

УДК 544.47:544.344+546.72+546.74+546.264-31

Р. Мешкінар, асп.;  
 О. Іщенко, д-р хім. наук;  
 Т. Захарова, канд. хім. наук;  
 А. Дяченко, канд. хім. наук  
 dyachenko-alla@yandex.ru  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

## АКТИВНІСТЬ Ni-Fe КАТАЛІЗАТОРІВ У РЕАКЦІЇ ГІДРОГЕНУВАННЯ CO<sub>2</sub>

*Досліджено властивості Ni-Fe каталізаторів у широкому діапазоні співвідношення концентрацій для реакції гідрогенування CO<sub>2</sub> та отримано стабільно високі показники каталітичної активності для зразка складу 80 мас.% Ni-20 мас.% Fe в інтервалі температур 300–500°C. Визначено оптимальну температуру відновлення каталізаторів до металічного стану та знайдено зв'язок між активністю Ni-Fe каталізаторів та їх фазовим складом.*

**Ключові слова:** реакція гідрогенування CO<sub>2</sub>, метанування, Ni-Fe каталізатори, каталітична активність.

**Вступ.** Необхідність скорочення використання традиційних викопних палив диктується не тільки їх обмеженими запасами, але і вимогами щодо зменшення викидів в атмосферу парникових газів. Одним з перспективних напрямків вирішення енергетичної проблеми є забезпечення альтернативним природному газу видом палива — каталітично отриманим з вуглекислого газу метаном. Відомо, що вуглекислий газ окрім шкоди, якої він завдає довіллію своїм парниковим впливом на клімат, може також слугувати сировиною для отримання метану, спиртів та інших органічних сполук [1, 2]. Метан і водень можуть стати заміниками багатьох видів пального, яке традиційно використовується в системах енергетики [3].

Каталітичне гідрогенування CO<sub>2</sub> у метан — реакція Сабатьє, або метанування — є важливим каталітичним процесом. Незважаючи на значний експериментальний доробок у напрямку пошуку каталізаторів реакції Сабатьє [4], підбір оптимальних умов для ефективного перебігу цього процесу триває.

Для пришвидшення процесу метанування вуглекислого газу використовуються як масивні так і нанесені гетерогенні каталізатори. До низки металів, які успішно каталізують реакцію метанування, входять Pd, Pt, Ru, Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn. Використання у промисловості благородних металів перешкоджає їх висока вартість. Серед інших широкий інтерес викликають нікель та залізо [5–7], які в індивідуальному вигляді дають високий рівень конверсії CO<sub>2</sub> та значний вихід метану, а отже можна припустити, що поєднання їх у сплаві приведе до створення високоефективного каталізатора гідрогенування CO<sub>2</sub>.

Метою роботи є дослідження каталітичної активності масивних Ni-Fe каталізаторів в широкому концентраційному діапазоні та встановлення оптимального співвідношення компонентів для одержання максимальних значень виходу та селективності по CH<sub>4</sub> в реакції гідрогенування CO<sub>2</sub>.

**Експериментальна частина.** У роботі досліджувалися каталітичні властивості системи Ni-Fe каталізаторів у широкому концентраційному інтервалі від 65 до 100 мас. % Ni з кроком у 5 мас. %.

Синтез каталізаторів проводили шляхом сумісного осадження заданого співвідношення нітратів металів амоніаком. Для цього розраховану кількість металів у необхідному співвідношенні розчиняли у концентрованої нітратній кислоті при нагріванні та перемішуванні, після чого охолоджували до кімнатної температури і осаджували розчином NH<sub>4</sub>OH. Для одержання твердого залишку зразки сушили спочатку при температурі 110°C протягом 4 год, а потім 5 годин при 300°C. Наступними етапами синтезу було відновлення отриманих оксидів до металевого стану газовою сумішшю (50 %об. H<sub>2</sub> – 50 %об. He) за атмосферного тиску протягом 1 години при

температурі 300°C з подальшим припрацюванням у реакційній суміші.

Вимірювання каталітичної активності проводили у проточному реакторі шляхом хроматографічного аналізу реакційної суміші газів, що складається із: 2,0 %об. CO<sub>2</sub>, 55 %об. H<sub>2</sub> та 43%об. He за допомогою хроматографа Shimadzu GC-2014. Швидкість загально-го потоку становила 0,1 л/хв., наважка зразка 1 г.

Вимірювання питомої поверхні проводили за методом низькотемпературної адсорбції аргону.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) застосовувався для дослідження термічних перетворень оксидних каталізаторів, а саме, для оцінки їх термічної стійкості та визначення температури відновлення оксидної фази до металевого стану. В цьому аналізі зразки нагрівали в атмосфері аргону при температурі від 30 до 850°C зі швидкістю 10°C/хв.

**Результати та їх обговорення.** За допомогою методу термогравіметричного аналізу було отримано дані, які описують процес відновлення суміші оксидів в потоці водню до металів (рис. 1 і 2), а також значення енергії активації процесів відновлення для активного та неактивного зразків.

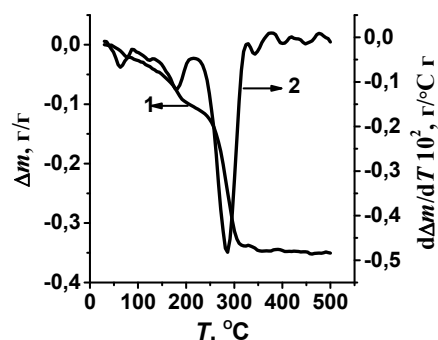


Рис. 1. Температурні залежності зміни маси зразка Ni<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> в інтегральній (1) та диференціальній формі (2).

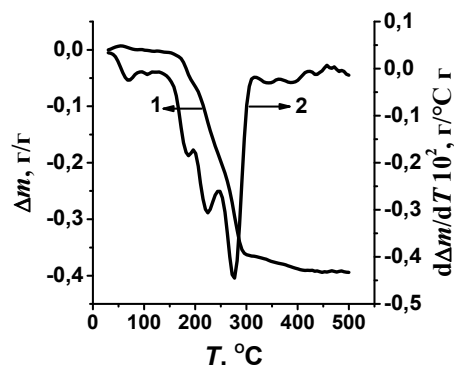


Рис. 2. Температурні залежності зміни маси зразка Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> в інтегральній (1) та диференціальній формі (2).

На диференціальній кривій (рис. 1.) видно, що можна виділити 3 етапи втрати маси, дві з яких зовсім незначні. Перші дві сходинки при 30°C і майже 180°C відповідають втраті фізично адсорбованої води, а найінтенсивніший пік спостерігається при температурі приблизно 285°C, що, згідно з [6], свідчить про відновлення оксидів Fe та Ni. Отже, ефекти втрати маси та їх температури узгоджуються з відповідними ефектами виділення газоподібної H<sub>2</sub>O та відновлення оксидів до металевого стану.

Згідно рис. 2 диференційна крива показує, що втрата маси в цьому зразку проходить у 4 стадії. В цьому випадку не спостерігається різкого піку як у випадку попереднього зразка. Як і на рис. 1. на перших стадіях йде втрата фізично адсорбованої води і, оскільки вона слабо зв'язана з поверхнею, зразки можуть її втрачати вже при невисоких температурах. Наступні стадії втрати маси при температурах 220 та 280°C говорять про поступове повне відновлення досліджуваного зразка.

Із даних термогравіметричного аналізу можна зробити висновок, що оптимальною для відновлення зразків Ni-Fe системи у потоці водню є температура 300°C.

З одержаних експериментальних даних втрати маси було розраховано енергію активації відновлення зразків ( $E_a$ ) для Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> та Ni<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>. Розрахунки проводилися із лінеаризованої логарифмічної залежності втрати мас від температури за формулою  $\ln \Delta m = -E_a / RT + \ln C$ , де  $\Delta m$  – зміна маси зразка,  $C$  – константа. Відповідно було отримано такі значення енергії активації:

$$E_a = 66 \text{ кДж/моль для зразка Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$$

$$E_a = 20 \text{ кДж/моль для зразка Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$$

Видно, що енергія активації процесу відновлення зразка Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> виявилася значно більшою за енергію відновлення зразка Ni<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>. Така велика різниця у значеннях енергії активації пояснюється тим, що в області 72–77 мас. % Ni за даними діаграми фазового стану [8] спостерігається утворення інтерметаліда FeNi<sub>3</sub>, тому відповідно енергія активації відновлення індивідуальної сполуки буде нижчою, аніж для твердого розчину  $\gamma$ +FeNi<sub>3</sub>, який існує в інтервалі концентрацій 60–70 мас. % та 80–100 мас. % Ni.

Фазовий склад зразків впливає також на значення питомої поверхні і як видно із таблиці 1 для зразків Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> та Ni<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> ці дані суттєво відрізняються.

Таблиця 1

Питома поверхня одержаних каталізаторів			
Склад, % мас.		Форма зразків	S <sub>пит.</sub> , м <sup>2</sup> /г
Ni	Fe		
80	20	оксидна	120
		відновлена	16
75	25	оксидна	58
		відновлена	2

Видно, що оксидна форма каталізаторів має високі значення питомої поверхні, які після процесу відновлення і переходу зразків у металічний стан значно зменшуються. Питома поверхня відновленого зразка, що містить 80% Ni у вісім разів вища за таку ж для зразка зі 75% Ni.

Склад зразків, синтезованих у широкому діапазоні концентрацій, та дані каталітичної активності наведено у табл. 2.

Як видно з даних, наведених вище, усі зразки, окрім одного, показали високі значення виходу метану при достатньо низьких температурах. Із них зразок 5 є найактивнішим, оскільки досягає максимального перетворення CO<sub>2</sub> в CH<sub>4</sub> при температурі у 350°C і при цьому вихід метану становить 62%. Водночас бачимо, що зразок 6 (Ni<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>) проявляє найнижчу активність і це при тому, що різниця у відсотковому співвідношенні компонентів, порівняно з ак-

тивним зразком, становить лише 5%. На думку авторів, таке різке пониження активності пов'язане із утворенням інтерметаліда FeNi<sub>3</sub> [8]. Нижче наведені результати дослідження каталітичної активності для активного (рис. 3.) та неактивного (рис. 4.) зразків.

Таблиця 2

Склад каталізаторів, температура максимального перетворення та % вихід CH<sub>4</sub>

Зразок	Склад, мас%		t <sup>max</sup> , °C	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> , %
	Ni	Fe		
1	100	0	400	60
2	95	5	370	62
3	90	10	350	58
4	85	15	360	60
5	80	20	350	62
6	75	25	350	14
7	70	30	400	49
8	65	35	350	48

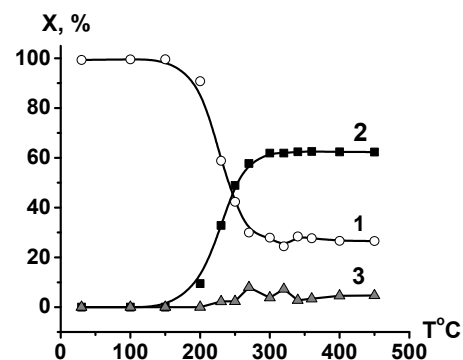


Рис. 3. Температурна залежність зміни концентрації вихідних речовин та продуктів реакції у процесі гідрогенування CO<sub>2</sub> для зразка Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>

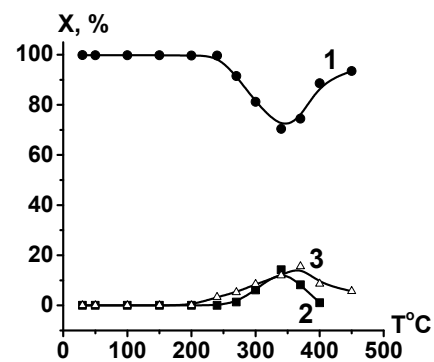


Рис. 4. Температурна залежність зміни концентрації вихідних речовин та продуктів реакції у процесі гідрогенування CO<sub>2</sub> для зразка Ni<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>

Як видно з рис. 3, активність зразка Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> підтверджується майже повною конверсією двоокису вуглецю з, водночас, високим виходом метану. Натомість зразок Ni<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> демонструє свою практично повну нездатність каталізувати процес метанування. Свідченням цього (рис. 4) є дуже низькі показники перетворення CO<sub>2</sub> та утворення CH<sub>4</sub>.

Ймовірно, така поведінка каталізатора пояснюється тим, що в цій області співвідношення концентрацій нікелю та феруму можливе існування інтерметалічної сполуки FeNi<sub>3</sub> [8]. Відомо, що каталітичні процеси перебігають на межі поділу фаз, тому утворення індивідуальної сполуки із точно визначеним складом призводить до зменшення межі поділу фаз і, як наслідок, зменшення активності зразка Ni<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>. Однак ці припущення потребують детального дослідження фазового складу зразків.

**Висновки.** Досліджено каталітичну активність Ni-Fe каталізаторів реакції гідрогенування CO<sub>2</sub> у інтервалі концентрацій (100–65 мас.%) Ni – (0–35 мас.%) Fe. Встановлено, що оптимальною температурою для відновлення оксидів металів до їх металевому стану є 300°C. Показано, що висока каталітична активність в реакції метанування CO<sub>2</sub> спостерігається для зразків в інтервалах 60–70% мас. Ni та 80–100% мас. Ni. Зразок, що складається з 80% Ni та 20% Fe дає максимальний вихід метану (62%) при температурі 350°C.

**Список використаних джерел**

1. Wei Wang, Shengping Wang, Xinbin Ma, Jinlong Gong. Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 3369–4260.
2. Wei Wang. Front. Chem. Sci. Eng., 2011, 5(1), 2–10.

R. Meshkinifar, асп.,  
E. Ищенко, д-р хім. наук,  
T. Захарова, канд. хім. наук,  
A. Дяченко, канд. хім. наук  
dyachenko-alla@yandex.ru  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### АКТИВНОСТЬ Ni-Fe КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ CO<sub>2</sub>

*Исследованы свойства Ni-Fe катализаторов в широком диапазоне соотношения концентраций для реакции гидрирования CO<sub>2</sub> и получены стабильно высокие показатели каталитической активности для образца, содержащего 80 масс.% Ni и 20 масс.% Fe, в интервале температур 300–500°C. Также определена оптимальная температура восстановления катализаторов в металлическое состояние и установлена связь между активностью Ni-Fe катализаторов и их фазовым составом.*

*Ключевые слова:* реакция гидрирования CO<sub>2</sub>, метанирование, Ni-Fe катализаторы, каталитическая активность.

R. Meshkinifar, PhD student,  
O. Ishchenko, Dr. Sci.,  
T. Zakharova, PhD,  
A. Dyachenko, PhD  
dyachenko-alla@yandex.ru  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### ACTIVITY OF Ni-Fe CATALYSTS IN THE REACTION OF CO<sub>2</sub> HYDROGENATION

*Under the same condition, a series of the catalysts of Ni-Fe system with different metal ratio (100–65 mass. % of Ni — 0–35 mass. % of Fe) were prepared by coprecipitation method with NH<sub>4</sub>OH as a precipitation agent. All samples were reduced by He+H<sub>2</sub> mixture from oxide form to the metal state and then they were used in methane production from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. The optimal temperature (300°C) of Ni-Fe oxides reduction to metal condition was determined by TGA method. Based on the experimental data on loss of mass, activation energy (E<sub>a</sub>) of samples' reduction for Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> and Ni<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> was estimated. The explanation of such a significant difference in activation energy rates is the formation of intermetallic FeNi<sub>3</sub> in the range of 72–77 mass % of Ni, as well as that the reduction activation energy of a particular substance is lower than in solid solution of γ+FeNi<sub>3</sub> within the concentration range of 60–70 mass. % and 80–100 mass. % of Ni.*

*Investigation of catalytic activity of Ni-Fe systems in the reaction of CO<sub>2</sub> hydrogenation was performed. Among the tested samples, Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> catalyst with the most specific surface area showed the best performance at 300–500°C, and the methane yield amounted to 62%. Ni<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> sample with smallest specific surface area showed the worst catalytic performance in term of conversion of CO<sub>2</sub> and yield for CH<sub>4</sub>. The correlation between samples' phase composition and their catalytic activity was estimated.*

*Keywords:* reaction of CO<sub>2</sub> hydrogenation, methanation, Ni-Fe catalysts, catalytic activity.

УДК 544.272

O. Яковенко, асп.  
eveon@ukr.net;  
В. Півницька, студ.;  
В. Казіміров, д-р хім. наук;  
O. Роїк, канд. хім. наук;  
В. Сокольський, д-р хім. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### СТРУКТУРА РОЗПЛАВІВ Al-Ge-Ni ВЗДОВЖ ПЕРЕРІЗУ Al<sub>60</sub>Ge<sub>40</sub> – Al<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>

*Рентгенодифракційним методом та методом оберненого Монте-Карло проведено комплексне дослідження структури розплавів системи Al-Ge-Ni вздовж перерізу Al<sub>60</sub>Ge<sub>40</sub> – Al<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>. Встановлено суттєвий вплив нікелю на формування атомної структури потрібних розплавів, що обумовлено інтенсивною взаємодією атомів в парах Al-Ni та Ge-Ni, показано існування мікрогрупувань рідкого германію в розплаві складу Al<sub>61</sub>Ge<sub>28</sub>Ni<sub>10,5</sub> та мікрогрупувань, близьких за складом до інтерметаліду Ni<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> в розплаві складу Al<sub>61</sub>Ge<sub>15</sub>Ni<sub>24</sub>.*

*Ключові слова:* розплав Al-Ge-Ni, метод оберненого Монте Карло, локальна структура розплаву.

**Вступ.** Сплави алюмінію з нікелем широко використовуються в авіаційній та космічній промисловості і відомі як суперсплави. Одним з основних методів з'єднання деталей із цих сплавів є дифузійне зварювання, що передбачає застосування хімічно спорідненого матеріалу з нижчою температурою плавлення. Зручним кандидатом є потрібні сплави Al-Ge-Ni завдяки тому факту, що германій з алюмінієм та нікелем у твердому стані формують евтектики. Якщо фазові рівноваги в твердих сплавах системи

Al-Ge-Ni досить добре досліджені, то структура рідкої фази ще потребує детального вивчення.

Потрібні сплави Al-Ge-Ni з вмістом нікелю ≤ 50 ат.% утворюють ряд потрібних сполук: τ<sub>1</sub> (AlGeNi<sub>2</sub>, просторова група оС24, тип CoGe<sub>2</sub>), τ<sub>2</sub> (Al<sub>15</sub>Ge<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>, просторова група с188) та τ<sub>3</sub> (Al<sub>4</sub>Ge<sub>6</sub>Ni<sub>5</sub>, просторова група сF12, тип CaF<sub>2</sub>), що співіснують поряд з кристалічним германієм та бінарними інтерметалідами Al<sub>3</sub>Ni, Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> та AlNi [1], причому розчинність Германію в Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> сягає 3,0 ат.%, а