

ТЕРМОДЕСОРБЦІЙНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ ПОВЕРХНІ ОБ'ЄМНИХ Ni-Co КАТАЛІЗАТОРІВ РЕАКЦІЇ ГІДРОГЕНУВАННЯ CO₂

М.Г. Жлуденко, О.А. Бєда, А.Г. Дяченко, О.В. Іщенко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна, dyachenko-alla@yandex.ru*

Досліджено стан поверхні об'ємних Ni-Co каталізаторів реакції гідрогенування CO₂. Зразки з малою концентрацією нікелю проявили вищу каталітичну активність у порівнянні з іншими зразками серії. Термодесорбційний аналіз поверхні показав наявність частинок CH₄ (m/z = 16), CHO (m/z = 29), HCOOH (m/z=46) та фрагментів, які є продуктами одного каталітичного процесу. Встановлена кореляція між десорбційними формами CO, CO₂, CHO, HCOOH та каталітичною активністю.

Вступ

На сьогоднішній день однією з найбільш гострих екологічних проблем людства є проблема парникового ефекту. Внаслідок зростання кількості викидів вуглекислого газу життя людей та стан довкілля зазнають впливу глобального потепління і, як наслідок, зміну клімату.

Одним із найважливіших методів вилучення вуглекислого газу з атмосфери є реакція гідрогенування CO₂, чи метанування. Вона дозволяє не тільки утилізувати надлишок вуглекислого газу, але і переробляти його у легкі вуглеводні. Це водночас вирішує і екологічні проблеми, і відкриває для людини нові джерела палива [1, 2].

Гідрогенування CO₂, в залежності від умов та використаного каталізатора, дає широкий спектр продуктів: від CO та CH₄ до етилену та вищих вуглеводнів. В останні десятиріччя досліджувалися каталізатори як на основі перехідних металів (Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn тощо) [3 – 5], так і на основі благородних металів (Pt, Pd, Rh, Re, Ru тощо) [6]. З економічної точки зору бажаним є використання як активної фази саме неблагородних металів [7, 8].

На даний момент немає єдиної думки щодо механізму реакції гідрогенування CO₂ [9]. Також залишається недослідженою значна частина потенційно ефективних комбінацій активної фази, промотора та носія. Для метанування прагнуть створити каталізатори з високою питомою поверхнею, термічно і механічно стабільні.

Отже, пошук нових каталізаторів гідрогенування CO₂ та дослідження механізму даної реакції залишається актуальною проблемою.

Експериментальна частина

Було отримано серію зразків на основі Ni та Co з різним співвідношенням. Для синтезу каталізаторів використовувалась наступна методика. Наважку сумішей металів із заданим співвідношенням розчиняли у концентрованій азотній кислоті, випарювали та розкладали впродовж 2 год за температури 350⁰C. Відновлення отриманих сумішей оксидів проводили газовою сумішшю (50 % об. H₂, 50 % об. He) впродовж 2 год за температури 350⁰C.

Каталітична активність зразків досліджувалася у проточному реакторі за наступних умов: склад газової суміші – 2 % об. CO₂, 55 % об. H₂, 43 % об. He; загальний потік 0,1 л/хв.; наважка зразка 1 г. Склад газової суміші встановлювався хроматографічно з використанням детектора за теплопровідністю (хроматограф

Shimadzu GC-2014). За міру каталітичної активності було взято ступінь перетворення CO_2 на метан при 325°C .

Стан поверхні оксидних каталізаторів вивчали методом програмованої термодесорбції з використанням квадрупольного мас-спектрометра MX 7304A як детектора частинок, що десорбуються. Для цього зразки одразу після проведення каталітичного експерименту в потоці реакційної суміші переносилися до кварцової ампули, вакуумувалися до 10^{-5} Па та нагрівалися від кімнатної температури до 800°C зі швидкістю $14^\circ\text{C}/\text{хв}$. Температура вимірювалася за допомогою термопари, яка знаходилася у щільному контакті з ампулою.

Результати та обговорення

Дослідження каталітичної активності об'ємних Ni-Co зразків показало, що найбільшу активність має каталізатор зі співвідношенням металів Ni 20 % мас. – Co 80 % мас., для якого вихід метану при 325°C становить близько 65%. Зі зростанням кількості нікелю вихід метану дещо зменшується (найменш активний – $\text{Ni}_{65}\text{Co}_{35}$, близько 40% метану). Також спостерігається утворення незначної кількості CO лише за низьких температур. Це може бути свідченням того, що при підвищенні температури процес дисоціації CO_2 на активних центрах каталізатора значно пригнічується і саме його відновлення стає основним шляхом перебігу реакції.

Методом програмованої термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються, були досліджені наступні зразки:

Ni 20 % мас. Co 80% мас. ($\text{Ni}_{20}\text{Co}_{80}$), що показав найвищу активність;

Ni 65 % мас. Co 35 % мас. ($\text{Ni}_{65}\text{Co}_{35}$), що показав найнижчу активність,

а також чисті метали Ni_{100} та Co_{100} .

На рис. 1–3 наведені характерні ТД спектри вивчених зразків. У таблиці приведені температури максимумів піків десорбції (T_m) усіх частинок, що десорбуються із поверхні досліджуваних зразків. Для зразка Ni_{100} спостерігається інтенсивна десорбція CO_2 ($m/z = 44$) в межах від 200 до 400°C . Пік CO_2 набагато більший за пік CO та має два виражених максимуми за T_m 225 та 325°C (див рис.1.а). У випадку чистого кобальту CO та CO_2 десорбуються за T_m 170 та 270°C . Також для нього спостерігається різке збільшення CO після 600°C (рис. 1.б)

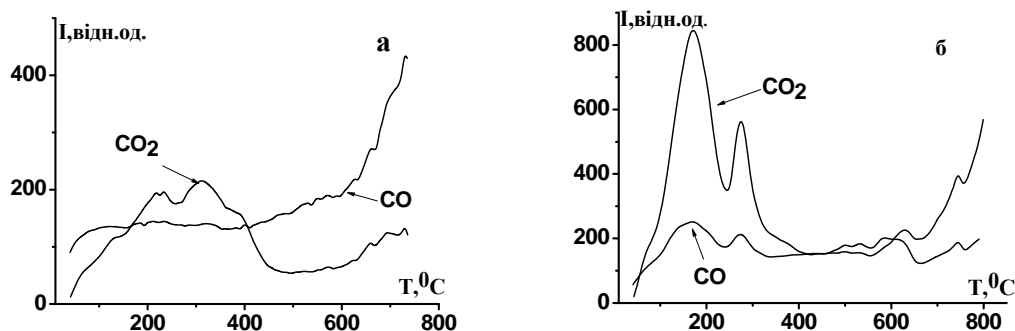


Рис. 1. ТД профілі частинок CO ($m/z = 28$) та CO_2 ($m/z = 44$) для зразків: а – Ni_{100} , б – Co_{100} .

Для зразка Co_{100} спостерігається десорбція уламкових форміатних залишків: CHO ($m/z = 29$), CH_2O ($m/z = 30$) та HCOOH ($m/z = 46$) за тих же T_m , що й для CO та CO_2 . А от для зразка Ni_{100} ТД профілі цих частинок мають дуже малу інтенсивність, що добре узгоджується з низькою каталітичною активністю чистого Ni.

Для Ni_{100} пік десорбції CH_4 ($m/z = 16$) спостерігається при $T_m = 200^\circ\text{C}$. Тоді як для Co_{100} пік десорбції метану зафіксовано за T_m 170 та 270°C .

Таблиця. Температурні максимуми (T_m , °C) усіх частинок, десорбованих з поверхні досліджуваних зразків

| Зразок | Частинка | | | | | | | |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|---------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|
| | CO | CO ₂ | CHO | CH ₂ O | HCOOH | CH ₃ | CH ₄ | H ₂ O |
| Ni ₁₀₀ | 100–800 | 225, 325 | 100, 230, 310, 370 | 100–800 | 200–400 | 100, 210, 550 | 130, 200, 560 | 100, 200, 400, 540 |
| Co ₁₀₀ | 170, 275 | 170, 270 | 170, 270, 360–560 | 170, 270 | 170, 270 | 170, 272 | 170, 270, 615 | 70, 160, 250–700 |
| Ni ₂₀ Co ₈₀ | 134, 280 | 134, 280, 430 | 130, 280 | 130, 280 | 130, 280, 435 | 80, 130 | 80, 130 | 80, 180 |
| Ni ₆₅ Co ₃₅ | 200, 270, 430, 510 | 100, 200, 270, 430, 510 | 130, 365, 490 | 130, 370, 460, 540 | 130, 370 | 150, 280 | 150, 280 | 80, 190, 260, 420, 530, 630, 750 |

ТД дослідження зразка Ni₂₀Co₈₀, що проявив найвищу активність у процесі гідрогенування CO₂, показало, що з його поверхні десорбуються CO₂ з $T_m = 134, 280, 430$ °C та CO з $T_m = 134, 280$ °C, причому інтенсивність CO в три рази менша за інтенсивність CO₂ (рис. 2.a). Для малоактивного зразка Ni₆₅Co₃₅ також зафіксована десорбція CO₂ з $T_m = 100, 200, 270, 430, 510$ °C та CO з $T_m = 200, 270, 430, 510$ °C (рис. 2.б). Інтенсивність піків CO при $T_m = 200, 270$ °C перевищує інтенсивність CO₂. Можна припустити, що поверхня неактивного зразка блокована CO та процес перетворення CO на форміатні залишки і метан гальмується. Мала кількість CO на активному Ni₂₀Co₈₀ каталізаторі говорить про те, що процес гідрогенування CO через форміатні залишки йде швидко.

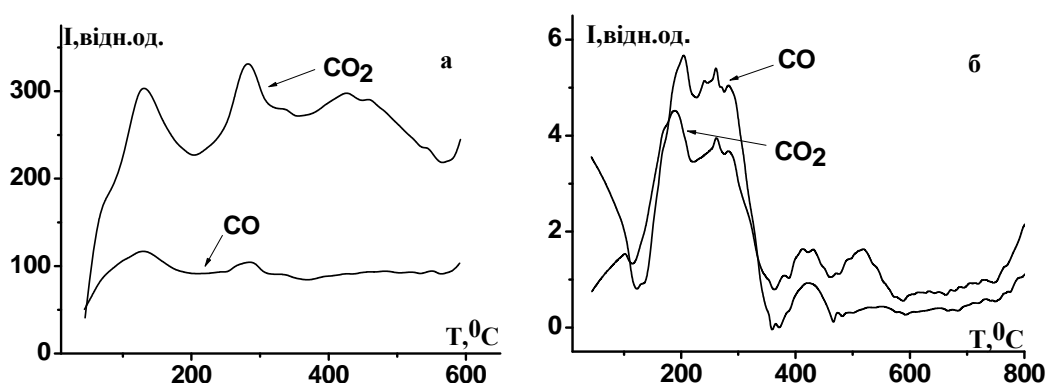


Рис. 2. ТД профілі частинок CO ($m/z=28$) та CO₂ ($m/z=44$), для зразків: а – Ni₂₀Co₈₀, б – Ni₆₅Co₃₅.

З поверхні активного (рис.3.a) і неактивного (див. таблицю) зразків також десорбуються частинки CHO ($m/z = 29$), CH₂O ($m/z = 30$), HCOOH ($m/z = 46$) (таблиця), які є інтермедіатами процесу поступової заміни атома кисню атомами водню на активному центрі каталізатора. Кінцевий продукт перетворення CH₄ ($m/z = 16$)

десорбується з поверхні активного каталізатора з $T_m = 80, 130$ °C (рис.3.б), а неактивного – з $T_m = 150, 280$ °C (табл.). Причому треба відмітити, що тільки для активного зразка спостерігається при $T_m = 130$ °C десорбція всіх зафіксованих частинок (рис.2.а, рис.3.а,б, таблиця).

Десорбційний профіль CH_3 ($m/z = 15$) для всіх вивчених зразків: Ni_{100} , Co_{100} , $Ni_{20}Co_{80}$ та $Ni_{65}Co_{35}$, повторює форму десорбційного профілю CH_4 , чим підтверджує, що $m/z = 16$ відноситься до CH_4 , а не до OH -групи.

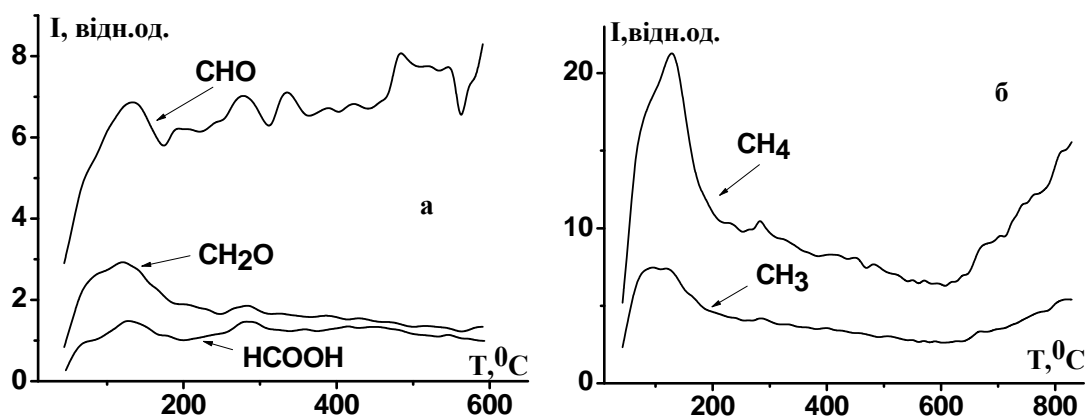


Рис. 3. ТД профілі частинок: а – CHO ($m/z = 29$), CH_2O ($m/z = 30$) $HCOOH$ ($m/z = 46$); б – CH_3 ($m/z = 15$), CH_4 ($m/z = 16$) для зразка $Ni_{20}Co_{80}$.

Як видно із наведених даних при проведенні реакції гідрогенування CO_2 на поверхню $Ni-Co$ каталізаторів адсорбується молекула CO_2 . Ця адсорбція може перебігати на різних активних центрах з різною енергією активації. Після адсорбції молекула CO_2 дисоціює із утворенням CO і O . За T_m можна виділити наступні форми CO : до 100 °C – фізично адсорбована α_1 - форма; $100 - 200$ °C – слабо хемосорбована α_2 - форма; $200 - 300$ °C – хемосорбована α_3 - форма; вище 300 °C – α_4 - форма.

Отримані результати ТД досліджень дають можливість припустити, що α_2 - та α_3 - форми CO корелюють із каталітичною активністю зразків у процесі гідрогенування CO_2 до CH_4 через форміатні залишки. Причому, якщо спостерігається десорбція CO у α_2 -формі із $T_m = 130$ °C і при цьому CHO , CH_2O , $COOH$ та CH_4 десорбуються теж із $T_m = 130$ °C, то зразок має вищу каталітичну активність. Якщо десорбція всіх зафіксованих частинок спостерігається із різними T_m , то активність знижується. Для чистого кобальту спостерігається аналогічна закономірність, але із $T_m = 170$ °C. І це приводить до невеликого зниження ступеню перетворення CO_2 на метан (54%) при 325 °C.

З літературних даних [10] відомо, що найповільнішим процесом повинен бути відрив атома кисню від адсорбованої молекули CO . Для активного зразка $Ni_{20}Co_{80}$ CO десорбується з $T_m = 130$ °C. Також за цих температур спостерігається десорбція і інтермедіатів: CHO , CH_2O , $COOH$. При цій же температурі десорбується і продукт – CH_4 .

Для чистого Co за $T_m = 170$ °C десорбуються: CO , CHO , CH_2O , $COOH$ і продукт CH_4 у відповідності до того, що температура десорбції зростає, то і активність зменшилась.

Для неактивного зразка $Ni_{65}Co_{35}$ спостерігається інша картина. З поверхні каталізаторів десорбується CO за $T_m = 200$ °C, інтермедіати CHO , CH_2O , $COOH$ – із $T_m = 130$ °C, а продукт CH_4 – за $T_m = 150$ °C.

Оскільки поверхня вкрита хемосорбованим воднем [11], то поява атомарного кисню приводить до швидкого утворення води. На всіх спектрах спостерігається вода у широкому інтервалі температур від 100 до 700 °С.

Отримані експериментальні дані дають можливість застосувати до Ni-Co каталізаторів запропонований у [12] механізм перебігу реакції через утворення COOH та CHO з наступним швидким утворенням CH₄:

1. $H_2 + 2[] \rightarrow 2[H]$,
2. $CO_2 + [] \rightarrow [CO_2]$,
3. $[CO_2] + [H] \rightarrow [COOH]$,
4. $[COOH] + [H] \rightarrow [CON] + [OH]$,
5. $[CON] + [H] \rightarrow [CH] + [OH]$,
6. $[CH] + [H] \rightarrow [CH_2] + []$,
7. $[CH_2] + [H] \rightarrow [CH_3] + []$,
8. $[CH_3] + [H] \rightarrow CH_4 + 2[]$,
9. $[OH] + [H] \rightarrow H_2O + 2[]$,

де [] – посадковий майданчик.

Висновки

Досліджено каталітичну активність об'ємних Ni-Co каталізаторів. Зразки з малою концентрацією нікелю проявили дещо вищу каталітичну активність у порівнянні з іншими зразками серії. ТД аналіз поверхні показав наявність CHO ($m/z=29$), COOH ($m/z=45$) CH₃ ($m/z=15$) та CH₄ ($m/z=16$) фрагментів, які є продуктами одного каталітичного процесу. Такі результати можуть свідчити про перебіг реакції метанування саме через утворення форміатних інтермедіатів, проте для точного встановлення механізму необхідні подальші дослідження.

Література

1. Gao J., Wang Y., Ping Y., Hu D., Xu G., Gu F. and Su F. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas // RSC Advances. – 2012. - Vol. 2. – P. 2358-2368.
2. Jacquemin M., Beuls A. and Ruiz P. Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: insight on the reaction mechanism // Catalysis Today. – 2010. - Vol. 157. – P. 462-466
3. Yatsimirsky V., Budarin V, Diyuk V, Matzui L. Y., Zacharenko M. I. The influence of carrier on the critical phenomena in CO oxidation over NiO // Adsorption Science & Technology. – 2000. - Vol. 18, Issue 7. - P. 609-619.
4. Budarin V.L., Diyuk V.E., Zakharenko N.V., Eichis B.A., Yatsimirskii V.K. Peculiarities of the reduction of NiO with carbon monoxide associated with a magnetic phase transition in nickel // Theoretical and Experimental Chemistry. – 1998. - Vol. 34, Issue 5. – P. 283-286.
5. Budarin V.L., Diyuk V., Matzui L., Vovchenko L., Tsvetkova T., Zakharenko M. New prospective Ni-catalytic materials // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2000. - Vol. 62, Issue 2. - P. 345-348.
6. Chen Y G, Tomishige K, Yokoyama K, Fujimoto K. Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the Ni_{0.03}Mg_{0.97}O solid solution catalysts for the reforming of CH₄ with CO₂ // Applied Catalysis A: General. – 1997. – Vol. 165. P. 335–347
7. Справочник химика том 1 / под редакцией Б. П. Никольского. — Москва, Ленинград: Химия, 1966. — 1072 с.
8. Jonathan J. Gamman, Graeme J. Millar, Graham Rose et al. Characterisation of SiO₂-supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane // J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1998. — V. 94(5). — P. 701–710.

9. Wei Wang, Shengping Wang, Xinbin Ma et al. // Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide // Chem. Soc. Rev. — 2011. — Vol. 40.— P. 3369–4260.
10. Jwa E., Lee S.B., Lee H.W., Mok Y.S. Plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO₂ over Ni-zeolite catalysts // Fuel Process. Technol. – 2013. – Vol. 108. – P. 89-93.
11. Upham D.C., Derk A.R., Sharma S., Metiu H., McFarland E.W.. CO₂ methanation by Ru-doped ceria: the role of the oxidation state of the surface // Catal. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 5. –P. 1783-1791.
12. Ian A. Fisher and Alexis T. Bell. A comparative study of CO and CO₂ hydrogenation over Rh/SiO₂ // Journal of catalysis. – 1996. – Vol. 162. – 54-65.

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОБЪЁМНЫХ Ni-Co КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ CO₂

Н.Г. Жлуденко, А.А. Беда, А.Г. Дяченко, Е.В. Ищенко

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка
ул. Владимирская, 64, Киев, 01601, Украина, dyachenko-alla@yandex.ru*

Исследована каталитическая активность Ni-Co катализаторов в реакции метанирования. Образцы в области малых концентраций никеля имеют активность несколько выше, чем у других образцов.

ТД-анализ поверхности показал наличие фрагментов с массами 15, 16, 29 и 46. Эти массы указывают на наличие частиц CH₃, CH₄, CHO и COOH, соответственно. ТД-профили этих интермедиатов имеют схожую форму, что свидетельствует об их генерировании в результате одного процесса.

TERMODESORPTION STUDY OF SURFACE Ni-Co BULK CATALYSTS OF THE REACTION CO₂ HYDROGENATION

M.G. Zhlyudenko, O.A. Byeda, A.G. Dyachenko, O.V. Ishchenko

*Taras Shevchenko Kyiv National University,
Volodymyrs'ka, str, 64, Kyiv, 01601, Ukraine, dyachenko-alla@yandex.ru*

The catalytic activity of Ni-Co based catalysts in the reaction of CO₂ methanation was investigated. Samples with low nickel concentrations have shown slightly higher activity relative to other catalysts.

Investigations of the surface layer showed the presence of fragments at m/z 15, 16, 29 and 46. These signals correspond to CH₃, CH₄, CHO and COOH particles, respectively. The evolution curves of all the particles have a similar form, indicating that these particles are products of the same process. These results provide some information about mechanism of the methanation.