

УДК 66

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Fe,Ni/Al ОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА*Тагиева Шахла Фируддин**Канд. хим. наук, доцент,**Институт нефтехимических процессов
Национальной Академии Наук Азербайджана,
AZ 1025, Баку, ул. Ходжалы 30***INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF PRELIMINARY HEAT TREATMENT ON THE MAGNETIC AND CATALYTIC PROPERTIES OF Fe, Ni / Al OXIDE SYSTEM IN THE REACTION OF CARBON DIOXIDE HYDROGENATION***Taghiyeva Shakhla Firuddin**Cand. Chem. Sci., Associate Professor,**Institute of Petrochemical Processes,
Azerbaijan National Academy of Sciences Azerbaijan,
AZ 1025, Baku 30, Khojaly ave**DOI: 10.31618/asj.2707-9864.2021.2.45.77*

Аннотация. Синтезированы Fe,Ni-содержащие моно- и биметаллические катализаторы на основе Al_2O_3 и испытаны в реакции гидрирования метана. Исследован фазовый состав, магнитные и каталитические свойства моно- FeNi/ γ - Al_2O_3 и биметаллических Fe-Ni/ γ - Al_2O_3 оксидных систем в зависимости от условий их предварительной обработки. Методами рентгеновской дифрактометрии и электронного магнитного резонанса установлено, образование частиц магнетита и «металлического» никеля, определена их концентрация в зависимости от температуры предварительного восстановления в токе водорода (300,400,500°C) окисленных при 500 °C в токе воздуха образцов. Показано, что в условиях метанирования CO_2 (300-500°C) катализатор содержит наноразмерные частицы магнетита и никеля. Дана схема реакции метанирования CO_2 с участием этих частиц. Показано, что подбор условий окислительно-восстановительных обработок позволяет оптимизировать концентрацию, размер этих частиц, и тем самым регулировать активность катализатора и выход целевых продуктов.

Abstract. Fe, Ni- containing mono- and bimetallic catalysts based on Al_2O_3 were synthesized and tested in the methane hydrogenation reaction. The phase composition, magnetic and catalytic properties of mono-Fe(Ni)/ γ - Al_2O_3 and bimetallic Fe-Ni/ γ - Al_2O_3 oxide systems were studied, depending on the conditions of their pretreatment. Using the methods of X-ray diffractometry and electron magnetic resonance, it was established that the formation of magnetite and metallic nickel particles was determined, their concentration was determined depending on the preliminary reduction temperature in the hydrogen stream (300,400,500 ° C) of samples oxidized at 500 ° C in the air stream. It was shown that under conditions of CO_2 methanation (300–500 ° C), the catalyst contains nanosized particles of magnetite and nickel. A scheme of the CO_2 methanation reaction involving these particles is given. It was shown that the selection of the conditions of redox treatments allows to optimize the concentration and size of these particles, and thereby to regulate the activity of the catalyst and the yield of target products.

Ключевые слова: диоксид углерода, гидрирование, метан, Fe,Ni/Al-оксидный катализатор, суперпара/ферромагнитные частицы

Keywords: carbon dioxide, hydrogenation, methane, Fe,Ni/Al oxide catalysts, superpara/ferromagnetic particle

Введение. Одним из путей уменьшения концентрации диоксида углерода в атмосфере является вовлечение его в химические реакции с целью получения ценных химических продуктов [1]. Среди путей утилизации диоксида углерода каталитическое гидрирование его является одним из наиболее приемлемых. Продуктами гидрирования в зависимости от условий проведения реакции и состава используемого катализатора являются углеводороды, в основном, метан, кислородсодержащие спирты и альдегиды, смесь оксида углерода и водорода (синтез-газ) [2]. На железо-никель содержащих оксидных контактах диоксид углерода в основном гидрируется в метан [3].

Метанирование диоксида углерода является термодинамически выгодной реакцией. ($\Delta G_{298K} = -130,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Однако CO_2 химически стабильная молекула и вовлечение его в химические процессы обусловлено кинетическими ограничениями. Эти кинетические ограничения связаны с восстановлением полностью окисленного углерода в CO_2 от окислительного состояния +4 в CO_2 до - 4 в метане. Эту задачу решают путем подбора эффективного катализатора для достижения приемлемых скоростей и селективности процесса [4].

Наиболее широко исследованы никелевые катализаторы. Для синтеза этих катализаторов применяли широкий круг носителей, в который

входят оксиды алюминия, магния, кальция, кремния, хрома, алюмосиликаты, кизельгур, керамика, каолин, алюминаты кальция и др. [5]. Исследованы также бинарные, железо-никелевые катализаторы с различным соотношением Fe : Ni, а также многокомпонентные сплавные и интерметаллические катализаторы [6]. Несмотря на большое количество исследований, по настоящее время идет интенсивный поиск активного и стабильного катализатора гидрирования CO₂ в метан, исследуется природа активных центров, механизм гидрирования CO₂, который до сих пор является предметом дискуссий. Предполагается, что превращение смеси CO₂ и H₂ в метан в зависимости от природы катализатора может протекать либо напрямую, либо в две стадии через стадию образования монооксида углерода [7].

В настоящей работе приводятся результаты исследования магнитных и каталитических свойств железо-никель-алюминий оксидных систем в гидрировании диоксида углерода в метан в зависимости от условий их предварительной термообработки.

Синтез катализаторов и методы их исследования. Образцы катализаторов синтезировались методом пропитки γ -оксида алюминия водными растворами солей железа и никеля с последующей сушкой и прокалкой. Состав и условия предварительной термообработки синтезированных катализаторов приведены в таблице 1. Морфологию, а также элементный состав поверхности катализаторов исследовали с использованием сканирующего электронного

микроскопа S-3400N (Hitachi) со встроенным элементным EDX анализатором. Фазовый состав образцов определяли с использованием рентгеновского дифрактометра PANalytical EMPYREAN. Радиоспектрометр EMX-Micro, Bruker, с рабочей частотой 9,8 ГГц был использован для идентификации магнитных центров в образцах катализатора. Каталитические испытания образцов в реакции гидрирования CO₂ проводились при молярном отношении CO₂/H₂=1:4 в проточном реакторе при атмосферном давлении в диапазоне 300-400°C с хроматографическим анализом газофазных продуктов реакции в режиме он-лайн. Предварительную обработку образцов катализатора проводили в токе водорода при 300, 400 и 500°C в течение 1 часа.

Результаты исследования и их обсуждение.

В экспериментах по изучению процесса гидрирования CO₂ были изучены каталитические системы 5%Fe,15%Ni/Al₂O₃, восстановленные в токе водорода при 300, 400 и 500°C. Опытами был выявлен наиболее активный катализатор 5%Fe,15%Ni/Al₂O₃, который представлял собой оксидную систему, восстановленную в токе водорода при 400°C.

Дальнейшие исследования катализаторов проводились на железо-никель-алюминий оксидном катализаторе, восстановленном в токе водорода течение 1 часа при 400°C. Результаты хроматографического анализа состава газообразных продуктов гидрирования CO₂ в углеводороды на 5%Fe,15%Ni/Al₂O₃ оксидном катализаторе, восстановленном в токе водорода при 300, 400 и 500°C представлены в табл.1.

Таблица 1.

Результаты хроматографического анализа состава газообразных продуктов гидрирования CO₂ на 5%Fe,15%Ni/Al₂O₃ оксидном катализаторе, восстановленном в токе водорода при 300, 400 и 500°C (CO₂:H₂=1:4, p=0.1МПа) *

Катализатор	Температура процесса, °C		Кон-версия,%	Выход, селективность, в %,масс.					
	восстановления	реакции		CH ₄		C ₂ H ₆		CO	
				Вых.	Сел.	Вых.	Сел.	Вых.	Сел.
5% Fe,15% Ni/Al ₂ O ₃	300	300	40	35	90	1.7	3.4	3.3	6.6
		350	53	45	85.5	3.6	6.5	4.4	8.0
		400	45	39	87.5	2.8	5.83	3.2	6.67
	400	300	45	38	84.4	2.9	6.4	4.1	9.2
		350	73	55	75.4	7.0	9.6	11.0	15.0
		400	75	49	65.1	7.5	10.0	18.5	24.9
	500	300	24.6	19	77.2	-	-	5.6	22.8
		350	28.7	22	76.6	-	---	6.7	23.4
		400	25.4	17	66.9	-	-	8.4	33.1

*Измерения проводились через каждые полчаса

Как видно из таблицы 1 восстановление катализаторов водородом при разных температурах влияет на активность катализатора и как следствие на выход конечного продукта – метана. Наибольшую активность в реакции метанирования проявляют железо-никель-алюминиевые оксидные катализаторы, восстановленные в течение 1 часа при 400°C. Из табличных данных видно, что максимальный выход метана наблюдается при

температуре 350°C. При температуре 350°C выход метана составляет 55%. С ростом температуры реакции от 300 до 400°C селективность реакции по метану уменьшается с 84.4 до 65.1 % масс. В продуктах реакции растет содержание CO от 9.2 до 24.9 % масс, максимальный выход этана при этом составляет 7.5 % масс.

Для установления причин влияния условий предварительного восстановления катализатора на

его активность в реакции гидрирования диоксида углерода наряду с измерениями каталитической активности были исследованы снимки СЕМ поверхности, элементный и фазовый состав, магнитные свойства синтезированных систем.

Ниже приведены результаты СЕМ анализа поверхности, исследований элементного и фазового состава, ЭПР спектров образцов катализатора состава 5%Fe,15%Ni/80%Al

оксидного катализатора в пересчете на Fe₂O₃, NiO и Al₂O₃ (в масс %), исходного окисленного при 500°C в токе воздуха в течение 2-х часов и восстановленных в токе водорода в течение 1 часа при 300,400, 500 °C.

На рис.1 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов 5%Fe,15%Ni/Al оксидного катализатора - исходного и восстановленных при 300,400 и 500°C.

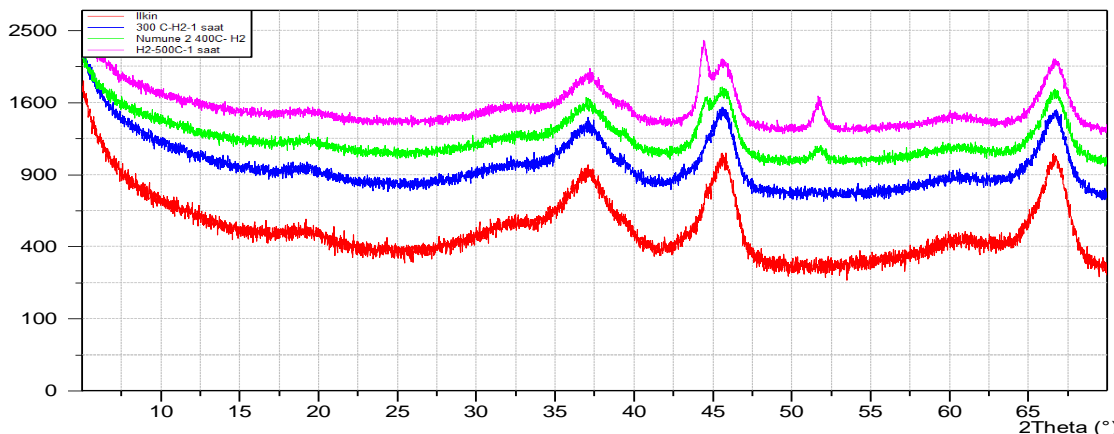


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов 5%Fe,15%Ni/Al оксидного катализатора - исходного и восстановленных в токе водорода при 300,400 и 500°C.

Снимки СЕМ и спектры EDX анализов элементного состава 5%Fe,15%Ni/Al оксидного

катализатора - исходного и восстановленных при 300, 400, 500°C приведены ниже (рис.2-5)

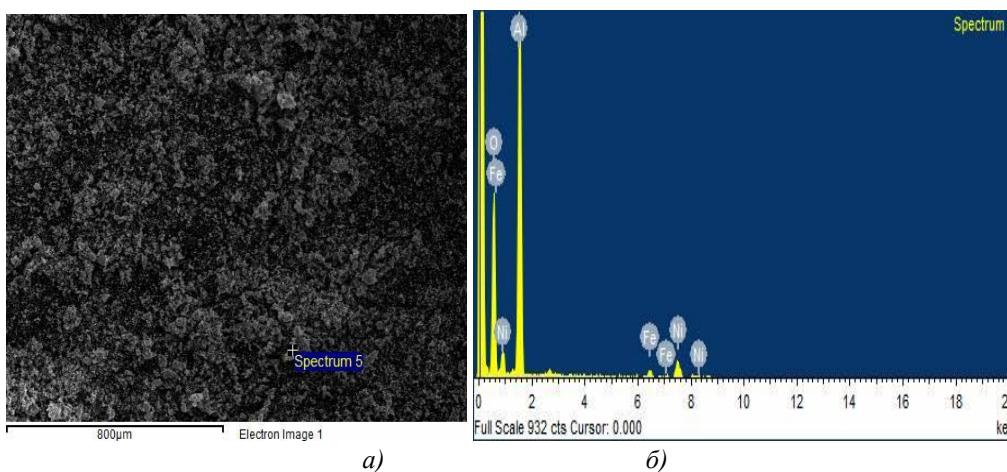


Рис. 2. СЕМ изображение поверхности (а) и EDX спектр (б) исходного 5%Fe,15%Ni/Al оксидного катализатора.

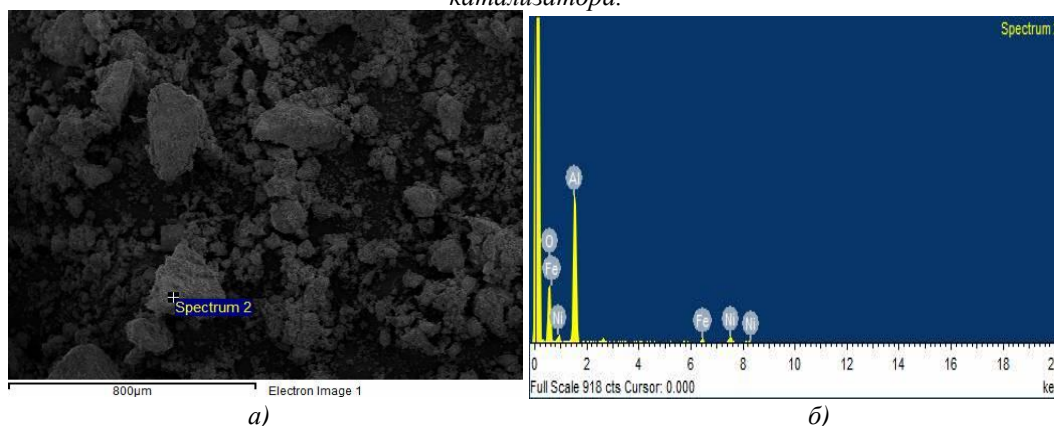


Рис. 3. СЕМ изображение поверхности (а) и EDX спектр (б) восстановленного в токе водорода при 300°C 5%Fe,15%Ni/Al оксидного катализатора.

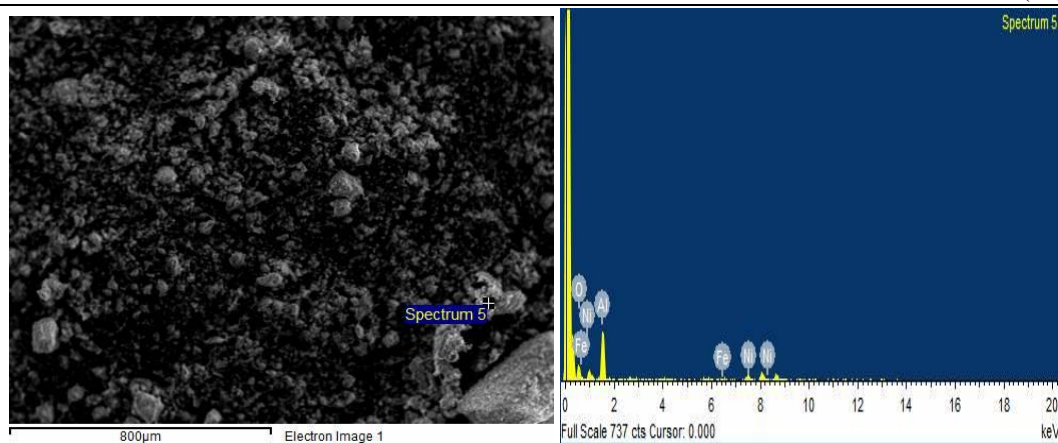
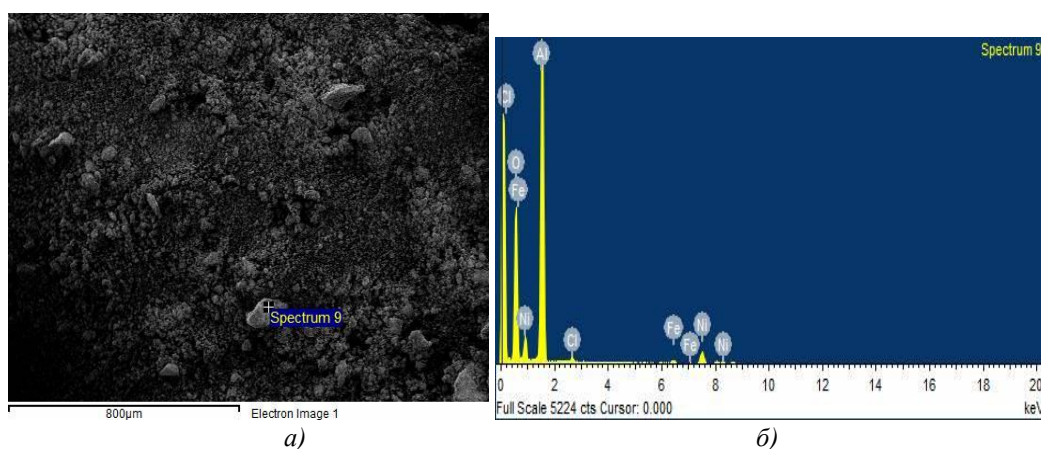


Рис. 4в

Рис. 4с

Рис. 4. СЕМ изображение поверхности (а) и EDX спектр (б), восстановленного в токе водорода при 400°C 5%Fe,15%Ni/Al оксидного катализатора.



а)

б)

Рис.5. СЕМ изображение поверхности (а) и EDX спектр (б) восстановленного в токе водорода при 500°C 5%Fe,15%Ni/Al оксидного катализатора.

Распределение элементов (в массовых и атомных %) в образцах 5%Fe,15%Ni/Al оксидного катализатора - исходного и восстановленных водородом при 300,400,500°C приведено в табл. 2.

Таблица 2.

Распределение элементов (в массовых и атомных %) в образцах 5%Fe,15%Ni/80%Al оксидного катализатора (в пересчете на Fe₂O₃, NiO и γ-Al₂O₃) - исходного и восстановленных при 300,400,500°C*

	1		2	
Элемент	Масс.%	Атомн.%	Масс.%	Атомн.%
Al K	43.75	35.86	43.77	35.86
Fe K	2.80	1.11	3.47	1.38
Ni K	10.79	4.07	10.08	3.79
O	42.66	58.97	42.68	58.97
	3		4	
Элемент	Масс.%	Атомн.%	Масс.%	Атомн.%
Al K	40.99	34.49	45.88	37.0
Fe K	2.17	0.88	1.93	0.75
Ni K	15.53	6.01	9.08	3.38
O	41.31	58.62	43.11	58.87

*Образцы - исходный(1), восстановленные при 300 (2), 400 (3) и 500 (4)°C

В таблице 3 приведен фазовый состав и содержание (в отн. %) идентифицированных фаз в образцах 5%Fe,15%Ni/Al оксидного катализатора - исходного и восстановленных при 300,400 и 500°C на основе анализа их рентгеновских дифрактограмм.

Таблица 3.

Фазовый состав (в отн. %) образцов 5%Fe,15%Ni/Al оксидного катализатора - исходного и восстановленных при 300,400 и 500°C по данным РФА

Фазы	Образец	Содержание идентифицированных фаз, в отн.%			
		Исходн. катализатор	Температура предварительного восстановления исходного катализатора в токе водорода, °C		
			300	400	500
γ -Al ₂ O ₃ - гамма оксид алюминия		74.7	70.3	61.7	48.0
Fe ₂ O ₃ - гематит		4,3	4.0	2,3	-
Fe ₃ O ₄ - магнетит		-	5.0	9.0	7.0
NiAl ₂ O ₄ - алюминат никеля -		21.0	20.8	20.0	18
Ni - никель		-	-	7.0	11
FeNi ₃ - аваруйт		-	-	-	16

Из приведенных данных РФ-анализа можно заключить, что исходный, предварительно обработанный при 500°C в течение 2-х часов в токе воздуха содержит фазы гамма оксид алюминия γ -Al₂O₃ (PDF 96-101-0462), алюминат никеля NiAl₂O₄ (PDF 96-900-6029), гематита Fe₂O₃ (PDF 96-101-1268). Катализатор, предварительно восстановленный в токе водорода в течение часа при 300°C содержит фазы гамма оксид алюминия γ -Al₂O₃ (PDF 96-101-0462), алюминат никеля

NiAl₂O₄ (PDF 96-900-6029), а также фазы гематита Fe₂O₃ (PDF 96-101-1268) и магнетита Fe₃O₄ (PDF 96-900-2328). С ростом температуры предварительного восстановления катализатора в токе воздуха заметно изменяется фазовый состав катализатора.

На рис.6 приведены спектры ЭПР, зарегистрированные при комнатной температуре, образцов 5%Fe,15%Ni/Al оксидного катализатора: а) исходного, б) восстановленных в токе водорода в течение 1 часа при: 1) 400, 2) 500, 3) 300°C

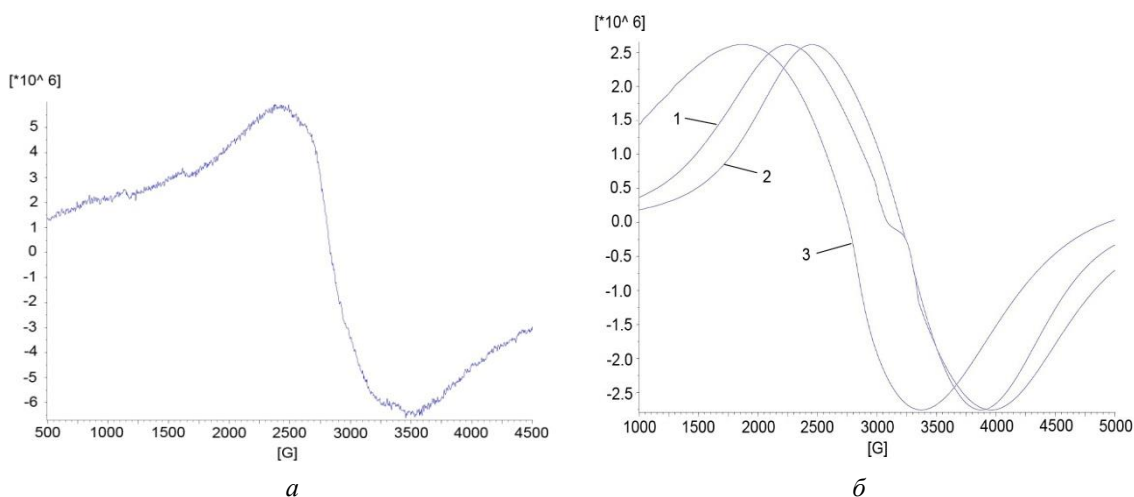


Рис. 6. Спектры ЭПР, зарегистрированные при комнатной температуре, образцов 5%Fe,15%Ni / 80% Al оксидного катализатора: а) исходного, б) восстановленных в токе водорода при: 1- 400°C; 2- 500°C; 3- 300°C.

Значения магнитно-резонансных параметров, определенных из спектров ЭМР приведены ниже в табл. 4.

Значения магнитно-резонансных параметров, определенных из спектров ЭМР, измеренных при комнатной температуре, образцов 5%Fe,15%Ni/Al оксидного катализатора, исходного и восстановленных в токе водорода при 300, 400 и 500°C.

Катализатор		Ширина спектра ΔH, Гс	g-фактор	$\dot{I}_{\text{отн.}}$ Относит. интенсивность	$I(\int_{\text{отн.}}) = (\Delta H)^2 \dot{I}_{\text{отн.}}$ Относит. интегральная интенсивность
5%Fe,15%Ni- 80%Al ₂ O ₃	Восст.300°C	1509.5	2.243	1850 x 10 ³	2.16 x 10 ¹²
	Восст.400°C	1705.0	2.228	327 x 10 ³	1.05 x 10 ¹²
	Восст.500°C	1417.9	2.238	5.5 x 10 ⁶	11.05 x 10 ¹²
	Исходный	1026.0	2.341	12.5 x 10 ³	13.16 x 10 ⁹

Приведенные спектры ЭМР характерны для образцов железа, никель-содержащего катализатора, имеющих суперпара/ферромагнитную природу. Как видно из рис. 6 и табличных данных (табл.4) условия термообработки образцов заметно влияют на их интенсивность, вид и значения магнитно-резонансных параметров спектров ЭМР. Различие обусловлено изменением магнитного состояния катализатора. По приведенным спектрам ЭМР согласно [13,14] были рассчитаны размеры идентифицированных магнитных частиц. Расчеты показывают, что в условиях реакции катализатор является суперпарамагнетиком и представляет собой наноструктурированную оксидную систему с размером магнитных частиц примерно 6-8 нм. Магнитные свойства этих систем может изменяться от ферромагнитного до суперпарамагнитного за счет изменения среднего размера частиц, их распределения по размеру в структуре катализатора при его термообработке в различных средах и в условиях реакции. Из приведенных в таблице данных видно, что с увеличением температуры обработки системы в токе водорода значение резонансного поля в спектрах ЭМР сдвигается влево, ширина линии увеличивается. Такое поведение системы, указывает на изменение магнитного состояния системы от суперпарамагнитного к ферромагнитному.

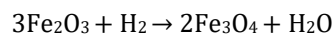
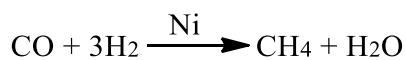
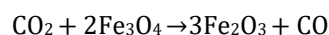
Выводы. Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют заключить следующее.

1. Восстановленные в токе водорода при температуре 300, 400 и 500°C катализаторы содержат суперпара/ферромагнитные железоникелевые частицы и их оксидные формы, относительное содержание которых зависит от условий и температуры обработки образцов. Размер этих частиц, оцененные из спектров ЭМР, согласно методики, приведенной в [13,14], составил от 6 до 20 нм. При этом размер частиц увеличивается с ростом температуры прокалки образцов на воздухе.

2. Активность катализатора зависит от степени его восстановленности. От степени восстановленности катализатора зависит также размер частиц. Поэтому можно предположить, что активность катализатора в гидрировании CO₂ зависит от размера частиц в образцах.

3. Результаты настоящей работы и литературные сведения показывают, что в основном, данную реакцию ускоряют катализаторы, приготовленные на основе оксидов железа, кобальта, хрома и никеля. На этих системах диоксид углерода метанируется начиная с 250°C и оптимальная температура соответствует примерно 300-350°C. Причем реакция начинается, как только восстанавливается определенное количество железо-, никель-, кобальт-, хром-содержащих компонент. В случае железо, никель-содержащих катализаторов исходное состояние характеризуется окисленными фазами железа, никеля и оксида алюминия. В условиях реакции при температуре ~ 300°C. При 300°C катализатор содержит частицы никеля железа и их оксидов, относительное содержание которых (металл/оксид металла) увеличивается с ростом температуры предварительного восстановления катализатора.

4. Метанирование диоксида углерода требует, чтобы катализатор был активным при относительно низких температурах и селективным по отношению к метану. Предполагается, что метанирование диоксида углерода водородом протекает с участием железа/никель-содержащих магнитных частиц с промежуточным образованием монооксида углерода по схеме:



На первой стадии CO₂ восстанавливается до CO. Далее CO гидрируется до CH₄+H₂O. В системе протекают реакции: образование CO и H₂O из CO₂, метанирование CO и, в меньшей степени, реакция Будуара (2CO=C+CO₂). Примечательно, что в спектрах ЭМР образцов катализатора, подвергнутых воздействию реакционной среды сигналы ЭПР, характерные для коксовых структур не обнаруживаются; при повышенных температурах (>350°C) выход метана снижается, продуктах реакции наблюдается в основном CO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Riduan S.N., and Zang Y.G. // Dalton Trans. 2010. V. 39 P. 3347-3357.
2. Yang H., Zhang C., Gao P., Wang H., Li X-P., Zhong L., Wei W., Sun Y. // **Catal. Sci. Technol.**, 2017. № 7. P.4580-4598.
3. Hubble R.A., Lim J.Y., Dennis J.S. //Faraday Discuss. 2016. 192. P.529-544.
4. Голосман Е.З., Ефремов В.Н. //Катализ в промышленности. 2012. № 5. С.36-55. [Golosman E.Z., Efremov V.N. // Kataliz v promishlennosti. 2012. No5.P.36-55].
5. Stangeland K., Kalai D., Li H., Yu Z. //Energy Procedia . 2017. V. 105. P. 2022-2027.
6. Berger R., Bissey J.C., Kliava. // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. № 12 . P. 9347-9360.
7. Guo X. , Traitangwong A., Hu M. ,Zuo C., Meeyoo V. , Peng Z., and Li C. // *Energy Fuels*. 2018.V. 32. № 3. P. 3681–3689.