Жлуденко Микола Григорович, хімік ТОВ &laquo;СЕЛЕНА ПЛЮС&raquo;: &laquo;Фізико-хімічні та каталітичні властивості Co - Ni та Co - Fe систем у реакції метанування С02&raquo; (02.00.04 - фізична хімія). Спецрада Д 26.001.03 у Київському націо&shy;нальному університеті імені Тараса Шевченка

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

ЖЛУДЕНКО МИКОЛА ГРИГОРОВИЧ

УДК 544.47 : 544.344+546.73+546.74

+546.264-31+546.72+543.51

ДИСЕРТАЦІЯ

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Cо-Ni ТА Cо-Fe

СИСТЕМ У РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ СО2

02.00.04 – фізична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,

результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне

джерело

(Жлуденко М.Г.)

Науковий керівник Іщенко Олена Вікторівна, доктор хімічних наук,

професор

Київ – 2017

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ, ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ

І ТЕРМІНІВ 15

ВСТУП 16

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 21

1.1. Термодинамічні аспекти реакції метанування СО2 22

1.2. Особливості металічних каталізаторів 24

 1.2.1. Каталізатори на основі благородних металів 24

 1.2.2. Каталізатори на основі перехідних металів 27

1.3. Носії, промотори та їх вплив на каталізатори. 29

 1.3.1. Вплив носіїв 29

 1.3.2. Вплив промоторів 33

1.4. Вплив методу синтезу на активність каталізаторів. 34

1.5. Перебіг реакції метанування 37

 1.5.1. Механізм реакції метанування 37

 1.5.2. Особливості Со-Ni каталітичних систем 40

 1.5.3. Особливості Со-Fe каталітичних систем 41

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1 44

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА МЕТОДИ

ДОСЛІДЖЕННЯ 57

2.1. Вихідні матеріали та реактиви 57

2.2. Методики синтезу каталізаторів 57

2.3. Методи дослідження каталітичних властивостей каталізаторів 59

2.3.1. Метод дослідження каталітичної активності зразків в реакції

метанування СО2 59

2.3.2. Метод дослідження кінетики реакції метанування СО2 60

2.4. Методи дослідження фізико-хімічних властивостей каталізаторів 61

 2.4.1 Температурно-програмована десорбція 61

 2.4.2 Скануюча електронна мікроскопія (SEM) 62

 2.4.3 Рентгенофазовий аналіз 63

14

 2.4.4 Термогравіметричний аналіз 63

2.5. Визначення питомої поверхні 64

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2 66

РОЗДІЛ 3. КАТАЛІТИЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

ОБ’ЄМНИХ Cо-Ni КАТАЛІЗАТОРІВ 67

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3 98

РОЗДІЛ 4. КАТАЛІТИЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

НАНЕСЕНИХ Cо-Nі КАТАЛІЗАТОРІВ 99

4.1. Активність та фізичні властивості нанесених на оксид алюмінію

каталізаторів, синтезованих методом відновлення в емульсії. 99

4.2. Активність та фізичні властивості нанесених на оксид алюмінію

каталізаторів, синтезованих методом розкладу цитратів. 107

4.3. Активність та фізичні властивості нанесених на оксид алюмінію

каталізаторів, синтезованих методом розкладу нітратів. 112

4.4. Активність та фізичні властивості нанесених на карбід кремнію

каталізаторів. 120

4.5. Активність нанесених на ТРГ каталізаторів. 126

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4 132

РОЗДІЛ 5. КАТАЛІТИЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ 133

 Cо-Fe КАТАЛІЗАТОРІВ

5.1. Об’ємні Co-Fe каталізатори. 133

5.2.Активність нанесених Co-Fe каталізаторів. 156

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5 161

ВИСНОВКИ 162

ДОДАТОК 164

15

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ, ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ

І ТЕРМІНІВ

 СТАВ – цетилтриметиламоній бромід ;

ТРГ – терморозширений графіт;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

ТПДМС – метод термопрограмованої десорбції з масспектрометричною реєстрацією продуктів десорбції;

ТД – термодесорбційний;

W, % - відсоткова частка компоненту у суміші;

 CEM ЕДС – скануюча електронна мікроскопія з енерго-дисперсійним

кількісним мікроаналізом;

/Al2O3/Em – нанесені на оксид алюмінію зразки, отримані методом

відновлення в емульсії;

/Al2O3/Сt – нанесені на оксид алюмінію зразки, отримані методом

розкладу цитратів;

/Al2O3/Nt – нанесені на оксид алюмінію зразки, отримані методом

розкладу нітратів;

/SiC – нанесені на карбід кремнію зразки;

/ТРГ – нанесені на терморозширений графіт зразки;

/СF/300 – нанесені на вуглецеве волокно зразки, відновлені при 300°С;

/СF/450 – нанесені на вуглецеве волокно зразки, відновлені при 450°С;

16

ВСТУП

Актуальність теми. Основою світової енергетики в найближчій

перспективі залишаються ресурси горючих корисних копалин. Незважаючи

на великі успіхи в галузях ядерної та відновлюваної енергії, частка

використання вуглеводнів та їх сполук у якості енергоносіїв складає близько

65% від усього світового енергобалансу. Таке активне споживання

природного палива призводить до швидкого зростання кількості

вуглекислого газу в атмосфері.

Одним з найбільш цікавих та реальних шляхів вирішення цієї проблеми є

перетворення діоксиду вуглецю у газове пальне. Суть методу полягає у

використанні СО2 та електрохімічно генерованого водню для синтезу метану

за допомогою реакції Сабатьє.

Однак, хімічне метанування має ряд недоліків, таких як високі

температури та тиски, які необхідні для перебігу гідрогенування, відносно

невеликі виходи метану та наявність помітних кількостей «небажаних» газів

серед продуктів реакції. Всі ці проблеми можна вирішити шляхом

використання ефективного каталізатора та підбору оптимальних умов

перебігу процесу.

В останні десятиріччя досліджувалися каталізатори як на основі

перехідних металів (Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn тощо), так і на основі благородних

металів (Pt, Pd, Rh, Re, Ru тощо). З економічної точки зору бажаним є

використання саме неблагородних металів у якості активної фази. Також

були досліджені різноманітні носії та промотори, такі як SiO2, Al2O3, TiO2,

ZrO2, ZnO, Ga2O3, La2O3, MgO, тощо. Однак, залишається недослідженою

значна частина потенційно ефективних комбінацій активної фази, промотора

та носія. Також варто зазначити, що на даний момент немає єдиної думки

щодо самого механізму реакції гідрогенування СО2.

17

Отже, пошук нових каталізаторів метанування СО2, які працюють за

атмосферного тиску, та дослідження механізму перебігу даної реакції

залишається актуальною проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі фізичної хімії хімічного

факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка

згідно з держбюджетними темами №111БФ037-03 “Фізико-хімія

металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій та

вирішення екологічних проблем” (2011 – 2015 рр.) № держреєстрації

0111U006260, №116БФ037-03 “Нові функціональні наноматеріали та

нанокомпозити на основі гетерометалічних систем” (2016 – 2018 рр.)

№ держреєстрації 0116U002558.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було встановлення

закономірностей перебігу реакції метанування СО2 на двохкомпонентних

Со−Ni, Со−Fe масивних та нанесених металічних каталізаторах, вивчення їх

фізико-хімічних властивостей, визначення факторів впливу на їх активність

та селективність в реакції гідрогенування СО2 .

Завдання дослідження:

1) дослідити вплив складу каталізаторів за металами на їх морфологію,

фазовий та елементний склад поверхневого шару;

2) вивчити залежність активності змішаних масивних та нанесених

металічних каталізаторів від їх складу;

3) з’ясувати зв’язок між станом поверхневого шару каталізатора та

каталітичними властивостями;

4) дослідити кінетичні закономірності та визначити механізм перебігу

реакції метанування діоксиду вуглецю.

Об’єкт дослідження – реакція гідрогенування СО2 до метану на

двохкомпонентних Со−Ni, Со−Fe масивних та нанесених каталізаторах.

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості змішаних

каталізаторів; морфологія, хімічний та фазовий склад каталізаторів; стан

18

поверхневого шару каталізаторів; кінетика та механізм реакції метанування

СО2 на двохкомпонентних Со−Ni, Со−Fe масивних та нанесених металічних

каталізаторах.

Методи дослідження: температурна залежність активності каталізаторів

визначалася в проточному реакторі з хроматографічним аналізом реакційної

суміші; теплова десорбція аргону використовувалася для вимірювання

питомої поверхні (Sпит) каталізаторів; рентгенофазовий аналіз (РФА),

застосовувався для вивчення фазового складу каталізаторів;

термопрограмована десорбція з мас-спектрометричною реєстрацією

частинок, що десорбуються (ТПД МС), використовувалася для вивчення

стану поверхневого шару каталізаторів; скануюча електронна мікроскопія

(СЕМ) з енерго-дисперсійним кількісним мікроаналізом (ЕДС)

застосовувалася для вивчення морфології та елементного складу поверхні

каталізаторів; кінетичні закономірності вивчалися у безградієнтному реакторі

із хроматографічним аналізом компонентів реакційної суміші,

термогравіметричний аналіз використовувався для дослідження кінетики

відновлення оксидної фази.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше було проведено

систематичне дослідження Co-Ni, Co-Fe масивних каталізаторів в реакції

метанування СО2 за атмосферного тиску.

Показано, що для Co-Ni системи високоактивні каталізатори

знаходяться в області 80 мас.% кобальту, що відповідає наявності двох фаз αта ε- кобальту. Встановлено, що нітратний метод синтезу нанесених

каталізаторів дає можливість отримати високоактивний зразок складу

Co80Ni20/Al2O3/Nt, який за атмосферного тиску перетворює СО2 на СН4 зі

100 % селективністю при 275 °C.

Вперше показано, що масивний Co97Fe03 каталізатор за атмосферного

тиску перетворює СО2 на СН4 зі 100 % селективністю при 300°C.

Визначено, що перебіг реакції метанування на Со−Ni каталізаторах

відбувається за механізмом, який включає в себе поступове гідрогенування

19

молекули вуглекислого газу з утворенням поверхневих сполук форміатного

типу у якості проміжних продуктів, що було підтверджено даними ТПДМС.

Лімітуючою стадією є етап приєднання атома гідрогену до молекули

діоксиду вуглецю.

Запропоновано механізм перебігу процесу метанування на Со−Fe

каталізаторах через утворення поверхневих форм атомарного карбону, що

далі гідрогенується до метану. Лімітуючою стадією є утворення води, що

пов’язано з необхідністю видалення атому оксигену з активного центру.

Практичне значення одержаних результатів.

Отримано високоактивні, нанесений нітратним способом Co80Ni20 на

Al2O3 та масивний Co97Fe03 каталізатори, які за атмосферного тиску

перетворюють СО2 на СН4 зі 100% селективністю при 275 °C та 300 °C,

відповідно. Ці зразки можуть бути використані для створення ефективних

каталізаторів реакції метанування СО2 за атмосферного тиску.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом було проведено детальний

аналіз існуючої наукової літератури, виконано основний обсяг запланованих

експериментальних досліджень, було здійснено обробку та попередній аналіз

отриманих результатів, та викладено основні результати роботи у вигляді

наукових публікацій. Автором безпосередньо проводився синтез

каталізаторів, каталітичні та кінетичні дослідження.

Постановка задачі та розробка експериментальних методик

здійснювалась сумісно з науковим керівником д.х.н., проф. Іщенко О.В.

Аналіз та інтерпретація отриманих результатів проводився за участі

співавторів публікацій. Обговорення результатів ТПДМС-дослідження

виконано спільно із к.х.н., н.с. Бєдою О.А. Обговорення результатів

каталітичних досліджень проводилися з к.х.н., м.н.с. Захаровою Т.М. та

к.х.н., доц. Яцимирським А.В. РФА проводився за участю к.ф.-м.н., доц.

Філоненка М.М. (Національний педагогічний університет ім. Драгоманова)

та д.ф.-м.н.Ткача В.М. (Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля).

Вивчення кінетичних закономірностей проводилося разом із к.х.н., м.н.с.

20

Дяченко А.Г., к.х.н., доц. Гайдай С.В. та за участі студентів Османової Д.Е.,

Прошкіна І.В., Гринько В.С.

Апробація результатів дисертації. Матеріали роботи обговорювалися

на: ІІ Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми

хімії і хімічної технології» (Київ, 21-23 листопада 2016 р.), Ukraine conference

with international participation "Chemіstry, Physics and Technology of Surface"

devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface

Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop Nanostructured

Biocompatible/Bioactive Materials (Kyiv,17-18 May 2016, Ukraine), Дев’ятій

Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих

учених «Хімічні проблеми сьогодення», (Вінниця, 29-30 березня 2016 р.),

Десятій Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих

учених з міжнародною участю, (Вінниця, 27-29 березня 2017р.), Ukrainian

Conference with International participation “Chemistry, physics and technology of

surface” and Workshop “Nanosructured biocompatible/bioactive materials” (Kyiv,

24-25 May 2017, Ukraine), International conference on Oxide Materials for

Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (Lviv, May 29 –

June 2 2017, Ukraine), IXth International conference in chemistry Kyiv-Toulouse

(Kyiv, 4-7 June 2017, Ukraine), 19th International conference-school (Palanga, 27-

31 August 2017, Lithuania), XVIII Міжнародна конференція студентів та

аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 17-19 травня 2017 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 15 наукових праць – 5

наукових статей у тому числі 4 в українських фахових виданнях і 1 – в

науковому фаховому виданні, яке входить до міжнародних науко-метричних

баз даних та 10 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається зі вступу, огляду

літератури, методичної частини, оригінального матеріалу, поданого в п’ятьох

розділах, висновків та додатку. Роботу викладено на 161 сторінках

друкованого тексту, який містить 103 рисунки, 17 таблиць та бібліографію із

131 джерела

ВИСНОВКИ

ВпершебулопроведеносистематичнедослідженнямасивноїСо−

системиякепоказалощозразкиізвмістомкобальтувобластімас

проявляютьвисокукаталітичнуактивність–

метанузатемператури°таатмосферноготискуізселективністю

Високаактивністьзразківщоналежатьдоцьогоконцентраційного

діапазонуможебутиобумовленанаявністюуційобластіфазової

неоднорідностіодночасногоспівіснуванняαтаεфаз

ВстановленощоперебігреакціїметануванняСОнамасивнихСо−

каталізаторахвідбуваєтьсязамеханізмомякийвключаєвсебепоступове

гідрогенуваннямолекуливуглекислогогазузутвореннямповерхневих

проміжнихсполуктипуСНО

СНО



НСООН

Лімітуючоюстадієюєетап

приєднанняатомагідрогенудомолекулидіоксидувуглецюВиведене

кінетичнерівняннядобреузгоджуєтьсязрезультатамипроведених

кінетичнихдослідженьТакожпідтвердженнямцьогомеханізмувиступають

даніТПДМСаналізукотрідемонструютьприсутністьнаповерхні

фрагментівзтаяківідповідаютьпроміжнимсполукам

Встановленощонітратнийметодсинтезунанесенихкаталізаторівдає

можливістьотримативисокоактивнийзразокскладунанесенийна

якийзаатмосферноготискуперетворюєСОнаСНзі

селективністюпри°

ВпершебулопроведеносистематичнедослідженнямасивноїСо−

системиякепоказалощокаталізаторизвисокимвмістом–масСо

перетворюютьСОнаметанзі

селективністюпри°заатмосферноготискуДлясистемивцьому

діапазоніконцентраційіснуєобластьнеоднорідностідляякої

спостерігаєтьсядифузнийперехідвідфазγαдоεфазиТакимчиномсклад

найактивнішогокаталізаторавідповідаєсамепереходуγ↔εфаз

ЗапропонованомеханізмперебігупроцесуметануванняСОнамасивних

Со−каталізаторахчерезутворенняповерхневихформатомарногокарбону



щодалігідрогенуєтьсядометануЛімітуючоюстадієюєутворенняводищо

пов’язанознеобхідністювидаленняатомуоксигенузактивногоцентру

ВивченнякінетичнихзакономірностейперебігуреакціїметануванняСОна

масивнихСо−каталізаторахдозволилопідтвердитизапропонований

механізмтавивестикінетичнерівнянняякедобреузгоджуєтьсяз

результатамипроведенихекспериментівЩеоднимпідтвердженнямсаме

такогошляхупроходженняметануванняслугуютьданіТПДМСдосліджень

згідноякихбулозареєстрованолишедесорбціюНОСОтаСОзповерхні

каталізатораПричомупікинаТДпрофіляхНОСОтаСОє

симетричнимищовказуєнадисоціативниймеханізмдесорбції