

Для неактивного співвідношення не зберігається і Co розподілений нерівномірно (табл. 5.4).

Таблиця 5.4.

Дані ЕДС аналізу зразка  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$ .

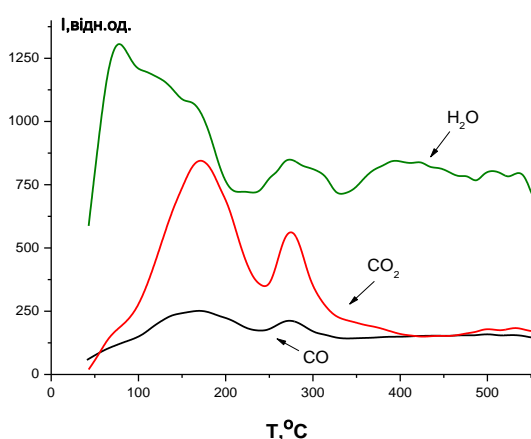
Точка аналізу	Вміст елементів, мас. %			Співвідн. Fe:Co	
	Fe	Co	O	За аналізом	За синтезом
1	56.41	33.93	9.30	62.44 : 37.56	85 : 15
2	81.46	6.04	12.50	93.10 : 6.90	
3	69.00	11.06	19.94	86.19 : 13.81	
4	67.35	10.80	19.46	66.59 : 33.41	

Наявність помітних кількостей кисню є наслідком утворення поверхневого оксидного шару під час пасивації зразків після проведення каталітичних досліджень.

Дані ТПДМС дослідження показали, що для Co-Fe каталізаторів залишаються незмінними температурні інтервали для чотирьох форм CO і

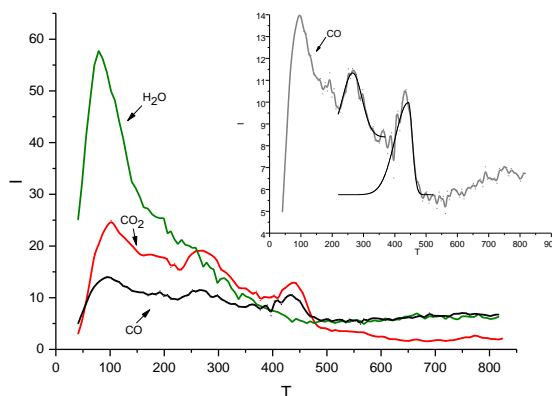
CO<sub>2</sub>, які десорбуються з поверхні зразків, що були і для Co–Ni системи (розділ 3, рис.3.16, 3.19, 3.20, 3.22).

Для зразка чистого кобальту (рис. 5.15) спостерігається три піки десорбції води ( $m/z = 18$ ): фізично-сорбована (110°C), слабо зв'язана (290°C) та широкий пік міцно зв'язаної форми (430°C). ТД-профілі CO ( $m/z = 28$ ) та CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ) мають схожий вигляд. На обох кривих можна виділити два десорбційних піки при 180°C ( $\alpha_2$ - форма) та 280°C ( $\alpha_3$ - форма). Десорбція частинок, що відповідають проміжним інтермедіатам не спостерігається.



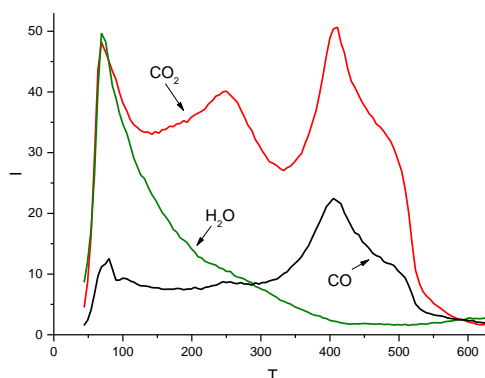
**Рис.5.15.** ТД профілі CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ), CO ( $m/z = 28$ ), H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ) зі зразка Co<sub>100</sub> після каталізу.

Дані ТПДМС дослідження зразка індивідуального заліза (рис.5.16) показують іншу картину. Найявний інтенсивний пік низькотемпературної десорбції води близько 100°C ( $m/z = 18$ ) та три піки десорбції CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ),  $T_m=100^\circ\text{C}$  ( $\alpha_1$ - форма), 280°C ( $\alpha_2$ - форма), 440°C ( $\alpha_4$ - форма). ТД-профіль CO ( $m/z = 28$ ) аналогічний кривій CO<sub>2</sub> і також має три;  $\alpha_1$ -,  $\alpha_2$ -,  $\alpha_4$ -форми. Варто відмітити, що ці піки мають асиметричний вигляд, що характерно для десорбції першого порядку, тобто з поверхні відлітає безпосередньо частинка CO [124].



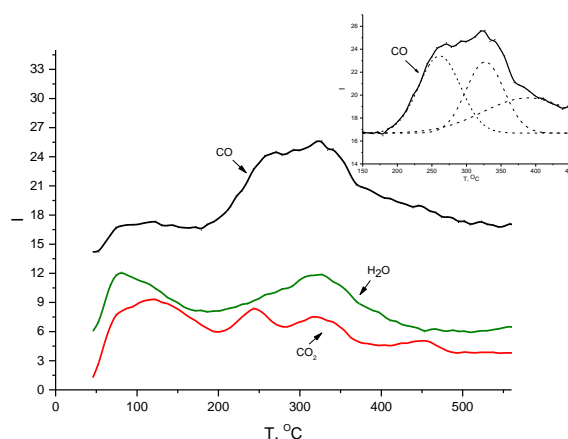
**Рис.5.16.** ТД профілі CO<sub>2</sub> (m/z = 44), CO (m/z = 28), H<sub>2</sub>O (m/z = 18) зразка Fe<sub>100</sub> після каталізу.

Для зразка Co<sub>15</sub>Fe<sub>85</sub> (рис.5.17) спостерігається значна низькотемпературна десорбція води (m/z = 18) в діапазоні температур 60-200°C з чітко вираженим максимумом при 70°C (фізично адсорбована). Також наявні чотири піки температурної десорбції CO<sub>2</sub> (m/z = 44) з T<sub>m</sub>= 70°C (α<sub>1</sub>- форма), 250°C (α<sub>2</sub>- форма) та 410°C, 490°C (α<sub>4</sub>- форми). ТД спектр CO (m/z = 28) аналогічний ТД спектру CO<sub>2</sub> також має чотири максимуми, хоча максимум при 250°C виражений доволі слабо. Температурний діапазон десорбції двох максимумів α<sub>4</sub>- форм CO та CO<sub>2</sub> співпадає з діапазоном роботи каталізатора. Десорбція частинок, що відповідають проміжним інтермедіатам не спостерігається.



**Рис. 5.17.** ТД профілі CO<sub>2</sub> (m/z = 44), CO (m/z = 28), H<sub>2</sub>O (m/z = 18) зі зразка Co<sub>15</sub>Fe<sub>85</sub> після каталізу.

На ТД спектрі для активного зразка (рис. 5.18) наявні два піки десорбції води ( $m/z = 18$ ) з максимумами при температурах  $75^\circ\text{C}$  (фізично сорбована) та  $315^\circ\text{C}$ . Поява саме високотемпературної форми десорбованої води у температурному інтервалі роботи каталізатора свідчить про те, що ця форма виникає в результаті перебігу процесу гідрування на поверхні каталізатора. Також можна спостерігати чотири симетричні піки десорбції  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) з  $T_m = 110^\circ\text{C}$  ( $\alpha_1$ - форма),  $240^\circ\text{C}$  ( $\alpha_2$ - форма),  $315^\circ\text{C}$  ( $\alpha_3$ - форма) та  $450^\circ\text{C}$  ( $\alpha_4$ - форми). ТД спектр  $\text{CO}$  також має чотири максимуми:  $T_m = 110^\circ\text{C}$  ( $\alpha_1$ - форма), уширений максимум десорбції  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) в інтервалі  $200\text{--}450^\circ\text{C}$  можна розкласти на три симетричні індивідуальні піки з  $T_m = 260^\circ\text{C}$  ( $\alpha_2$ - форма),  $315^\circ\text{C}$  ( $\alpha_3$ - форма),  $400^\circ\text{C}$  ( $\alpha_4$ - форми). Форма цих піків симетрична. Це може вказувати на те, що десорбція  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$  перебігає за другим порядком, тобто спершу відбувається десорбція атомарних  $\text{C}$  та  $\text{O}$ , котрі рекомбінують у приповерхневому шарі у відповідні молекули [131]. На користь того факту, що з поверхні каталізатора дійсно десорбуються молекули  $\text{CO}$ , а це не є наслідком дисоціації  $\text{CO}_2$  у камері мас-спектрометра, свідчить значно вища інтенсивність десорбції частинок  $\text{CO}$  порівняно з інтенсивністю десорбції  $\text{CO}_2$ .



**Рис. 5.18.** ТД профілі  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) зі зразка  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  після каталізу.

Загалом, треба зазначити, що на ТД-профілях усіх зразків присутні чітко виражені піки десорбції  $\alpha_3$ -форми  $\text{CO}_2$  та  $\text{CO}$ , які знаходяться в температурному діапазоні роботи каталізаторів (200-450°C). ТД профілі  $\alpha_3$ -форм  $\text{CO}_2$  та  $\text{CO}$  мають симетричний вигляд. Це може вказувати на те, що десорбція  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$  перебігає за другим порядком, тобто спершу відбувається десорбція атомарних  $\text{C}$  та  $\text{O}$ , які у приповерхневому шарі рекомбінують у  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$ , відповідно. Причому, у активного зразка ( $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ ) спостерігається одночасна десорбція  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2\text{O}$  при  $T_m=315^\circ\text{C}$ . Така сама картина спостерігається і для чистого кобальту, тільки у нього кількість десорбованого  $\text{CO}_2$  більша за кількість  $\text{CO}$  при  $T_m=280^\circ\text{C}$ . Якщо десорбція всіх зафіксованих частинок спостерігається із різними  $T_m$ , то активність знижується. Це спостерігається для чистого заліза та неактивного зразка ( $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$ ). Також необхідно відмітити, що тільки для чистого заліза зафіксовано асиметричну форму ТД піка  $\text{CO}$ . Це свідчить про те, що десорбція перебігає за першим порядком, тобто з поверхні чистого заліза десорбується саме молекула  $\text{CO}$ .

Можна зробити припущення, що процес метанування на каталізаторах такого типу повинен включати в себе повну дисоціацію молекули вуглекислого газу на окремі атоми вуглецю та кисню із подальшою їх взаємодією із воднем з утворення метану та води, відповідно.

Для зразків  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$  та  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  до і після каталізу були проведені рентгенофазові дослідження.

На рентгенограмі зразка  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$  до відновлення (рис.5.19 а) наявні рефлекси трьох оксидних фаз:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $a=0,836$  нм),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $a=0,543$  нм) та  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $a=0,808$  нм). Після роботи у реакційній суміші (рис.5.19 б) спостерігається наявність фаз  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $a=0,839$  нм),  $\alpha\text{-Fe}$  ( $a=0,287$  нм),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $a=0,835$  нм).

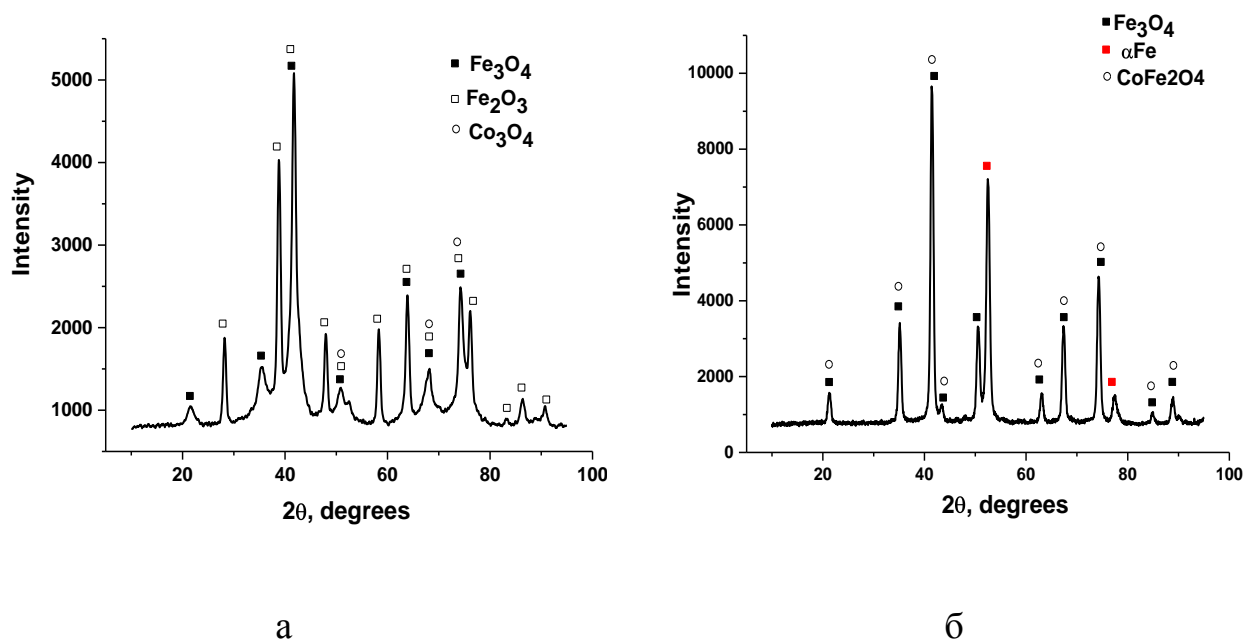


Рис. 5.19. Рентгенограма зразка  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$  до відновлення (а) та після утримування в реакційній суміші (б)

На рентгенограмі активного зразка  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  до відновлення (рис.5.20 а) присутні інтенсивні піки, що відповідають фазам  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $a=0,810$  нм) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $a=0,821$  нм). На рентгенограмі зразка  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  після роботи в реакційній суміші (рис.5.20 б) присутні три фази  $\text{Co}$  ( $a=0,355$  нм),  $\text{CoO}$  ( $a=0,423$  нм) та  $\text{Fe}$  ( $a=0,349$  нм).

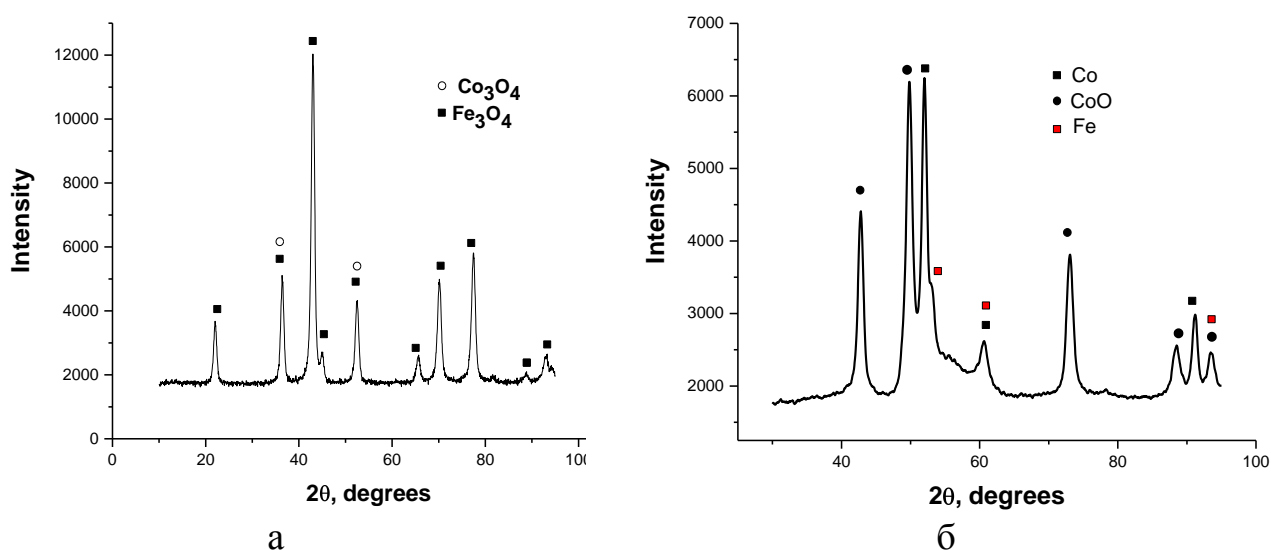


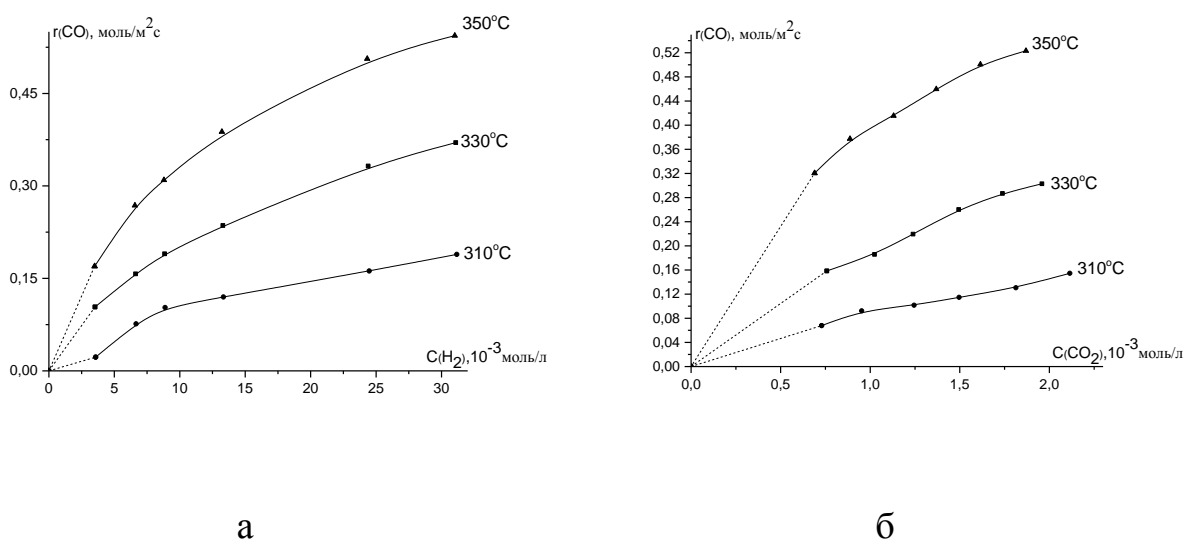
Рис. 5.20. Рентгенограма зразка  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  до відновлення (а) та після утримування в реакційній суміші (б)

На відміну від неактивного зразка, для зразка  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  було зареєстровано наявність фази металічного кобальту, тому можна зробити висновок, що відсутність фази металічного кобальту значно знижує активність каталізатора.

Для визначення кінетичних закономірностей перебігу реакції Сабатьє для  $\text{Co-Fe}$  каталітичної системи були вивчені залежності швидкості реакції утворення  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}$  від концентрації відповідних компонентів ( $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2$ ) при певних температурах.

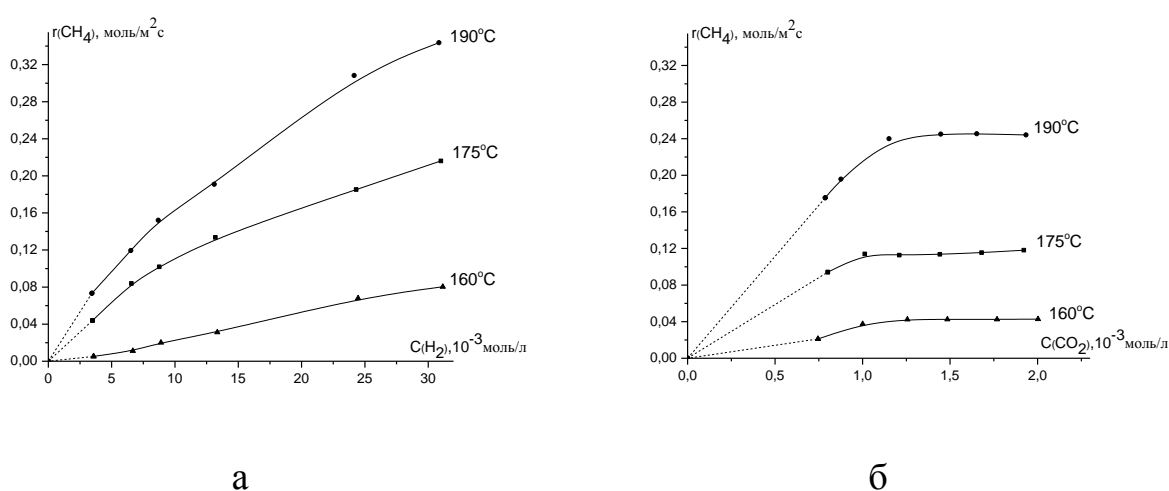
Основним продуктом реакції є метан, побічним - монооксид вуглецю. Для наведених нижче даних порядки реакції були обчислені за методом Вант-Гоффа.

Для зразка індивідуального феруму характерна відсутність метану серед продуктів реакції. Тому на рис.5.21 представлені лише залежності швидкості реакції утворення  $\text{CO}$ . Для цього процесу в залежності від концентрації водню порядок реакції змінюється від 1,72 до 0,54 при  $310^\circ\text{C}$ , однак, для температур  $330^\circ\text{C}$  та  $350^\circ\text{C}$  залишається практично незмінним протягом усього інтервалу дослідження і становить 0,55 та 0,46, відповідно. Порядки реакції за  $\text{CO}_2$  складають 0,71 при  $310^\circ\text{C}$ , 0,72 при  $330^\circ\text{C}$  і 0,49 при  $350^\circ\text{C}$ .



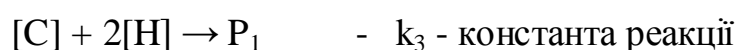
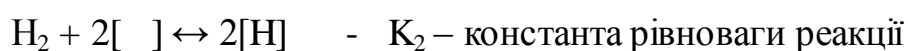
**Рис.5.21.** Залежність швидкості реакції утворення  $\text{CO}$  від концентрації  $\text{H}_2$  (а)  $\text{CO}_2$  (б) для зразка  $\text{Fe}_{100}$ .

Для активного зразка  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  залежність швидкості реакції утворення  $\text{CH}_4$  (рис.5.22) має близький до першого порядок за воднем та практично нульовий за вуглекислим газом. Також як і для зразка індивідуального кобальту утворення  $\text{CO}$  для  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$  не спостерігається. Порядки реакції утворення метану за воднем складають 1,29, 0,7 і 0,71 за температур 160°C, 175°C та 190°C, відповідно. Для цієї ж реакції порядки за вуглекислим газом змінюються з ростом кількості  $\text{CO}_2$ . За температури 160°C від 1,37 до 0,05, при 175°C від 0,75 до 0,05, при 190 °C від 0,8 до 0,03.



**Рис. 5.22.** Залежність швидкості реакції утворення  $\text{CH}_4$  від концентрації  $\text{H}_2$  (а)  $\text{CO}_2$  (б) для зразка  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ .

Виходячи з результатів наведених вище, для перебігу метанування на  $\text{Co-Fe}$  каталітичній системі можна запропонувати наступний механізм:



де  $\text{P}_1$  –  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ;  $\text{P}_2$  –  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

$r_4 = 2r_3$  – виходячи з факту, що кількість адсорбованого атомарного кисню утвореного за першою стадією вдвічі більша від карбону. (5.1)

$$K_1 = \frac{\theta_C \theta_O^2}{p_{CO_2} \theta_\emptyset^3} \quad (5.2)$$

$$\theta_C \theta_O^2 = K_1 p_{CO_2} \theta_\emptyset^3 \quad (5.3)$$

$$K_2 = \frac{\theta_H^2}{p_{H_2} \theta_\emptyset^2} \quad (5.4)$$

$$\theta_H^2 = K_2 p_{H_2} \theta_\emptyset^2 \quad (5.5)$$

$$r = k_3 \theta_C \theta_H^2 = 0,5 k_4 \theta_O \theta_H^2 \quad (5.6)$$

$$\theta_C \theta_O^2 = \theta_O^3 \frac{k_4}{2k_3} \quad (5.7)$$

$$K_1 p_{CO_2} \theta_\emptyset^3 = \theta_O^3 \frac{k_4}{2k_3} \quad (5.8)$$

$$\theta_C = \theta_\emptyset \left( \frac{2k_3}{k_4} \right)^{-2/3} (K_1 p_{CO_2})^{1/3} \quad (5.9)$$

$$\theta_H = \theta_\emptyset (K_2 p_{H_2})^{1/2} \quad (5.10)$$

$$1 = \theta_\emptyset + \theta_O + \theta_C + \theta_H \quad (5.11)$$

$$\theta_\emptyset = \frac{1}{1 + (K_2 p_{H_2})^{1/2} + (K_1 p_{CO_2} \frac{2k_3}{k_4})^{1/3} (1 + \frac{k_4}{2k_3})} \quad (5.12)$$

$$r = k_3 \theta_C \theta_H^2 = \frac{k_3 \left( \frac{2k_3}{k_4} \right)^{-2/3} (K_1 p_{CO_2})^{1/3} (K_2 p_{H_2})^{2/3}}{\left( 1 + (K_2 p_{H_2})^{1/2} + (K_1 p_{CO_2} \frac{2k_3}{k_4})^{1/3} (1 + \frac{k_4}{2k_3}) \right)^3} \quad (5.13)$$

Для порядків утворення метану за  $H_2$  маємо:

$$p_{H_2} \gg p_{CO_2} \Rightarrow r = k_3 \left( \frac{2k_3}{k_4} \right)^{-2/3} (K_1)^{1/3} (p_{CO_2})^{1/3} \quad (5.14)$$

Тобто, порядок за воднем знаходиться в інтервалі  $[-0,5 \div 1]$ .

Для порядків утворення метану за  $CO_2$  маємо:

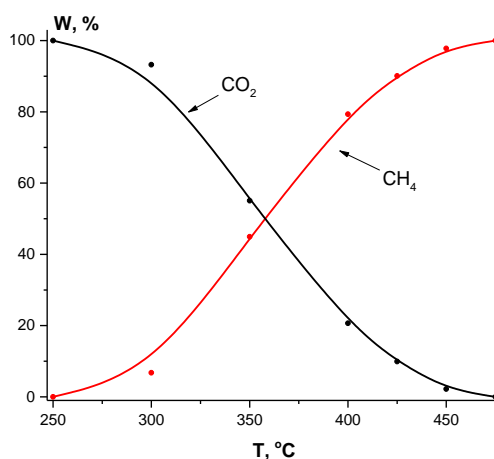
$$p_{CO_2} \gg p_{H_2} \Rightarrow r = \frac{k_3 \left( \frac{2k_3}{k_4} \right)^{-2/3} (K_1 p_{CO_2})^{1/3} (K_2 p_{H_2})^{2/3}}{(K_1 p_{CO_2} \frac{2k_3}{k_4}) (1 + \frac{k_4}{2k_3})^3} \quad (5.15)$$

Отже, можна зробити висновок, що згідно цього механізму порядок реакції утворення метану за  $CO_2$  знаходиться в інтервалі  $[1/3 \div 1]$ . Ці розрахунки добре узгоджуються з отриманими експериментальними даними.

## 5.2. Активність нанесених Со-Fe каталізаторів.

Для оцінки ефективності нанесених Со-Fe систем було синтезовано декілька зразків на різних носіях. Опис методу синтезу зразків наведений у розділі 2. Кількість активної фази складала 5% від маси носія.

У якості носія для першого зразка було обрано  $Al_2O_3$  ( $S_{пит} = 68 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Склад активної фази було обрано аналогічним складу активного зразка масивних каталізаторів (Со - 93 мас.%). Зразок характеризується цілковитою відсутністю монооксиду вуглецю протягом усього температурного інтервалу дослідження (рис.5.23). Однак, концентрація метану сягнула 100% лише при  $475^\circ\text{C}$ . Початок роботи каталізатора становив  $250^\circ\text{C}$ .



**Рис. 5.23.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразка  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}/\text{Al}_2\text{O}_3$

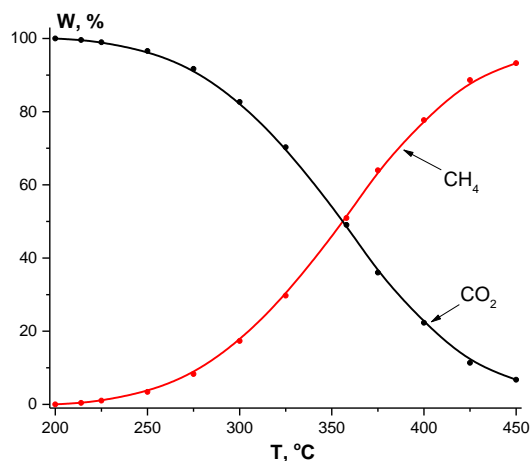
У якості носія для усіх інших зразків було обрано вуглецеве волокно (CF) ( $S_{\text{пит}} = 0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Співвідношення металів та кількість метану наведено у таблиці 5.5. Зразки  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}/\text{CF}/450$  і  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}/\text{CF}/300$  відрізняються лише температурами відновлення активної маси, однак зменшення температури відновлення активної маси до  $300^\circ\text{C}$  сприяє підвищенню каталітичної активності зразка в реакції метанування.

*Таблиця 5.5.*

**Склад каталізаторів та кількість  $\text{CH}_4$  (%) при  $350^\circ\text{C}$ .**

Зразок	Склад за металами, мас. %		W, % T = $350^\circ\text{C}$
	Co	Fe	
$\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}/\text{CF}$	97	3	50,92
$\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}/\text{CF}/450$	15	85	34,37
$\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}/\text{CF}/300$	15	85	7,63

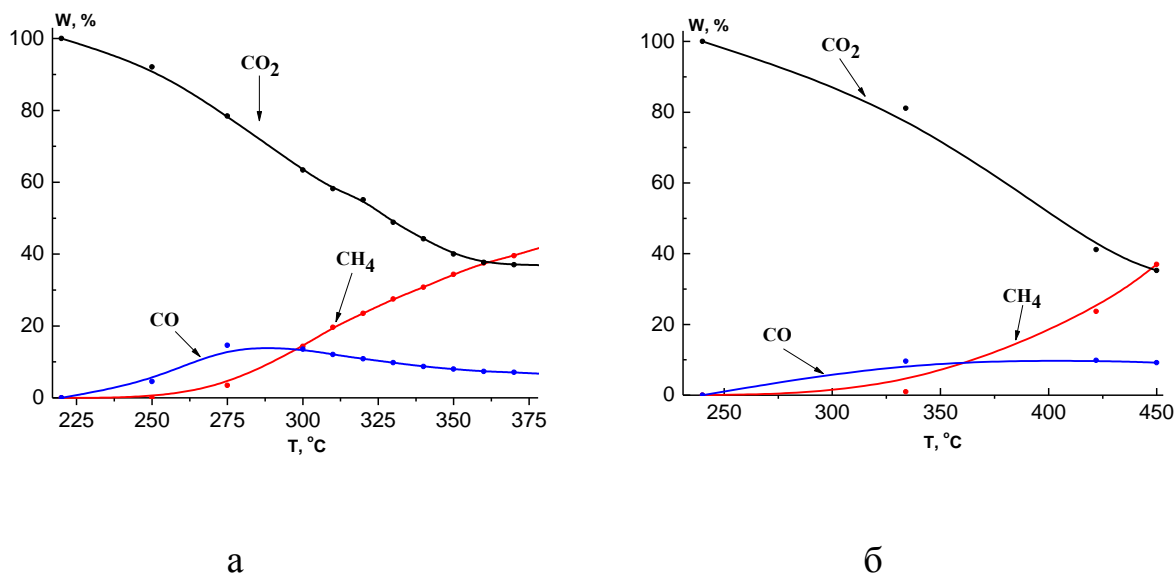
На рис.5.24 показано залежність кількості  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}_2$  від температури в проточному реакторі для зразка  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}/\text{CF}$ . Крива кількості метану має пологий вигляд. При  $450^\circ\text{C}$  концентрація  $\text{CH}_4$  становила 93,07 %. Для цього зразка також характерна повна відсутність CO.



**Рис. 5.24.** Залежність складу реакційної суміші: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> (W, %) від температури для зразка Co<sub>93</sub>Fe<sub>07</sub>/CF

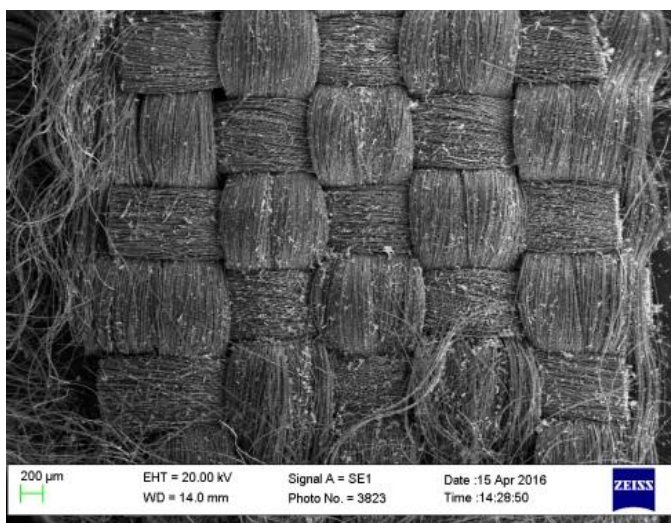
На рис. 5.25 а наведена залежність кількості CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> від температури в проточному реакторі для зразка Co<sub>15</sub>Fe<sub>85</sub>/CF/450. Кількість метану для цього зразка поступово зростає та сягає максимуму при 390°C (43,99%). Крива CO має пік при 275°C, його концентрація при цьому становить 14,6%. Для зразка Co<sub>15</sub>Fe<sub>85</sub>/CF/300 (рис. 5.25 б) спостерігається схожа залежність. Активність цього каталізатора збільшується зі зростанням температури і стає максимальною (W(CH<sub>4</sub>) = 36,98 %) при 450°C, при цьому кількості CO незначні і не перевищують 10 % протягом усього температурного інтервалу дослідження.

Особливістю цих зразків є те, що на початку реакції вихід за CO більший, ніж вихід за CH<sub>4</sub>. При певній температурі вихід за CH<sub>4</sub> стає переважаючим. Для зразка Co<sub>15</sub>Fe<sub>85</sub>/CF/300 це відбувається при 300°C, в той час, як для зразка Co<sub>15</sub>Fe<sub>85</sub>/CF/450 при 350°C. Крім того, для зразка Co<sub>15</sub>Fe<sub>85</sub>/CF/300 після 300°C спостерігається поступове зниження виходу за CO, тоді як для зразка Co<sub>15</sub>Fe<sub>85</sub>/CF/450 залежність ступеня перетворення CO від температури має вид кривої, що виходить на насичення.



**Рис. 5.25.** Залежність складу реакційної суміші:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури для зразків  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}/\text{CF}/450$ (а) і  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}/\text{CF}/300$ (б)

Дані СЕМ (рис.5.26) свідчать, що метали знаходяться на поверхні у вигляді агрегатів різних розмірів, а не у вигляді моношару.



**Рис. 5.26.** Мікрофотографії зразка  $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}/\text{CF}/300$

Таким чином, проведені дослідження показали, що використання вуглецевих волокон в якості носія для  $\text{Co-Fe}$  каталізаторів сприяє перебігу реакції метанування  $\text{CO}_2$  з переважачим утворенням метану по відношенню до  $\text{CO}$  в порівнянні з масивним зразком.

Отже, щодо досліджених властивостей Co-Fe каталітичної системи можна зробити наступні висновки:

1. Склад активної фази має вплив на ефективність каталізатора. В цілому, прослідковується тенденція збільшення кількості метану із зростанням концентрації кобальту у складі зразка. Крім того, каталізатори з високим вмістом Co демонструють значно нижчі кількості утвореного CO. Як можна прослідкувати із виду побудованої ізотерми каталітичної активності (рис.5.7) максимум отриманого метану лежить у області концентрацій кобальту вище 90%, що є наслідком присутності області фазової неоднорідності (рис.5.8).

2. На рентгенограмі активного зразка після відновлення присутня фаза металічного Co, чого не спостерігається для неактивного зразка, де кобальт знаходиться у вигляді шпінелі.

3. Дані ТПДМС дослідження демонструють, що на відміну від Co-Ni системи, на поверхні даних каталізаторів не утворюється проміжних сполук форміатного типу. Виходячи з форм десорбційних піків CO можна сказати, що адсорбований вуглекислий газ відразу дисоціює на окремі атоми, з подальшим приєднанням гідрогену.

4. Кінетичні дослідження дозволяють запропонувати можливий механізм перебігу реакції, який включає в себе етап повного розщеплення CO<sub>2</sub> на активному центрі до поверхневого карбону та кисню і поступове приєднання гідрогену з утворенням проміжних інтермедіатів типу CH\*, CH<sub>2</sub>\* та CH<sub>3</sub>\*. Математичні розрахунки порядку реакції слугують підтвердженням цього механізму.

5. Нанесення Co-Fe металічної системи на різні носії не призвело до очікуваного підвищення каталітичної активності. Натомість було зареєстровано лише зсув робочого діапазону каталізатора у область вищих температур.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5**

124. Gaidai S. V.; Gryn'ko V. S.; Zhudenko M. G.; Dyachenko A. G.; Tkach V. M.; Ishchenko O. V. Activity of carbon-fiber-supported Fe–Co catalysts in the CO<sub>2</sub> methanation reaction. *Journal of Superhard Materials*, **2017**, 2 62-70.
125. Hwang, S.; Hong, U. G.; Lee, J.; Baik, J. H.; Koh, D. J.; Lim, H.; Song, I. K. Methanation of carbon dioxide over mesoporous nickel–M–alumina (M= Fe, Zr, Ni, Y, and Mg) xerogel catalysts: Effect of second metal. *Catalysis letters*, **2012**, 142(7), 860-868.
126. Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 212(1), 17-60.
127. Xu, J.; Bartholomew, C. H. Temperature-programmed hydrogenation (TPH) and in Situ Mössbauer spectroscopy studies of carbonaceous species on silica-supported iron Fischer–Tropsch catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109(6), 2392-2403.
128. Herranz, T.; Rojas, S.; Pérez-Alonso, F. J.; Ojeda, M.; Terreros, P.; Fierro, J. L. G. Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas. *Journal of catalysis*, **2006**, 243(1), 199-211.
129. Товбин, М. В.; *Физическая химия*; Издательское объединение «Вища школа», Киев, 1975, 430.
130. Банних, О. А.; Будберг, П.Б.; Алисова, С. П.; Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. *Металлургия*, Москва, 1986, 364.
131. Робертс, М.; Макки, Ч.; *Химия поверхности раздела металл - газ*. Мир, Москва, 1981, 217-223.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше було проведено систематичне дослідження масивної Co–Ni системи, яке показало, що зразки із вмістом кобальту в області 80 мас.% (Co<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>, Co<sub>85</sub>Ni<sub>15</sub>) проявляють високу каталітичну активність (62 – 65% метану за температури 325°C та атмосферного тиску) із селективністю 97,55 %. Висока активність зразків, що належать до цього концентраційного діапазону, може бути обумовлена наявністю у цій області фазової неоднорідності - одночасного співіснування α- та ε- фаз.
2. Встановлено, що перебіг реакції метанування CO<sub>2</sub> на масивних Co–Ni каталізаторах відбувається за механізмом, який включає в себе поступове гідрогенування молекули вуглекислого газу з утворенням поверхневих проміжних сполук типу CHO\*, CH<sub>2</sub>O\*, HCOOH\*. Лімітуючою стадією є етап приєднання атома гідрогену до молекули діоксиду вуглецю. Виведене кінетичне рівняння добре узгоджується з результатами проведених кінетичних досліджень. Також підтвердженням цього механізму виступають дані ТПДМС аналізу, котрі демонструють присутність на поверхні фрагментів з m/z =29, 30 та 46, які відповідають проміжним сполукам.
3. Встановлено, що нітратний метод синтезу нанесених каталізаторів дає можливість отримати високоактивний зразок складу Co<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>, нанесений на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, який за атмосферного тиску перетворює CO<sub>2</sub> на CH<sub>4</sub> зі 100 % селективністю при 275 °C.
4. Вперше було проведено систематичне дослідження масивної Co–Fe системи, яке показало, що каталізатори з високим вмістом 85 – 97 мас.% Co (Co<sub>85</sub>Fe<sub>15</sub>, Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>, Co<sub>93</sub>Fe<sub>07</sub>, Co<sub>97</sub>Fe<sub>03</sub>) перетворюють CO<sub>2</sub> на метан зі 100 % селективністю при 300°C за атмосферного тиску. Для системи Co-Fe в цьому діапазоні концентрацій існує область неоднорідності, для якої спостерігається дифузний перехід від фаз γ+α до ε-фази. Таким чином, склад найактивнішого каталізатора (Co<sub>97</sub>Fe<sub>03</sub>) відповідає саме переходу γ↔ε-фаз.
5. Запропоновано механізм перебігу процесу метанування CO<sub>2</sub> на масивних Co–Fe каталізаторах через утворення поверхневих форм атомарного карбону,

що далі гідрогенується до метану. Лімітуючою стадією є утворення води, що пов'язано з необхідністю видалення атому кисню з активного центру. Вивчення кінетичних закономірностей перебігу реакції метанування  $\text{CO}_2$  на масивних  $\text{Co-Fe}$  каталізаторах дозволило підтвердити запропонований механізм та вивести кінетичне рівняння, яке добре узгоджується з результатами проведених експериментів. Ще одним підтвердженням саме такого шляху проходження метанування слугують дані ТПДМС досліджень, згідно яких було зареєстровано лише десорбцію  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$  з поверхні каталізатора. При чому піки на ТД-профілях  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$  є симетричними, що вказує на дисоціативний механізм десорбції.

## ДОДАТОК

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА

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

1. **М. Жлуденко**, Т. Захарова, С. Гайдай, А. Яцимирський. Активність Co-Ni нанесених на терморозширений графіт та SiC каталізаторів в реакції  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ . *Вісник Київського національного університету. Хімія*, **2015**, 1(51), 54-56.
2. **М. Г. Жлуденко**, О. А. Беда, А. Г. Дяченко, О. В. Іщенко. Термодесорбційне дослідження стану поверхні об'ємних Ni-Co каталізаторів реакції гідрогенування  $\text{CO}_2$ . *Поверхня*, **2016**, 8 (23), 112-117.
3. О.В. Іщенко, **М.Г. Жлуденко**, О.А. Беда, А.Г. Дяченко, С.В. Гайдай. Вплив способу одержання Co-Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  систем на їх каталітичну активність у реакції метанування  $\text{CO}_2$ . *Вісник Київського національного університету. Хімія*, **2017**, 1(53), 64-68.
4. О.В. Іщенко, **М.Г. Жлуденко**, О.А. Беда, А.Г. Дяченко, В.М. Ткач, С.В.Гайдай. Активність об'ємних Co-Ni каталізаторів у реакції гідрогенування  $\text{CO}_2$ . *Український хімічний журнал*. **2017**, 83. №4, 111-116.
5. Gaidai S.V., Gryn'ko V.S., **Zhludenko M.G.**, Dyachenko A.G., Tkach V.M., Ishchenko O.V. Activity of carbon-fiber-supported Fe-Co catalysts in the  $\text{CO}_2$  methanation reaction. *Journal of Superhard Materials*, **2017**, 2, 62-70.

### ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЇ ЗДОБУВАЧА (10 конференцій):

1. **Zhludenko M.G.**, Bieda O.A., Ischenko E.V. Activity of bulk and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported Co/Ni catalysts for carbon dioxide methanation. Ukraine conference with international participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface

Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. Kyiv, Ukraine, 2016, 82, стендова.

2. **Жлуденко М.Г.**, Беда О.А., Гайдай С.В., Іщенко О.В. Активність Co-Ni нанесених на терморозширений графіт та SiC каталізаторів в реакції  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ . «Хімічні проблеми сьогодення», Вінниця, 2016, 138, усна.

3. **М.Г. Жлуденко**, О.А. Беда, О.В. Іщенко, В.М. Ткач. Властивості кобальт-нікелевих каталізаторів для реакції гідрогенування  $\text{CO}_2$ . II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології», Київ, 2016, 84-85, стендова.

4. **Жлуденко М.Г.**, Гринько В.С., Гайдай С.В., Дяченко А.Г., Іщенко О.В. Вуглецеве волокно, як носій для Fe-Co каталізаторів реакції метанування  $\text{CO}_2$ . Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, Вінниця, 2017, 156, усна.

5. **M. Zhudenko**, O. Bieda, A. Dyachenko, S. Gaidai, E. Ischenko. Thermodesorption study of surface of bulk Co-Fe catalyst for the reaction of  $\text{CO}_2$  hydrogenation. Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, physics and technology of surface” and Workshop “Nanostructured biocompatible/bioactive materials”. Kyiv, Ukraine, 2017, 176, усна.

6. A. Dyachenko, **M. Zhudenko**, O. Bieda, S. Gaidai, M. Filonenko, O. Ischenko. Catalytic and structure properties of Co - Fe systems in the reaction of  $\text{CO}_2$  methanation. International conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications, Lviv, Ukraine, 2017, 245, стендова.

7. **M. Zhudenko**, O. Bieda, A. Dyachenko, S. Gaidai, E. Ischenko. Kinetics of the methanation of  $\text{CO}_2$  on Fe-Co catalysts. IX<sup>th</sup> International conference in chemistry Kyiv, 2017, 240, усна.

8. **M. Zhudenko**, O. Bieda, A. Dyachenko, S. Gaidai, O. Ishchenko. Methanation of  $\text{CO}_2$  on Bulk and Supported Fe-Co Catalysts. 19<sup>th</sup> International conference-school, Palanga, Lithuania, 2017, 102, стендова.

9. Д.Е. Османова, **М.Г. Жлуденко**, О.А. Беда, А.Г. Дяченко. Кінетика метанування  $\text{CO}_2$  на Ni-Co каталізаторах. XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, 2017, 144, усна.
10. Прошкін І.В., **Жлуденко М.Г.**, Гайдай С.В., Дяченко А.Г. Fe-Co каталізатори реакції метанування  $\text{CO}_2$  Fe-Co каталізатори реакції метанування  $\text{CO}_2$ . XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, 2017, 146, усна.