

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

**Мешкіні Фар Сеїд Реза**

УДК 544.47 : 544.344+546.72+546.74

+546.264-31+543.51+543.544.3

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

02.00.04 – фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

**Київ – 2018**

Дисертацією є рукопис.

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

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

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

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

Захист відбудеться «26» листопада 2018 р. о 14<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

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

Автореферат розісланий «26» жовтня 2018 року.

В.о. вченого секретаря  
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03

доктор хімічних наук, ст.н.с.



А.К. Трохимчук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Протягом останніх десятиліть людство дійшло до висновку, що традиційні джерела енергії можуть бути вичерпані у найближчому майбутньому. Тому почався пошук альтернативних відновлюваних видів отримання енергії. Широковживаними стали сонячна енергія та енергія вітру, які відкривають проблему акумулювання отриманої енергії. Велика кількість створених нових типів акумуляторів не дає можливості повністю поглинути всю енергію, яка може вироблятися. Саме тому була створена концепція «Power-to-Methane», яка включає в себе перетворення вуглекислого газу на метан, використовуючи надлишок енергії з вітро- та сонячних електростанцій. Цей проект вирішує одразу декілька проблем: використання надлишку виробленої енергії без її втрати, зменшення кількості викидів  $\text{CO}_2$  в атмосферу, акумулювання та зберігання енергії у вигляді отриманого палива, яке може бути використане.

Для реакції метанування були вивчені масивні металічні (Pt, Pd, Rh, Re, Ru, Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn тощо), та нанесені на різні носії ( $\text{ZrO}_2$ , ZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , MgO тощо) каталізatori. На теперішній час залишаються недослідженими значна кількість дво-, трикомпонентних металічних та нанесених каталізаторів із різним співвідношенням метал-носії. Слід відмітити, що реакція метанування  $\text{CO}_2$  може перебігати за різними механізмами в залежності від використаного каталізатора. Саме тому пошук нових ефективних каталізаторів для здійснення метанування у відносно м'яких умовах, а саме за атмосферного тиску та невисоких температур, залишається актуальною проблемою на теперішній час.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка згідно з держбюджетними темами №111БФ037-03 “Фізико-хімія металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій та вирішення екологічних проблем” (2011 – 2015 рр.) № держреєстрації 0111U006260 та №116БФ037-03 “Нові функціональні наноматеріали та нанокompозити на основі гетерометалічних систем” (2016 – 2018 рр.) № держреєстрації 0116U002558.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи було встановлення фізико-хімічних властивостей металічних Ni-Fe масивних та нанесених на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторів та визначення факторів, які впливають на їх активність та селективність в реакції метанування  $\text{CO}_2$ .

*Завдання дослідження:*

- 1) вивчити вплив складу каталізаторів на їх активність в реакції метанування  $\text{CO}_2$ ;
- 2) з'ясувати зв'язок між елементним і фазовим складом каталізаторів та морфологією їх поверхневого шару;
- 3) дослідити зв'язок між станом поверхневого шару Ni-Fe масивних та нанесених на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  зразків та їх каталітичною активністю;
- 4) встановити кінетичні закономірності та запропонувати механізм перебігу реакції метанування  $\text{CO}_2$ .

*Об'єкт дослідження* – реакція метанування  $\text{CO}_2$  на двохкомпонентних Ni–Fe масивних та нанесених на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторах.

*Предмет дослідження* – фізико-хімічні властивості Ni–Fe масивних та нанесених на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторів: каталітична активність, хімічний та фазовий склад, стан поверхневого шару; кінетичні закономірності та механізм реакції метанування  $\text{CO}_2$  на металічних Ni–Fe масивних та нанесених на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторах.

*Методи дослідження:* хроматографічний аналіз реакційної суміші в проточному реакторі застосовувався для встановлення активності каталізаторів; питома поверхня ( $S_{\text{num}}$ ) каталізаторів визначалась за тепловою десорбцією аргону; фазовий склад каталізаторів вивчався рентгенофазовим аналізом (РФА); стан поверхневого шару каталізаторів вивчався методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією частинок, що десорбуються (ТПД МС); морфологія та елементний склад поверхневого шару каталізаторів встановлювався за даними скануючої електронної мікроскопія (СЕМ) з енерго-дисперсійним кількісним мікроаналізом (ЕДС); у безградієнтному реакторі із хроматографічним аналізом компонентів реакційної суміші вивчалися кінетичні закономірності перебігу реакції метанування  $\text{CO}_2$  на Ni–Fe масивних та нанесених металічних каталізаторах; кінетичні закономірності процесу відновлення оксидної фази вивчалися методом диференціального термічного аналізу (ДТА).

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше систематично та різнобічно було проведено дослідження масивних та нанесених на оксид алюмінію Ni–Fe каталізаторів реакції метанування  $\text{CO}_2$  за атмосферного тиску.

Показано, що для масивних Ni–Fe каталізаторів максимальне утворення  $\text{CH}_4$  (65-67 об.%) відбувається при  $350^\circ\text{C}$  для зразків, що знаходяться в діапазонах 60-70 та 80-95 мас.% Ni та відповідають існуванню гетерогенної області –  $\gamma$ -твердого розчину Fe в Ni та сполуки  $\text{FeNi}_3$ . Встановлено, що нанесення активної фази на носій методом термічного розкладу нітратів дає можливість отримати високоактивний каталізатор складу  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  із 5 мас.% активної маси, який за атмосферного тиску сприяє конверсії  $\text{CO}_2$  у  $\text{CH}_4$  зі 100% селективністю при  $250^\circ\text{C}$ .

Визначено, що перебіг реакції метанування на Ni–Fe масивних та нанесених на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторах відбувається за однаковим механізмом. Цей механізм полягає у прямому гідрогенуванні  $\text{CO}_2$  до метану, що перебігає через утворення поверхневих форм атомарного карбону та кисню, які далі перетворюються на метан та воду, відповідно. Лімітуючою стадією цього процесу є утворення води, що зумовлено необхідністю видалення атому кисню з активного центру поверхні каталізатора. Утворення поверхневих форм атомарного карбону та кисню було підтверджено даними ТПД МС.

**Практичне значення одержаних результатів.** Методом термічного розкладу нітратів отримано високоактивний Ni–Fe зразок, у якому 5 мас.%  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  нанесено на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , що за атмосферного тиску сприяє конверсії  $\text{CO}_2$  у  $\text{CH}_4$  зі 100% селективністю при  $250^\circ\text{C}$ . Цей зразок може бути використано для створення

ефективного промислового каталізатора реакції метанування CO<sub>2</sub> за атмосферного тиску.

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

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

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали роботи обговорювалися на Десятій Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», (Вінниця, 27-29 березня 2017р.); XVII Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна, 18-20 травня 2016 р.); Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, physics and technology of surface” and Workshop “Nanostructured biocompatible/bioactive materials” (Kyiv, 24-25 May 2017, Ukraine); International conference of Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (Lviv, May 29 – June 2 2017, Ukraine); 19<sup>th</sup> International conference-school “Advanced materials and technologies” (Palanga, Lithuania, 27-31 August 2017,); XVIII Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна, 17-19 травня 2017 р.); II symposium “Modern problems of nanocatalysis” NANOCAT 2017, Kyiv, Ukraine, September 24-29, 2017.

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

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

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, представлено наукову новизну, практичне значення отриманих результатів, апробацію результатів дисертації та особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** відображено результати огляду публікацій у фахових наукових виданнях стосовно теми роботи. В огляді літератури показано, що проблема підбору оптимальних умов перебігу реакції метанування  $\text{CO}_2$  залишається актуальною і на теперішній час. Зокрема розглянуто властивості металічних катализаторів, а також вплив методу синтезу, носіїв, промоторів на їх активність та можливі механізми перебігу реакції метанування  $\text{CO}_2$  на металах d-підгрупи.

У **другому розділі** наведено методики одержання зразків, методи дослідження їх каталітичної активності в проточному і безградієнтному реакторах. Описано використані фізичні методи досліджень.

**Третій розділ** присвячено вивченню каталітичної активності Ni-Fe системи та дослідженню фізико-хімічних властивостей отриманих масивних катализаторів. Катализатори синтезувались методом осадження заданого співвідношення нітратів металів аміаком. В табл.1 приведені дані по складу каталітичної Ni-Fe системи, кількості отриманого  $\text{CH}_4$  при температурі  $350^\circ\text{C}$  та селективність за ним.

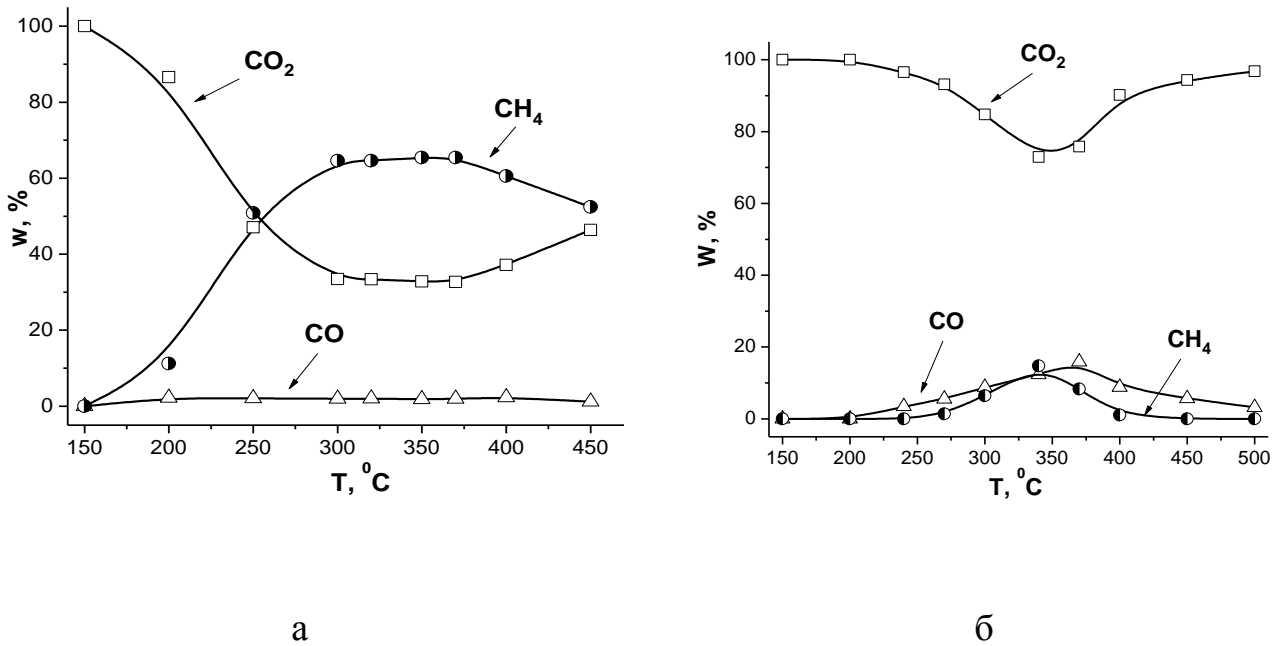
**Таблиця.1.**

Склад катализаторів, кількість  $\text{CH}_4$  (%) та селективність за метаном при  $350^\circ\text{C}$

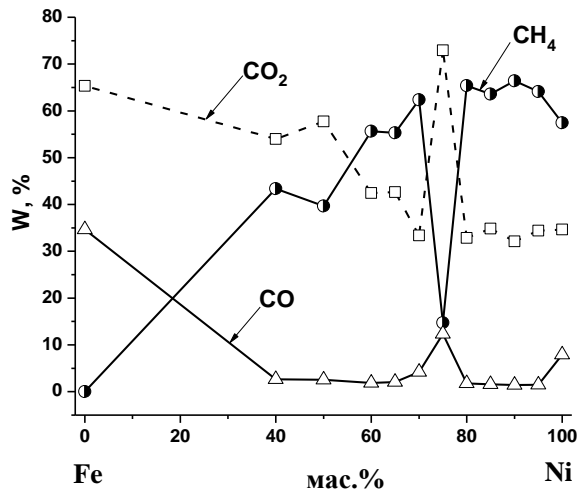
Зразок	Склад зразків за металами, мас. %		W( $\text{CH}_4$ ), %	S( $\text{CH}_4$ ), %
	Ni	Fe		
Ni <sub>100</sub>	100	0	57,4	87,9
Ni <sub>95</sub> Fe <sub>05</sub>	95	5	64,1	97,7
Ni <sub>90</sub> Fe <sub>10</sub>	90	10	66,4	97,8
Ni <sub>85</sub> Fe <sub>15</sub>	85	15	63,6	97,6
Ni <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub>	80	20	65,4	97,3
Ni <sub>75</sub> Fe <sub>25</sub>	75	25	14,7	54,4
Ni <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>	70	30	62,4	93,7
Ni <sub>65</sub> Fe <sub>35</sub>	65	35	55,3	96,4
Ni <sub>60</sub> Fe <sub>40</sub>	60	40	55,7	96,7
Ni <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>	50	50	39,7	93,9
Ni <sub>40</sub> Fe <sub>60</sub>	40	60	43,4	94,2
Fe <sub>100</sub>	0	100	0	0

За міру каталітичної активності для масивних зразків був взятий максимальний вихід метану при  $350^\circ\text{C}$ . Найактивнішими зразками системи виявились зразки, що містили 80 і 90 мас.% нікелю, найменш активним - із вмістом нікелю 75 мас.%. На рис.1 а,б наведені температурні залежності кількостей продуктів та вихідного  $\text{CO}_2$  для активного та неактивного зразків, відповідно. Зразок з високою каталітичною активністю (рис.1 а) характеризується швидким збільшенням кількості утвореного  $\text{CH}_4$  та виходом на насичення (вище 65 %) за температури  $300^\circ\text{C}$ , що є високим результатом для такого типу катализаторів за відносно низької температури. Для найменш активного катализатора (рис.1б) спостерігається поступове збільшення кількості метану зі зростанням температури. Максимальний вихід метану для цього

зразка становить 14 % однак спостерігається лише при 350 °С. Щодо індивідуальних металів, треба відмітити, що нікель проявляє також високу каталітичну активність – дещо вище 57 %  $\text{CH}_4$ , у той час як каталізатор на основі індивідуального заліза демонструє вихід метану лише 5 % за 450°С.



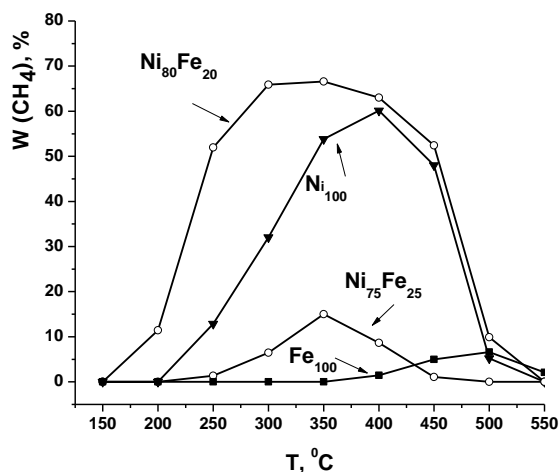
**Рис. 1.** Залежність кількості  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (W, %) від температури в проточному реакторі для зразків  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (а) та  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  (б).



**Рис. 2.** Залежність концентрації  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}$  (W, %) від вмісту Ni у складі Ni-Fe масивних каталізаторів при температурі реакції 350 °С.

З даних про залежність концентрації  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}$  від складу Ni-Fe каталізаторів при температурі реакції 350 °С (рис.2) видно, що поступове додавання нікелю до заліза сприяє підвищенню каталітичної активності. Співставлення каталітичної активності досліджених зразків і даних фазової діаграми Ni-Fe показує, що найактивніші зразки цієї системи знаходяться в діапазонах концентрацій нікелю 60-70 та 80-95 мас.%, при яких в умовах перебігу реакції метанування  $\text{CO}_2$ , існують дві фази:  $\gamma$ -твердий розчин заліза в нікелі та інтерметалід  $\text{FeNi}_3$ . Ефект збільшення

каталітичної активності пов'язаний із наявністю межі поділу фаз у досліджуваних каталітичних системах. Відомо, що гетерогенні контакти відрізняються підвищеною активністю у порівнянні з близькими до них по хімічному складу гомогенними композиціями. Утворення впорядкованої індивідуальної сполуки (у випадку Ni-Fe системи утворення інтерметаліда  $\text{FeNi}_3$ ) знижує каталітичну активність системи при 75 мас.% Ni.



**Рис. 3.** Залежність концентрації  $\text{CH}_4$  (W, %) від температури реакції для зразків:  $\text{Ni}_{100}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ,  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  і  $\text{Fe}_{100}$ .

На рис. 3 наведено залежність концентрації  $\text{CH}_4$  (W, %) від температури реакції для зразків:  $\text{Ni}_{100}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ,  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  і  $\text{Fe}_{100}$ . Як видно з наведених результатів нагрівання нікель-залізних зразків вище  $350^\circ\text{C}$  призводить до зниження каталітичної активності. Для зразка  $\text{Ni}_{100}$  ця межа знаходиться вище  $425^\circ\text{C}$ , а для  $\text{Fe}_{100}$  – вище  $500^\circ\text{C}$ .

Для з'ясування структури каталізаторів було проведено рентгенофазне дослідження зразків  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  і  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  до відновлення та після роботи в реакційній суміші.

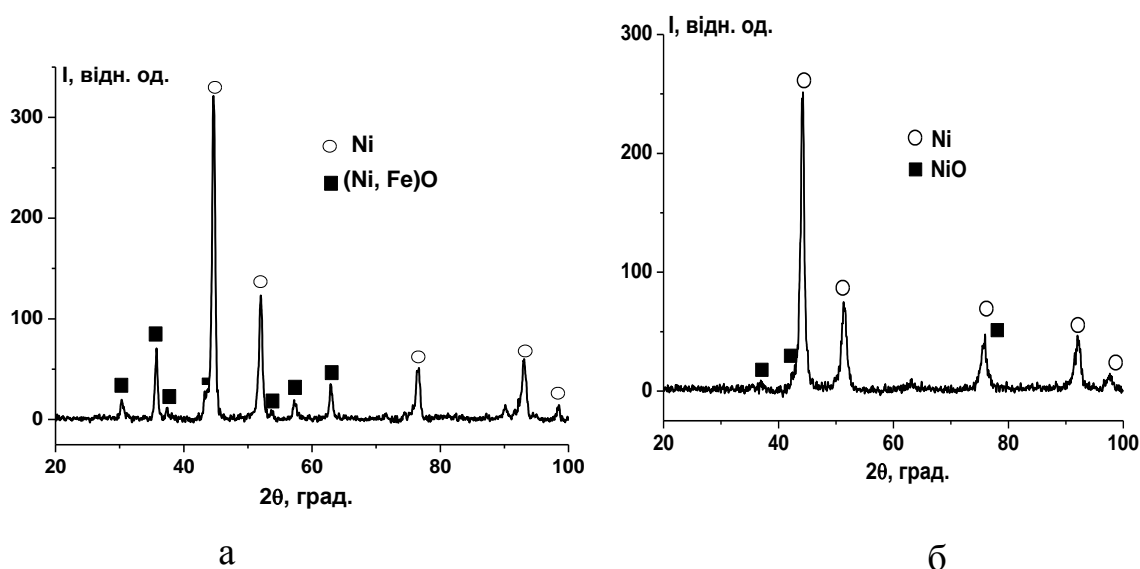
Результати рентгенофазового дослідження Ni-Fe зразків до відновлення вказують на наявність фаз  $\text{NiO}$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Після вивчення їх каталітичної активності у реакції метанування на дифрактограмах зафіксовано рефлекси, що відповідають кубічній гранецентрованій кристалічній фазі з параметрами ґратки 3.542-3.561 Å, що є середнім між значеннями для чистого нікелю (3.520 Å) та чистого Fe (3.568 Å) (табл. 2, рис.4).

**Таблиця 2.**

Данні РФА Ni-Fe каталізаторів

Зразок	T, °C	Фаза	Параметри комірки, Å	Розмір кристалітів, нм
$\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ до реакції	-	NiO	4,182	5-7
	-	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	8,367	12-19
$\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ після реакції	300	Ni/Fe	3,537	9-13
	500	Ni/Fe	3,542	10-13
$\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ до реакції	-	NiO	4,186	5-8
	-	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	8,338	5-8
$\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ після реакції	300	Ni/Fe	3,561	18-23
	500	Ni/Fe	3,556	18-20

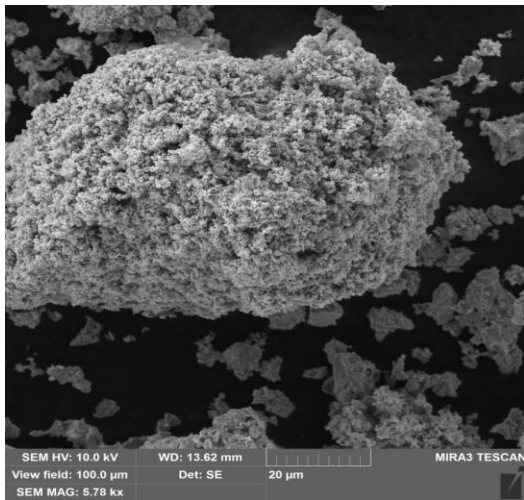
За літературними даними параметр елементарної комірки інтерметаліду  $\text{FeNi}_3$  ( $Fm\bar{3}m$ ) становить  $a=3,5556 \text{ \AA}$ . Особливо до цього значення близький параметр комірки після температури у реакційній суміші  $500^\circ\text{C}$ . Можна припустити, що на поверхні зразка  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  в невеликій кількості утворюється сполука  $\text{FeNi}_3$ . Присутність незначної кількості оксидів нікелю та заліза на дифрактограмах можна пояснити окисненням поверхні зразків у процесі пасивації після проведення каталітичного експерименту.



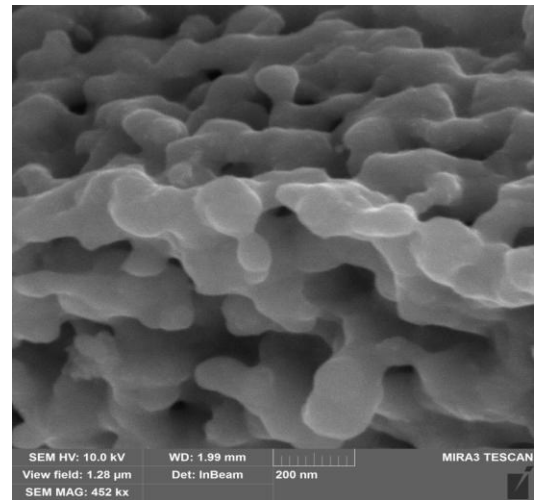
**Рис. 4.** Рентгенограми зразків  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (а) та  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  (б) після роботи в реакційній суміші при  $300^\circ\text{C}$ .

Каталізатори Ni-Fe системи вивчалися методом СЕМ. На рис. 5 та 6 наведено мікрофотографії найбільш активного ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ) і зразка із найнижчою активністю ( $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ ), відповідно. Аналіз зображень цих зразків показує значну різницю в їх структурі. На мікрофотографії активного каталізатора  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  видно його більш дефектну структуру поверхні (рис. 5 а) у порівнянні з неактивним  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  (рис. 6 а). Зразок  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (рис. 5 а) існує у вигляді агломератів розміром у декілька десятків мікрон, які утворюються внаслідок спікання сферичних часточок діаметром 80-100 нм. Також на мікрофотографії каталізатора  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (рис. 5 б) спостерігаються макропори (діаметр 100-200 нм) і мезопори (діаметр 50 нм).

Зразок  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  показує агломерати з гладкою поверхнею без пор (рис. 6 а), які утворюються внаслідок спікання значно менших (20-40 нм), у порівнянні з активним зразком, металічних наночасточок із утворенням більш щільної структури із низькою мікропористістю, що негативно впливає на каталітичну активність зразка  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ .

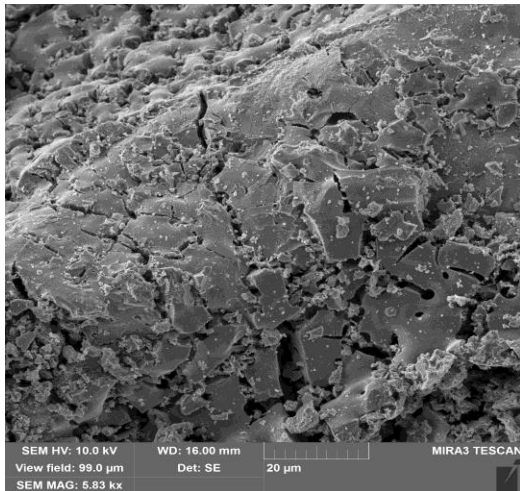


а

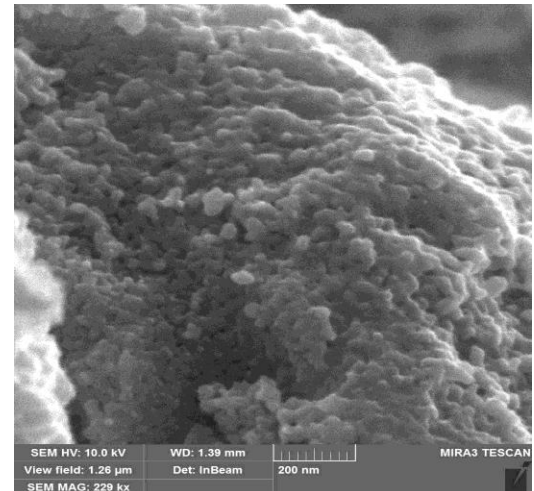


б

**Рис. 5.** Мікрофотографії зразка  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  з розділенням 20  $\mu\text{m}$  (а), 200 нм (б).



а



б

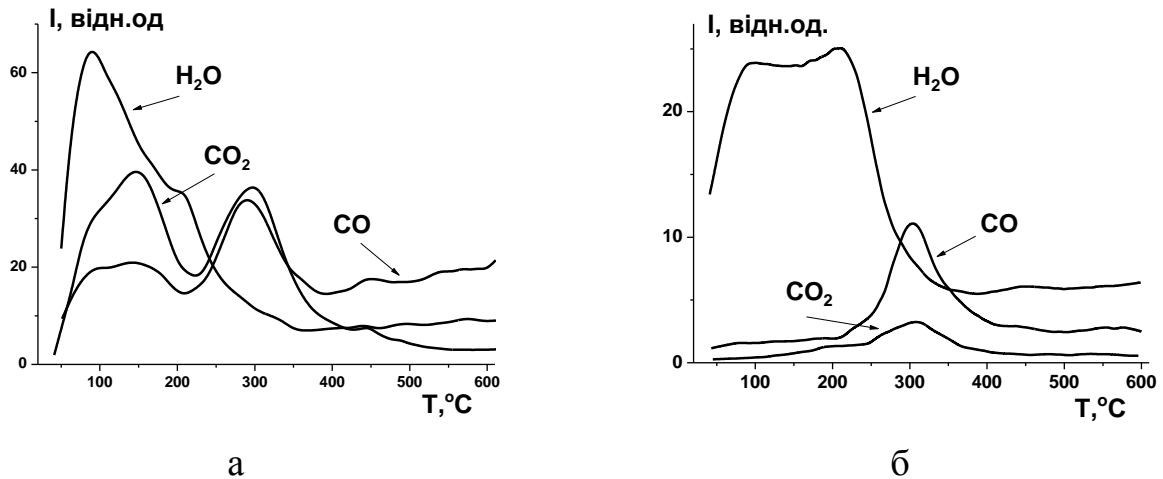
**Рис. 6.** Мікрофотографії зразка  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  з розділенням 20  $\mu\text{m}$  (а), 200 нм (б).

SEM ЕДС аналіз елементного складу кожного із досліджених зразків проводився у декількох точках поверхні. Поверхня індивідуальних металів окиснена у різному ступені: для  $\text{Ni}_{100}$  кількість кисню у межах 1 мас. %, а для  $\text{Fe}_{100}$  перевищує 20 мас.%. Результати кількісного мікроаналізу зразка  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  показують, що кількість кисню не перевищує 1 мас. %, а його хімічний склад у різних точках поверхні практично однаковий і повністю відповідає заданому співвідношенню металів при синтезі зразків. Елементний склад у різних точках поверхні  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  значно відрізняється: від 30 до 77 мас. % по Ni. Також треба підкреслити, що поверхня зразка збагачена залізом і водночас є сильно окисненою (5-30 мас.% кисню).

Для встановлення складу проміжних сполук, що утворюються на активних центрах каталізатора, було проведено термодесорбційне дослідження із мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються (ТПД МС). Для методу термопрограмованої десорбції були обрані індивідуальні метали та зразки з високою ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ) і низькою ( $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ ) каталітичною активністю (рис. 7). Продуктами

процесу гідрогенування на каталізаторах  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ,  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  і  $\text{Ni}_{100}$  є метан та монооксид карбону, тоді як на  $\text{Fe}_{100}$  метан не утворюється.

Аналіз проведений для активного  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  та неактивного  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  зразків демонструє наявність на поверхні частинок з молекулярними масами 18, 28 та 44, що відповідають адсорбованим формам  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$ , відповідно (рис. 7). Слід зазначити, що пік  $\text{CO}$  є симетричним (зокрема для активного зразка), що свідчить про десорбцію саме індивідуальної частинки.



**Рис. 7.** ТД профілі часточок  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) десорбованих з поверхні зразків  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (а) та  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  (б) після каталізу

Для зразка індивідуального нікелю (рис.8) ТД профілі десорбованих з поверхні часточок  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) та  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) (рис. 8 а) вказують на інтенсивну десорбцію  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ) в температурному інтервалі 200-400 °С з  $T_m=225$  та 325 °С та набагато слабшу десорбцію  $\text{CO}$ , що є рівномірною протягом всього температурного інтервалу. Також спостерігалися малоінтенсивні профілі часточок  $\text{CHO}^*$  ( $m/z=29$ ),  $\text{CH}_2\text{O}^*$  ( $m/z = 30$ ) та  $\text{HCOOH}^*$  ( $m/z = 46$ ) (рис. 8 б). Їх присутність може вказувати на те, що перебіг реакції метанування на нікелевому каталізаторі відбувається за механізмом, що відрізняється від такого для  $\text{Ni-Fe}$  каталізатора.

Необхідно відмітити, що ТД профілі всіх часточок для зразків  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (рис. 7 а),  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  (рис. 7 б) та  $\text{Ni}_{100}$  (рис. 8), мають симетричну форму, тобто їх десорбція з поверхні каталізаторів перебігає за другим порядком. ТД профілі часточок  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  з поверхні зразка  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  (рис. 7 б) мають всього один максимум при 300°С, тоді як з поверхні каталізатора  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (рис. 7 а) зафіксовано декілька піків у температурному інтервалі 90–440°С. ТД профіль для  $\text{CO}$  з поверхні неактивного каталізатора набагато інтенсивніший за профіль  $\text{CO}_2$ , що відповідає результатам дослідження каталітичної активності, які показують, що серед усіх вивчених зразків найменший вихід  $\text{CH}_4$  (6 %) и найвищий вихід  $\text{CO}$  (9 %) при 300°С (рис.2) спостерігались для каталізатора  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ . Можна припустити, що адсорбована на активному центрі каталізатора молекула  $\text{CO}_2$  розпадається на  $\text{CO}$  и  $\text{O}$ , при цьому монооксид вуглецю міцно хемосорбується на поверхні каталізатора, чим гальмує перебіг реакції метанування  $\text{CO}_2$ .

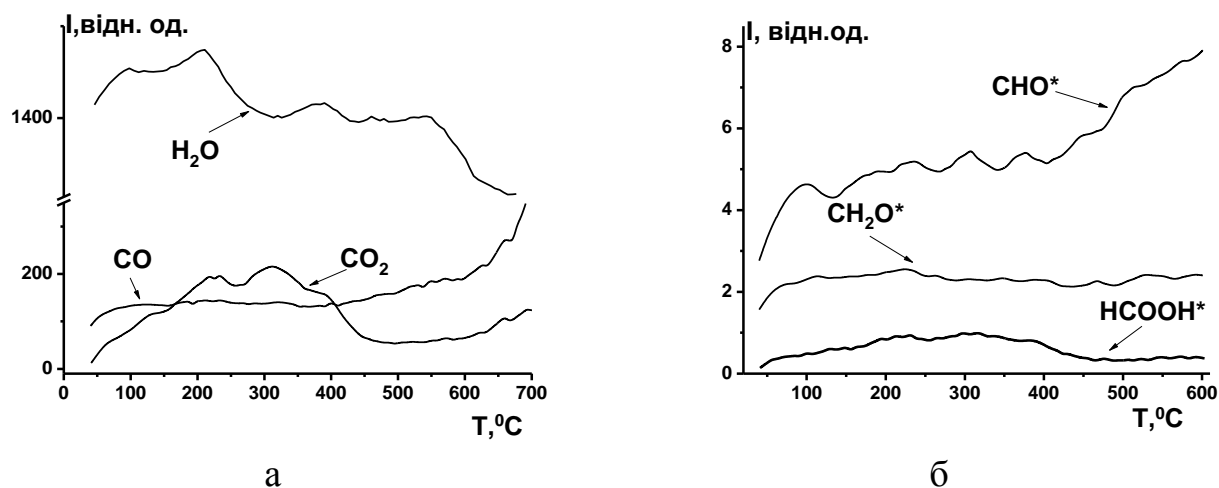


Рис. 8. ТД профілі часточок десорбованих з поверхні зразка  $Ni_{100}$ .

Співвідношення між інтенсивностями  $CO_2$  і  $CO$  при  $300^\circ C$  на ТД профілях для активного каталізатора  $Ni_{80}Fe_{20}$  (рис. 7 а) практично однакові. Підтвердженням того, що кисень утворюється в результаті дисоціації  $CO_2$ , а не води, можуть бути відповідні ТД профілі  $H_2O$  ( $m/z=18$ ) (рис. 7 а, б), на яких відсутні піки в температурному діапазоні перебігу реакції. Також для досліджених Ni-Fe каталізаторів не були зареєстровані кисневмісні проміжні сполуки типу  $CHO^*$ ,  $CH_2O^*$ .

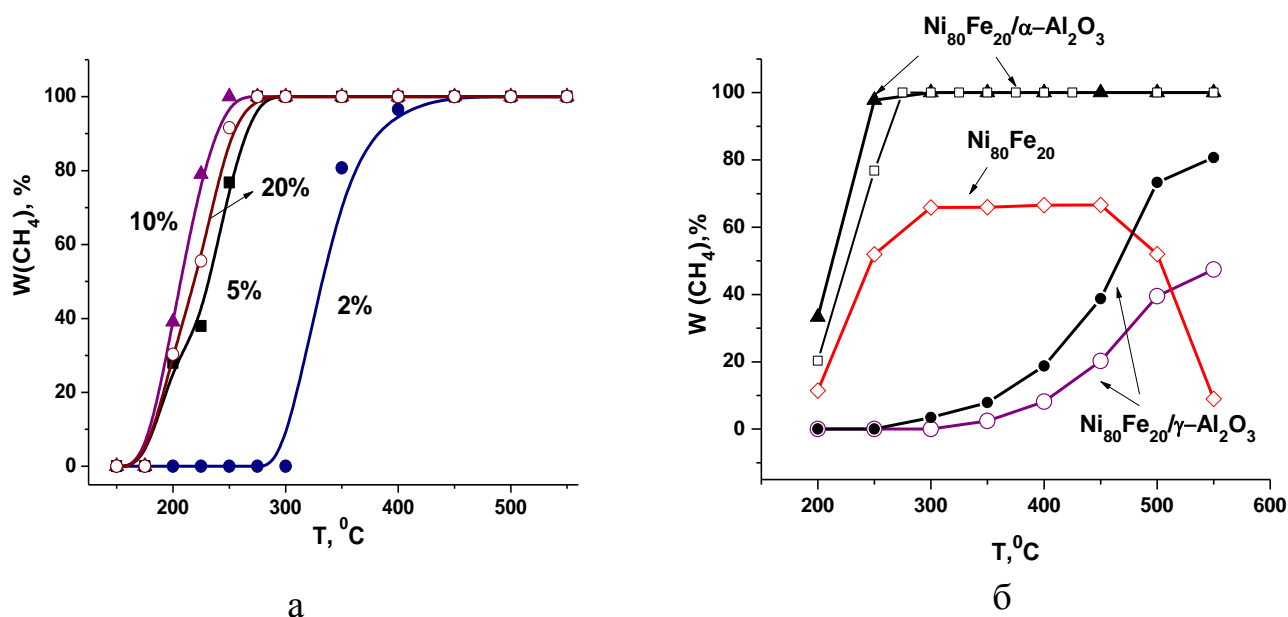
Таким чином, виходячи з отриманих результатів можна зробити висновок, що процес метанування  $CO_2$  на Ni-Fe каталізаторах перебігає шляхом прямого гідрогенування  $CO_2$  до  $CH_4$ . Хемосорбований  $CO_2$  на активному центрі каталізатора, який знаходиться на межі поділу фаз, повністю дисоціює до  $C^*_{адс}$  та  $O^*_{адс}$ . Потім адсорбований вуглець швидко реагує із доступним воднем (з газової фази чи адсорбованим на поверхні каталізатора), в результаті чого відбувається утворення  $CH_4$ . Внаслідок того, що нікель адсорбує водень з малою енергією активації у великих кількостях, взаємодія адсорбованих атомів вуглецю та водню повинна відбуватися дуже швидко, що не дозволяє зареєструвати на ТД спектрах проміжних часточок  $CH^*$ ,  $CH_2^*$ ,  $CH_3^*$ . Утворення води перебігає по подібному механізму з адсорбованого кисню та доступного водню. Лімітуючою стадією в цьому процесі є утворення води.

У четвертому розділі досліджено вплив типу носія на каталітичну активність Ni-Fe системи та вивчено структурні особливості отриманих каталізаторів.

У якості носіїв було обрано два типи оксиду алюмінію:  $\alpha-Al_2O_3$  та  $\gamma-Al_2O_3$ , з різними значеннями питомої поверхні. На їх поверхню наносили біметалічну активну фазу  $Ni_{80}Fe_{20}$ . Масивний каталізатор такого складу показав високі значення конверсії  $CO_2$  у метан. Синтез зразків проводили методом просочення носія нітратним розчином металів із заданим співвідношенням із подальшим висушуванням, відновленням воднем і припрацюванням у реакційній суміші.

З метою визначення оптимальної кількості активної маси на поверхні носія були синтезовані зразки каталізаторів, у яких активна складова  $Ni_{80}Fe_{20}$  наносилася

на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{пит}}=190 \text{ м}^2/\text{г}$ ) у кількості 2, 5, 10 та 20 мас.%. Результати дослідження їх каталітичної активності наведені на рис. 9 а. Для порівняння властивостей носіїв оксиду алюмінію різного типу було нанесено 5 мас. % активної фази складу  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  на поверхню носіїв з різними значеннями питомої поверхні (рис. 9 б).



**Рис.9.** Залежність концентрації  $\text{CH}_4$  ( $W, \%$ ) від температури реакції для різної кількості нанесеної  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  фази на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (а); порівняння кількостей метану для масивного  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  та каталізатора  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ , нанесеного на оксид алюмінію з різною питомою поверхнею  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  з  $S_{\text{пит}}=68 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\blacktriangle$ ),  $S_{\text{пит}}=190 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\square$ ) та  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  з  $S_{\text{пит}}=310 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\bullet$ ),  $S_{\text{пит}}=415 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\circ$ ) (б), відповідно.

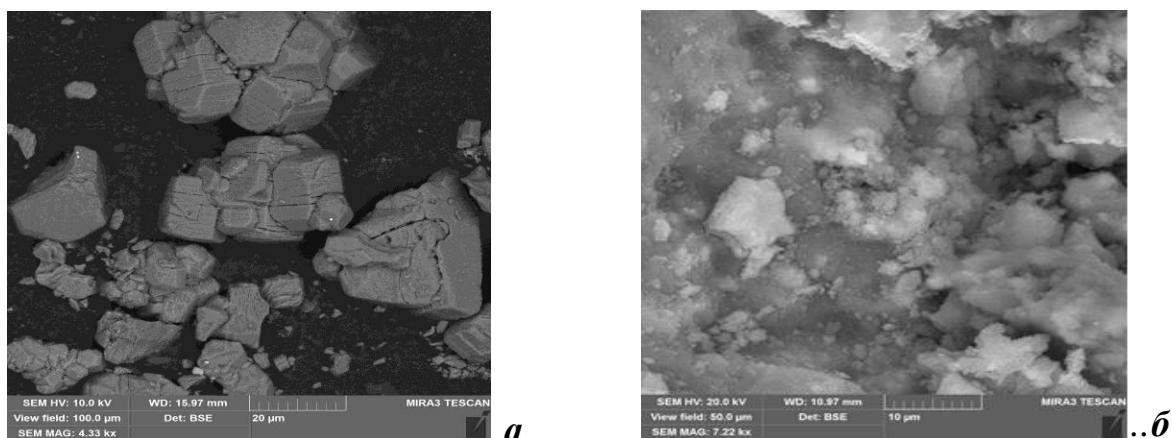
Температура повної конверсії для зразка з 2 мас.% становила  $450^\circ\text{C}$ , з 5 мас.% –  $275^\circ\text{C}$ , з 10 мас.% –  $250^\circ\text{C}$ , для 20 мас.% температура була  $300^\circ\text{C}$  (рис. 9 а). Видно, що каталітичні характеристики зразків з 5 та 10 мас. % нанесеної активної фази є дуже подібними, а тому мінімальною кількістю активної фази, яка забезпечує високе перетворення  $\text{CO}_2$  у  $\text{CH}_4$  є 5 мас. %.

Порівняння кількостей метану для каталізатора  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ , нанесеного на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{пит}}=190$  та  $68 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{пит}}=310$  та  $415 \text{ м}^2/\text{г}$ ) (рис. 9 б), показує що активність зразка, нанесеного на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{пит}}=68 \text{ м}^2/\text{г}$ ), є найвищою в серії, тоді як каталізатори, нанесені на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , показують значно менший вихід  $\text{CH}_4$ . Треба відмітити, що для масивного  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  каталізатора вихід  $\text{CH}_4$  різко знижується після  $450^\circ\text{C}$ , тоді як для каталізатора  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ , нанесеного на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , утворення  $\text{CH}_4$  залишається стабільним (100%) аж до  $550^\circ\text{C}$ .

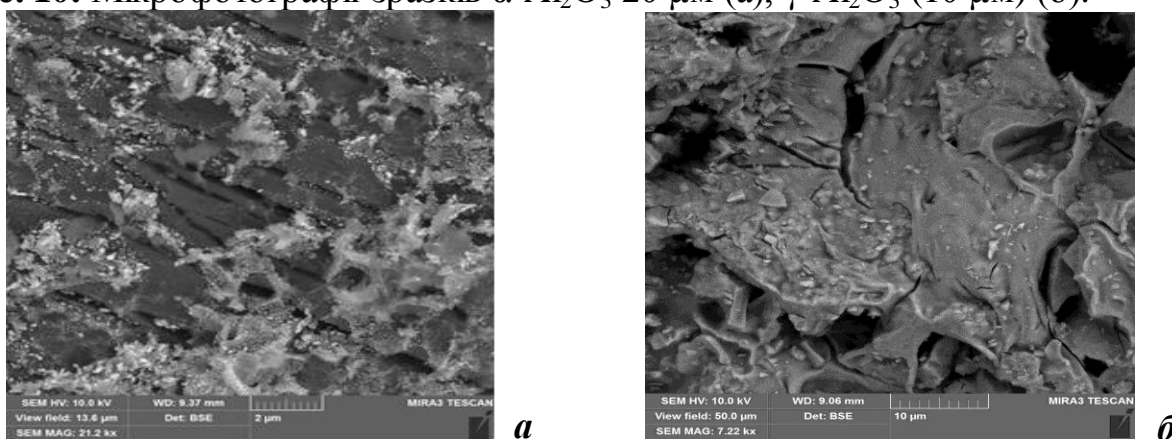
Фазовий склад нанесених каталізаторів досліджувався методом рентгенівської дифракції. Для зразків 5 мас.%  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  та 5 мас.%  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на дифрактограмах видно лише рефлекси, що відповідають кристалічній ґратці носіїв  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  і  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , відповідно. Рефлексів, що відповідають фазам нанесених на поверхню металів активної складової каталізатора визначено не було, що може бути пояснене їх високою дисперсністю.

Методом СЕМ було досліджено поверхню вихідних  $\alpha$ - та  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 10). Для зразка  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 10 *а*) характерні агломерати частинок розміром від 10 до 50 мкм, середній розмір складає близько 35 мкм, також існують неагреговані частинки розміром 3-7 мкм, але їх кількість незначна. Вони мають форму неправильних тетра- чи пентагональних призм, поверхня яких має дефекти у вигляді тріщин, які знаходяться на бічних гранях.

Носій  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 10 *б*) не має чітко виражених окремих частинок, для нього характерна висока дисперсність поверхневих утворень з розміром від 8 до 500 мкм, при більш детальному розгляді видно, що поверхня є нерівномірною, пластини мають розмір близько 150 нм, спечені між собою хаотично, на поверхні наявна велика кількість пор, що можуть бути адсорбційними центрами.



**Рис. 10.** Мікрофотографії зразків  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  20  $\mu\text{m}$  (а),  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10  $\mu\text{m}$ ) (б).

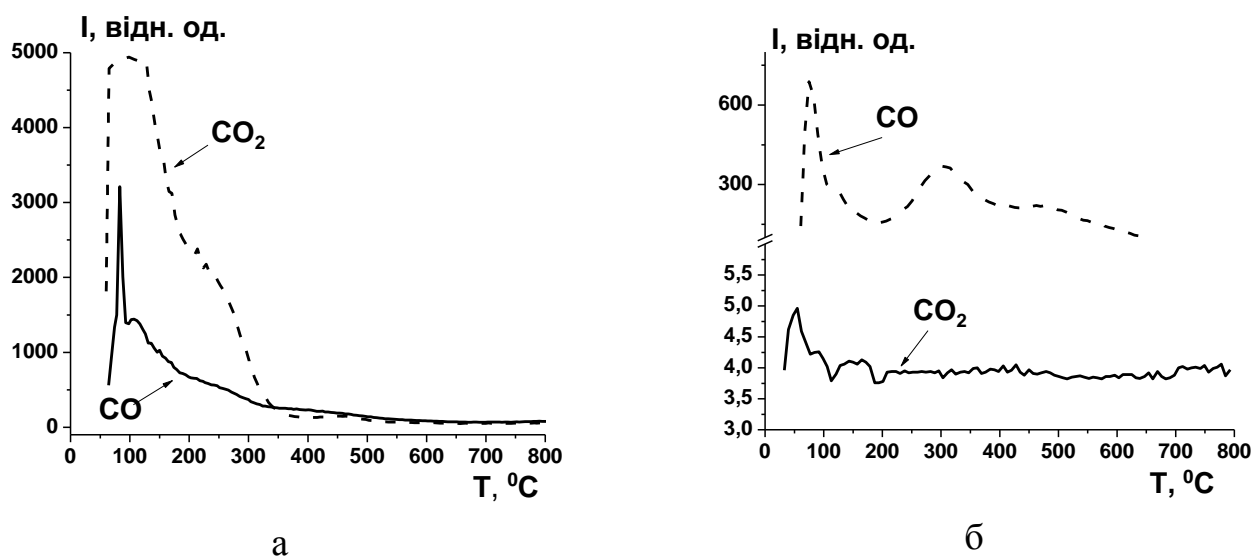


**Рис. 11.** Мікрофотографії зразків:  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2  $\mu\text{m}$ ) (а),  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (10  $\mu\text{m}$ ) (б).

Дослідження методом СЕМ морфології поверхні зразків після каталізу дало можливість зрозуміти причини отриманих значень каталітичної активності протестованих зразків. Для каталізатора  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 11 *а*) характерно нанесення активної  $\text{Ni-Fe}$  фази у вигляді сітки, де більш малі часточки містяться у тріщинах. Співвідношення між металами у перерахунку близьке до заданого у синтезі. Аналіз мікрофотографії зразка  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 11 *б*) вказує на те, що під час нанесення активної фази мікроструктура носія руйнується, метали рівномірно вкривають носій та спікаються на його поверхні в монолітний шар.

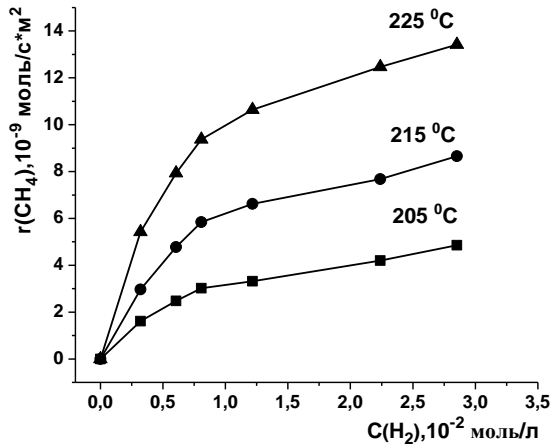
Використання методу просочення для носія  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  не дає можливості сформувати активну фазу в необхідних співвідношеннях.

Нанесені зразки були вивчені методом ТПД МС. Як можна побачити, для зразка  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 12 а) профіль  $\text{CO}_2$  має набагато більшу інтенсивність ніж  $\text{CO}$ , тому можна зробити висновок, що молекула  $\text{CO}_2$  дисоціює з утворенням часточок карбону та кисню. Також максимум десорбції  $\text{CO}$  знаходиться до  $100^\circ\text{C}$ , і в подальшому його інтенсивність спадає до  $300^\circ\text{C}$ , що свідчить про фізичну адсорбцію та практичну відсутність хімічної. За даними десорбції частинок з поверхні зразка  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 12 б) видно, що дисоціація  $\text{CO}_2$  на  $\text{CO}$  та  $\text{O}$  відбувається практично одразу після адсорбції, оскільки кількості десорбованого  $\text{CO}$  набагато більші за  $\text{CO}_2$ . Також максимум десорбції діоксиду вуглецю відповідає температурному інтервалу до  $100^\circ\text{C}$ , що свідчить лише про його фізичну адсорбцію. Для профілю  $\text{CO}$  характерні два піки десорбції при  $90^\circ\text{C}$  та  $320^\circ\text{C}$ , що відносяться до фізично та хемосорбованих частинок, відповідно.

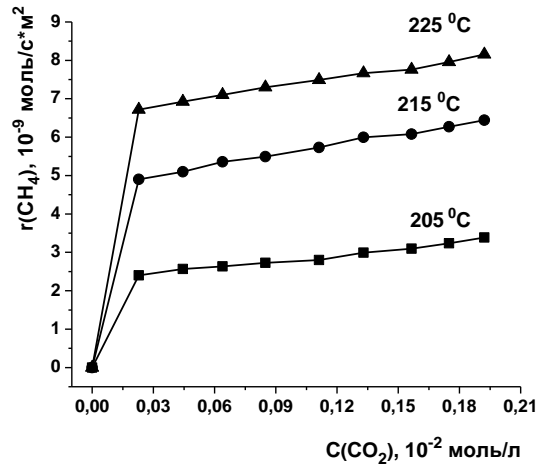


**Рис. 12.** ТД профілі часточок  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ), десорбованих з поверхні зразків:  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (а),  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (б) після каталізу.

У п'ятому розділі для з'ясування механізму перебігу реакції метанування було проведено кінетичні дослідження в безградієнтному реакторі. Для проведення кінетичних досліджень з ряду синтезованих каталізаторів були обрані такі, що проявили високу ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), низьку ( $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) каталітичну активності та індивідуальні метали.



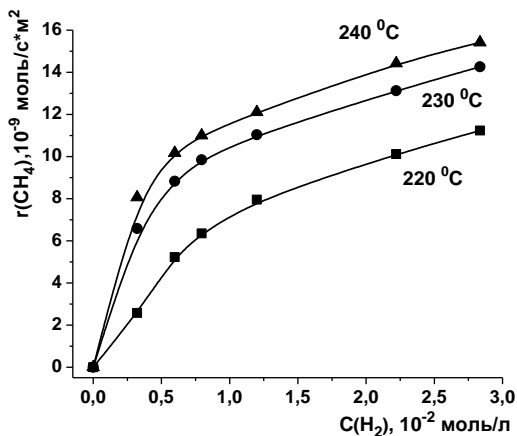
а



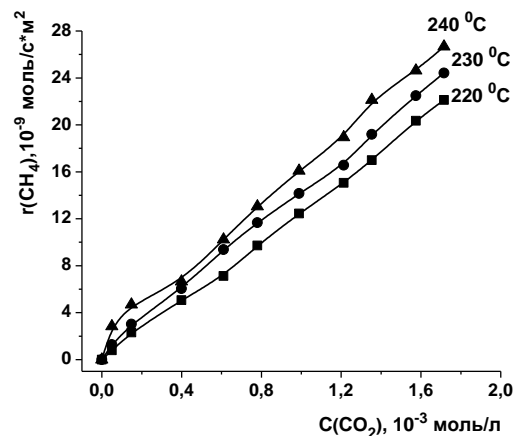
б

**Рис. 13.** Залежність швидкості реакції утворення  $\text{CH}_4$  на каталізаторі  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  від концентрації  $\text{H}_2$  (а),  $\text{CO}_2$  (б).

Графічне відображення залежності швидкості утворення метану від концентрації водню для зразка  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (рис. 13 а) вказує на змінний порядок реакції метанування за цим реагентом для кожної з усіх температур проведення експерименту: 205, 215 та 225 °С. Розрахунки показують, що  $n(\text{H}_2)$  мають наступні значення: при температурі досліду 205 °С -  $n(\text{H}_2)=0,7$  за низьких концентрацій водню і  $n(\text{H}_2)=0,4$  з підвищенням концентрації водню до 0,03 моль/л; 215 °С -  $n(\text{H}_2)=0,7 \div 0,3$  та для 225 °С -  $n(\text{H}_2)=0,6 \div 0,3$ . В діапазоні концентрацій  $\text{CO}_2$  від  $0,02 \cdot 10^{-2}$  до  $0,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л порядок реакції за цим реагентом змінюється незначною мірою і його середнє значення становить 0,2 для усіх температур.



а



б

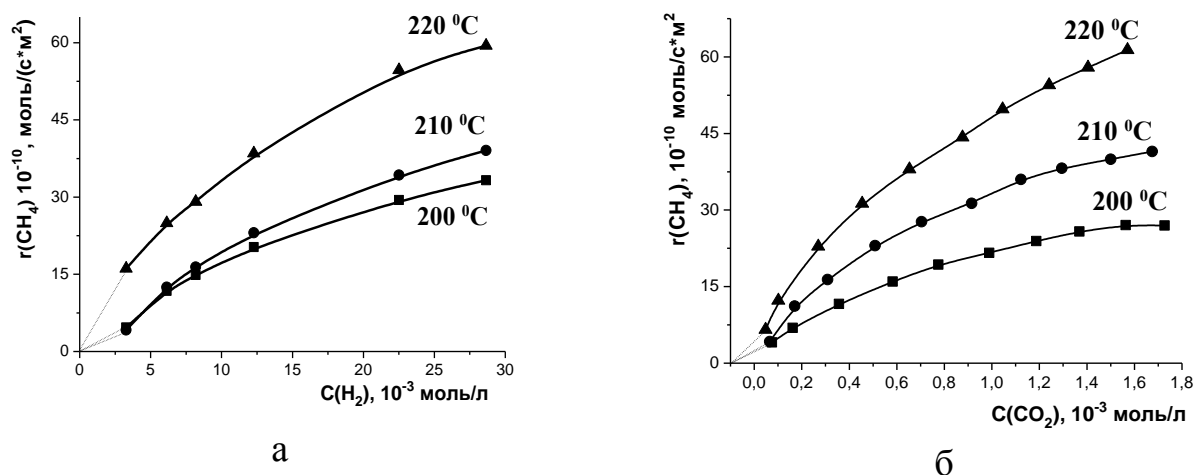
**Рис. 14.** Залежність швидкості реакції утворення  $\text{CH}_4$  на каталізаторі  $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$  від концентрації  $\text{H}_2$  (а),  $\text{CO}_2$  (б).

Для неактивного каталізатора ( $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ ) температури проведення кінетичного експерименту становили 220, 230 та 240 °С. Розраховані з кінетичних кривих (рис. 14 а) порядки реакції за воднем мають змінний характер із зростанням концентрації реагенту для кожної із температур:  $n(\text{H}_2)=0,9 \div 0,4$  (220 °С),

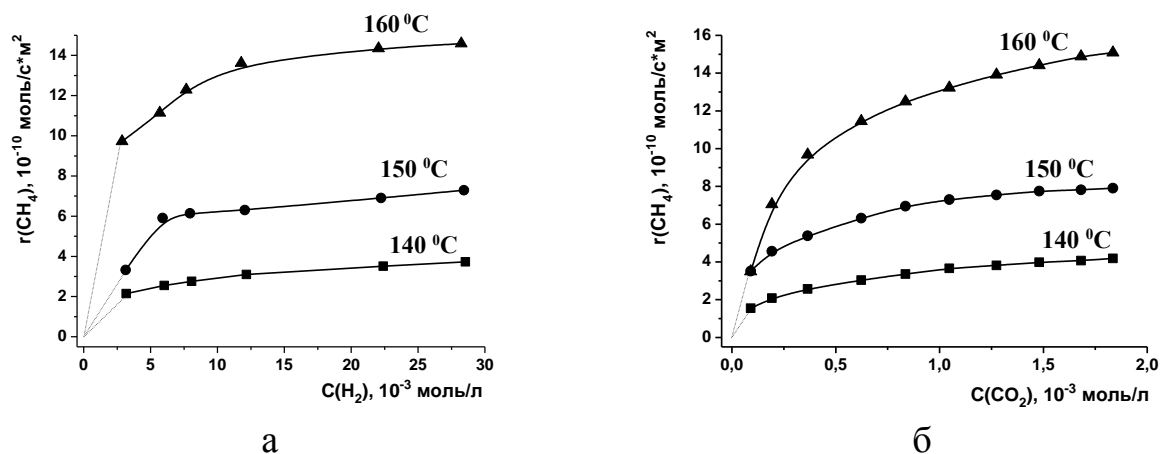
$n(\text{H}_2)=0,4\div 0,3$  (230 °C),  $n(\text{H}_2)=0,3$  (240 °C). Порядок реакції за діоксидом карбону є незмінним у всьому концентраційному інтервалі і є близьким до одиниці для усіх температур (рис. 14. б)

Оскільки на нанесених каталізаторах спостерігається повна конверсія  $\text{CO}_2$  і реакція на поверхні відбувається дуже швидко, для визначення її кінетики за залежностями швидкостей утворення метану від концентрацій реагентів було обрано температури, за яких ступінь перетворення  $\text{CO}_2$  становить 10-30 %. Для зразка  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ці температури становили 140, 150 та 160°C, а для  $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 200, 210, 220°C.

На рис.15 представлені залежності швидкості утворення  $\text{CH}_4$  від концентрацій  $\text{H}_2$  та  $\text{CO}_2$  для зразка  $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Для цього зразка  $n(\text{H}_2)$  для температур 200°C та 210°C змінюється від 1 за низьких концентрацій водню, до 0,6 в області високих концентрацій, а для температури 220°C від 0,6 до 0,2, відповідно. Для  $\text{CO}_2$  порядки за всіх температур практично залишаються незмінними, лише варіюються від 0,5 до 0,7 зі збільшенням концентрації  $\text{CO}_2$  у реакційній суміші.



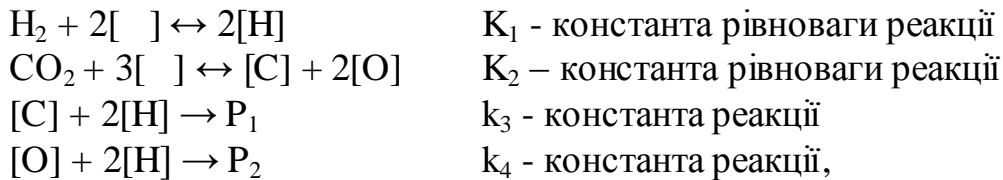
**Рис. 15** Залежність швидкості реакції утворення  $\text{CH}_4$  для зразка 5 мас.%  $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  від концентрації  $\text{H}_2$  (а),  $\text{CO}_2$  (б) .



**Рис. 16** Залежність швидкості реакції утворення  $\text{CH}_4$  для зразка 5 мас.%  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  від концентрації  $\text{H}_2$  (а),  $\text{CO}_2$  (б).

Для зразка  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  дані залежностей утворення метану від концентрації  $\text{H}_2$  та  $\text{CO}_2$  наведені на рис.16. Порядки за воднем змінюються дуже мало для всіх температур:  $140^\circ\text{C}$  (0,3 - 0,2),  $150^\circ\text{C}$  (0,3 - 0,2),  $160^\circ\text{C}$  (0,4 - 0,2). За  $\text{CO}_2$  порядки реакції більше залежать від концентрації цього газу лише для температури  $150^\circ\text{C}$  і коливаються від 0,9 для малих концентрацій  $\text{CO}_2$  до 0,2 для високих; для  $140^\circ\text{C}$  вони залишаються практично незмінними (0,3 – 0,2), а для  $160^\circ\text{C}$  мають значення від 0,3 до 0,1.

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



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

Першими двома етапами є адсорбція молекул  $\text{H}_2$  та  $\text{CO}_2$  з подальшою повною їх дисоціацією до атомів на активному центрі каталізатора. Наступними стадіями є процеси поступового приєднання атомів водню до карбону. Лімітуючою стадією при цьому є стадія утворення води, через необхідність видалення атомарного кисню з активного центру поверхні каталізатора. Базуючись на цьому механізмі було запропоновано наступне кінетичне рівняння, з якого можна зробити висновок, що порядок реакції утворення метану за  $\text{H}_2$  знаходиться в інтервалі  $[-0,5 \div 1]$ , а за  $\text{CO}_2$  – в інтервалі  $[-2/3 \div 1]$ .

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

Ці розрахунки добре узгоджуються з отриманими експериментальними даними.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше було проведено систематичне дослідження масивної Ni-Fe системи, яке показало, що зразки із вмістом нікелю в межах 60-70 та 80-95 мас.% проявляють високу каталітичну активність (65-67 об.% метану за температури  $350^\circ\text{C}$  та атмосферного тиску). Висока активність зразків може бути обумовлена наявністю у цих областях фазової неоднорідності - одночасного співіснування сполуки  $\text{FeNi}_3$  та  $\gamma$ -твердого розчину заліза в нікелі.

2. Показано, що хімічний склад активного зразка  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  у різних точках поверхні практично однаковий та повністю відповідає наперед заданому співвідношенню металів, також вміст кисню не перевищує 1 мас. %. Для малоактивного зразка  $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$  СЕМ ЕДС мікроаналіз показав, що у різних точках поверхні спостерігаються великі розбіжності в співвідношеннях металів: 24 - 72 мас.% по Ni

та 22-52 мас.% по Fe. Це вказує на те, що поверхня зразка Ni<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> збагачена залізом і, на додачу значно окиснена, оскільки вміст кисню становить 5-30 мас.%.

3. Доведено, що нанесення нітратним методом 5 мас.% активної маси складу: 80 мас.% Ni і 20 мас.% Fe, на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дає можливість отримати високоактивний зразок, який за атмосферного тиску перетворює CO<sub>2</sub> на CH<sub>4</sub> зі 100 % селективністю при 250 °С. Висока активність одержаного нанесеного каталізатора пов'язана із стабільною структурою  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, яка в процесі синтезу не руйнується.

4. Запропоновано механізм перебігу процесу метанування CO<sub>2</sub> на масивних Ni-Fe та на нанесених на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторах через утворення поверхневих форм атомарного карбону та кисню, які далі гідрогенуються до метану та води, відповідно. Лімітуючою стадією є утворення води, що пов'язано з необхідністю видалення атому кисню з активного центру. Вивчення кінетичних закономірностей перебігу реакції метанування CO<sub>2</sub> на Ni-Fe каталізаторах дозволило підтвердити запропонований механізм та вивести кінетичне рівняння, яке добре узгоджується з результатами проведених експериментів.

5. Встановлено, що підтвердженням механізму прямого метанування CO<sub>2</sub> на масивних та на нанесених на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ni-Fe каталізаторах слугують дані ТПД МС досліджень, згідно яких було зареєстровано лише симетричні десорбційні піки H<sub>2</sub>O, CO та CO<sub>2</sub> з поверхні каталізатора, які вказують на дисоціативний механізм десорбції.

#### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Іщенко О. В., Мешкініфар Р.С., Захарова Т.М., Дяченко А. Г. Активність Ni-Fe каталізаторів у реакції гідрогенування CO<sub>2</sub>. *Вісник Київського національного університету. Хімія*, **2016**, 1(52), 63-65. *Особистий внесок автора: виконання синтезу та хімічний аналіз зразків, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

2. О.В. Іщенко, Р.С. Мешкініфар, О.А. Беда, А.Г. Дяченко, Т.М. Захарова, М.М. Філоненко. Ni-Fe каталітичні системи у реакції метанування CO<sub>2</sub>. *Український хімічний журнал*, **2017**, 83 (3), 50-55. *Особистий внесок автора: виконання синтезу та хімічний аналіз зразків, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

3. **R. Meshkini Far**, A. Dyachenko, O. Bieda, O. Ischenko. Surface species investigation of Ni-Fe catalysts of CO<sub>2</sub> hydrogenation by TD MS analysis. *Поверхня*, **2017**, 9 (24), 104-110. *Особистий внесок автора: виконання синтезу та хімічний аналіз зразків, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

4. **Meshkini Far R.**, Dyachenko A., Gaidai S., Bieda O., Filonenko M., Ishchenko O. Catalytic properties of Ni-Fe systems in the reaction of CO<sub>2</sub> methanation at atmospheric pressure. *Acta Physica Polonica A.*, **2018**, 133 (4), 1088-1090. *Особистий внесок автора: виконання синтезу та хімічний аналіз зразків, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

5. **Meshkini Far R**, Ishchenko O.V., Dyachenko A.G., Bieda O., Gaidai S., Lisnyak V. CO<sub>2</sub> hydrogenation into CH<sub>4</sub> over Ni-Fe catalysts. *Functional Materials Letters*, **2018**,

11(4). *Особистий внесок автора: виконання синтезу та хімічний аналіз зразків, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

6. Шевчук Я., Захарова Т., Беда О., **Мешкініфар Р.** Ni–Fe каталізатори реакції метанування CO<sub>2</sub>. 17<sup>th</sup> International Conference "Modern Chemistry Problems", Kyiv, Ukraine, 2016.

7. **Мешкініфар Р.С.**, Беда А.А., Дяченко А.Г., Ищенко Е.В. Термодесорбционное исследование состояния поверхности Ni-Fe катализаторов реакции метанирования CO<sub>2</sub>. Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. Вінниця, Україна, 2017, С. 169

8. **Мешкініфар Р.**, Святненко К., Беда О., Дяченко А., Гайдай С. Кінетичні закономірності Ni-Fe каталізаторів в реакції метанування CO<sub>2</sub>. XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, Україна, 2017, С.143.

9. **R. Meshkini Far**, A. Dyachenko, A. Bieda, E. Ischenko. Surface effect of Ni-Fe catalysts in the reaction of CO<sub>2</sub> methanation. Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, physics and technology of surface" and Workshop "Nanosructured biocompatible/bioactive materials". Kyiv, Ukraine, 2017, P. 53

10. **R. Meshkini Far**, A. Dyachenko, O. Bieda, M. Filonenko, O. Ischenko. The impact of the phase composition of Ni - Fe catalytic systems on their activity in the reaction of CO<sub>2</sub> methanation. International conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications. Lviv, Ukraine, 2017,. P. 244

11. **Reza Meshkini Far**, Alla Dyachenko, Oleksandr Bieda, Elena Ischenko. Ni-Fe Systems supported onto Aluminum Oxide in the reaction of CO<sub>2</sub> methanation. 19<sup>th</sup> international conference-school. Palanga, Lithuania, 2017, P. 101.

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

#### АНОТАЦІЯ

**Мешкіні Фар Сеїд Реза. Фізико-хімічні властивості Ni-Fe масивних та нанесених на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторів у реакції метанування CO<sub>2</sub>. – Рукопис.**

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

Дисертаційна робота присвячена систематичному вивченню каталітичних та структурних особливостей двохкомпонентних масивних та нанесених на оксид алюмінію Ni-Fe каталізаторів, дослідженню впливу типу носія на їх активність у реакції метанування CO<sub>2</sub> за атмосферного тиску.

Отримано ефективні масивні каталізатори реакції метанування CO<sub>2</sub> за атмосферного тиску. Встановлено концентраційні залежності активності отриманих масивних каталізаторів від складу металів активної фази. Досліджено активність Ni-Fe каталізаторів, нанесених на різні типи оксиду алюмінію, у реакції метанування CO<sub>2</sub> за атмосферного тиску. Показано вплив носія на перебіг реакції гідрогенування та отримано ефективні нанесені каталізатори.

Вивчено кінетичні особливості перебігу реакції метанування, що дозволило запропонувати механізм для Ni-Fe каталітичної системи. Виведено кінетичне рівняння, яке добре узгоджується з результатами проведених експериментів.

**Ключові слова:** гетерогенний катализ, каталітична активність, метанування CO<sub>2</sub>, Ni-Fe катализатори, нанесені катализатори, механізм метанування.

### АННОТАЦИЯ

**Мешкини Фар Сеид Реза. Физико-химические свойства Ni-Fe массивных и нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции метанирования CO<sub>2</sub>. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2018.

Диссертационная работа посвящена систематическому изучению каталитических и структурных особенностей двухкомпонентных массивных и нанесенных на оксид алюминия Ni-Fe катализаторов, исследованию влияния типа носителя на их активность в реакции метанирования CO<sub>2</sub> при атмосферном давлении.

Установлены концентрационные зависимости активности полученных массивных катализаторов от состава металлов активной фазы и получены эффективные массивные катализаторы. Исследована активность Ni-Fe катализаторов, нанесенных на разные типы оксида алюминия, в реакции метанирования CO<sub>2</sub> при атмосферном давлении. Показано влияние носителя на ход реакции гидрирования и получены эффективные нанесенные катализаторы.

Изучены кинетические особенности прохождения реакции метанирования, что позволило предложить механизм для Ni-Fe каталитической системы. Выведено кинетическое уравнение, которое хорошо согласуется с результатами проведенных экспериментов.

**Ключевые слова:** гетерогенный катализ, каталитическая активность, метанирование CO<sub>2</sub>, Ni-Fe катализаторы, нанесенные катализаторы, механизм метанирования.

### SUMMARY

**Meshkini Far Seid Reza. Physicochemical properties of Ni-Fe massive and deposited onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the reaction of CO<sub>2</sub> methanation. – Manuscript.**

Thesis for a candidate degree in chemistry of 02.00.04 specialty – Physical Chemistry. – Taras Shevchenko National University of Kyiv of MES of Ukraine, Kyiv, 2018.

The catalytic methanation of carbon dioxide is one of the most an important chemical process with potential commercial application. This research includes systematic study of the catalytic and structural features of two-component bulk and supported Ni-Fe catalytic systems, the investigation of the impact of the type of support to activity in the reaction of the CO<sub>2</sub> methanation at atmospheric pressure.

A series of Ni-Fe bulk catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation process is tested at the atmospheric pressure conditions. Samples with high nickel concentrations exhibited higher activity compare to individual metals.

The activity of obtained Ni-Fe catalysts supported onto different types of alumina carrier for the methanation of CO<sub>2</sub> is studied. As shown, the type of the support plays a crucial role in CO<sub>2</sub> conversion. The most active Ni-Fe supported catalyst is found to be obtained using  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The kinetic features of the methanation process have been studied and the possible mechanism for catalytic systems has been proposed. The power-law equation which is in good agreement with the experimental results is presented.

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