

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет  
Кафедра фізичної хімії

Кваліфікаційна робота  
Зеленої Аліни Сергіївни

**Нанесені на  $\text{SiO}_2$  Fe, Co, Ni – вмісті каталізатори реакції метанування  $\text{CO}_2$**

на здобуття освітнього ступеня «магістр»  
спеціальність 102 «Хімія»  
спеціалізація «Хімія природних сполук»  
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

Іщенко О.В., доктор хімічних наук, професор

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., проф

Фрицький І.О.

“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 р.

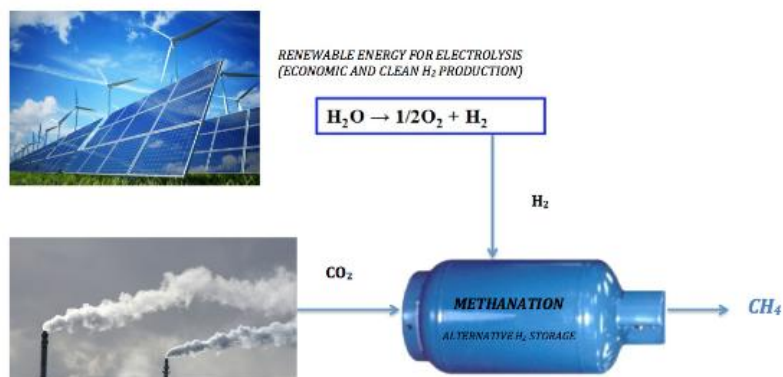
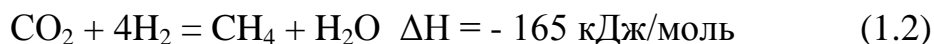
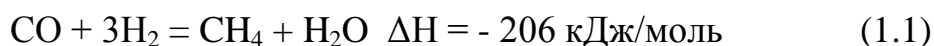
Київ – 2021

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	5
1.1 Термодинамічний аналіз реакції метанування $\text{CO}_2$ .....	5
1.2 Механізм реакції метанування $\text{CO}_2$ .....	8
1.3 Нанесений Ni в реакції метанування $\text{CO}_2$ .....	11
1.3.1. Вплив додавання другого металу до нікелевих каталізаторів.....	12
1.4 Залізокобальтові каталізатори.....	14
1.5 Ефект нанесення каталізатора на носій.....	16
1.6 Вплив підбору методу синтезу каталізаторів.....	19
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	24
2.1 Синтез каталізаторів реакції метанування $\text{CO}_2$ .....	24
2.2 Термогравіметричний аналіз.....	25
2.3 Дослідження каталітичної активності.....	27
2.4 Температурно-програмована десорбційна мас спектрометрія.....	28
2.5 Низькотемпературна адсорбція азоту.....	28
2.6 Рентгенофазовий аналіз.....	30
3. ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	32
3.1 Термопрограмоване відновлення.....	32
3.2 Структурні характеристики нанесених каталізаторів.....	33
3.3 Каталітична активність.....	36
3.3 Дослідження стану поверхні нанокompatитних каталізаторів.....	38
3.3 Дослідження фазового складу каталізаторів методом РФА.....	42
4. СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	46

## ВСТУП

Систематичні наукові дослідження останніх десятиліть чітко демонструють зв'язок між викидами парникових газів та кліматичною системою [1]. За оцінками експертів, вуглекислий газ становить 77% викидів парникових газів, і, таким чином, вважається основною причиною зміни клімату нашої планети. Основний внесок у такі масові викиди CO<sub>2</sub> пов'язаний із використанням палива на основі викопного вуглецю, яке в даний час забезпечує близько 80% - 85% загального обсягу первинного енергопостачання [2, 3]. Наступні десятиліття також очікується збільшення концентрації CO<sub>2</sub>, особливо через сильне економічне зростання таких країн як Китай та Індія. В енергетичній структурі цих країн переважає вугілля, яке є найбільш екологічно чистою сировиною, оскільки при його спалюванні виробляється найбільша кількість CO<sub>2</sub> в одиниці тепла порівняно з іншими видами палива на основі вуглецю [4, 5]. Однак, на відміну як від нафти, так і природного газу, запаси якого очікувано будуть вичерпані в найближчі кілька десятиліть, наявність вугілля, за оцінками, триватиме понад 150 років. У світлі цього виробництво синтетичного природного газу шляхом газифікації вугілля в синтетичний газ та подальшого перетворення його в метан привертає все більшу увагу. Крім того, синтетичний газ також може бути отриманий в результаті газифікації біомаси, яка відноситься до відновлюваних джерел енергії. Таким чином, виробництво CH<sub>4</sub> шляхом гідрогенізації CO (синтез Фішера-Тропша) (1.1) та CO<sub>2</sub> (реакція Сабатьє або метанування) (1.2), можна вважати альтернативою для зменшення викидів парникових газів, а також для експлуатації запасів вугілля, особливо якщо водень синтезується з використанням відновлюваних джерел та енергії [6] (рис. 1.1). Здебільшого, метанування оксидів вуглецю воднем дозволяє отримати сировину, яка легко транспортується. Метан займає лідируючу позицію в існуючій інфраструктурі транспортування та зберігання природного газу [7, 8].



**Рис. 1.1.** Метанування  $\text{CO}_2$  як альтернатива зберігання  $\text{H}_2$  [9] .

Реакції гідрогенування  $\text{CO}$  [10, 11] та  $\text{CO}_2$  [10,12] широко вивчені на благородних (наприклад,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ) та 3-d ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ) металах, використовуючи широкий спектр оксидів металів, синтезованих різними методами, а також у присутності промоторів. Більшість робіт розглядають не масивні зразки, а саме нанесені, через низку переваг: збільшена площа питомої поверхні активної маси, підвищений опір до механічних навантажень, температура при якій проходить спікання каталізатора теж є вища для нанесених каталізаторів. Серед неблагородних металів, в основному досліджували  $\text{Ni}$  та  $\text{Co}$  завдяки їх низькій вартості, високій активності та доступності. Але при високій селективності нікелю до метану, цей метал спікається при доволі низьких температурах реакції, не досягаючи повної конверсії  $\text{CO}_2$ . Для  $\text{Co}$  температура спікання вища, але цей метал проявляє нижчу селективність до метану. Ці проблеми вирішують додаванням промоторів ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zr}$  тощо) до  $\text{Co}$  та  $\text{Ni}$ .

Використовуючи данні, наведені вище, у цій роботі було вирішено дослідити три зразки нанесених на кремнезем: двокомпонентні залізонікелевий  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  і залізокобальтовий  $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}$  каталізатори та трикомпонентний  $\text{Ni}_{19}\text{Co}_{77}\text{Fe}_4$ .

## ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1. Термодинамічний аналіз реакції метанування CO<sub>2</sub>

Термодинаміка корисна для оцінки процесів, що відбуваються в системі метанування, та прогнозування оптимального стану реакції [13–16]. Важливо оцінити такі параметри:

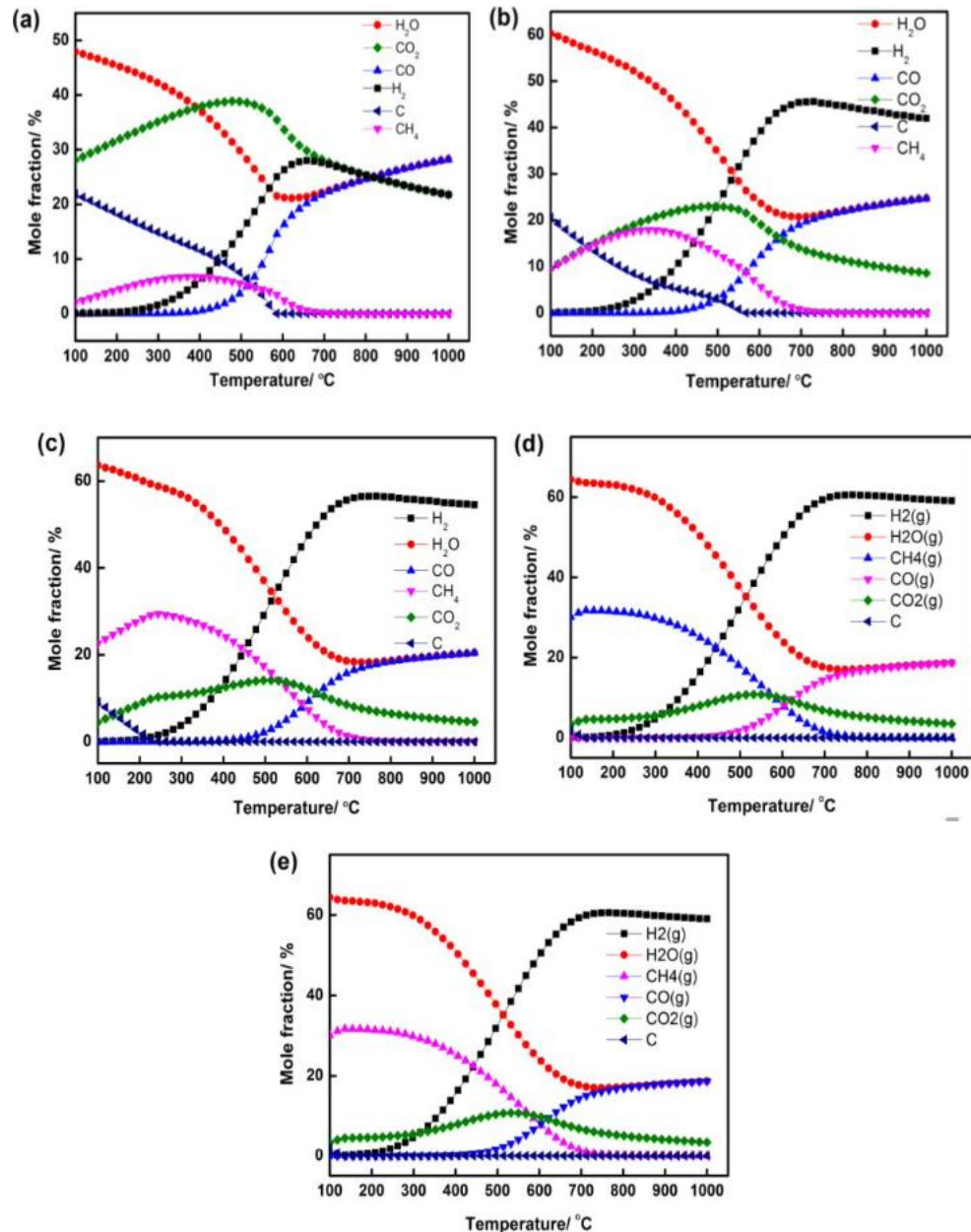
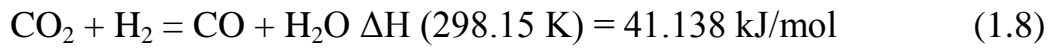
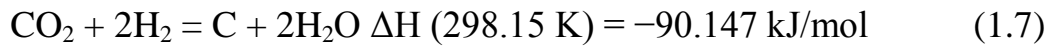
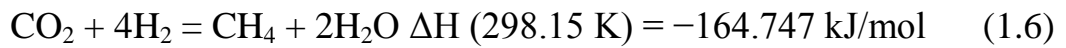
- вплив температури реакції
- вплив тиску
- співвідношення H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>
- додавання інших реагентів (H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> та ін.)

Грейсон та співавт. [17] оцінили термодинамічну рівноважну композицію системи метанування CO на основі таких трьох незалежних реакцій:



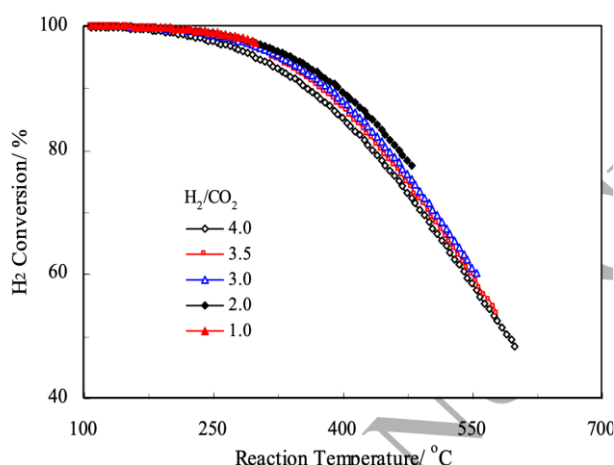
У роботі [18] Беулс зі співавторами здійснили термодинамічний розрахунок метанування CO<sub>2</sub> над синтезованим каталізатором Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за заданих умов реакції. Гао та його колеги [19] систематично проводили термодинамічний аналіз метанування CO<sub>x</sub>, застосовуючи загальний метод мінімізації вільної енергії Гіббса.

З цих робіт виглядає, що процесу метанування сприяє низька температура реакції, високий тиску та високе співвідношенню H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>. Термодинамічний аналіз гідрування CO<sub>2</sub> не так давно проводили Ксяонг Су [20] з використанням моделі реактора Гіббса, доступної від HSC (ентальпія, ентропія та теплоємність). Вичерпний опис процесу гідрування проводиться як для сировини CO<sub>2</sub> та H<sub>2</sub> так для шістьох можливих продуктів реакції CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O та C. Існує три незалежні реакції в процесі метанування, перелічені у рівняннях (1.6 – 1.8). На основі цих реакцій рівноважний склад продуктів був отриманий під постійним тиском 1 бар при різних температурах і співвідношеннях H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.



**Рис. 1.2.** Рівноважний склад компонентів як функція температури реакції в реакції гідрування  $\text{CO}_2$  з різними співвідношеннями  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ . (a)  $\text{H}_2/\text{CO}_2=1:1$ , (b)  $\text{H}_2/\text{CO}_2=2:1$ , (c)  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3:1$ , (d)  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3,5:1$ , (e)  $\text{H}_2/\text{CO}_2=4:1$ .  $P = 1$  бар. [20]

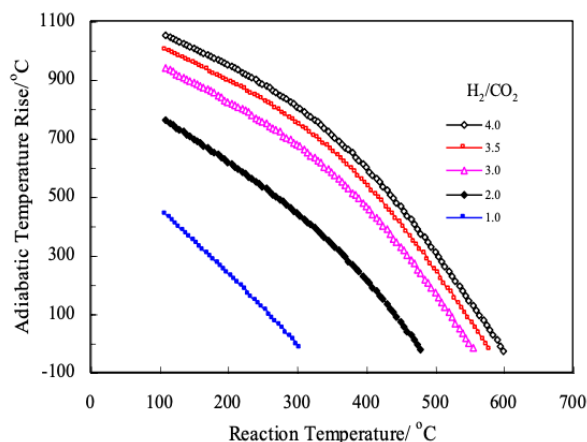
Як показано на рис. 1.2 усі результати представлені як мольні частки кожного компонента. У цьому дослідженні враховуються лише основні компоненти, і продуктами, представленими у незначній кількості, можна знехтувати. З цих даних можна зробити висновок, що, коли температура реакції підвищується до ступеня вище  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CO}$ , отриманий в результаті зворотної реакції конверсії водяної пари (рівняння 1.8), домінує в продукті процесу гідрування  $\text{CO}_2$ , тоді як  $\text{CH}_4$  є не основним продуктом. Збільшення співвідношення  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  позитивно впливає на вихід  $\text{CH}_4$ . Всі ці тенденції та розрахунки з варіаціями умов реакції добре узгоджуються з результатами, повідомленими Свапнеш [13] та Мігель та співавт. [14]. З точки зору термодинамічної рівноваги, щоб отримати кращий вихід  $\text{CH}_4$ , слід уникати реакційних шляхів згідно рівнянь 1.7 та 1.8. [20]



**Рис 1.3.** Рівноважна конверсія  $\text{H}_2$  в реакції метанування  $\text{CO}_2$  як функція температури реакції.  $P = 1$  бар. [20]

На рис. 1.3 представлена температурна залежність  $\text{H}_2$  в реакціях метанування  $\text{CO}_2$  в діапазоні температур  $100\text{--}700^{\circ}\text{C}$  за різних співвідношень  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ . У випадку контролю конверсії  $\text{H}_2$  до ступеня 98% від його перетворення, реакційну систему слід обмежити нижчою температурою. Наприклад, при процесі гідрування  $\text{CO}_2$ , проведеному при встановленому співвідношенні  $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$ , що відповідає бажаному співвідношенню стехіометрії для реакції метанації, оптимізована робоча температура повинна

бути не вище 230°C. Аналогічно, для випадку реакції із співвідношенням  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$  оптимізована робоча температура повинна бути не вище 270°C. [20]



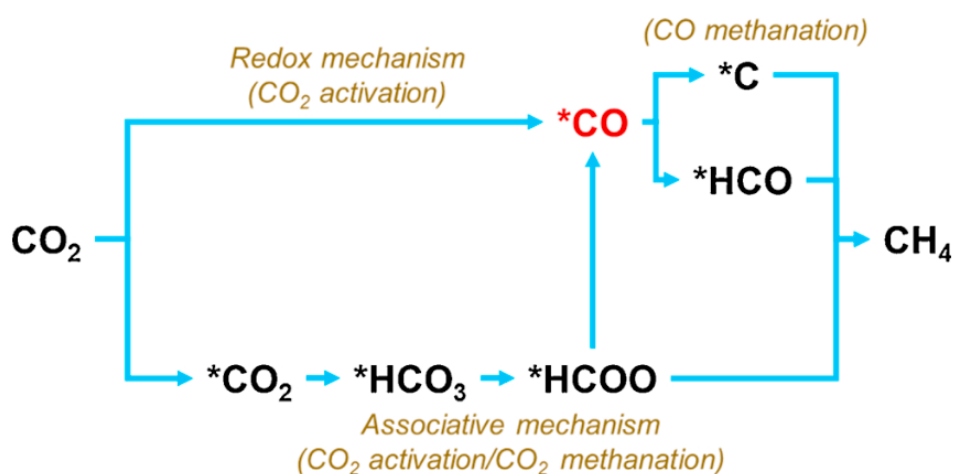
**Рис 1.4.** Адіабатичне підвищення температури реакційних систем метанування  $\text{CO}_2$  при різних температурах і постійному тиску 1 бар. [20]

Метанування  $\text{CO}_2$  є оборотною реакцією. Якщо ця реакція проводилася в адіабатичних умовах, існує максимальна теоретична температура, коли реакція досягає термодинамічної рівноваги. Адіабатичне підвищення температури реакційних систем метанування  $\text{CO}_2$  при різних температурах і постійному тиску 1 бар було розраховано і показано на рис 1.4. Спостерігається, що адіабатичне підвищення температури практичної реакційної системи метанування знижується зі збільшенням реальної температури реакції. Більш конкретно, у випадку співвідношення стехіометрії  $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$ , коли температура реакції встановлена на рівні 595°C, адіабатичне підвищення температури реакційної системи становить 0°C. Це означає, що найвища температура реакційної системи може досягати 595°C без забезпечення зовнішнього нагрівання. Якщо ми хочемо зберегти систему реакції метанування без зовнішнього введення тепла, реальні умови роботи реакційних систем повинні бути нижчими за температури цих найвищих значень, як зазначено вище. [20]

## 1.2. Механізм реакції метанування $\text{CO}_2$

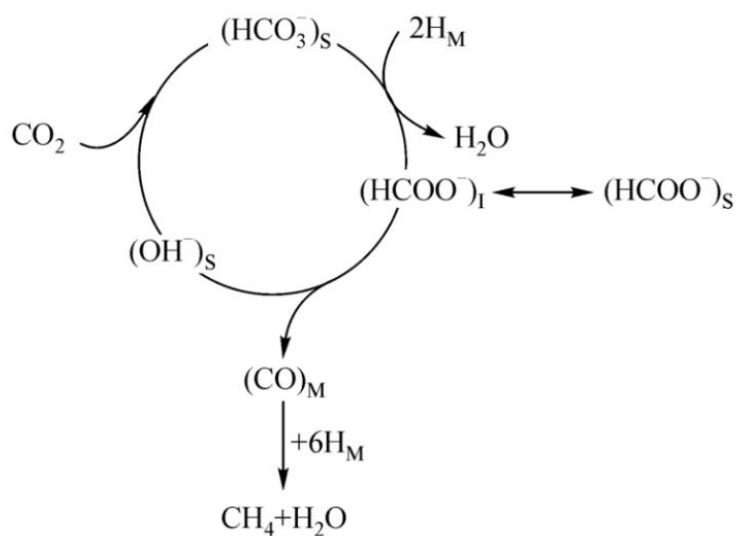
Метанування - каталітична реакція. Залежно від природи металу, що служить каталізатором, основним продуктом реакції є  $\text{CO}$  або  $\text{CH}_4$  [21].

Метанування  $\text{CO}_2$  є досить простою реакцією. Однак її механізм складно встановити, і були представлені деякі суперечливі думки щодо залучених проміжних продуктів [22-24]. Як правило, запропоновані механізми метанування  $\text{CO}_2$  можна розділити на дві категорії (рис. 1.5) [25]. Перший включає активацію  $\text{CO}_2$  у  $^*\text{CO}$ , який далі реагує з  $^*\text{H}$ , утворюючи  $\text{CH}_4$  (тобто реакція йде за тим же шляхом, що і метанування  $\text{CO}$  [26–29]). Другий передбачає поетапне гідрування адсорбованих часточок  $\text{CO}_2$  до  $\text{CH}_4$ , без утворення  $\text{CO}$  як проміжного продукту [30, 31]. У першому випадку  $\text{CO}_2$  може або безпосередньо дисоціювати (відомий як „окисно-відновний“ механізм), або взаємодіяти з поверхневими атомами  $\text{H}^*$ , утворюючи реактивні проміжні сполуки, які розкладаються на  $^*\text{CO}$  (відомий як „асоціативний” механізм) [25]. В наш час для більшості каталізаторів загально визнано, що в метануванні  $\text{CO}_2$   $\text{CO}$  є основним проміжним продуктом. Зауважимо, що навіть щодо метаноутворення  $\text{CO}$  все ще немає єдиної думки щодо кінетики та механізму. Було запропоновано, що лімітуючою стадією є або утворення проміжного  $\text{CH}_x\text{O}$  та його взаємодія з воднем, або утворення поверхневого вуглецю при дисоціації та гідруванні  $\text{CO}$  [32–35].



**Рис. 1.5.** Схематичне зображення запропонованих у [25] механізмів реакції метанування  $\text{CO}_2$

Вимірювання перехідних стаціонарних режимів були зроблені в кінетичному дослідженні на каталізаторі Ru/TiO<sub>2</sub>, методами ІЧ – спектроскопії та мас-спектрометрії [29]. Отримана інформація щодо поверхневих проміжних сполук та час життя компонентів газової фази призвела до точної ідентифікації видів продуктів на поверхні. Запропоновано механізм реакції (рис. 1.6), що включає стадію утворення формиату з карбонату. Проміжні продукти реакції - монооксид вуглецю та формиати - були ідентифіковані. Перший був ключовим проміжним продуктом, і його гідрування призвело до утворення метану. Останній сильніше зв'язувався з носієм, у рівновазі з активними видами формиатів на межі розділу метал-носіє. Гідрування адсорбованого монооксиду вуглецю було представлено у вигляді згустків із залученням шести адсорбованих воднів, що, очевидно, не було елементарною реакцією, проте різні стадії гідрування неможливо розрізнити за допомогою інфрачервоної спектроскопії. Був представлений шлях, що включає карбонат гідрогену, для утворення міжфазного формиату, оскільки експерименти DRIFTS показали, що цей вид утворився на поверхні під час реакції, а його перехідна реакція не відповідала перетворенню CO [29].



S: носій, M: метал, I: границя метал-носіє

**Рис. 1.6.** Схематичне зображення запропонованих у [29] механізмів реакції метанування CO<sub>2</sub>

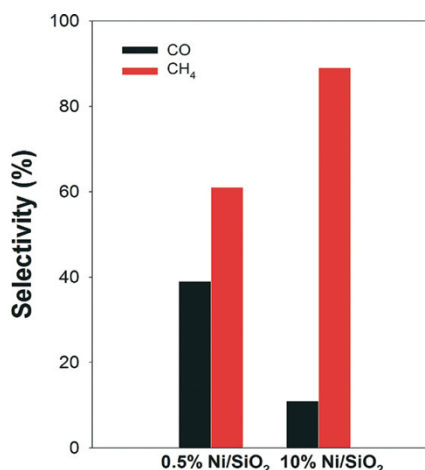
### 1.3. Нанесений Ni в реакції метанування CO<sub>2</sub>

Нанесені Ni каталізатори є найбільш досліджуваними матеріалами для метанування CO<sub>2</sub> завдяки своїй високій ефективності у виробництві CH<sub>4</sub> та низькій вартості [36-50]. Багато носіїв досліджено для каталізаторів Ni, оскільки, як відомо, каталітичні характеристики сильно залежать від природи та властивостей носія. Його вплив, як правило, можна пов'язати з фізико-хімічними особливостями: (i) зміна дисперсності активної фази; (ii) модифікування оксидних вихідних матеріалів шляхом взаємодії між активною фазою та носієм.

Вплив нанесення Ni на каталітичні показники гідрування CO<sub>2</sub> досліджували на цеолітному каталізаторі Ni/HNa – Граса [51]. Результати показали, що конверсія CO<sub>2</sub> зростала зі збільшенням вмісту Ni з 2% до 14%, завдяки більшій кількості Ni<sup>0</sup>. Рахмані та ін. [52] синтезували ряд Ni-каталізаторів, нанесених на мезопористий нанокристалічний  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з різним вмістом Ni, та застосували їх у реакції метанування CO<sub>2</sub>. Отримані результати показали, що активність каталізатора зростала із вмістом Ni в діапазоні 10-25 мас.%. Каталізатор з 20 мас.% нанесення Ni мав високу активність та стабільність у метануванні CO<sub>2</sub>. Лю та співавт. [53] виявили, що каталітична активність каталізаторів Ni/TiO<sub>2</sub> зростала із збільшенням вмісту Ni з 5 до 15% мас., і майже не змінюється при подальшому збільшенні нанесення Ni з 15 до 20 мас.%.

Гідрування CO<sub>2</sub> з утворенням CH<sub>4</sub> і CO досліджували на каталізаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Гарбаріно та співавт. [54]. Вони виявили, що каталізатори, що містять дуже малі частинки Ni в результаті відновлення при помірному нанесенні Ni, є високоселективними до CH<sub>4</sub> без утворення CO. Більша селективність CO була досягнута на каталізаторах із високим вмістом Ni за рахунок більших частинок Ni.

Аморфний кремнезем, добре відомий як непористий матеріал, що має великий розмір пор та високу питому поверхню, є типовим носієм, що широко використовується науковим товариством для різних каталітичних застосувань. Вплив нанесення Ni на селективність гідрування CO<sub>2</sub> також вивчали на каталізаторах Ni/SiO<sub>2</sub> Ву та співавт. [55], результати наведені на рис. 1.7. Автори провели детальне дослідження кінетичних параметрів, шляхів реакції та проміжних продуктів реакції щодо селективності продукту. Показано, що реакційний шлях залежить від розміру частинок Ni. При низькому вмісті Ni (0,5 мас.%) реакція гідрування CO<sub>2</sub>, ймовірно, йде послідовним шляхом від проміжного продукту *m*-НСОО, демонструючи порівняно вищу активність при гідруванні CO<sub>2</sub> з високою селективністю продукту по відношенню до СО. При збільшенні вмісту Ni до 10 мас.% (приблизно 9 нм частинки), реакція протікає через комбінацію послідовних та паралельних шляхів. Цей каталізатор може забезпечити більше ділянок для адсорбції та дисоціації H<sub>2</sub>, що призводить до більш високого охоплення атомів Н та забезпечує послідовне гідрування СО до селективності продукту СН<sub>4</sub>, що сприяє більш вигідному продукту.



**Рис. 1.7.** Порівняння селективності 0,5 мас.% та 10 мас.% каталізаторів Ni/SiO<sub>2</sub> при 350°C (конверсія CO<sub>2</sub> ~ 10%) [55].

### 1.3.1. Вплив додавання другого металу до нікелевих каталізаторів

Загальновідомо, що монометалічні нікелеві каталізатори страждають від сильної дезактивації під час екзотермічної реакції метанування  $\text{CO}_2$ , оскільки частинки  $\text{Ni}$  легко спікаються. Щоб подолати цю проблему, було здійснено спробу додавання таких добавок, як метали ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Mg}$  та ін.) або оксидів металів, спрямованих на підвищення стабільності та каталітичних характеристик каталізаторів на основі  $\text{Ni}$ .

Аналізуючи літературні данні, модифіковані вторинним металом каталізатори  $\text{Ni/ZrO}_2$  синтезуються найбільш поширеним методом – методом просочення. Порівняно з  $\text{Co}$  і  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$  може ефективно підвищувати каталітичну активність  $\text{Ni/ZrO}_2$  при низьких температурах. Включення  $\text{Fe}$  сприяло підвищенню дисперсності  $\text{Ni}$  та частковому відновленню  $\text{ZrO}_2$ ; таким чином посилюється активність каталізатора при метануванні  $\text{CO}_2$  [56]. Модифіковані кобальтом каталізатори  $\text{Ni/SiO}_2$  Гао та співавт. застосовували в реакції метанування  $\text{CO}_2$  [57]. Встановлено, що ці каталізатори демонструють високу конверсію  $\text{CO}_2$  в діапазоні температур 250 – 350 °C при збільшенні кількості нанесення  $\text{Co}$ . Ефект додавання  $\text{Co}$  також досліджували на нанорозмірних біметалічних каталізаторах  $\text{Ni} - \text{Co}$  на носії  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  в реакції метанування  $\text{CO}_2$ . Результати показали, що відповідне додавання металу  $\text{Co}$  може надзвичайно підвищити каталітичну стабільність та активність [58]. Каталізатори  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ , модифіковані  $\text{Mn}$  та благородними металами, такими як  $\text{Ru}$  та  $\text{Pd}$ , були приготовані методом просочення розчинами та досліджений вплив складу добавок в каталізаторах і умови попередньої обробки на каталітичні показники [59].

Вважається, що дефектні ділянки активного кисню в носії несуть покращення каталітичних показників метанування  $\text{CO}_2$ . Такано та співавт. [60] повідомив про високоактивний каталізатор метанування  $\text{CO}_2$  з  $\text{Ni}$ , нанесеним на тетрагональний  $\text{ZrO}_2$ , легований іонами  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$ . Кисневі вакансії в решітці  $\text{ZrO}_2$  були побудовані при включенні іонів  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Ca}^{2+}$ , що сприяє посиленню каталітичної активності для метанування  $\text{CO}_2$ . Повідомлялося про  $\text{CeO}_2$  як активний компонент у багатьох каталітичних реакціях, оскільки він

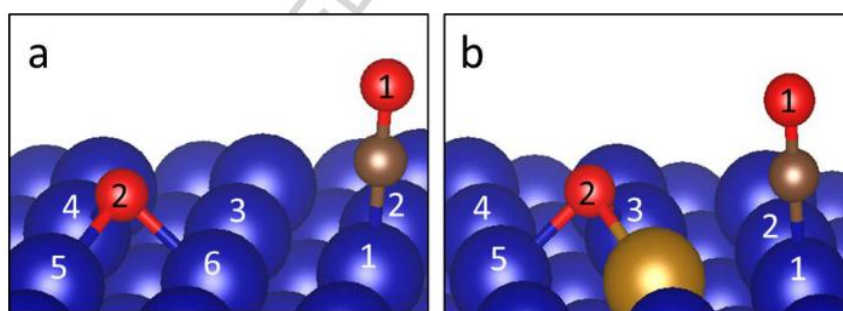
може поглинати та виділяти кисень шляхом перетворення між  $\text{Ce}^{3+}$  і  $\text{Ce}^{4+}$ . Ефект додавання  $\text{CeO}_2$  на мезопористий  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , використовуючи  $\text{Ni}$ , як каталізатор для метанування  $\text{CO}_2$  досліджували Жоу та співавт.[61]. Додавання 2,5 мас.%  $\text{CeO}_2$  надмірно покращила каталітичні характеристики  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , що було інтерпретовано в результаті того, що додавання  $\text{Ce}$  може сприяти збільшенню площі поверхні каталізаторів та зменшенню розміру зерен оксиду нікелю. Подібну промотуючу дію  $\text{CeO}_2$  для каталізатора  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  у реакції метанування  $\text{CO}_2$  також довели Жанг та співавт.[62]. Було виявлено, що додавання 2% мас.  $\text{CeO}_2$  до носія  $\text{Al}_2\text{O}_3$  лише незначно збільшило перетворення  $\text{CO}_2$ , тоді як значно підвищена каталітична ефективність була досягнута, коли  $\text{CeO}_2$  додавали безпосередньо до  $\text{Ni}$ . Конверсія  $\text{CO}_2$  на  $\text{NiCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  була збільшена до 87% при 380 °С, причому на 10% більше, ніж конверсія на каталізаторах  $\text{Ni}/\text{Ce}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$  або  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Легуючи  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , було виявлено, що тип каталізаторів  $\text{Ni}\text{-}\text{ZrO}_2$  є високоефективними для співметанування  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  [63]. В умовах реакції 0,1 МПа і 573 К, протягом 24 годин каталізатор  $\text{Ni}_6\text{Zr}_2\text{Yb}_2$  все ще підтримував стабільність на рівні 89% для  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  перетворення. Результати набору характеристик показали, що відмінні каталітичні властивості  $\text{Ni}_6\text{Zr}_2\text{Yb}_2$  були пов'язані з утворенням евтектичного  $(\text{Zr} - \text{Yb})\text{O}_y$  оксиду зі структурою  $c\text{-}\text{ZrO}_2$ . Сприяюча дія  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  може бути побудована завдяки високій розчинності  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в решітці  $\text{ZrO}_2$ , оскільки іонний радіус  $\text{Yb}^{3+}$  і  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  досить близькі один до одного.

#### **1.4. Залізо-кобальтові каталізатори**

Традиційно кобальтові каталізатори широко використовуються для отримання довголанцюгових лінійних вуглеводнів із синтез-газу ( $\text{CO}$  та  $\text{H}_2$ ) у процесі синтезу Фішера Тропша (FTS) [64-67]. Після переключення газу з  $\text{CO}$  на  $\text{CO}_2$  кобальт починає каталізувати реакцію метанування замість FTS [68, 69]. Для поліпшення селективності до метану існують різні стратегії. Однією з таких стратегій, про яку раніше повідомляла група Сундупатла [70], було

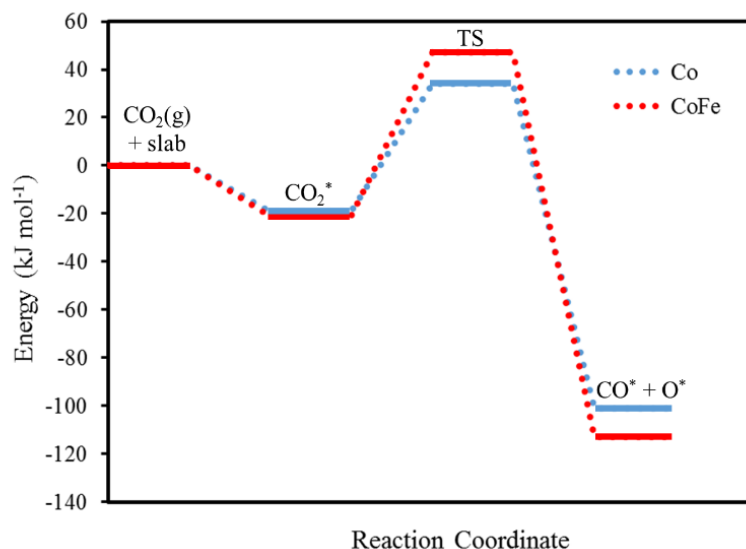
додавання Fe до Co [71]. Додавання Fe зменшує тенденцію Co до утворення алюмінату при використанні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в якості носія [72]. Натомість підтверджено утворення сплаву CoFe. Утворений таким чином каталізатор біметалічного сплаву CoFe дав вищий вихід метану, ніж монометалевий кобальт. Але не було визначено об'ємний склад каталізатора, який давав би найбільший вихід  $\text{CH}_4$ . Таким чином, важливо визначити оптимальне співвідношення Co-Fe у нанесеному каталізаторі, що забезпечить найвищий вихід метану. З двох продуктів, що утворюються під час гідрування  $\text{CO}_2$ , необхідно отримати деякі фундаментальні уявлення про фактори, що впливають на вихід CO та  $\text{CH}_4$ . група Сундупатла застосувала теорію функціоналу щільності (DFT) - це один із методів, який може надати докази змін у формуванні продукту, коли переходить від нанесеного каталізатора Co до нанесеного каталізатора Co-Fe [70].



**Рис. 1.8.** Найбільш стабільна структура адсорбованого CO та адсорбованого O, утвореного дисоціацією фізадсорбованого  $\text{CO}_2$  на: (a) Co та (b) CoFe. [70].

Аналіз DFT показав, що на дисоціацію  $\text{CO}_2$  сильно впливає присутність Fe в структурі Co. Фізично адсорбована молекула  $\text{CO}_2$  зазнає розщеплення зв'язку C-O, що призводить до утворення адсорбованого CO і адсорбованого O. Отримана структура на поверхні Co і CoFe показана на рис 1.8 CO зв'язується на атомі Co як на поверхні Co, так і на CoFe. Кисень зв'язується з трьома атомами Co на поверхні Co, та з двома атомами Co і одним атомом Fe на поверхні CoFe. Була розрахована енергія дисоціації для адсорбованого CO та адсорбованого O. Дисоціація  $\text{CO}_2$  сприяє кобальтовій поверхні і дещо

інгібується у порівнянні з біметалічним каталізатором CoFe. Таке гальмування призводить до зменшення утворення CO в подальшому.



**Рис. 1.9.** Енергетичний профіль адсорбції та подальшої дисоціації CO<sub>2</sub> на поверхнях Co та CoFe [70].

Енергетичні профілі реакції дисоціації CO<sub>2</sub> на поверхні Co і CoFe показані на рис. 1.9. Видно, що дисоціація екзотермічна на обох поверхнях. Однак додавання Fe до Co збільшує бар'єр активації для дисоціації CO<sub>2</sub>. Це свідчить про те, що додавання Fe до поверхні кобальту змінює його електронну структуру і пригнічує дисоціацію CO<sub>2</sub>. Це пояснює знижений вихід CO, який спостерігається в експериментальних дослідженнях на каталізаторі CoFe. Посилений вихід, який спостерігається на каталізаторі CoFe, потребує детального вивчення механізму реакції активації CO<sub>2</sub> на метан. [70].

### 1.5. Ефект нанесення каталізатора на носій.

Вважається, що нанесення каталізатора на поверхню носія має значний вплив на стан активної фази (морфологія, дисперсність, первинні грані та ін.) , а також на процеси адсорбції та каталізу [73]. Тому носії з великою площею поверхні широко використовуються для приготування нанесених металевих каталізаторів. Ріані та співавт. [74] вивчали каталітичну поведінку наночастинок Ni у метануванні CO<sub>2</sub> у порівнянні з каталізатором Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Найкращі каталітичні показники були отримані на каталізаторі Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (5/4 мас.%), в той час як металічні наночастки Ni демонстрували значно слабшу активність. Чжу та співавт. [75] розробив серію модифікованих наночастинками SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та ZrO<sub>2</sub> бімодальних каталізаторів на основі Ni (20Ni/SiO<sub>2</sub>-Si, 20Ni/SiO<sub>2</sub>-Al та 20Ni/SiO<sub>2</sub>-Zr), які використовувались для метанування CO<sub>2</sub>. Перетворення CO<sub>2</sub> відбувалося у порядку зростання 20Ni/SiO<sub>2</sub> (немодифікований каталізатор) < 20Ni/SiO<sub>2</sub>-Si < 20Ni/SiO<sub>2</sub>-Al < 20Ni/SiO<sub>2</sub>-Zr, що відповідає зростаючому порядку площ їх поверхонь. Лу та співавт. [76] повідомили про новий тип матеріалу зі структурою наночастинок цирконію, використовуваних як носій для Ni каталізаторів. Результати показали, що чим більший вміст цирконію, тим більша питома поверхня і об'єм пор носія, а отже, досягаються кращі каталітичні показники для метанування CO та CO<sub>2</sub>. Процеси метанування CO і CO<sub>2</sub> також випробовували на Ni каталізаторах, з нанесеною бентоніт-сировиною та обробленим кислотою-лугом бентонітом, приготований методом просочення [77].

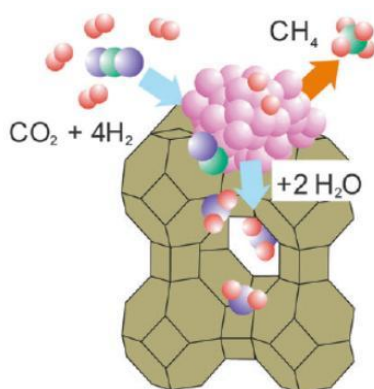
Нещодавно бінарний оксид церій-цирконію було визначено одним з найбільш перспективних каталітичних носіїв у метануванні CO<sub>2</sub> через його переваги, включаючи унікальні окисно-відновні властивості, чудову термостійкість та стійкість до спікання [78, 79]. Окампо та співавт. [79] вперше оцінив активність метанування CO<sub>2</sub> понад 5 мас.% каталізатора Ni-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. В результаті змішаний оксид на основі Ni зі складом CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> = 60/40 перевершив каталітичні системи з іншими пропорціями, що призвело до початкового ступеню конверсії CO<sub>2</sub> майже 80% і незначне зниження до 65,9% через 150 год. при селективності метану вище 97,8%. Цей результат дозволяє припустити, що оптимізована пропорція вкладених Ni<sup>2+</sup> та масових співвідношень C/Z покращила не тільки каталітичну конверсію, але й її стабільність. Нанесення бінарного оксиду ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> полегшує утворення вакансій кисню при зниженому співвідношенні Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>, що призводить до зростаючої адсорбційної здатності CO<sub>2</sub> і, як наслідок, вищої каталітичної активності.

Алдана та співавт. [80] порівняльно вивчали механізми метанування  $\text{CO}_2$  над  $\text{Ni-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (позначається як  $\text{Ni-CZ}$ ) та каталізатори  $\text{Ni-SiO}_2$ . Було висловлено припущення, що шлях реакції перетворення  $\text{CO}_2$  на каталізаторі з носієм  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , був зовсім іншим, ніж каталізатор із  $\text{SiO}_2$ . Основний шлях реакції метанування  $\text{CO}_2$  на каталізаторі  $\text{Ni-CZ}$  не включає  $\text{CO}$  в якості проміжного продукту. Краща активність, що спостерігається на  $\text{Ni-CZ}$ , пояснюється легшою активацією  $\text{CO}_2$  на слабо-лужних ділянках. Шлях реакції метанування  $\text{CO}_2$  над нікелевими каталізаторами на основі  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  та  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  також досліджували Пан та співавт. [81]. Результати показали, що шлях реакції метанування на  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  подібний до шляху на  $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ , лише з різницею основності активних центрів.

Оксиди лужноземельних металів, діючи як структурні промотори, можуть збільшити дисперсність активної фази та стабілізувати дисперсну металеву фазу, на відміну від спікання. Го та співавт [82]. досліджували роль оксидів лужноземельних металів  $\text{MO}$  ( $\text{M}$  означає  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  і  $\text{Ba}$ ) у метануванні  $\text{CO}_2$  над каталізаторами  $\text{Ni/SiO}_2$ . Було встановлено, що додавання  $\text{SrO}$  та  $\text{BaO}$  сприяє перетворенню  $\text{CO}_2$  до 70,5% та 67,6%, порівняно з 64,7% на каталізаторі  $\text{Ni/SiO}_2$ . Тим часом селективність щодо  $\text{CH}_4$  підтримувалась на рівні вище 98%. Однак каталізатор  $\text{Ni/BaO/SiO}_2$  значно дезактивується через 50 годин перебування в потоці внаслідок спікання металевого  $\text{Ni}$ . З додаванням  $\text{CaO}$  спостерігався незначний ефект як на перетворення  $\text{CO}_2$ , так і на селективність  $\text{CH}_4$ . Серед цих доданих оксидів лужноземельних металів лише  $\text{MgO}$  суттєво пригнічував реакцію, внаслідок чого конверсія  $\text{CO}_2$  і селективність  $\text{CH}_4$  знижувались до 34,9% та 85,3% відповідно через знижену активність  $\text{Ni}$ .

Цеоліти мають хімічно активні наноструктури, які можуть бути адаптовані для виявлення чітко визначених властивостей, таких як поверхнева кислотність, розмір пор, сорбційні властивості. Боршульт та співавт [83]. використовував цеолітові каталізатори  $\text{Ni/5A}$  в реакції метанування  $\text{CO}_2$  з посиленою сорбційною функцією, яка має високу спорідненість до води (як

показано на рис. 1.10) і тим самим активно виводить продукт із реакційних центрів. Також процес реакції був посилений сорбцією води.

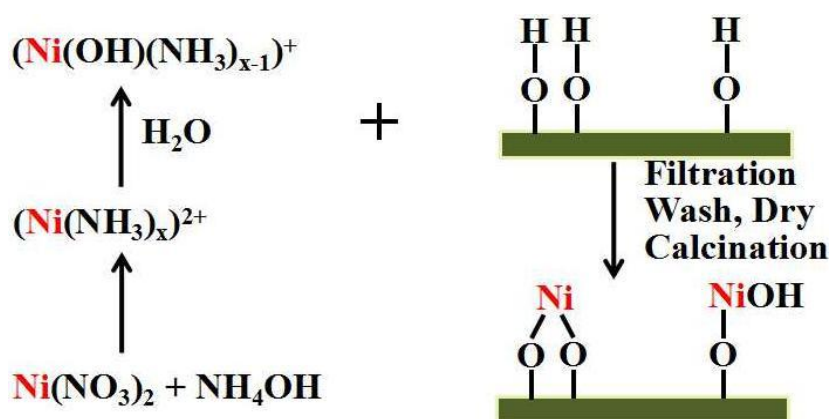


**Рис 1.10.** Структурна модель каталізатора з сорбційною властивістю на основі частинок Ni на цеолітах [83].

### 1.5. Вплив підбору методу синтезу каталізаторів

На активність та селективність метанування  $\text{CO}_2$  може вплинути зміна методу синтезу каталізаторів з метою зміни дисперсності та електронного стану активних компонентів. Лу та співавт.[84] використовували метод синтезу приєднання частинок Ni на SBA-15 шляхом утворення хімічних зв'язків  $-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$  між Si та Ni за допомогою кисневого мосту (як показано на рисунку 1.11). Встановлено, що закріплені частинки Ni в каталізаторі не тільки придатні до метанування  $\text{CO}_2$ , але й показали кращу конверсію  $\text{CO}_2$  та селективність  $\text{CH}_4$ , ніж каталізатор NiO/SBA-15, приготований за традиційним методом синтезу. Біметалічні наночастки Ni-Ru, нанесені на каталізatori  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , були успішно синтезовані методами спільного та послідовного просочення та досліджені у відновленні  $\text{CO}_2$  Женом та співавт.[85]. Було виявлено, що дисперсність Ru та Ni була різною для двох методів синтезу, і частинки Ru відокремлюються від Ni на поверхні каталізатора при процесі сумісного просочення. Таке явище поверхневої сегрегації змінює хімічний стан поверхневих частинок Ru, які, як виявилось, легко відновити до металевого. В умовах реакції  $\text{H}_2:\text{CO}_2=4:1$ , GHSV = 9000 мл/(мл·год), P = 1 атм і T = 400 ° C, каталізатор 10Ni-1.0Ru показав перетворення  $\text{CO}_2$  понад 82% майже без

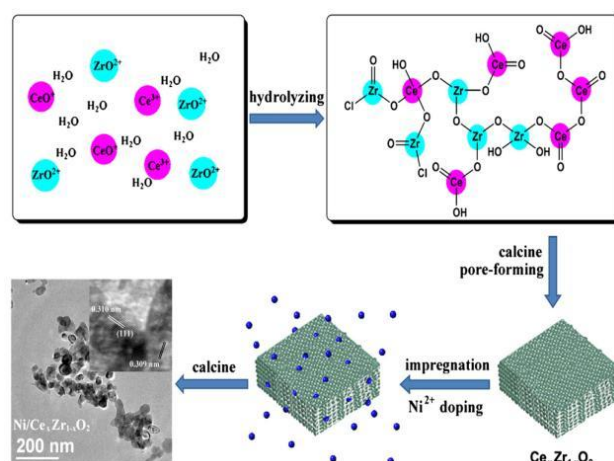
деактивації до 100 год під час довготривалого тесту на стійкість. Ефективність метанування  $\text{CO}_2$  також досліджували на серії нікелевих каталізаторів, нанесених на  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ , методами просочення, осадження та спалювання речовини [86]. Результати показали, що каталізатори  $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ , синтезовані за методом просочення, виявляли найвищу активність завдяки великій площі поверхні  $\text{Ni}$ , високому вмісту кисневих вакансій,  $\text{Ce(III)}$  та основних центрів ніж інші.



**Рис 1.11.** Схема механізму прищеплення  $\text{Ni}$  на  $\text{SBA-15}$  [86].

В іншій роботі, про яку повідомляють Каї та співавт.[87], твердий розчин  $\text{Ni}/\text{церію-цирконію}$  ( $\text{Ni}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ) збагачений елементами  $\text{Ce}$  та  $\text{Ni}$  на поверхні каталізаторів готували за допомогою простого, дешевого способу гідролізу (як показано на рисунку 1.12). Це призвело до підвищення активності  $\text{Ce}$  і  $\text{Ni}$ . Лі та співавт.[88] повідомили про новий каталізатор  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  зі структурою піни, виготовлений на макромасштабному носії  $\text{Al}_2\text{O}_3$  із застосуванням модифікованого методу вологого хімічного травлення, з подальшою термічною активацією  $\text{CO}_2$  для реакції метанування. Виявлено, що цей каталізатор демонструє поєднання високої активності/селективності, стабільності та суттєво посиленого теплообміну. Як повідомлялося, 90% конверсії  $\text{CO}_2$  та майже  $> 99,9\%$  селективності  $\text{CH}_4$  підтримувались протягом усього випробування 1200 год з подачею 4/1  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , GHSV 5000  $\text{мл}/(\text{мл}\cdot\text{год})$  і реагували при 320  $^\circ\text{C}$  і 0,1 МПа. У дослідженні Хванг та співавт.[89],

мезопористі каталізатори NiFeAl–X готували методом спільного осадження варіюючи використання осаджувачів (X означає  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  та  $\text{NaOH}$ ). У дослідженні виходи  $\text{CH}_4$  знаходилися в порядку ранжування NiFeAl– $\text{NaOH}$  < NiFeAl– $\text{NH}_4\text{OH}$  < NiFeAl– $\text{Na}_2\text{CO}_3$  < NiFeAl– $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Це вказує на те, що на каталітичні показники сильно впливає вибір осаджувача.

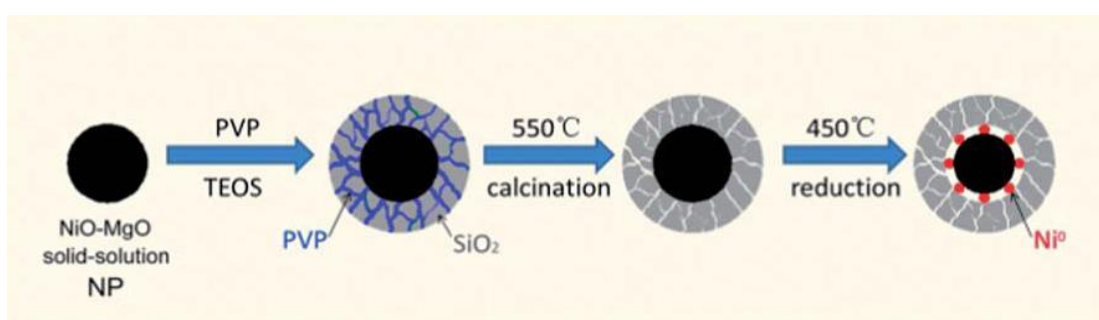


**Рис 1.12.** Схематична ілюстрація процесу синтезу каталізатора  $5\text{Ni}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  [87].

Останнім часом значну увагу викликало використання шаруватих подвійних гідроксидних (ШПГ) матеріалів як гетерогенних каталізаторів внаслідок їх великої питомої поверхні та високої дисперсності металевих частинок, зазвичай доступних після відновлення  $\text{H}_2$  [20]. Гхе та та співавт.[90] синтезували Ni-нанокаталізатор, нанесений на високодисперсний  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за допомогою простого методу, що полягає у відновленні вихідного NiAl–LDH на носії. Результати продемонстрували, що скріплені кластери Ni на цих великих поверхневих ділянках можуть служити активними центрами, забезпечуючи чудову низькотемпературну активність (понад 90%  $\text{CO}_2$  було перетворено при  $265\text{ }^\circ\text{C}$ ) та стабільність реакції метанування  $\text{CO}_2$ . Подібним чином каталізатори Ni– $\text{Al}_2\text{O}_3$ –HT, отримані з прекурсору гідротальциту Ni–Al, синтезовані Гхе та співавт.[91], можуть забезпечити високодисперсність часток Ni разом із сильно лужними ділянками, що призводить до покращення показників метанування

CO<sub>2</sub>, ніж для каталізатора Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготованого традиційним методом просочення.

Легування другим компонентом каталізатора на основі нікелю є ефективним методом підвищення каталітичних показників метанування CO<sub>2</sub>. Mg-модифіковані Ni/SiO<sub>2</sub> каталізатори готували двома різними способами просочення [92]. Каталізатори, приготовані методом спільного просочення, показали кращу активність та стабільність, ніж каталізатори з послідовним просоченням. Інкорпорований MgO не тільки діє як ключовий компонент для підвищення адсорбційної здатності CO<sub>2</sub>, але також сприяє диспергуванню Ni та запобігає спіканню та окисленню металевого Ni. Для подальшого підвищення стабільності каталізатора була прийнята стратегія інкапсулювання наночастинок Ni–MgO пористою оболонкою кремнезему, про яку повідомили Лі та співавт.[93]. Процес приготування каталізатора Ni–MgO@SiO<sub>2</sub> описаний на рисунку 1.13. Каталізатор із співвідношенням Ni/Mg 4/1 виявляв найвищу каталітичну активність та стабільність для метанування CO<sub>2</sub>. Покращені каталітичні характеристики можна пояснити сильно ізольованою структурою наночастинок Ni, які були отримані в результаті відновлення твердого розчину NiO–MgO під захистом оболонки кремнезему.



**Рис 1.13.** Процес приготування каталізатора Ni–MgO@SiO<sub>2</sub> [93].

Плазма з діелектричним бар'єрним розрядом (Dielectric barrier discharge plasma) виявилась ефективною при розкладанні вихідного нікелю для синтезу каталізатора Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, що призвело до утворення високодисперсної, унікальної структури, з підвищеною активністю частинок Ni та сприяло

взаємодії метал-носії [94]. Порівняно з каталізатором, приготованим термічним/гідротермічним методами, плазмовим розкладанням каталізатора можна досягти поліпшеної активності метанування  $\text{CO}_2$  з вищим виходом метану. Джва та співавт.[95] досліджували гідрування змішаних оксидів вуглецю ( $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$ ) до метану в плазмовому реакторі з діелектричним бар'єром, розрядженому гранулами  $\text{Ni}$ /цеоліту. Результати показали, що частинки  $\text{Ni}$  були набагато меншими та більш рівномірно розподіленими на носії після взаємодії із плазмою, що призвело до підвищеної ефективності перетворення оксидів вуглецю.

Із аналізу літературних даних можна зробити висновок про переваги нанесених біметалічних каталізаторів над монометалічними у реакції гідрогенування  $\text{CO}_2$  до метану. Наведені результати демонструють перспективність подальшого дослідження  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$  каталізаторів нанесених на кремнезем.

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Синтез каталізаторів реакції метанування CO<sub>2</sub>

##### 2.1.1 Вихідні реагенти

Для синтезу нанесених каталізаторів у якості носія використовували пірогенний високодисперсний кремнезем марки А-300 виробництва дослідного заводу Інституту хімії поверхні Національної академії наук України (м. Калуш, Україна) з величиною питомої поверхні 276 м<sup>2</sup>/г. Такий кремнезем складається зі сферичних частинок діаметром 8-10 нм, на поверхні яких знаходяться силанольні групи ≡Si-OH та адсорбовані молекули води [96].

У якості джерела металу при осадженні на носій були використані кристалогідрати відповідних солей металів:

- Нітрат Нікелю Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6 H<sub>2</sub>O – кристали, що мають світло-зелене забарвлення, добре розчинні як у воді, так і в органічних розчинниках.
- Нітрат Кобальту Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6 H<sub>2</sub>O – кристали, що мають червонувато-руде забарвлення, добре розчинні у воді.
- Форміат Заліза Fe(CHO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>•2 H<sub>2</sub>O – кристали жовтого кольору, добре розчинні у воді

##### 2.1.2 Методика синтезу каталізаторів

Метод отримання нанесених металічних каталізаторів умовно можна розділити на три етапи. На першому етапі способом сольватостимульованого адсорбційного модифікування (обробці твердої фази концентрованим розчином відповідної солі) відбувається рівномірний розподіл неорганічних солей по поверхні носія [97]. Другим етапом даного методу є нагрів отриманих сумішей до 600°C, що приводить до термодеструкції сорбованих солей і перетворенню їх в оксиди з різним ступенем окислення. Останнім етапом є відновлення отриманих оксидів за температури 300°C у атмосфері водню із отриманням

кінцевих продуктів синтезу – металів, рівномірно розподілених на поверхні пірогенного кремнезему.

Наважки солей, що містять 11 мас. % металів, розчиняють в 10 мл води. У керамічний кульовий млин (об'єм барабана  $\cong 0,8 \text{ дм}^3$ , розмір куль 2-3 см, число обертів -  $60 \text{ хв}^{-1}$ ) поміщають 20 г кремнезему і поступово додають розчин солі, після чого отриману суміш гомогенізують протягом 90 хв. Після досягнення однорідності отриману суміш залишають сушитися на повітрі на 24 год. Висушений порошок прожарюють в муфельній печі при  $600^\circ\text{C}$  протягом 1 год. Отримані зразки витримують 2 години у атмосфері водню (50 об. %  $\text{H}_2$ , 50 об. %  $\text{He}$ ) за температури  $300^\circ\text{C}$  та атмосферного тиску. У Таблиці 2.1 наведений перелік синтезованих композитів.

**Таблиця 2.1.** Вихідні дані синтезу нанесених на  $\text{SiO}_2$  металоксидних композитів

Зразок	Активна маса	Маса вихідної солі металу, г			Розраховане співвідношення ммоль/г $\text{SiO}_2$			Маса Me, г/г $\text{SiO}_2$		
		Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe
A8P	$\text{Ni}_{19}\text{Co}_{77}\text{Fe}_4^*$	2,21	8,85	0,29	0,38	1,52	0,085	0,022	0,089	0,0047
A9P	$\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$	10,1		1,6	1,74		0,47	0,102		0,026
A10P	$\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}$		10,1	1,6		1,74	0,47		0,102	0,026

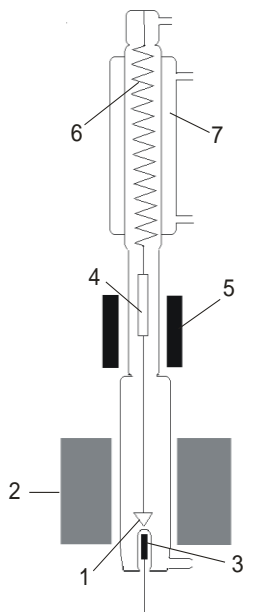
\* нижні індекси вказують на мас.% кожного із компонентів

## 2.2 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 30 до  $600^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $10 \text{ C/хв}$ . 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. 2.1.



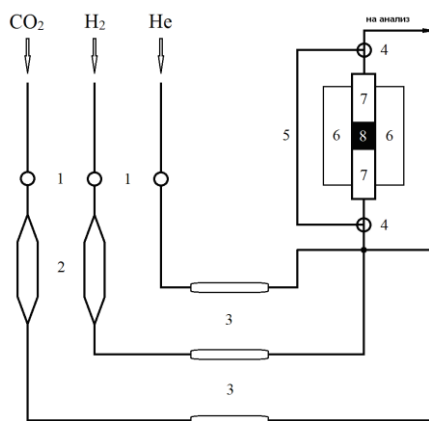
**Рис. 2.1.** Реактор для дослідження термічних перетворень каталітичних систем: 1) зразок; 2) піч; 3) термопара; 4) стрижень; 5) лінійний трансформатор; 6) пружина; 7) скляний термостатований корпус.

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.

### 2.3 Дослідження каталітичної активності

Каталітична активність зразків вивчалася у проточному скляному реакторі за наступних умов експерименту: склад газової суміші (у об'ємних відсотках) - 2% CO<sub>2</sub>, 55% H<sub>2</sub>, 43% He; загальний потік 0,1 л/хв; наважка зразка 1г. Склад газової суміші після реакції досліджувався хроматографічно на хроматографі Shimadzu GC-2014, який обладнаний детектором за теплопровідністю.

Установка по дослідженню каталітичної активності (рис. 2.1) складається з трьох окремих ліній подачі газів - CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и He, які змішуються перед входом у реактор. Лінії CO<sub>2</sub> і He починаються з кранів тонкого регулювання (1), що дозволяє встановити необхідний потік газів з балонів в установку. Водень синтезується з води безпосередньо перед використанням за допомогою електролізера. Тонке регулювання потоків H<sub>2</sub> та CO<sub>2</sub> досягається зміною рівня рідини у моностатах (2). Для лінії He моностат не використовується зважаючи на значний вхідний тиск цього компоненту. Потоки газів вимірюються за допомогою відкаліброваних реометрів (3). Скляний реактор з розміщеним у ньому каталізатором, відокремлений від газопровідної системи триходовими кранами із можливістю відведення газової суміші в обхід реактора (6). Після реактора або обвідного маршруту газова суміш подається на аналіз в хроматограф.



**Рис. 2.1.** Схема установки для дослідження каталітичної активності:

- 1) крани тонкого регулювання; 2) моностати; 3) реометри; 4) триходові

крани; 5) обвід; 6) піч; 7) реактор; 8) каталізатор

Зразок каталізатора поміщають в проточний лінійний реактор (внутрішній діаметр 8 мм); маншон (діаметр 1 мм), який містить термопару, встановлюють впритул до шару каталізатора, за показами даної термопари фіксують температуру реакції. Реактор поміщається в піч із термопрограмованим контроллером, який витримує задану температуру в ході реакції.

Розділення газової суміші на компоненти відбувається на хроматографічній газовій колонці довжиною 1м, внутрішнім діаметром 1.5 мм, адсорбент – молекулярні сита.

#### **2.4 Температурно-програмована десорбційна мас спектрометрія**

Принцип методу температурно-програмованої десорбції (ТПД) полягає:

- 1) адсорбції реагентів на поверхні каталізатора при заданих умовах;
- 2) у видаленні молекул вихідних речовин з газової фази (вакуумування зразка до  $10^{-4}$  Па при кімнатній температурі);
- 3) у наступному нагріванні каталізатора з постійною швидкістю з одночасним аналізом продуктів, які виділяються з поверхні зразка.

В результаті відбувається послідовна десорбція спочатку порцій адсорбата з меншим значенням  $E_d$ , потім з середнім, і, нарешті, з високим  $E_d$ .

Зразок одразу після проведення каталітичного експерименту і охолодження у реакційній суміші до кімнатної температури переноситься до кварцевої кювети в потоці реакційного середовища. Після цього кювета зі зразком переноситься до мас-спектрометра, вакуумується до  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  Па за кімнатної температури. Об'єм реактора відповідає тій кількості каталізатора, який, з одного боку, буде достатнім чутливості реакційної суміші, а з іншого, мінімальним для того, щоб виключити реадсорбцію. Швидкість нагріву зразка складає  $14^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ , регулювання температури відбувається за допомогою термопари, яка знаходиться в щільному контакті з кюветою. Виконання лінійного закону нагріву забезпечується програмованим терморегулятором

РИФ-101. Для реєстрації десорбованих з поверхні каталізатора частинок використовується однополярний квадрупольний мас-спектрометр MX7304A.

## 2.5 Низькотемпературна адсорбція азоту

Пористість разом з величиною питомої поверхні є параметрами, що характеризують структуру матеріалу. Хоча відомо, що вихідні частинки пірогенного SiO<sub>2</sub> мають непористу структуру, проте характер ізотерм адсорбції-десорбції азоту на нанокремнеземі відповідає згідно класифікації А.В.Кисельова [98-99] неодноріднопористим сорбентам і за класифікацією ЮПАК ізотерми належать до II типу [100-101], що пояснюється складною будовою вторинних частинок (агрегатів і агломератів). Для таких ізотерм характерний капілярно-конденсаційний гістерезис і з ростом відносного тиску  $p/p_0$  ізотерми піднімаються асимптотично, наближуючись до осі  $p/p_0 = 1$ . За ізотермами адсорбції-десорбції азоту можна охарактеризувати внесок пор різного розміру (мікропор, мезопор і макропор), тобто зазорів між первинними частинками в агрегатах [102].

Текстурні характеристики – питому поверхню та пористість нанокондитів визначали за ізотермами низькотемпературної (77,4 К) адсорбції-десорбції азоту з допомогою адсорбційного аналізатора ASAP 2020 V4.04. Перед вимірюванням зразки вакуумували при 110 °С протягом 2 год. Питому поверхню ( $S_{BET}$ ) розраховували за стандартною методикою БЕТ [103]. Загальний об'єм пор,  $V_p$ , оцінювали за адсорбцією азоту при  $p/p_0 \approx 0,98-0,99$  (де  $p$  та  $p_0$  позначають рівноважний тиск та тиск насиченої пари азоту при 77,4 К, відповідно), конвертуючи об'єм адсорбованого азоту у об'єм рідкого азоту на грам адсорбенту. Дані десорбції азоту використовувались для обчислення розподілу пор за розмірами (РПР, диференціали  $f_V \sim dV_p/dR$  та  $f_S \sim dS/dR$ ) шляхом процедури самоузгодженої регуляризації (SCR) за умови невід'ємності ( $f_V \geq 0$  при будь-яких радіусах пор  $R$ ) при фіксованому параметрі регуляризації  $\alpha = 0,01$ .

Була застосована модель пор з порожнинами ( $V$ ) між сферичними наночастинками (НЧ), упакованими у випадкові агрегати (модель  $V/SCR$ ) [104].

Диференційні РПП по об'єму пор  $f_V \sim dV_p/dR$ ,  $\int f_V dR \sim V_p$  були перераховані на інкрементальні РПП (ІРПП) при  $\Phi_V(R_i) = (f_V(R_{i+1}) + f_V(R_i))(R_{i+1} - R_i)/2$  при  $\sum \Phi_V(R_i) = V_p$ , де  $V_p$  - загальний об'єм пор.

Функції  $f_V(R)$  та  $f_S(R)$  також використовувались для розрахунку внесків мікропор ( $V_{\text{micro}}$  та  $S_{\text{micro}}$  при  $0,35\text{нм} < R < 1\text{нм}$ ), мезопор ( $V_{\text{meso}}$  та  $S_{\text{meso}}$  при  $1\text{нм} < R < 25\text{нм}$ ) та макропор ( $V_{\text{macro}}$  та  $S_{\text{macro}}$  при  $25\text{нм} < R < 100\text{нм}$ ) до загальної пористості. Середні значення радіусів пор ( $R_{p,V}$ ) визначали як відповідні моменти функцій розподілу

$$\langle R_{p,V} \rangle = \left( \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} R f_V(R) dR \right) \left( \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f_S(R) dR \right)^{-1}$$

## 2.6 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.

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

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.1)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Для проведення якісного рентгенофазового аналізу вимірюють положення лінійний  $d_{\text{hkl}}$  і їх інтенсивність  $I_{\text{hkl}}$ . Кожна кристалічна фаза дає індивідуальну дифракційну картину, яка визначається положенням ліній та їх інтенсивністю. Рентгенограма суміші кількох фаз є результатом накладання рентгенограм кожної з них. Тому визначення однієї фази або суміші декількох фаз може бути проведено шляхом порівняння рентгенограм відомих сполук і дослідженої речовини, тобто рентгенометричне визначення сполук зводиться до співставлення даних експеримента  $d_{\text{hkl}}$  і  $I_{\text{hkl}}$  з тими ж даними з довідника.

Рентгенофазний аналіз зразків проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1 з використанням монохроматичного  $\text{CuK}_\alpha$  випромінювання ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Рентгенівська трубка працювала у наступному режимі: напруга – 40 кВ, струм – 15мА, швидкість сканування 1-4 °/хв, а діапазон кутів сканування  $2\theta$  від 10 до 100°. Інтерпретацію фазового складу проводили з використанням аналітичного програмного забезпечення PDXL-2.

Розміри кристалітів визначали за формулою Селякова-Шерера за шириною піку на половині його висоти [105], при розрахунках враховувався внутрішній стандарт приладу ( $\alpha$ -кварц):

$$\beta = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (2.2)$$

де  $K$  – коефіцієнт форми часток (дорівнює 0,9)

$\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання

$L$  – ширина рефлексу на половині висоти

$\theta$  – кут дифракції

$\beta$  – середній розмір кристалів

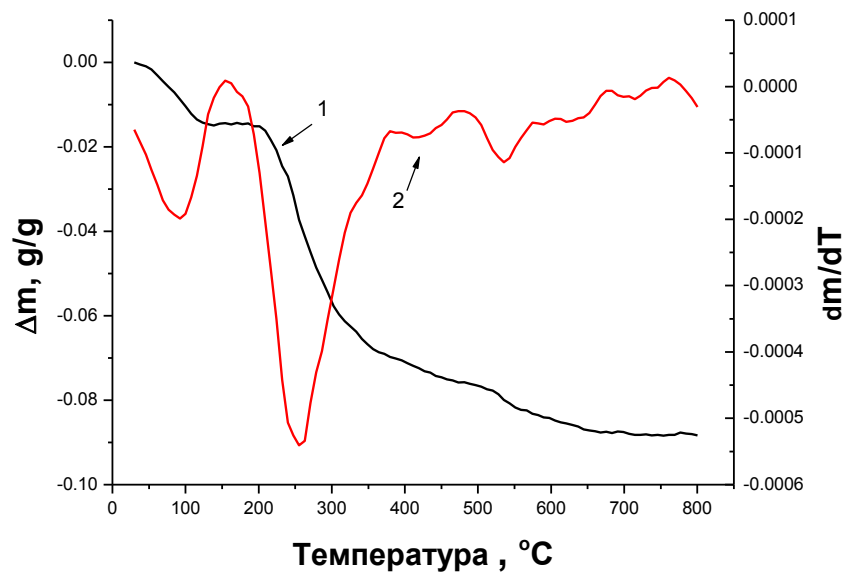
## РОЗДІЛ 3

### ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У даній роботі в якості об'єктів дослідження були обрані металічні каталізатори  $\text{Ni}_{19}\text{Co}_{77}\text{Fe}_4$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ,  $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}$  нанесені на пірогенний діоксид кремнію марки А-300. Маса активної фази у всіх випадках складала 11% маси носія.

#### 3.1 Термопрограмоване відновлення

Для визначення оптимальної температури відновлення активної фази каталізатора  $\text{Ni}_{19}\text{Co}_{77}\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$  було проведено термогравіметричне дослідження з термопрограмованим відновленням (ТПВ) (рис. 3.1) згідно з методикою наведеною у розділі 2.



**Рис. 3.1** Температурна залежність втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для  $\text{Ni}_{19}\text{Co}_{77}\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$

З вигляду кривої можна сказати, що втрата маси в діапазоні 50-100°C відповідає десорбції фізично адсорбованої води, інтенсивне зниження маси зразка в інтервалі 150-350°C відповідає процесу відновлення оксидної фази.

Втрати маси за температури 500 °С і вище відносяться до процесів дегідроксилювання поверхні носія. Виходячи з аналізу ДТА кривих, відновлення каталізатора проводили при 350°С.

### 3.2 Структурні характеристики Ni-Co/SiO<sub>2</sub> каталізаторів

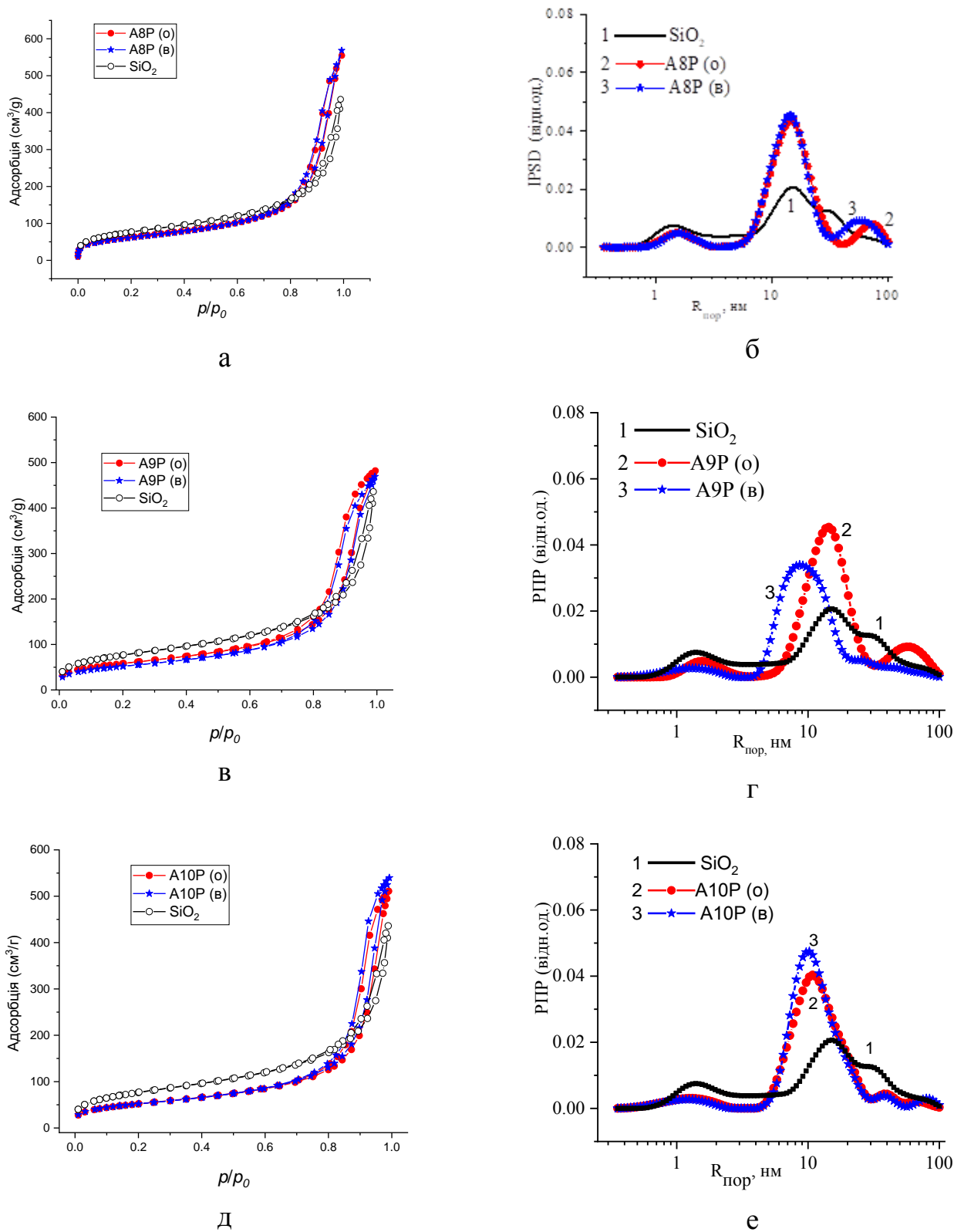
Морфологія поверхні нанесених каталізаторів залежить від декількох факторів: хімічної природи носія, складу та кількості нанесеної фази та способу нанесення активної маси на носій. Використання в якості носія SiO<sub>2</sub> дозволяє одержати високодисперсні каталізатори з рівномірно розподіленими частинками активної металічної маси. Структурні характеристики синтезованих зразків представлені у таблиці 3.1.

**Таблиця 3.1** Структурні характеристики наноконкомпозитів у оксидній та відновленій формах.

Зразок	S <sub>БЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>мікро</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>мезо</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>макро</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>мікро</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>мезо</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>макро</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>p</sub> , см <sup>3</sup> /г	R <sub>p,v</sub> нм
SiO <sub>2</sub>	271	24.4	239.6	6.5	0.025	0.501	0.149	0.674	17.4
A8P (о)	222	14.2	202.1	5.8	0.007	0.737	0.114	0.858	18.7
A8P (в)	218	9.4	201.8	7.2	0.005	0.732	0.142	0.879	19.2
A9P (о)	206	40.2	163.0	2.7	0.019	0.670	0.056	0.745	12.9
A9P (в)	187	37.6	146.3	2.8	0.019	0.650	0.056	0.726	12.0
A10P (о)	187	44.7	139.5	2.7	0.023	0.709	0.058	0.790	13.5
A10P (в)	186	43.6	140.0	2.4	0.022	0.757	0.056	0.835	13.4

(о) - оксидна форма зразка

(в) – відновлена форма зразка



**Рис. 3.2** Ізотерми адсорбції – десорбції азоту (а, в, д) та розподіл пор за розмірами (б, г, е) для носія (крива 1), нанесених металоксидних композитів (крива 2) та нанесених відновлених металічних композитів (крива 3)

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту, отримані для носія та композитів, нанесених на носій (рис. 1а, в, д), мають сигмоїдальні форми з вузькою петлею гістерезису, характерною для високодисперсних матеріалів, що складаються з непористих наночастинок.

Функції розподілу пор за розмірами показали, що текстурні характеристики носія дещо змінюються після нанесення оксидів металів на  $\text{SiO}_2$ . Для всіх досліджених зразків характерно збільшення внеску мезопор порівняно з вихідним  $\text{SiO}_2$ . Разом з тим, після відновлення металоксидів до металічного стану зміна їх текстурних характеристик залежить від складу активної маси нанесеної на носій. Для зразка А8Р характер кривої РПР ідентичний як для оксидної, так і для відновленої форми. Тобто процес відновлення не спричиняє суттєвого впливу на текстурні характеристики нанесеної на  $\text{SiO}_2$  активної  $\text{Ni}_{19}\text{Co}_{77}\text{Fe}_4$  маси.

Хоча для зразка А9Р також характерна висока мезопористість порівняно з вихідним носієм, спостерігається відмінність між кривими РПР у діапазоні мезопор для цього зразка в окисненій та відновленій формах. Значна частка мезопор зразка А9Р до каталізу має радіуси у діапазоні 6-28 нм. Тоді як після відновлення цей діапазон зміщений у бік менших радіусів і становить 4-18 нм. Макропори характерні лише для окисненої форми.

Криві розподілу пор за розмірами для зразка А10Р до і після каталізу мають практично ідентичну форму і подібні до кривих для зразка А8Р. Тобто нанесення Со-Fe оксидної фази на поверхню  $\text{SiO}_2$  зумовлює збільшення внеску мезопор, об'єм яких практично не змінюється після відновлення.

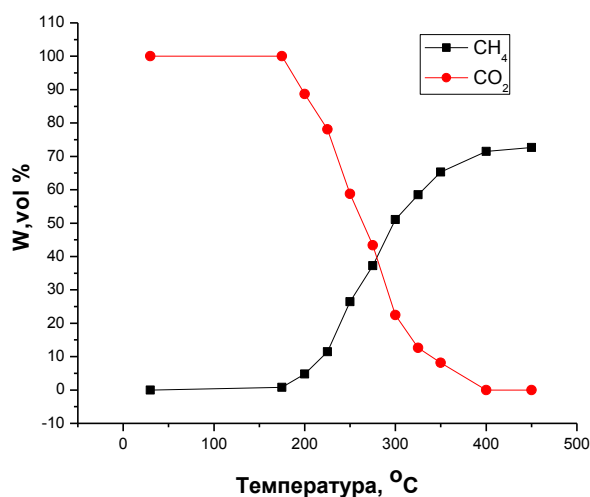
Згідно з таблицею 3.1, значення питомої поверхні та питомого об'єму пор оксидних наноконкомпозитів в порівнянні з вихідним  $\text{SiO}_2$  зменшуються. Після відновлення оксидів металів до відповідних металів, отримані наноконкомпозити (далі НК) майже не змінили свої текстурні характеристики. Порівняно з вихідним  $\text{SiO}_2$ , усі НК продемонстрували зниження  $V_p$ . Крім того, спостерігається значне збільшення внеску мезопор у загальну пористість з одночасним зменшення вкладу макропор. Виходячи з цих спостереження,

можна припустити, що відбувається ущільнення вихідного носія під час синтезу та обробки НК. Текстурний аналіз свідчить про переважну макропористість носія, в той час як для синтезованих НК, що містять Co, Ni, та Fe у оксидній та відновленій формі переважає мезопористість (рис. 3.1б, г, е).

### 3.3 Каталітична активність

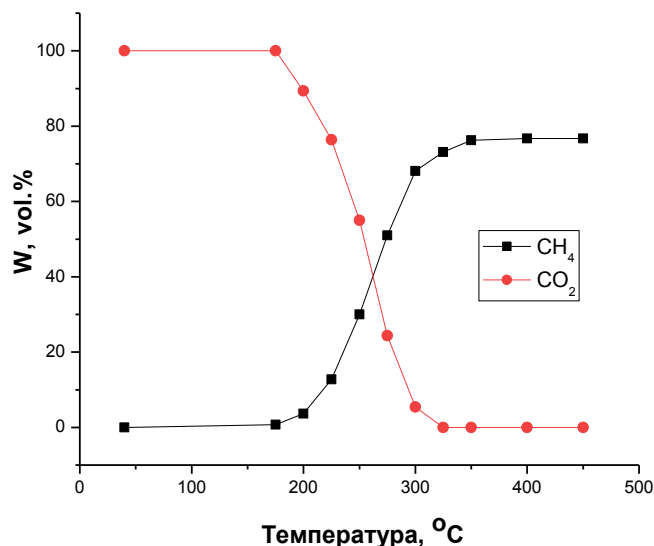
Дослідження процесу метанування діоксиду карбону на дво- та трикомпонентних металічних каталізаторах нанесених на SiO<sub>2</sub> проводилося за методикою наведеною у розділі 2.

На рис. 3.3 наведена температурна залежність складу реакційної суміші для каталізатора Ni<sub>19</sub>Co<sub>77</sub>Fe<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, де W, % - відсотковий вміст компонентів реакційної суміші - CO<sub>2</sub> та CH<sub>4</sub>.



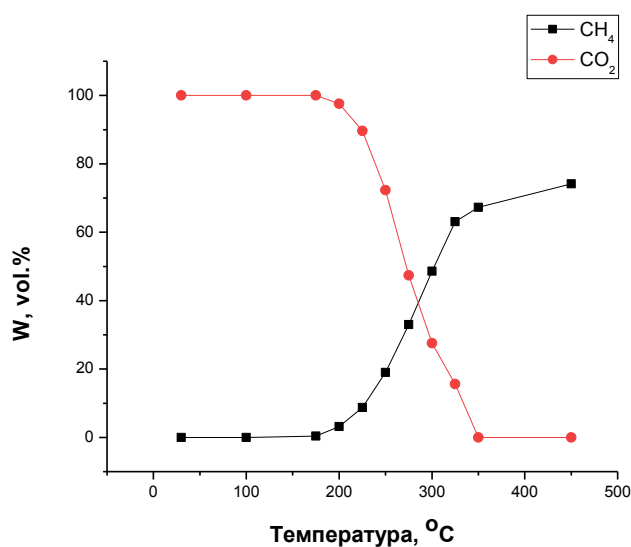
**Рис. 3.3** Залежність складу реакційної суміші від температури під час перебігу реакції метанування CO<sub>2</sub> на каталізаторі Ni<sub>19</sub>Co<sub>77</sub>Fe<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>

Дані свідчать, що різке збільшення конверсії CO<sub>2</sub> спостерігається вже при температурі 200°C та досягає 100 % за температури 400°C. Водночас утворення метану починається з температури 200 °C та його вихід продовжує зростати до 73% при температурі 450°C, не досягаючи 100 % в досліджуваному температурному інтервалі. Реакція на даному каталізаторі проходить селективно з утворенням монопродукту.



**Рис. 3.4** Залежність складу реакційної суміші від температури під час перебігу реакції метанування CO<sub>2</sub> на каталізаторі Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/SiO<sub>2</sub>

З рисунку 3.4 видно, що при 200°C починається конверсія CO<sub>2</sub> з утворенням метану. Стрімке збільшення кількості метану спостерігається на всьому інтервалі 200-350°C і досягає концентрації 77% при T= 400°C. Вихід метану в реакції на даному каталізаторі, як і на попередньому, не досягає 100% та є однаковим за температурою 400°C та 450°C. Реакція перебігає селективно по відношенню до метану.

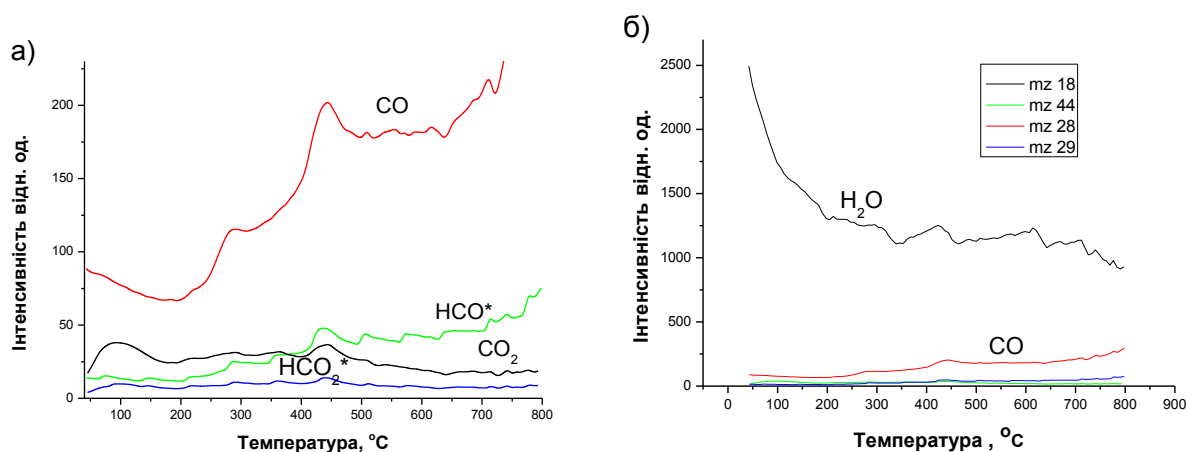


**Рис. 3.5** Залежність складу реакційної суміші від температури під час перебігу реакції метанування CO<sub>2</sub> на каталізаторі Co<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/SiO<sub>2</sub>

Данні наведені на рисунку 3.5 свідчать, що для зразка  $\text{Co}_{93}\text{Fe}_7/\text{SiO}_2$  характерне стрімке зниження кількості  $\text{CO}_2$  у газовій суміші до повного зникнення при  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Утворення метану розпочинається при  $175\text{ }^\circ\text{C}$  і поступово збільшується до  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , досягаючи 74%. Аналіз каталітичної активності трьох досліджених каталізаторів в реакції метанування  $\text{CO}_2$  має схожий характер: повне зникнення  $\text{CO}_2$  при  $350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ , максимальна кількість метану становить 73-77% при  $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  та не досягає 100%, що може бути пов'язано з високими адсорбційними властивостями носія; спостерігається висока селективність до метану для всіх трьох зразків.

### 3.4 Дослідження стану поверхні нанокompatитних каталізаторів

Стан поверхні нанокompatитів після їх роботи у реакції метанування досліджували методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії.



**Рис. 3.6** ТД профілі частинок, десорбованих з поверхні зразка  $\text{Ni}_{19}\text{Co}_{77}\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$ .

Як видно із рис.3.6а ТД спектр каталізатора  $\text{Ni}_{19}\text{Co}_{77}\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$  містить профілі з  $m/z$  28,  $m/z$  29,  $m/z$  44,  $m/z$  45, що відповідають частинкам  $\text{CO}$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{CO}_2$  та  $\text{HCOH}$ . ТД профіль  $\text{CO}$  ( $m/z$  28) має значно вищу інтенсивність від інших і містить максимуми з  $T_m = 290, 442, 509, 557, 620, 710\text{ }^\circ\text{C}$ . ТД піки з  $T_m = 290, 442\text{ }^\circ\text{C}$  відповідають температурному інтервалу перебігу реакції метанування на каталізаторі  $\text{Ni}_{19}\text{Co}_{77}\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$ . Більш високотемпературні десорбційні піки, скоріш за все, не пов'язані з каталітичним процесом, а тому

не представляють інтересу у рамках поставленої задачі. ТД криві частинок НСО ( $m/z$  29) та НСОН ( $m/z$  45) повторюють форму профілю СО, але мають значно нижчу інтенсивність. ТД профіль СО також має низьку інтенсивність і містить піки з  $T_m = 100, 442$  °С, що відносяться до фізсорбованої та високотемпературної хемосорбованої форм  $\text{CO}_2$ , відповідно. ТД профіль води (рис.3.6б) має високу інтенсивність впродовж всього температурного інтервалу дослідження.

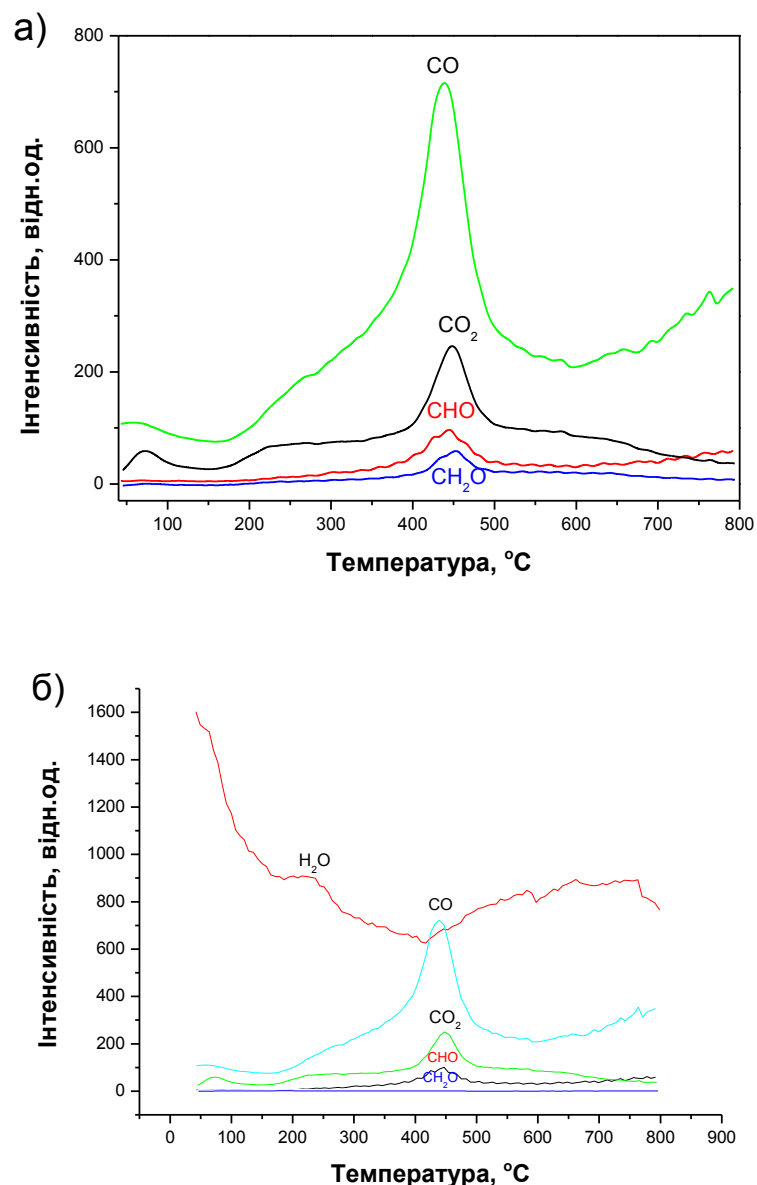
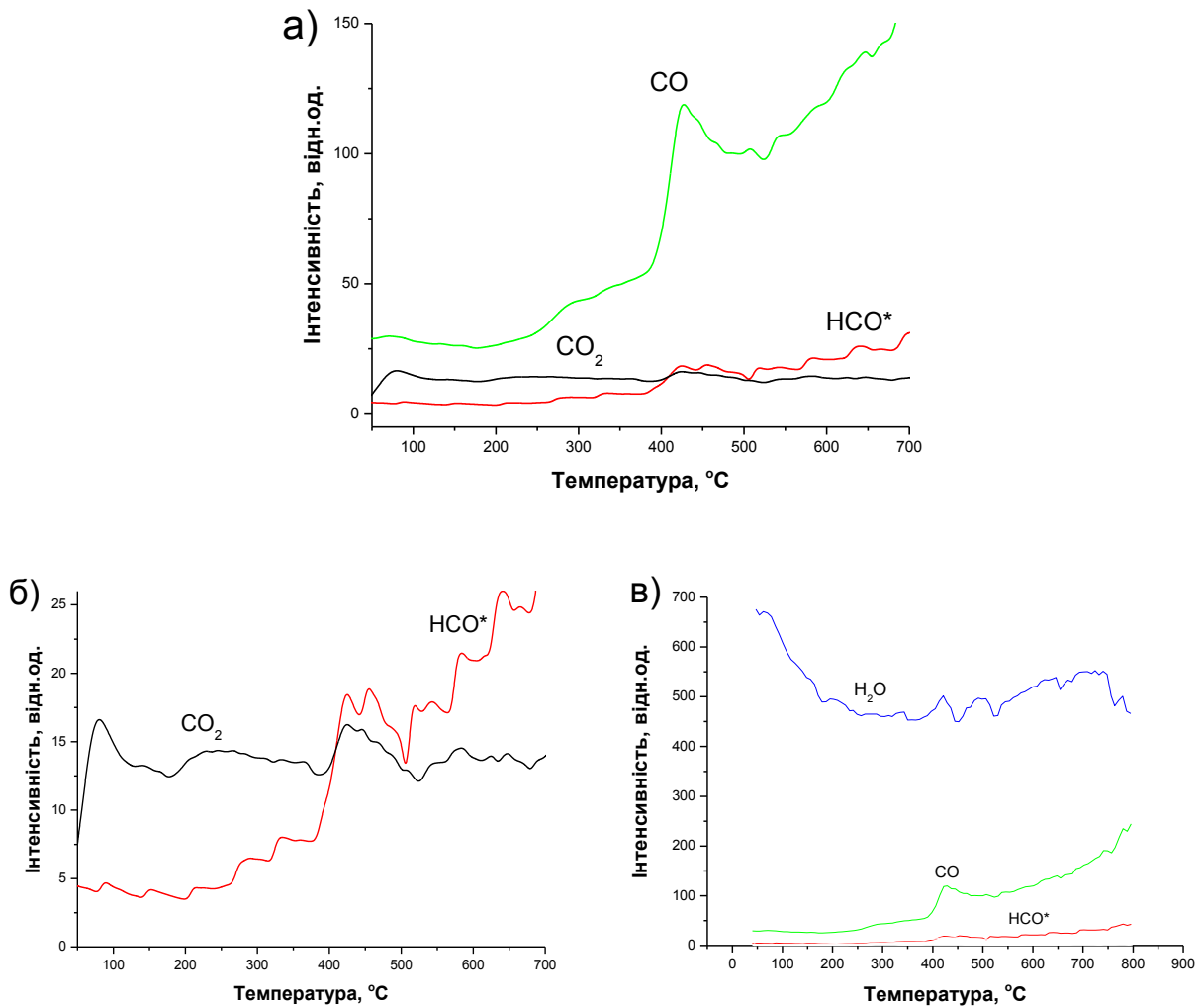


Рис. 3.7 ТД профілі частинок десорбованих з поверхні зразка  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{SiO}_2$ .

ТД спектр каталізатора  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{SiO}_2$  (рис. 3.7) містить профілі часточок з  $m/z$  28,  $m/z$  29,  $m/z$  44,  $m/z$  45, що відповідають  $\text{CO}$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{CO}_2$  та  $\text{НСОН}$ . ТД профіль  $\text{CO}$  ( $m/z$  28), як і для попереднього каталізатора, має значно вищу інтенсивність від інших; ТД профіль має інтенсивний максимум при  $T = 443^\circ\text{C}$ , що співпадає з температурним інтервалом перебігу реакції метанування на каталізаторі  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{SiO}_2$ . ТД криві частинок  $\text{HCO}$  ( $m/z$  29),  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  44) та  $\text{НСОН}$  ( $m/z$  45) повторюють форму профілю  $\text{CO}$ , але мають значно нижчу інтенсивність. Піки десорбції  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}$  та  $\text{НСОН}$  симетричні, що свідчить про утворення частинок  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}$  та  $\text{НСОН}$  у приповерхневому шарі шляхом рекомбінації із відповідних атомів. Це означає, що атоми  $\text{C}$ ,  $\text{O}$  та  $\text{H}$  можуть існувати окремо на поверхні каталізатора. Малоінтенсивний пік на ТД профілі  $\text{CO}$  з  $T_m = 75^\circ\text{C}$ , відноситься до фізсорбованої форми  $\text{CO}$ . Пік на ТД профілі  $\text{CO}$  з  $T_m = 442^\circ\text{C}$ , відноситься до високотемпературної хемосорбованої форми  $\text{CO}$ . ТД профіль води (рис.3.7б) має високу інтенсивність впродовж всього температурного інтервалу дослідження.

Як видно із рис.3.8а ТД спектр каталізатора  $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{SiO}_2$  містить профілі часточок з  $m/z$  28,  $m/z$  29,  $m/z$  44, що відповідають  $\text{CO}$ ,  $\text{HCO}$  та  $\text{CO}_2$ . Аналогічно до попередніх зразків, ТД профіль  $\text{CO}$  ( $m/z$  28) має значно вищу інтенсивність від інших і містить максимуми з  $T_m = 290, 435, 522, 563^\circ\text{C}$  та малоінтенсивні високотемпературні десорбційні піки, що скоріш за все, не пов'язані з каталітичним процесом, а тому не представляють інтересу у рамках поставленої задачі. ТД піки з  $T_m = 290, 435^\circ\text{C}$  відповідають температурному інтервалу перебігу реакції метанування на каталізаторі  $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{SiO}_2$ . ТД криві частинок  $\text{HCO}$  ( $m/z$  29) та  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  44) теж мають  $T_m = 435^\circ\text{C}$  (рис.3.8б) і повторюють форму  $\text{CO}$ , але мають значно нижчу інтенсивність. ТД профіль  $\text{CO}_2$  також має низьку інтенсивність і містить піки з  $T_m = 100, 442^\circ\text{C}$ , що відносяться до фізсорбованої та високотемпературної хемосорбованої форм  $\text{CO}_2$  відповідно. ТД профіль води (рис.3.8в) має високу інтенсивність впродовж всього температурного інтервалу дослідження.



**Рис. 3.8** ТД профілі частинок десорбованих з поверхні зразка  $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{SiO}_2$  (при різних інтенсивностях)

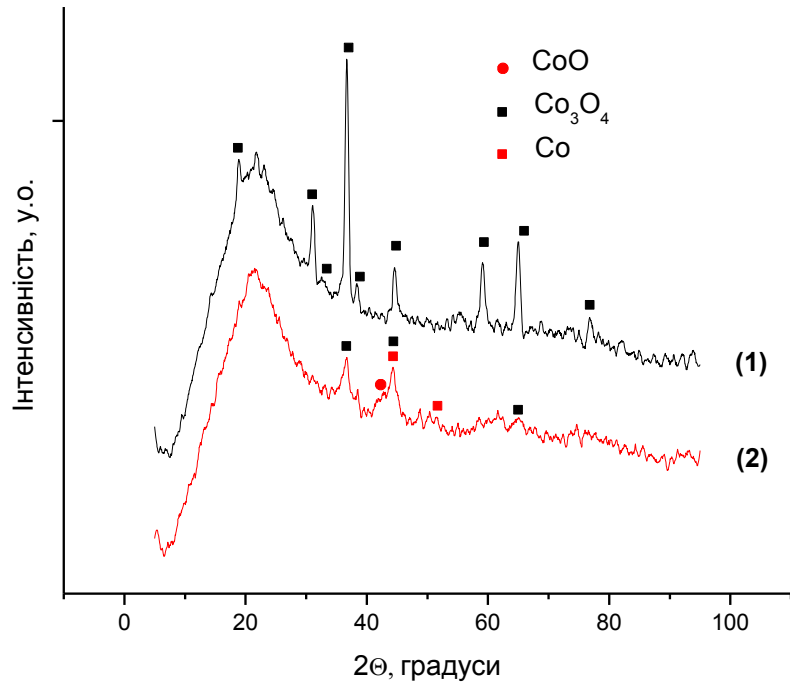
Процес метанування на поверхні  $\text{SiO}_2$ , можна описати таким чином:  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2$  адсорбуються та дисоціюють на нанесених каталізаторах з утворенням молекули  $\text{CO}$ , атомів кисню та водню з подальшою їх міграцією на поверхню носія. Молекули  $\text{CO}$  хемосорбують у містковій та лінійній формах на металах і можуть взаємодіяти з поверхневими силанольними групами. Утворення формальдегіду ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) та мурашиної кислоти ( $\text{HCOOH}$ ) відбувається шляхом приєднання атомів  $\text{H}$  до  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$ , за допомогою можливих дисоціативних та асоціативних шляхів реакції. У дисоціативній схемі атоми водню беруть участь у розриві зв'язків  $\text{C} - \text{O}$  [105]. Ми зареєстрували відповідні сигнали  $\text{HCO}$  та  $\text{HCOO}$  у спектрах ТД. Загалом, ці висновки узгоджуються з результатами [106].

Багато адсорбованих молекул CO не беруть участі у подальшому утворенні метану, залишаючись міцно хемосорбованими. Діоксид кремнію, багатий на кисневі вакансії, може хемосорбувати їх [107]. Через міцну хемосорбцію утворюється різниця в балансі маси між кількістю продуктів або реагентів (див. рис 3.3-3.5).

### **3.5 Дослідження фазового складу каталізаторів методом РФА**

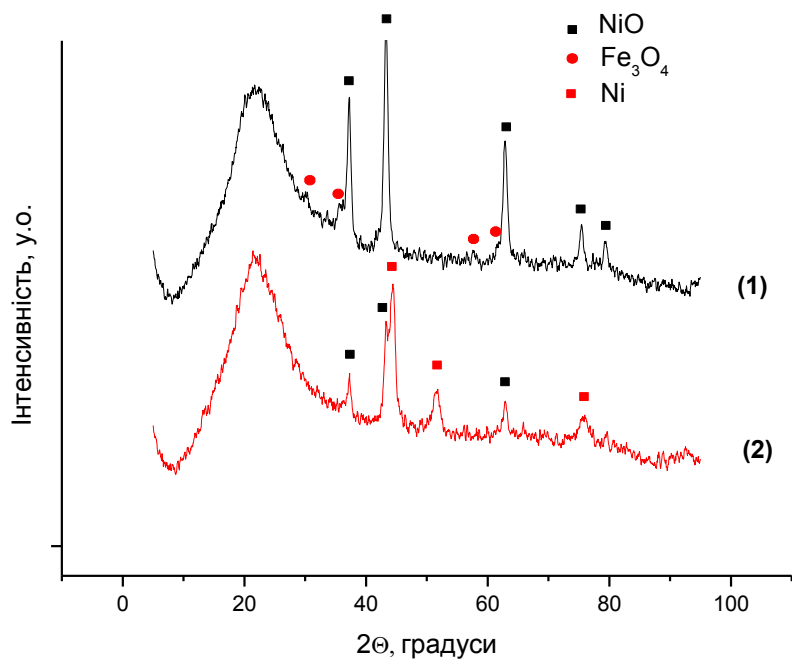
Фазовий склад отриманих наноккомпозитів було досліджено методом дифракції рентгенівських променів. Для усіх зразків широке гало у діапазоні кутів  $2\Theta$  від  $5^\circ$  до  $23^\circ$  відповідає матриці аморфного кремнезему.

На дифрактограмі зразка  $\text{Ni}_{19}\text{Co}_{77}\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$  (рис. 3.10) в окисненій формі зареєстровані рефлекси з положенням  $2\Theta$   $19.1^\circ$ ,  $31.0^\circ$ ,  $36.7^\circ$ ,  $38.6^\circ$ ,  $44.7^\circ$ ,  $59.2^\circ$ ,  $65.2^\circ$  та  $77.1^\circ$ , що відповідають максимумам розсіювання площин (111), (202), (311), (222), (400), (333), (404) та (533) кристалів  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , кубічної сингонії. Відсутність фаз нікелю та заліза може свідчити про те, що вони знаходяться в аморфному стані. Для зразка, після відновлення, на дифрактограмі спостерігаємо рефлекси трьох фаз, параметри яких відповідають металічному Co та його оксидам CoO та  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Рефлекси, що відносяться до фаз нікелю та заліза не зареєстровані внаслідок низького вмісту оксидів нікелю та заліза. Розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шеррера для рефлексу при  $2\Theta=36.7^\circ$ , що відповідає грані (311) кристалів  $\text{Co}_3\text{O}_4$  становить близько 21,6 нм (табл.3.2).



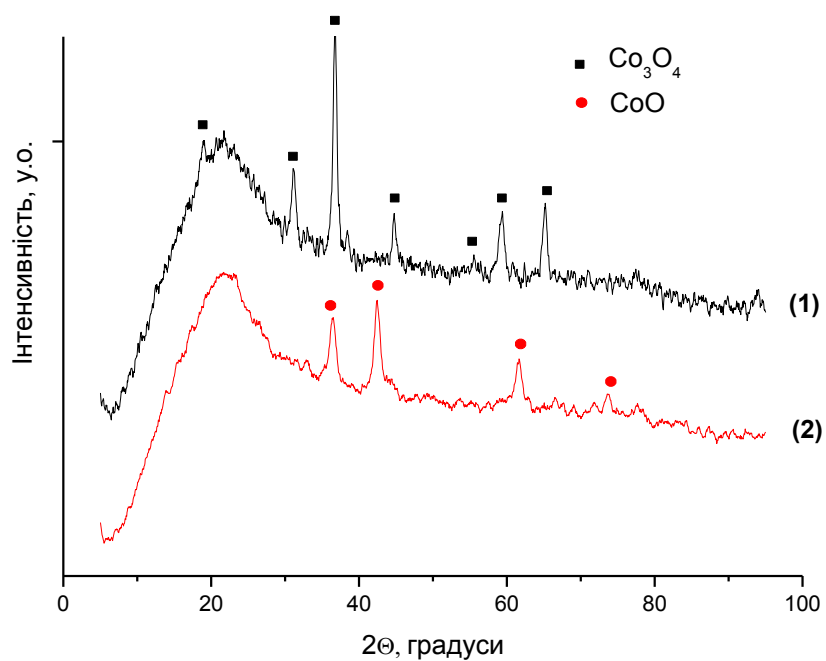
**Рис. 3.9** Дифрактограма зразка  $\text{Ni}_{19}\text{Co}_{77}\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$  у окисненій (1) та у відновленій формах (2)

На дифрактограмі зразка  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{SiO}_2$  (рис. 3.10) в окисненій формі зареєстровані рефлекси з положенням  $2\Theta = 37.4^\circ, 43.6^\circ, 63.1^\circ, 75.6^\circ, 79.6^\circ$  що відповідають максимумам розсіювання площин (111), (200), (202), (311) та (222) для оксиду нікелю, кубічної сингонії. та рефлекси при  $2\Theta=30.4^\circ$  (202),  $35.8^\circ$  (311),  $57.9^\circ$  (333),  $61.7^\circ$  (404), що близькі до літературних даних для фази оксиду заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , кубічної сингонії. Для зразка, після відновлення, на дифрактограмі спостерігаємо рефлекси двох фаз, з параметрами металічного Ni та оксиду NiO. Рефлекси, що відносяться до фази заліза не спостерігаємо. Розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шеррера для NiO за рефлексом при  $2\Theta = 43.6^\circ$  становить близько 20,3 нм (табл.3.2).



**Рис. 3.10** Дифрактограма зразка  $Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2$  у окисненій (1) та у відновленій формах (2).

Для зразка  $Co_{93}Fe_7/SiO_2$ . (рис. 3.11) в окисненій формі спостерігаємо рефлекси при  $18.9^\circ$  (111),  $31.1^\circ$  (202),  $36.8^\circ$  (311),  $44.9^\circ$  (404),  $55.7^\circ$  (400),  $59.6^\circ$  (333) та  $65.2^\circ$  (404), що відповідають кристалічній фазі оксиду кобальту  $Co_3O_4$ , кубічної сингонії. Рефлекси, що відносяться до фази заліза не спостерігаємо, можливо через низький вміст заліза у зразку. Для зразка після відновлення зареєстровані рефлекси при  $36.6$  (111),  $42.6$  (200),  $61.9$  (202) та  $73.8^\circ$  (322), що ідентифіковані як кристалічна фаза оксиду кобальту  $CoO$ , кубічної сингонії. Рефлекси, що відносяться до фази заліза не зафіксовані. Розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шерером для  $Co_3O_4$  за рефлексом при  $2\theta$   $36.8^\circ$  становить  $29,0$  нм (табл.3.2).



**Рис. 3.11** Дифрактограма зразка  $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{SiO}_2$  у окисненій (1) та у відновленій формах (2)

**Таблиця 3.2** Розміри кристалітів синтезованих нанокompatитів

Зразок	Фаза	(hkl)	2θ, градуси	Розмір кристалітів, нм
A8P (o)	$\text{Co}_3\text{O}_4$	311	36,7	21,6
A9P (o)	NiO	200	43,6	20,3
A10P (o)	$\text{Co}_3\text{O}_4$	311	36,8	29,0

## Висновки

1. Досліджено фізико-хімічні властивості дво- та трикомпонентних Fe, Ni, Co - вмісних нанесених на SiO<sub>2</sub> каталізаторів реакції метанування CO<sub>2</sub>. Показано, що конверсія CO<sub>2</sub>, у присутності досліджених каталізаторів, відбувається в інтервалі температур 325-450°C. Вихід метану при цьому становить 72-76 %.

2. Розраховані за ізотермою адсорбції функції розподілу пор за розмірами показали, що текстурні характеристики носія змінюються після нанесення оксидів металів на SiO<sub>2</sub>. Для всіх досліджених зразків характерно збільшення внеску мезопор порівняно з вихідним SiO<sub>2</sub>. Після відновлення металоксидів до металічного стану зміна їх текстурних характеристик залежить від складу активної маси нанесеної на носій.

3. Дані рентгенофазового аналізу показують, що в процесі синтезу на поверхні носія утворюються оксидні кристаліти домінуючого металу розміром 20-29 нм.

4. Методом ТПДМС знайдено, що перебіг реакції метанування CO<sub>2</sub> на поверхні нанесених на SiO<sub>2</sub> Ni-Co-Fe, Ni-Fe та Co-Fe каталізаторах відбувається за механізмом поступового гідрогенування молекули вуглекислого газу з утворенням поверхневих проміжних частинок CHO\* (m/z=29), HCOO\* (m/z=45) на активному центрі каталізатора.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. IPCC 2013: Summary for policymakers. In: Stocker T F, Qin D, Plattner G K, Tignor M, Allen S K, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex V, Midgley P M, eds. Climate Change 2013: the Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, UK and New York, USA: Cambridge University Press, 2013
2. Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A. The use of solar energy can enhance the conversion of carbon dioxide into energy-rich products: stepping towards artificial photosynthesis. *Philosophy Transactions of the Royal Society A*, 2013, 371(1996): 20120111
3. CO<sub>2</sub> Emission from Fuel Combustion Highlights. ed. Paris: International Energy Agency (IEA) Publications, 2016
4. Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: from CO<sub>2</sub> to chemicals, materials, and fuels. Technological use of CO<sub>2</sub>. *Chemical Reviews*, 2014, 114(3): 1709–1742
5. Wolde-Rufael Y, Idowu S. Income distribution and CO<sub>2</sub> emission: a comparative analysis for China and India. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 74: 1336–1345
6. Atzori, Luciano; Cutrufello, Maria Giorgia; Meloni, Daniela; Onida, Barbara; Gazzoli, Delia; Ardu, Andrea; Monaci, Roberto; Sini, Maria Franca; Rombi, Elisabetta. Characterization and catalytic activity of soft-templated NiO-CeO<sub>2</sub> mixed oxides for CO and CO<sub>2</sub> co-methanation. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2020
7. H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-

Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults and W. Tumas, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 953.

8. Q. Zhang, Y.-Z. Zuo, M.-H. Han, J.-F. Wang, Y. Jin and F. Wei, *Catal. Today*, 2010, 150, 55.

9. Frontera, Patrizia; Macario, Anastasia; Ferraro, Marco; Antonucci, PierLuigi. Supported Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: A Review. *Catalysts*, 7(12), 59, 2017.

10. Gao J, Liu Q, Gu F, Liu B, Zhong Z, Su F. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*, 2015, 5(29): 22759–22776

11. Wang H, Pei Y, Qiao M, Zong B. Advances in methanation catalysis. *Catalysis*, 2017, 29: 1–28

12. Aziz M A A, Jalil A A, Triwahyono S, Ahmada A. CO<sub>2</sub> methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects. *Green Chemistry*, 2015, 17(5): 2647–2663

13. A. Swapnesh, V.C. Srivastava, I.D. Mall, *Chem. Eng. Technol.* 37, 2014, 1765-1777.

14. C.V. Miguel, M.A. Soria, A. Mendes, L.M. Madeira, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 22 , 2015, 1-8.

15. L. Kiewidt, J. Thöming, *Chem. Eng. Sci.* 132, 2015, 59-71.

16. A. Molino, G. Braccio, *Fuel* 139, 2015, 425-429.

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

18. A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelavic, P. Ruiz, *Appl. Catal., B* 113-11, 2012, 2-10.

19. J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, *RSC Advances* 2, 2012, 2358-2368.

20. Su, Xiong; Xu, Jinghua; Liang, Binglian; Duan, Hongmin; Hou, Baolin; Huang, Yanqiang. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies. *Journal of Energy Chemistry*, 2016,

21. Lapidus, A. L., Gaiadai, 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*, 47, 2007, 75–82.
22. P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P. Antonucci, Supported catalysts for CO<sub>2</sub> methanation: a review, *Catalysts* 7, 2017. 59.
23. W. Wang, J. Gong, Methanation of carbon dioxide: an overview, *Front. Chem. Eng. China* 5, 2011. 2–10.
24. M. Zhu, J. Chen, L. Shen, M.E. Ford, J. Gao, J. Xu, I.E. Wachs, Y.-F. Han, Probing the surface of promoted CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during CO<sub>2</sub> activation, *Appl. Catal. B* 271, 2020. 118943.
25. Zhu, Minghui; Tian, Pengfei; Cao, Xinyu; Chen, Jiacheng; Pu, Tiancheng; Shi, Bianfang; Xu, Jing; Moon, Jisue; Wu, Zili; Han, Yi-Fan. Vacancy engineering of the nickel-based catalysts for enhanced CO<sub>2</sub> methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 282, 2021.
26. Peebles D E, Goodman D W, White J M. Methanation of carbon dioxide on nickel (100) and the effects of surface modifiers. *Journal of Physical Chemistry*, 1983, 87(22): 4378–4387
27. 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
28. 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
29. 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
30. Fujita S, Terunuma H, Kobayashi H, Takezawa N. Methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel catalyst under the transient state. *React Kinet Catal Lett*, 1987, 33(1): 179–184
31. 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
32. Vannice M A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the group VIII metals: IV. The kinetic behavior of CO hydrogenation over Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, 1976, 44(1): 152–162
33. Huang C P, Richardson J T. Alkali promotion of nickel catalysts for carbon monoxide methanation. *Journal of Catalysis*, 1978, 51(1): 1– 8
34. Araki M, Ponc V. Methanation of carbon monoxide on nickel and nickel-copper alloys. *Journal of Catalysis*, 1976, 44(3): 439–448
35. 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
36. Delmelle, R.; Duarte, R.B.; Franken, T.; Burnat, D.; Holzer, L.; Borgschulte, A. Development of improved nickel catalysts for sorption enhanced CO<sub>2</sub> methanation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, 41, 20185–20191
37. Vaudagna, S.R.; Comelli, R.A.; Figoli, N.S. Influence of the tungsten oxide precursor on WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> properties. *Appl. Catal. A Gen.* 1997, 164, 265–280.
38. Chang, F.W.; Kuo, M.S.; Tsay, M.T.; Hsieh, M.C. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation. *Appl. Catal. A Gen.* 2003, 247, 309–320.
39. Gao, J.; Jia, C.; Li, J.; Zhang, M.; Gao, F.; Xua, G.; Zhong, Z.; Sua, F. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO methanation: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports calcined at different temperatures. *J. Energy Chem.* 2013, 22, 919–927.
40. Takenaka, S.; Shimizu, T.; Otsuka, K. Complete removal of carbon monoxide in hydrogen-rich gas stream through methanation over supported metal catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004, 29, 1065–1073.
41. Danaci, S.; Protasova, L.; Lefevre, J.; Bedel, L.; Guilet, R.; Marty, P. Efficient CO<sub>2</sub> methanation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated structured catalysis. *Catal. Today*, 2016, 273, 234–243.

42. 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. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, 37, 5527–5531.
43. Song, H.; Yang, J.; Zhao, J.; Chou, L. Methanation of carbon dioxide over a highly dispersed Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chin. J. Catal.*, 2010, 31, 21–23.
44. Zhang, L.; Li, L.; Zhang, Y.; Zhao, Y.; Li, J. Nickel catalysts supported on MgO with different specific surface area for carbon dioxide reforming of methane. *J. Energy Chem.*, 2014, 23, 66–72.
45. Fukuhara, C.; Hayakawa, K.; Suzuki, Y.; Kawasaki, W.; Watanabe, R. A novel nickel-based structured catalyst for CO<sub>2</sub> methanation: A honeycomb-type Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst to transform greenhouse gas into useful resource. *Appl. Catal. A Gen.*, 2017, 532, 12–18.
46. Aksoylu, A.E.; Önsan, Z.I. Hydrogenation of carbon oxides using coprecipitated and impregnated Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, 1997, 164, 1–11.
47. Zhou, R.; Rui, N.; Fan, Z.; Liu, C. Effect of the structure of Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst on CO<sub>2</sub> methanation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, 41, 22017–22025.
48. Da Silva, D.C.D.; Letichevsky, S.; Borges, L.E.P.; Appel, L.G. The Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst and the methanation of CO and CO<sub>2</sub>. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, 37, 8923–8928.
49. Muroyama, H.; Tsuda, Y.; Asakoshi, T.; Masitah, H.; Okanishi, T.; Matsui, T.; Eguchi, K. Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides. *J. Catal.*, 2016, 343, 178–184.
50. Takano, H.; Kirihata, Y.; Izumiya, K.; Kumagai, N.; Habazaki, H.; Hashimoto, K. Highly active Ni/Y doped Zr<sub>2</sub>O catalyst for CO<sub>2</sub> methanation. *App. Surf. Sci.*, 2016, 358, 653–663.
51. I. Graça, L.V. González, M.C. Bacariza, A. Fernandes, C. Henriques, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, *Appl. Catal.*, B 147, 2014, 101–110.
52. S. Rahmani, M. Rezaei, F. Meshkani, *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2014, 1346–1352.

53. J. Liu, C. Li, F. Wang, S. He, H. Chen, Y. Zhao, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Catal. Sci. Technol.* 3, 2013, 2627.
54. G. Garbarino, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 , 2014, 11557-11565.
55. H.C. Wu, Y.C. Chang, J.H. Wu, J.H. Lin, I.K. Lin, C.S. Chen, *Catal. Sci. Technol.* 5, 2015, 4154-4163.
56. J. Ren, X. Qin, J.-Z. Yang, Z.-F. Qin, H.-L. Guo, J.-Y. Lin, Z. Li, *Fuel Process. Technol.* 137, 2015, 204-211.
57. M. Guo, G. Lu, *React. Kinet. Mech. Cat.* 113, 2014, 101-113.
58. H. Zhu, R. Razzaq, C. Li, Y. Muhmmad, S. Zhang, *AIChE J.* 59, 2013, 2567-2576.
59. W.A. Wan Abu Bakar, R. Ali, N.S. Mohammad, *Arabian J. Chem.* 8, 2015, 632-643.
60. H. Takano, H. Shinomiya, K. Izumiya, N. Kumagai, H. Habazaki, K. Hashimoto, *Int J. Hydrogen Energy*, 2015, 40:8347–8355
61. L. Zhou, Q. Wang, L. Ma, J. Chen, J. Ma, Z. Zi, *Catal. Lett.* 145, 2014, 612-619.
62. Z. Li, B. Li, Z. Li, X. Rong, *Kinet. Catal.* 56, 2015, 329-334.
63. Y.-H. Huang, J.-J. Wang, Z.-M. Liu, G.-D. Lin, H.-B. Zhang, *Appl. Catal., A* 466, 2013, 300-306.
64. W. Chaitree, S. Jiemsirilers, O. Mekasuwandumrong, B. Jongsomjit, A. Shotipruk, J. Panpranot, Effect of nanocrystalline  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure on the catalytic behavior of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CO hydrogenation, *Catal.Today*, 164, 2011, 302-307.
65. B.-A.F. Kengne, A.M. Alayat, G. Luo, A.G. McDonald, J. Brown, H. Smotherman, D.N. McIlroy, Preparation, surface characterization and performance of a Fischer-Tropsch catalyst of cobalt supported on silica nanosprings, *Appl.Surf.Sci.*, 359, 2015, 508-514.
66. A. Tavasoli, R.M.M. Abbaslou, M.Trepanier, A.K. Dalai, Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on carbon nanotubes in a slurry reactor, *Appl.Catal.A: Gen.*, 345, 2008, 134-142.

67. A.K. Dalai, B.H. Davis, Fischer-Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts, *Appl.Catal. A: Gen.*, 348, 2008, 1-15.
68. E.V. Suslova, S.A. Chernyak, A.V. Egorov, S.V. Savilov, V.V. Lunin, CO<sub>2</sub> hydrogenation over cobalt-containing catalysts, *Kinet. Catal.*, 56, 2015, 646-654.
69. S.A. Chernyak, E.V. Suslova, A.V. Egorov, K.I. Maslakov, S.V. Savilov, V.V. Lunin, Effect of Co crystallinity on Co/CNT catalytic activity in CO/CO<sub>2</sub> hydrogenation and CO disproportionation, *Appl.Surf.Sci.*, 372, 2016, 100-107.
70. Sandupatla, Aditya Shankar; Banerjee, Arghya; Deo, Goutam. Optimizing CO<sub>2</sub> hydrogenation to methane over CoFe bimetallic catalyst: Experimental and density functional theory studies. *Applied Surface Science*, 2019.
71. T. Das, G. Deo, Promotion of alumina supported cobalt catalysts by iron, *J.Phys.Chem.C*, 116, 2012, 20812-20819.
72. N. Srisawad, W. Chaitree, O. Mekasuwandumrong, A. Shotipruk, B. Jongsomjit, J. Panpranot, CO<sub>2</sub> hydrogenation over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared via a solid-state reaction of fine gibbsite and cobalt precursors, *React.Kinet.Mechs.Cat.*, 107, 2012, 179-188
73. C.K. Vance, C.H. Bartholomew, *Appl. Catal.* 7, 1983, 169-177.
74. P. Riani, G. Garbarino, M.A. Lucchini, F. Canepa, G. Busca, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 383-384, 2014, 10-16.
75. P. Zhu, Q. Chen, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *RSC Adv.* 4, 2014, 64617-64624.
76. H. Lu, X. Yang, G. Gao, K. Wang, Q. Shi, J. Wang, C. Han, J. Liu, M. Tong, X. Liang, C. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 2014, 18894-18907.
77. X. Lu, F. Gu, Q. Liu, J. Gao, Y. Liu, H. Li, L. Jia, G. Xu, Z. Zhong, F. Su, *Fuel Process. Technol.* 135, 2015, 34-46.
78. S.-H. Kang, J.-H. Ryu, J.-H. Kim, S.-J. Seo, Y.-D. Yoo, P.S.S. Prasad, H.-J. Lim, C.-D. Byun, *Korean J. Chem. Eng.* 28, 2011, 2282-2286.
79. F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minsker, A.-C. Roger, *Appl. Catal., A* 392, 2011, 36-44.

80. P.A.U. Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A.C. Roger, *Catal. Today*, 215, 2013, 201-207.
81. Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, S. Wang, *Catal. Commun.* 45, 2014, 74-78.
82. M. Guo, G. Lu, *RSC Adv.* 4, 2014, 58171-58177.
83. A. Borgschulte, N. Gallandat, B. Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, Y. Arroyo, R. Erni, H. Geerlings, A. Züttel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 2013, 9620-9625.
84. B. Lu, Y. Ju, T. Abe, K. Kawamoto, *RSC Adv.* 5, 2015, 56444-56454.
85. W. Zhen, B. Li, G. Lu, J. Ma, *RSC Adv.* 4, 2014, 16472.
86. Q. Pan, J. Peng, T. Sun, D. Gao, S. Wang, S. Wang, *Fuel Process. Technol.* 123, 2014, 166-171.
87. W. Cai, Q. Zhong, Y. Zhao, *Catal. Commun.* 39, 2013, 30-34.
88. Y. Li, Q. Zhang, R. Chai, G. Zhao, Y. Liu, Y. Lu, F. Cao, *AIChE J.* 61, 2015, 4323-4331.
89. S. Hwang, U.G. Hong, J. Lee, J.G. Seo, J.H. Baik, D.J. Koh, H. Lim, I.K. Song, *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 2013, 2016-2021.
90. S. He, C. Li, H. Chen, D. Su, B. Zhang, X. Cao, B. Wang, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Chem. Mater.* 25, 2013, 1040-1046.
91. L. He, Q. Lin, Y. Liu, Y. Huang, *J. Energ. Chem.* 23, 2014, 587-592.
92. M. Guo, G. Lu, *Catal. Commun.* 54, 2014, 55-60.
93. Y. Li, G. Lu, J. Ma, *RSC Adv.* 4, 2014, 17420.
94. Z. Fan, K. Sun, N. Rui, B. Zhao, C. J. Liu, *J. Energ. Chem.* 24, 2015, 655-659.
95. E. Jwa, S.B. Lee, H.W. Lee, Y.S. Mok, *Fuel Process. Technol.* 108, 2013, 89.
96. Чуйко. Химия поверхности кремнезёма: УкрИНТЭИ, 2001.
97. Воронин, Носач, Гунько. Газофазное сольватно-стимулированное адсорбционное модифицирование наноразмерного кремнезёма нелетучими органическими соединениями. *Поверхность*. 2010. Vol. 2, No. 17. С. 221–243.
98. Ren C., Qiu W., Chen Y. Physicochemical properties and photocatalytic activity of the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> prepared by precipitation method. *Sep. Purif. Technol.* 2013. 107. P. 264–272.

99. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. / Под. ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. М.: Изд. Моск. Унив., 1973. 446 с.
100. Effect of confinement on the phase behavior of wetting and nonwetting adsorbates: combining high resolution gas adsorption and mercury porosimetry for an advanced textural characterization of mesoporous molecular sieves. / M. Thommes et al. Conference: 13 AIChE Annual Meeting. 2013. Conference Paper 342800.
101. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
102. Goncharuk O, Bogatyrov V, Kazakova O, Galaburda M, Oranska O, Skwarek E, Waniak-Nowicka H, Janusz W, Gun'ko V. Silica-supported Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Zn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nanocomposites: physicochemical characteristics and interactions with water and n-decane. Bull Mater Sci, 2019, 42:243.
103. Relationships between surface compositions and properties of surfaces of mixed fumed oxides. / V.M. Gun'ko et al. Appl Surf Sci. 2007. 253. P. 3215–3230.
104. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
105. Monshi, A., Foroughi, M., Monshi, R. Modified Sherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. World Journal of Nano Science and Engineering. 2012. Vol. 2. С. 154–160.
106. Miao B, Ma S, Wang X, Su H, Chan S. Catalysis mechanisms of CO<sub>2</sub> and CO methanation. Catal Sci Technol, 2016, 6:4048–4058.
107. Aziz MAA, Jalil AA, Triwahyono S, Sidika SM. Methanation of carbon dioxide on metal-promoted mesostructured silica nanoparticles. Appl Catal A Gen, 2014, 486:115–122.
108. Hamid MYS, Firmansyah ML, Triwahyono S, Jalil AA, Mukti RR, Febriyanti E, Suendod V, Setiabudi HD, Mohamed M, Nabgan W. Oxygen vacancy-rich mesoporous silica KCC-1 for CO<sub>2</sub> methanation. Appl Catal A Gen, 2017, 532:86–94.