

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

ЖЛУДЕНКО МИКОЛА ГРИГОРОВИЧ



УДК 544.47 : 544.344+546.73+546.74

+546.264-31+546.72+543.51

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Co-Ni ТА Co-Fe
СИСТЕМ У РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO₂**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2018

Дисертація є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Ищенко Олена Вікторівна,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка МОН України,
професор кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Перевертайло Василь Михайлович,
Інститут надтвердих матеріалів
ім. В.М. Бакуля НАН України,
старший науковий співробітник відділу
фізико-хімічних основ формування надтвердих
та наноструктурованих матеріалів

кандидат хімічних наук, старший дослідник,
Ліннік Оксана Петрівна,
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
старший науковий співробітник відділу
фізики і хімії поверхні наносистем

Захист відбудеться « 28 » лютого 2018 р. о 14-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці ім. М.О. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України (м. Київ, вул. Володимирська, 58, к.12).

Автореферат розісланий « 26 » січня 2018 року.

В.о вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03
доктор хімічних наук, професор



С.А. Неділько

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 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 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ga_2O_3 , La_2O_3 , 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_2 .

Отже, пошук нових каталізаторів метанування 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 нанокомпозити на основі гетерометалічних систем” (2016 – 2018 рр.) № держреєстрації 0116U002558.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було встановлення закономірностей перебігу реакції метанування 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 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 катализаторів від їх складу;

3) з'ясувати зв'язок між станом поверхневого шару катализатора та каталітичними властивостями;

4) дослідити кінетичні закономірності та визначити механізм перебігу реакції метанування діоксиду вуглецю.

Об'єкт дослідження – реакція гідрогенування CO_2 до метану на двохкомпонентних Co–Ni, Co–Fe масивних та нанесених катализаторах.

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості змішаних катализаторів; морфологія, хімічний та фазовий склад катализаторів; стан поверхневого шару катализаторів; кінетика та механізм реакції метанування CO_2 на двохкомпонентних Co–Ni, Co–Fe масивних та нанесених металічних катализаторах.

Методи дослідження: температурна залежність активності катализаторів визначалася в проточному реакторі з хроматографічним аналізом реакційної суміші; теплова десорбція аргону використовувалася для вимірювання питомої поверхні (S_{num}) катализаторів; рентгенофазовий аналіз (РФА), застосовувався для вивчення фазового складу катализаторів; термопрограмована десорбція з мас-спектрометричною реєстрацією частинок, що десорбуються (ТПД МС), використовувалася для вивчення стану поверхневого шару катализаторів; скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) з енерго-дисперсійним кількісним мікроаналізом (ЕДС) застосовувалася для вивчення морфології та елементного складу поверхні катализаторів; 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 катализаторів в реакції метанування CO_2 за атмосферного тиску.

Показано, що для Co–Ni системи високоактивні катализатори знаходяться в області 80 мас.% кобальту, що відповідає наявності двох фаз α - та ϵ - кобальту. Встановлено, що нітратний метод синтезу нанесених катализаторів 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 CO_2 на CH_4 зі 100 % селективністю при 275 °С.

Вперше показано, що масивний $\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}$ катализатор за атмосферного тиску перетворює CO_2 на CH_4 зі 100 % селективністю при 300°С.

Визначено, що перебіг реакції метанування на Co–Ni катализаторах відбувається за механізмом, який включає в себе поступове гідрогенування молекули вуглекислого газу з утворенням поверхневих сполук форміатного типу 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 катализаторах 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 Al_2O_3 та масивний $\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}$ каталізатори, які за атмосферного тиску перетворюють CO_2 на CH_4 зі 100% селективністю при 275 °C та 300 °C, відповідно. Ці зразки можуть бути використані для створення ефективних каталізаторів реакції метанування CO_2 за атмосферного тиску.

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

Постановка задачі та розробка експериментальних методик здійснювалась 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 "Nanostructured biocompatible/bioactive materials" (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), IXth International conference in chemistry Kyiv-Toulouse (Kyiv, 4-7 June 2017, Ukraine), 19th 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 зі 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано її мету та задачі, показано наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** викладено літературні дані, в яких наведені сучасні доробки в області синтезу металічних каталізаторів, термодинамічні характеристики та можливі механізми перебігу реакції метанування. Показано, що актуальною залишається проблема підбору оптимальних умов перебігу реакції та продемонстровано сучасні підходи до структурного дизайну каталізаторів на основі перехідних та благородних металів. Описано особливості перебігу реакції каталітичного гідрогенування CO_2 на металах d-підгрупи.

У **другому розділі** наведені використані методики синтезу каталізаторів, методи дослідження їх каталітичних властивостей. Описано використані фізичні методи дослідження структурних характеристик зразків.

Третій розділ присвячено вивченню каталітичної активності Co–Ni системи та дослідженню фізико-хімічних властивостей отриманих масивних каталізаторів.

Таблиця.1.

Склад каталізаторів, кількості CH_4 (%) та селективність за метаном при 325°C

Зразок	Склад зразків за металами, мас. %		X(CH_4), % T = 325°C	S(CH_4), %
	Co	Ni		
Ni ₁₀₀	0	100	4,4	28,4
Co ₁₀ Ni ₉₀	10	90	43,2	94,0
Co ₁₅ Ni ₈₅	15	85	51,1	96,9
Co ₂₀ Ni ₈₀	20	80	48,2	97,7
Co ₂₅ Ni ₇₅	25	75	55,4	96,4
Co ₃₀ Ni ₇₀	30	70	59,6	98,2
Co₃₅Ni₆₅	35	65	40,1	95,2
Co ₆₀ Ni ₄₀	60	40	53,5	97,0
Co ₇₅ Ni ₂₅	75	25	59,9	97,3
Co₈₀Ni₂₀	80	20	65,0	97,6
Co ₈₅ Ni ₁₅	85	15	62,5	98,0
Co ₉₀ Ni ₁₀	90	10	60,5	97,4
Co ₁₀₀	100	0	54,3	97,7

В табл.1 приведені дані по складу каталітичної Co-Ni системи, кількості отриманого CH_4 при температурі 325°C та селективність за ним.

Найактивнішим зразком системи виявився зразок, що містив 80 мас.% кобальту, найменш активним - із вмістом кобальту 35 мас.%. На рис.1 а,б наведені температурні залежності кількостей продуктів та вихідного CO_2 для активного та неактивного зразків, відповідно. Найактивніший зразок (рис.1а) характеризується швидким збільшенням кількості утвореного CH_4 та виходом на насичення (60 %) за температури 250°C , що є високим результатом для такого типу каталізаторів за відносно низької температури. Для найменш активного каталізатора (рис.1б) спостерігається поступове збільшення кількості метану зі зростанням температури. Максимальний вихід метану для цього зразка становить 54 % однак спостерігається лише при 450°C , що на 200°C вище за аналогічні дані для активного зразка. Щодо індивідуальних металів, треба відмітити, що нікель майже не проявляє каталітичної активності (кількості метану становлять менше 5%) у той час як каталізатор на основі індивідуального кобальту демонструє вихід метану 54 %.

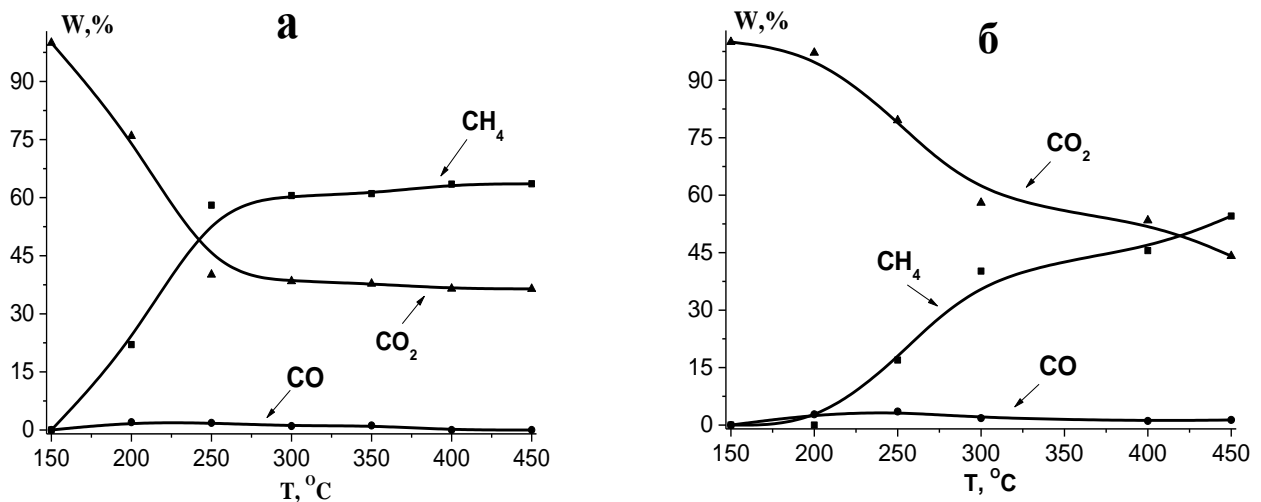


Рис. 1. Залежність складу реакційної суміші: CH_4 , CO , CO_2 (W, %) від температури для зразків $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ (а) та $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ (б)

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

Для з'ясування структури каталізаторів було проведено рентгенофазне дослідження зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ до відновлення та після роботи в реакційній суміші. Результати дослідження до відновлення вказують на наявність фази оксиду нікелю.

Сигналів, що відповідають оксидам кобальту не виявлено, можливо відповідні кобальтові сполуки знаходяться в аморфному стані. Металічна фаза цього зразка після відновлення та роботи у реакційній суміші є повністю рентгеноаморфною,

інтенсивність присутніх піків знаходиться на рівні фону, тому говорити про присутність кристалічної фази не коректно.

На рис.2 приведена мікрофотографія найактивнішого зразка цієї серії, на якій можна спостерігати присутність частинок з широким розподілом за розміром (від 10 до 100 мкм). Середній розмір часточок близько 50 мкм. Часточки мають складну топологію з великим числом дефектів поверхні. Також варто зазначити схильність активної фази до утворення агломератів з рихлою піноподібною поверхнею. Скоріш за все, така структурна особливість є наслідком процесу приготування зразка.

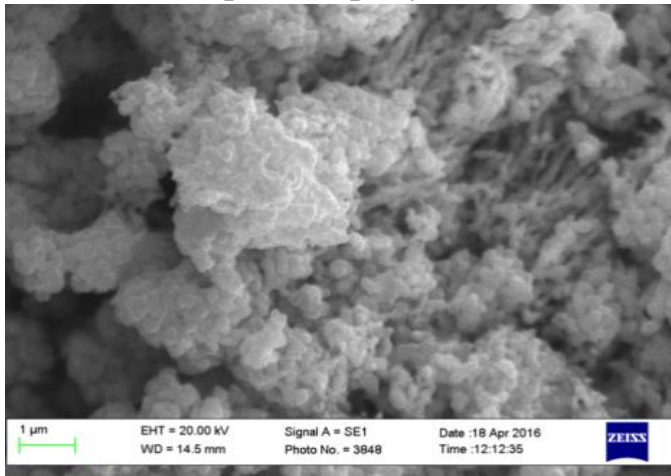


Рис.2. Мікрофотографії зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$.

Для встановлення складу проміжних сполук, що утворюються на активних центрах каталізатора, було

проведено термодесорбційне дослідження із мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються. Аналіз проведений для активного та неактивного зразків демонструє наявність на поверхні частинок з молекулярними масами 18, 28 та 44, що відповідають адсорбованим формам H_2O , CO та CO_2 , відповідно (рис.3). Треба відмітити, що пік CO є асиметричним (зокрема для активного зразка), що свідчить про десорбцію саме частинки CO .

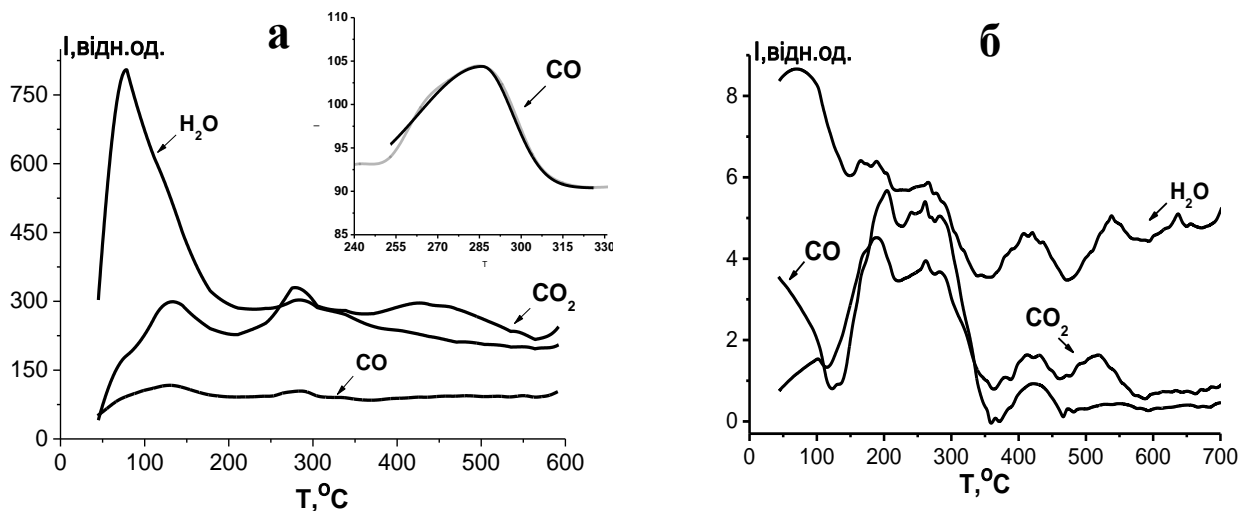


Рис.3. ТД профілі CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) після каталізу для зразків $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ (а) та $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ (б).

Також було зареєстровано десорбцію фрагментів з масами 29, 30 та 46, які скоріше за все відносяться до форміатних залишків складу CHO^* , CH_2O^* та

НСООН*, сформованих в результаті перебігу каталітичних процесів на поверхні активної фази (рис.4).

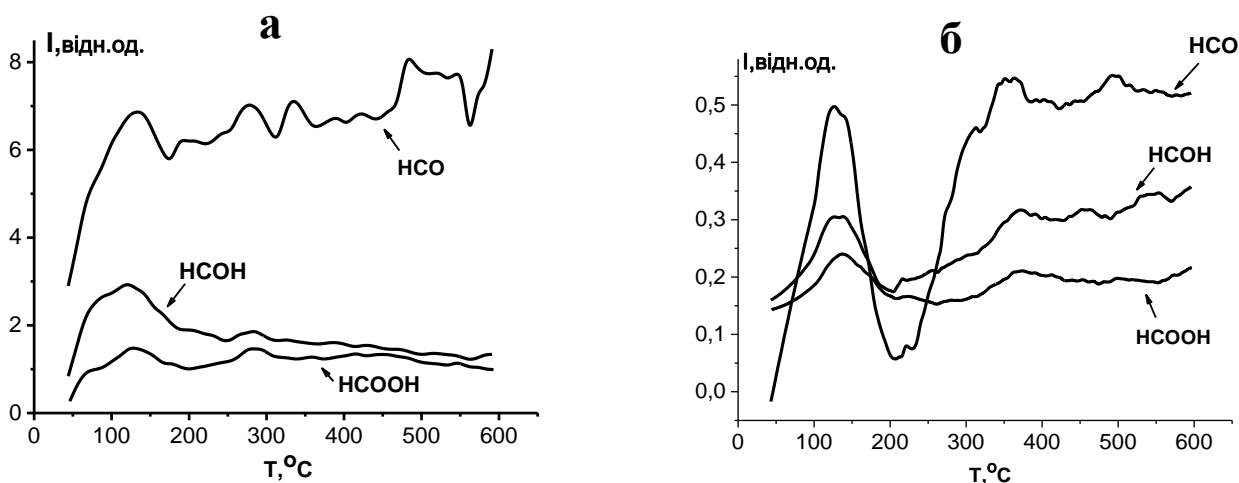


Рис.4. ТД профілі CHO* ($m/z=29$), CH₂O* ($m/z=30$), HCOOH* ($m/z=46$) після каталізу для зразків Co₈₀Ni₂₀ (а) та Co₃₅Ni₆₅ (б).

На користь цього говорить також і той факт що форма цих кривих має схожий вигляд з вираженим максимумом десорбції близько 300 °С, що відповідає температурному діапазону роботи каталізатора. Виходячи з цього можна зробити висновок, що поява цих поверхневих сполук є наслідком одного процесу.

Слід відмітити, що для неактивного зразка інтенсивність піків СО у діапазоні 180-320°С перевищує інтенсивність СО₂. Можна припустити, що поверхня цього зразка блокується СО та процес його перетворення на форміатні залишки і метан гальмується.

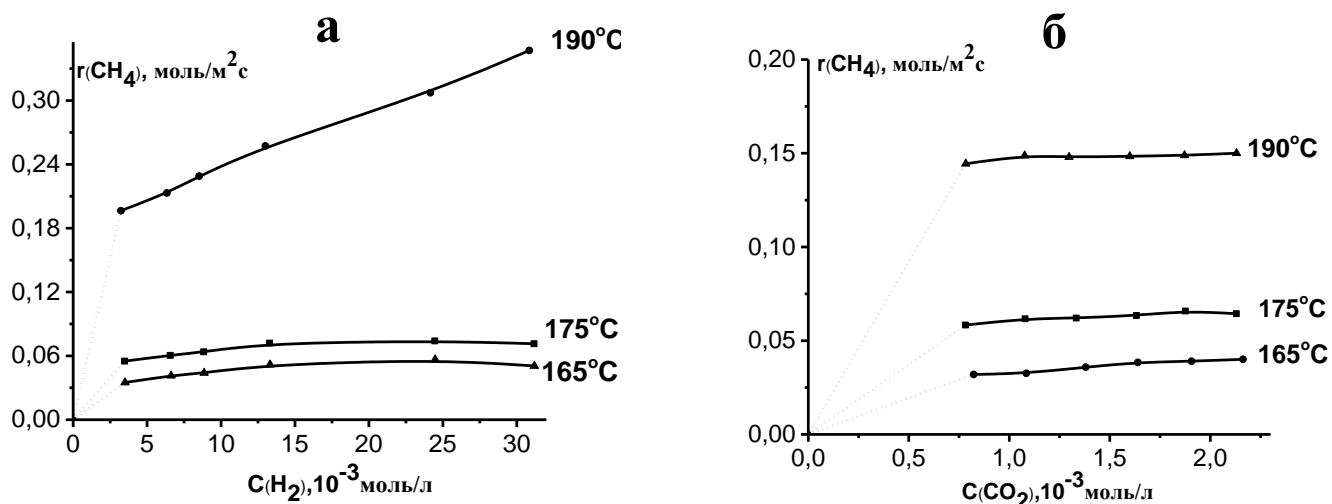


Рис.5. Залежність швидкості реакції утворення СН₄ від концентрації Н₂ (а) СО₂ (б) при температурах: 165°С, 175°С, 195°С для зразка Co₈₀Ni₂₀.

У випадку активного зразка, зареєстрована інтенсивність CO значно менша ніж CO₂, що є додатковим підтвердженням того, що приєднання водню з утворенням проміжних сполук: CHO*, CH₂O* та HCOOH*, перебігає швидко на активному зразку.

Для з'ясування механізму перебігу реакції метанування було проведено кінетичні дослідження в безградієнтному реакторі для найактивнішого та найменш активного зразків.

Для найактивнішого зразка Co₈₀Ni₂₀ (рис.5) порядки утворення метану за воднем становили приблизно 0,15 для температур 165 та 175°C, та 0,25 при 195 °C. Порядки утворення CH₄ за CO₂ є близькими до 0.

Для неактивного зразка серії Co₃₅Ni₆₅ (рис.6) порядок реакції утворення CH₄ за воднем практично не залежить від концентрації H₂. Для всіх температур він знаходиться в інтервалі 0,4-0,5. Для цього ж зразка порядки реакції утворення метану за CO₂ також не залежать від концентрації та є близькими до нуля.

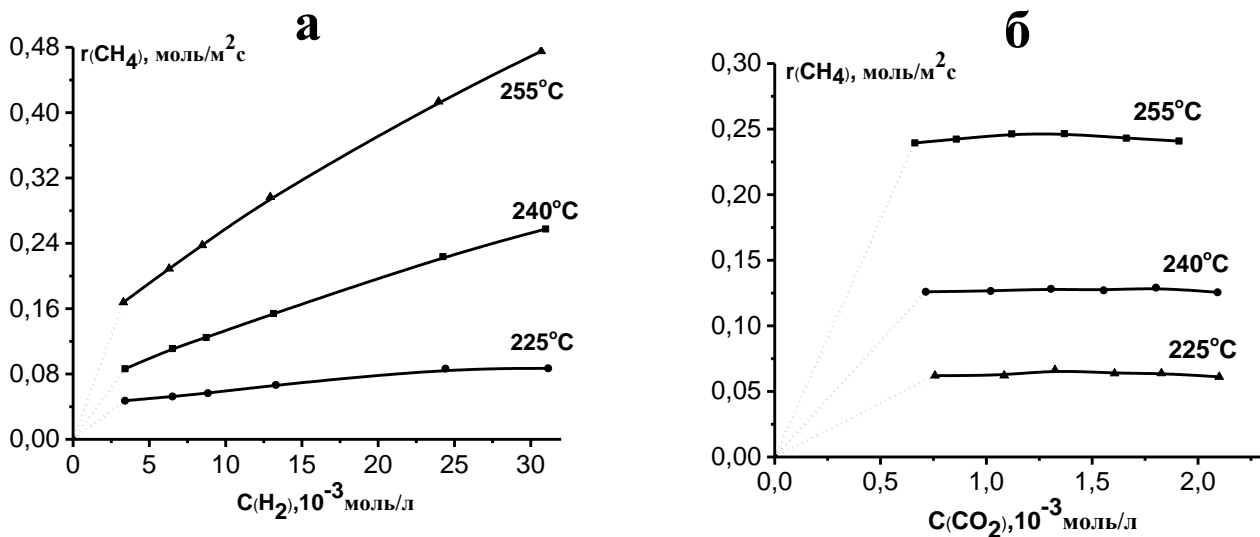
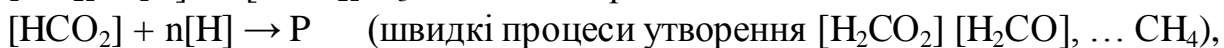
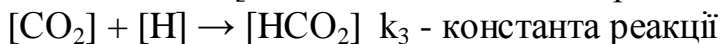
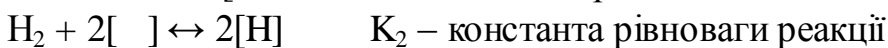


Рис.6. Залежність швидкості реакції утворення CH₄ від концентрації H₂ (а) та CO₂ (б) при температурах: 225°C, 240°C, 255°C для зразка Co₃₅Ni₆₅.

Виходячи з одержаних результатів досліджень, можна запропонувати наступний механізм перебігу реакції метанування на Co-Ni каталізаторах.



де P – продукт реакції гідрогенування

Першими двома етапами є адсорбція молекули вуглекислого газу та молекули водню (яка відразу дисоціює на атоми) на активному центрі каталізатора. Наступною стадією є процес приєднання адсорбованого гідрогену до адсорбованої молекули CO₂ з утворенням формиатного залишку. 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 утворення цільового продукту – метану. Базуючись на цьому механізмі було запропоновано наступне кінетичне рівняння:

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

з виду якого можна зробити висновок, що згідно цього механізму порядок реакції утворення метану за CO_2 знаходиться в інтервалі $[0 \div 1]$, порядок за воднем - $[-0,5 \div 0,5]$. Як ми бачимо ці розрахунки добре узгоджуються з отриманими експериментальними даними.

У **четвертому розділі** досліджено вплив типу носія та методу нанесення на каталітичну активність Co–Ni системи та вивчено структурні особливості отриманих каталізаторів.

У якості носіїв було обрано три різні за фізико-хімічними властивостями матеріали: оксид алюмінію (Al_2O_3), карбід силіцію (SiC) та терморозширений графіт (TRГ). 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.

Було синтезовано три серії нанесених на Al_2O_3 каталізаторів, для вивчення впливу методу синтезу, та по одній серії зразків для TRГ та SiC, для вивчення впливу типу носія на перебіг метанування. Кожна серія в середньому містила близько 5 зразків.

Як видно з наведених у табл.2 даних кількості метану для серії одержаної

Таблиця 2.

Кількості CH_4 за температури $275^\circ C$, селективність за метаном для зразків складу $Co_{80}Ni_{20}$, отриманих різними способами

Метод синтезу	X(CH_4), %	S(CH_4), %
Відновлення в емульсії	1,8	23,7
Розклад цитратів	5,7	57,1
Розклад нітратів*	80,0	97,1

*K. Nifantiev, O. Byeda, E. Ischenko, A. Mischanchuk. The methanation of CO_2 over Co-Ni/ Al_2O_3 catalysts at atmospheric pressure. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія. - 2014, т. 2 (50).- С.73-77

нітратним способом є суттєво вищими, цитратні частинки показують проміжний результат, найменш активними виявилися зразки одержані відновленням в емульсії. Виходячи з цього можна зробити висновок, що нітратний спосіб найкраще підходить для синтезу нанесених Co-Ni каталізаторів.

Як видно з мікрофотографій (рис.7) часточки каталізаторів усіх трьох серій мають приблизно однаковий розмір. Проте, як можна побачити, частинки отримані

методом відновлення в емульсії схильні до утворення агломератів у той час як для інших серій ми спостерігаємо окремі ізольовані часточки. Треба також зазначити, що використання цитратного методу призводить до утворення частинок з гладкою майже сферичною поверхнею, у той час як для нітратного способу ми спостерігаємо рихлувату поверхню з великою кількістю структурних дефектів. Наслідком такої особливості морфології і є значне підвищення активності.

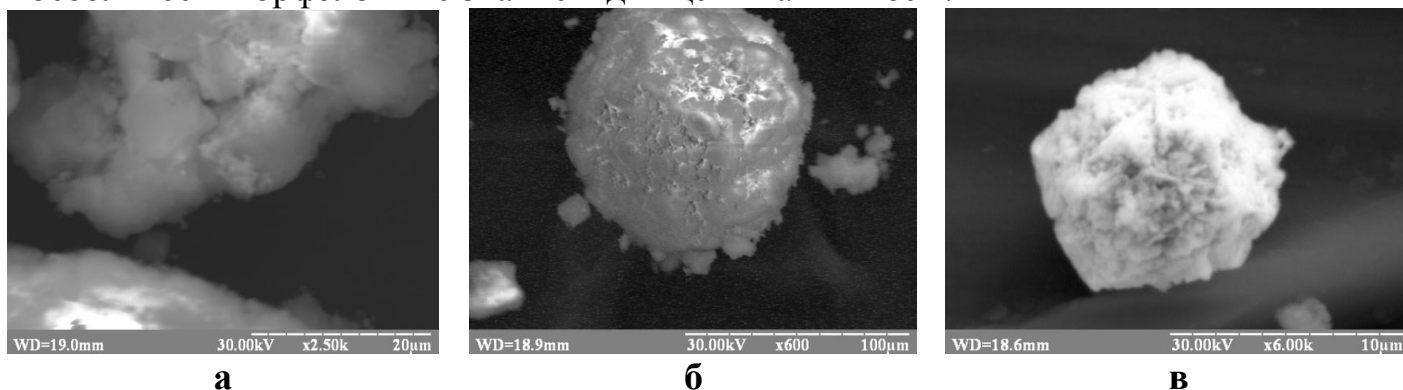


Рис. 7. Типові мікрофотографії для зразків отриманих методом відновлення в емульсії (а), розкладу цитратів (б), розкладу нітратів (в).

З поверхні каталізаторів цих серій також було зареєстровано десорбцію формиатних інтермедіатів, що є підтвердженням запропонованого вище механізму для Co-Ni системи.

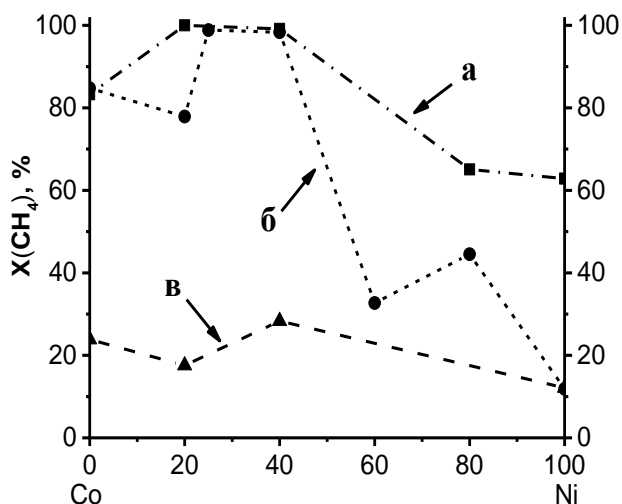


Рис.8. Залежність кількості утвореного CH₄ від складу за металами для зразків нанесених на а – Al₂O₃(275°C), б – SiC(400°C), в – ТРГ(400°C).

силіцію. У цій каталітичній системі він промотору, ніж носія.

Наступним етапом дослідження було вивчення активності каталізаторів нанесених на ТРГ та SiC. Як видно з ізотерм кількостей метану для нанесених зразків (рис.8) найменш активними виявились нанесені на ТРГ зразки. Така низька активність швидше за все пов'язана зі специфічною взаємодією металічних Co та Ni з поверхнею носія. З підвищенням температури зерна металів активної фази перетворювались в інтеркальовані кристали, оточені багатошаровим графітізованим карбоном, що значно понижує на активність у реакції гідрогенування.

Це швидше за все є наслідком низької питомої поверхні карбиду скоріше виконує роль структуруючого

Каталізатори, нанесені на оксид алюмінію проявляють найвищу активність порівняно з іншими нанесеними каталізаторами. Це пов'язано зі здатністю оксиду алюмінію адсорбувати CO_2 , що сприяє підвищенню активності зразків.

У п'ятому розділі було вивчено каталітичну активність масивної Co-Fe системи та досліджено фізико-хімічні властивості отриманих зразків.

В табл.3 приведені дані по складу каталітичної Co-Fe системи, кількості отриманого CH_4 та селективність за ним.

Таблиця.3.

Склад каталізаторів, кількості CH_4 (%) та селективність за метаном при 300°C

Зразок	Склад за металами, мас. %		X (CH_4), % T = 300°C	S(CH_4), %
	Co	Fe		
Co ₁₀₀	100	0	53,6	97,7
Co ₉₇ Fe ₀₃	97	3	97,2	100,0
Co₉₃Fe₀₇	93	7	99,3	100,0
Co ₉₀ Fe ₁₀	90	10	85,9	100,0
Co ₈₅ Fe ₁₅	85	15	89,5	100,0
Co ₈₀ Fe ₂₀	80	20	51,9	96,8
Co ₇₅ Fe ₂₅	75	25	51,9	96,7
Co ₇₀ Fe ₃₀	70	30	43,5	95,7
Co ₅₀ Fe ₅₀	50	50	10,8	53,4
Co ₂₅ Fe ₇₅	25	75	8,3	49,1
Co ₂₀ Fe ₈₀	20	80	7,2	43,0
Co₁₄Fe₈₆	14	86	15,5	50,8
Co ₁₀ Fe ₉₀	10	90	0,4	3,9
Fe ₁₀₀	0	100	0,3	3,0

Як видно із даних, представлених в таблиці 3, для зразків з високим вмістом феруму (75-90 мас.%) характерні низькі виходи метану. Для подальшого порівняльного аналізу та встановлення кінетичних особливостей перебігу реакції в якості неактивного зразка було обрано зразок Co₁₄Fe₈₆, для якого значення X (CH_4) = 15,5 %. Для активного зразка (Co₉₃Fe₀₇), ця величина становить 99,3%. На рис.9 наведені температурні залежності кількостей продуктів та вихідного CO_2 для активного та неактивного зразків.

Для зразка Co₉₃Fe₀₇ спостерігається наявне рівномірне зростання виходу метану. Крива має пологий вигляд та сягає практично 100 % при температурі 300°C . Також важливою особливістю є відсутність слідових кількостей монооксиду вуглецю серед продуктів реакції. Для неактивного зразка складу Co₁₄Fe₈₆ крива кількості метану показує помітне зростання починаючи з 250°C та сягає області насичення при 350°C . При цьому концентрація CH_4 складає 47,5 %. Частка CO у продуктах реакції збільшується до 12,83 %.

Найвищу активність продемонстрували каталізатори в інтервалі концентрацій кобальту 85 – 97 мас.%. Для них спостерігається повне перетворення CO_2 зі

збереженням високої селективності за CH_4 . Також слід відмітити, що зразки з низьким вмістом кобальту, до 50 мас.%, мають приблизно рівні кількості CO і CH_4 .

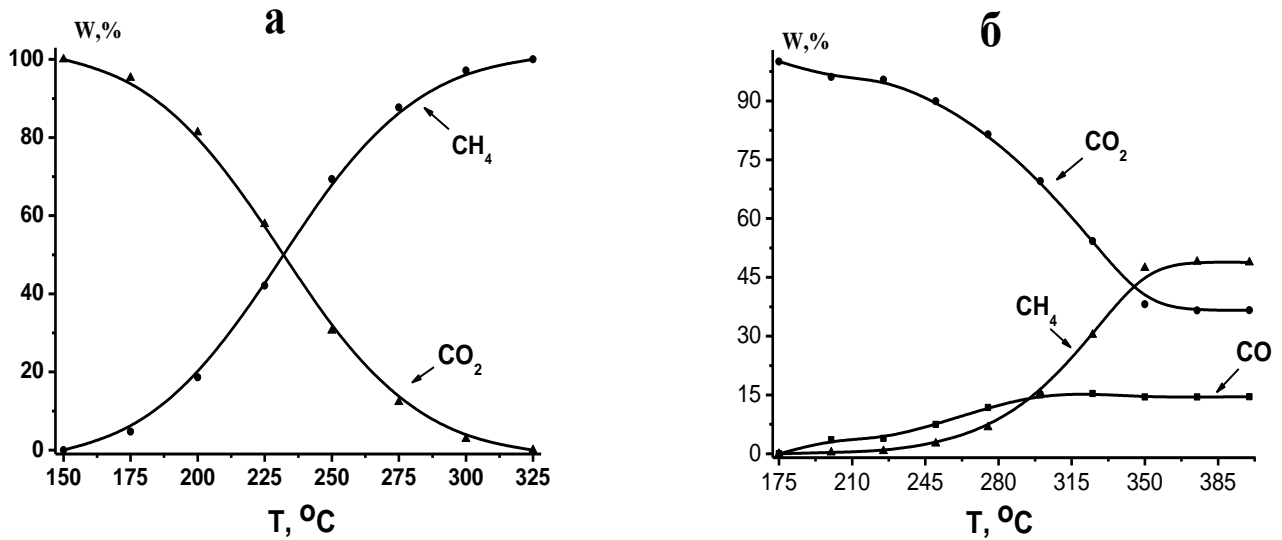


Рис. 9. Залежність складу реакційної суміші: CH_4 , CO , CO_2 (W, %) від температури для зразків $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ (а) та $\text{Co}_{14}\text{Fe}_{86}$ (б).

Варто зазначити, що монооксид вуглецю практично зникає при досягненні концентрації кобальту 70 мас.%. Цікавим фактом є те, що для зразка індивідуального Co кількість утвореного CH_4 не досягає 100 %-го виходу. Проте, навіть відносно невеликі добавки заліза різко збільшують вихід метану. Згідно з фазовою діаграмою для твердих розчинів з 91-97 мас. % Co наявний перехід від фаз $\gamma+\alpha$ до ε -фази. Отже, 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 $\gamma\leftrightarrow\varepsilon$ -фаз.

На рентгенограмі зразка $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ після роботи в реакційній суміші спостерігається присутність фаз металічних Co та Fe , а також оксиду кобальту.

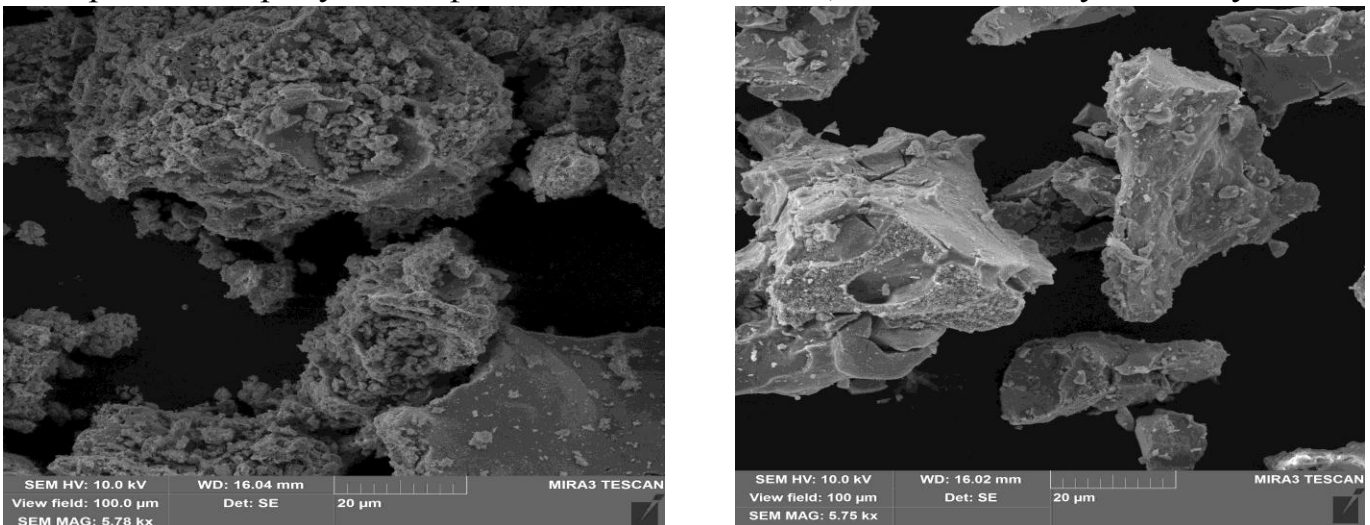


Рис.10. Мікрофотографії зразків $\text{Co}_{93}\text{Ni}_{07}$ (а) та $\text{Co}_{14}\text{Fe}_{86}$ (б).

Результати SEM для активного (рис.10 а) та неактивного (рис.10 б) катализаторів показують, що поверхневий шар активного зразка має значно складнішу топологію та більш піноподібну, рихлу структуру, що позитивно впливає на підвищення кількості активних центрів.

ТД дослідження поверхні активного (рис.11а) та неактивного (рис.11б) зразків серії показали, що на відміну від Co–Ni системи спостерігається повна відсутність десорбованих формиатних уламків. З поверхні зразків було зареєстровано лише десорбцію частинок з молекулярними масами 18, 28 та 44, що відповідають адсорбованим формам H_2O , CO та CO_2 , відповідно. Причому треба зазначити, що на ТД-профілях усіх зразків присутні чітко виражені піки десорбції CO_2 та CO , саме в інтервалі $200-450^\circ C$, що відповідає температурному діапазону роботи катализаторів. Цікавим фактом є те, що ці десорбційні піки мають симетричний вигляд. Це може вказувати на те, що процес перебігає за другим порядком, тобто спершу відбувається десорбція атомарних C та O , які у приповерхневому шарі рекомбінують у CO та CO_2 , відповідно.

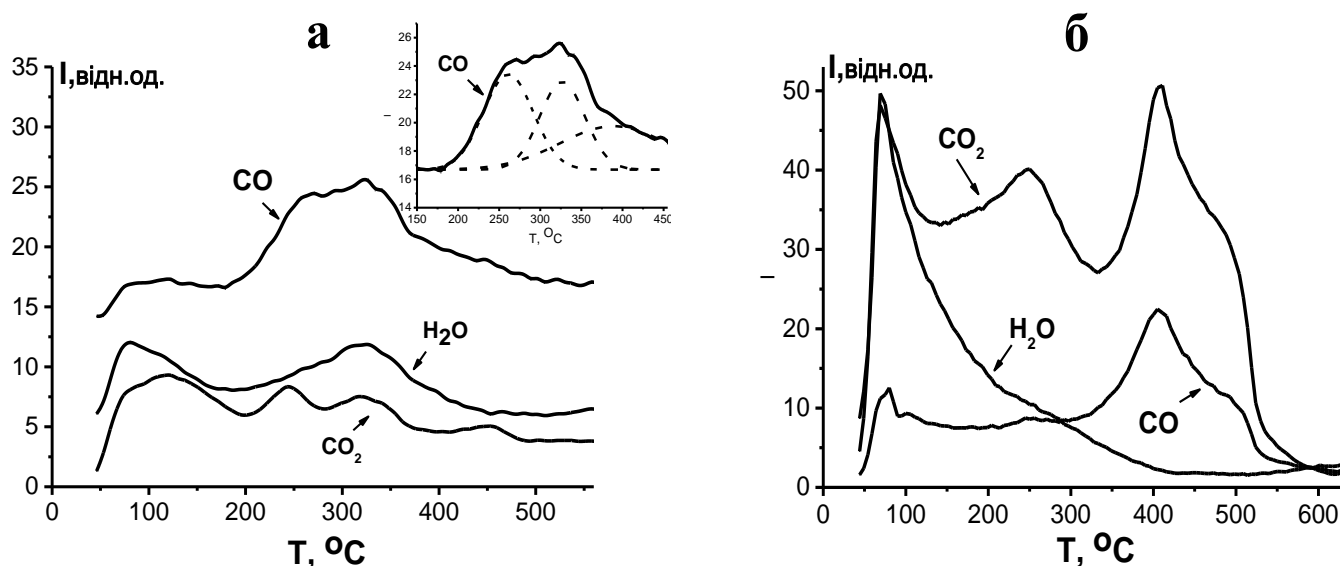


Рис. 11. ТД профілі CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) після каталізу для зразків $Co_{93}Fe_{07}$ (а) та $Co_{14}Fe_{86}$ (б).

Для з'ясування механізму перебігу реакції метанування було проведено кінетичні дослідження в безградієнтному реакторі для активного зразка та індивідуального заліза.

Для зразка індивідуального феруму характерна відсутність метану серед продуктів реакції. Тому були отримані лише залежності швидкості реакції утворення CO . Для цього процесу в залежності від концентрації водню порядок реакції змінюється від 1,72 до 0,54 при $310^\circ C$, однак, для температур $330^\circ C$ та $350^\circ C$ залишається практично незмінним протягом усього інтервалу дослідження і становить приблизно 0,5. Порядки реакції за CO_2 складають приблизно 0,7.

Для активного зразка $Co_{93}Fe_{07}$ (рис. 12) залежність швидкості реакції утворення метану демонструє близький до першого порядок за воднем та практично нульовий за CO_2 .

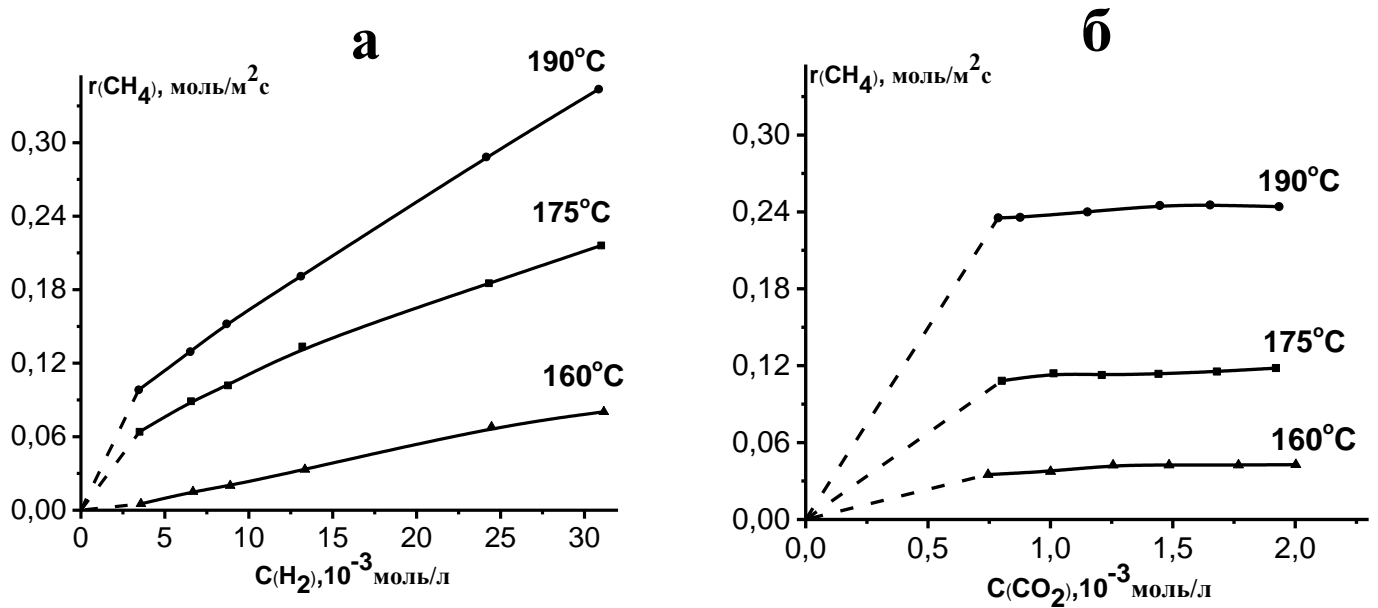
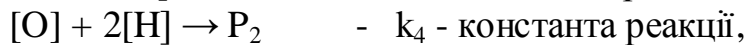
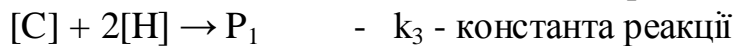
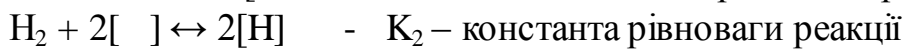


Рис.12. Залежність швидкості реакції утворення CH₄ від концентрації H₂ (а), CO₂ (б) при температурах: 160°C, 175°C, 190°C для зразка Co₉₃Fe₀₇.

Згідно з отриманими результатами досліджень, можна запропонувати наступний механізм перебігу реакції метанування на Co-Fe каталізаторах.



де P₁ – CH, CH₂, CH₃, CH₄; P₂ – OH, H₂O.

Першими двома етапами є адсорбція молекул CO₂ та H₂ з подальшою повною їх дисоціацією на атоми на активному центрі каталізатора. Наступними стадіями є процеси поступового приєднання атомів гідрогену до карбону. Лімітуючою стадією при цьому є стадія утворення води, через необхідність видалення атомарного кисню з активного центру. Базуючись на цьому механізмі було запропоновано наступне кінетичне рівняння, з якого можна зробити висновок, що порядок реакції утворення метану за H₂ знаходиться в інтервалі [- 0,5÷1], а за CO₂ – у інтервалі [1/3÷1].

$$r = \frac{k_3 \left(\frac{2k_3}{k_4}\right)^{-2/3} (K_1 p_{\text{CO}_2})^{1/3} (K_2 p_{\text{H}_2})}{(1 + (K_2 p_{\text{H}_2})^{1/2} + (K_1 p_{\text{CO}_2} \frac{2k_3}{k_4})^{1/3} (1 + \frac{k_4}{2k_3}))^3}$$

Ці розрахунки добре узгоджуються з отриманими експериментальними даними.

Для оцінки ефективності нанесених Co-Fe систем було синтезовано декілька зразків на різних носіях. У якості носіїв було обрано оксид алюмінію та вуглецеве волокно. Співвідношення металів відповідало активному зразку масивних каталізаторів.

На рис.13 наведено залежності кількості CH_4 та CO_2 від температури в проточному реакторі для зразків складу $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$, нанесених на вуглецеве волокно та оксид алюмінію. Для обох зразків характерна відсутність CO серед продуктів реакції, однак обидва катализатори демонструють високу температуру повної конверсії CO_2 .

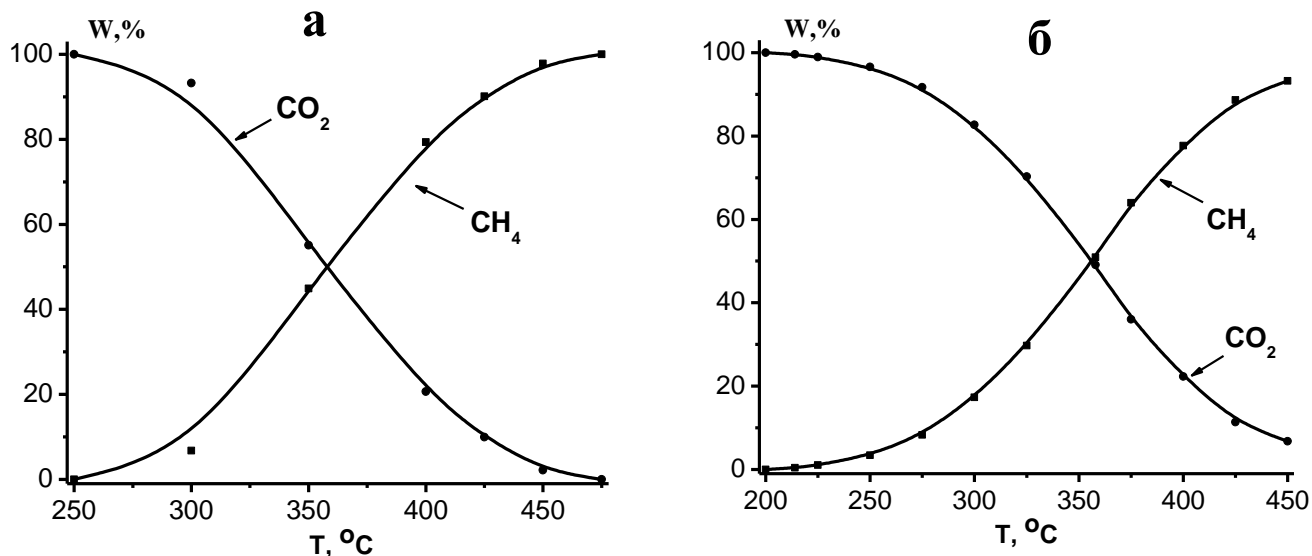


Рис. 13. Залежність складу реакційної суміші: CH_4 , CO_2 (W, %) від температури для зразків складу $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ нанесених на вуглецеве волокно (а) та оксид алюмінію (б).

З наведених даних можна зробити висновок, що нанесення суттєво збільшує температурний діапазон роботи катализатора, роблячи його менш активним.

ВИСНОВКИ

1. Вперше було проведено систематичне дослідження масивної Co-Ni системи, яке показало, що зразки із вмістом кобальту в області 80 мас.% ($\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, $\text{Co}_{85}\text{Ni}_{15}$) 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_2 на масивних Co-Ni катализаторах відбувається за механізмом, який включає в себе поступове гідрогенування молекули вуглекислого газу з утворенням поверхневих проміжних сполук типу CHO^* , CH_2O^* , 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 $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, нанесений на Al_2O_3 , який за атмосферного тиску перетворює CO_2 на CH_4 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 ($\text{Co}_{85}\text{Fe}_{15}$, $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$, $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$, $\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}$) перетворюють CO_2 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 $\gamma+\alpha$ до ε -фази. Таким чином, склад найактивнішого каталізатора ($\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}$) відповідає саме переходу $\gamma\leftrightarrow\varepsilon$ -фаз.

5. Запропоновано механізм перебігу процесу метанування CO_2 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 CO_2 на масивних 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 H_2O , CO та CO_2 з поверхні каталізатора. При чому піки на ТД-профілях H_2O , CO та CO_2 є симетричними, що вказує на дисоціативний механізм десорбції.

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_2+H_2 . *Вісник Київського національного університету. Хімія*, **2015**, 1(51), 54-56. *Особистий внесок автора: виконання синтезу та хімічний аналіз зразків, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

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_2 . *Поверхня*, **2016**, 8 (23), 112-117. *Особистий внесок автора: виконання синтезу та хімічний аналіз зразків, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

3. О.В. Іщенко, М.Г. Жлуденко, О.А. Беда, А.Г. Дяченко, С.В. Гайдай. Вплив способу одержання Co-Ni/ Al_2O_3 систем на їх каталітичну активність у реакції метанування CO_2 . *Вісник Київського національного університету. Хімія*, **2017**, 1(53), 64-68. *Особистий внесок автора: виконання синтезу та хімічний аналіз зразків, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

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_2 . *Український хімічний журнал*. **2017**, 83. №4, 111-116. *Особистий внесок автора: виконання синтезу та хімічний аналіз зразків, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

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 CO₂ methanation reaction. *Journal of Superhard Materials*, **2017**, 2, 62-70. *Особистий внесок автора: виконання синтезу та хімічний аналіз зразків, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

6. **Zhludenko M.G.**, Bieda O.A., Ischenko E.V. Activity of bulk and Al₂O₃-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.**, Беда О.А., Гайдай С.В., Іщенко О.В. Активність Co-Ni нанесених на терморозширений графіт та SiC каталізаторів в реакції CO₂ + H₂. «Хімічні проблеми сьогодення», Вінниця, 2016, 138.

8. **М.Г. Жлуденко**, О.А. Беда, О.В. Іщенко, В.М.Ткач. Властивості кобальт-нікелевих каталізаторів для реакції гідрогенування CO₂. 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 CO₂. 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 CO₂ hydrogenation. Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, physics and technology of surface" and Workshop "Nanosructured 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 CO₂ methanation. International conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications, Lviv, Ukraine, 2017, 245.

12. **M. Zhludenko**, O. Bieda, A. Dyachenko, S. Gaidai, E. Ischenko. Kinetics of the methanation of CO₂ on Fe-Co catalysts. IXth International conference in chemistry Kyiv, 2017, 240.

13. **M.Zhludenko**, O.Bieda, A. Dyachenko, S.Gaidai, O.Ishchenko. Methanation of CO₂ on Bulk and Supported Fe-Co Catalysts. 19th International conference-school, Palanga, Lithuania, 2017, 102.

14. Д.Е.Османова, **М.Г. Жлуденко**, О.А. Беда, А.Г. Дяченко. Кінетика метанування CO₂ 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 CO₂ Fe-Co каталізатори реакції метанування CO₂. XVIII

Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, 2017, 146.

АНОТАЦІЯ

Жлуденко М.Г. Фізико-хімічні та каталітичні властивості Co-Ni та Co-Fe систем у реакції метанування CO₂. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2017.

Дисертаційна робота присвячена систематичному вивченню каталітичних та структурних особливостей двокомпонентних масивних та нанесених Co-Ni та Co-Fe систем, дослідженню впливу методу синтезу та типу носія на їх активність у реакції метанування CO₂ за атмосферного тиску.

Встановлено концентраційні залежності активності отриманих масивних каталізаторів від складу металів активної фази та отримано ефективні масивні каталізатори. Вивчено кінетичні особливості проходження реакції метанування, що дозволило запропонувати механізми для кожної каталітичної системи. Виведено кінетичні рівняння, які добре узгоджуються з результатами проведених експериментів.

Досліджено активності нанесених Co-Ni та Co-Fe каталізаторів отриманих трьома різними методами у реакції метанування CO₂ за атмосферного тиску. Показано вплив різних носіїв на перебіг реакції гідрогенування та отримано ефективні нанесені каталізатори.

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

АННОТАЦИЯ

Жлуденко М.Г. Физико-химические и каталитические свойства Co-Ni и Co-Fe систем в реакции метанирования CO₂. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2017.

Диссертационная работа посвящена систематическому изучению каталитических и структурных особенностей двухкомпонентных массивных и нанесенных Co-Ni и Co-Fe систем, исследованию влияния метода синтеза и типа носителя на их активность в реакции метанирования CO₂ при атмосферном давлении.

Установлены концентрационные зависимости активности синтезированных массивных катализаторов от состава металлов активной фазы и получен ряд эффективных массивных катализаторов, для которых наблюдалось полное превращение углекислого газа в метан при атмосферном давлении. Исследованы структурные особенности и состояние поверхностного слоя катализаторов,

показаны различия в протекании процесса гидрирования для образцов разных каталитических систем.

Изучены кинетические особенности прохождения реакции метанирования CO_2 , на основании чего были предложены механизмы для каждой каталитической системы. Выведены кинетические уравнения, которые хорошо согласуются с результатами проведенных экспериментов.

Исследованы активности нанесенных Co-Ni и Co-Fe катализаторов, полученных тремя различными методами в реакции метанирования CO_2 при атмосферном давлении. Установлено, что нанесенные катализаторы, синтезированные способом разложения нитратных солей металлов, имеют ряд преимуществ перед образцами, синтезированными по другим методикам. Показано влияние различных носителей на ход реакции гидрирования и получены эффективные нанесенные катализаторы. Установлено, что оксид алюминия в силу ряда факторов является оптимальным носителем из выбранных для исследования. Получено высокоактивный нанесенный на Al_2O_3 катализатор, демонстрирующий полное превращение CO_2 в метан при достаточно низкой температуре.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, каталитическая активность, метанирование CO_2 , нанесенные катализаторы, Co-Ni катализаторы, Co-Fe катализаторы, механизмы метанирования.

SUMMARY

Zhludenko M.G. Physicochemical and catalytic properties of Co-Ni and Co-Fe systems in the reaction of CO_2 methanation. – Manuscript.

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

The catalytic methanation of carbon dioxide is an important chemical process with potential commercial application. This research includes systematic study of the catalytic and structural features of two-component bulk and supported Co-Ni and Co-Fe catalytic systems, the investigation of the impact of the preparation method and the type of support to activity in the reaction of the methanation CO_2 - at atmospheric pressure.

A series of bulk Co-Ni and Co-Fe catalysts for CO_2 hydrogenation is tested at the atmospheric pressure conditions. The Samples with high cobalt content exhibited higher activity compare to lower cobalt content samples. The kinetics of the methanation process has been studied, and the possible mechanisms for each catalytic system have been proposed. The calculated kinetic equations are in good agreement with the experimental results.

The activities of Co-Ni and Co-Fe supported catalysts for the methanation of CO_2 obtained by three different methods at atmospheric pressure are studied. It is found that the type of the support plays an important role in CO_2 conversion and effective supported catalysts are obtained.

Key words: heterogeneous catalysis, catalytic activity, methanation of CO_2 , supported catalysts, Co-Ni catalysts, Co-Fe catalysts, mechanisms of the methanation.