

УДК 541.128

Структура и магнитные свойства оксидных катализаторов Fe,Ni(Zr)/Al в условиях реакции метанирования диоксида углерода

Ш. Ф. Тагиева¹, Н. М. Алиева¹, Э. Г. Исмаилов¹, Р. Д. Гасымов²

¹ Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
просп. Ходжалы, 30, Баку Az1025, Азербайджан. E-mail: tshaxla@mail.ru

² Институт радиационных исследований НАН Азербайджана
ул. Бахтияр Вагабзаде, 9, Баку Az1143, Азербайджан

Показано, что в условиях реакции метанирования диоксида углерода оксидный катализатор Fe,Ni(Zr)/Al представляет собой наноструктурированную систему с размером частиц 6—8 нм и является суперпарамагнетиком. Исследование железо-никелевых катализаторов in situ показало, что формирование высокодисперсных оксидных структур Fe-Ni зависит от содержания Fe. Рассмотрена схема механизма метанирования CO₂, которая в случае Zr-содержащих катализаторов включает стадию образования диоксиметиленовых групп с их последующим гидрированием до формальдегида.

Ключевые слова: диоксид углерода; метанирование; оксидные катализаторы Fe,Ni/Al и Fe,Zr/Al; суперпара/ферромагнитные частицы.

Создание эффективных методов конверсии диоксида углерода в ценные химические продукты является одним из наиболее важных направлений работ, нацеленных на утилизацию парниковых газов, присутствующих в атмосфере [1—3]. Среди них наибольшее практическое значение имеют процессы каталитического гидрирования диоксида углерода. Этим способом могут быть получены метан, метанол, синтез-газ, компоненты моторного топлива и т. п. [4—7]. Температура является основным фактором, влияющим на равновесие реакции метанирования: $\text{CO}_{2(\text{г})} + 4\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. Эта реакция экзотермична: $\Delta H = -165$ кДж/моль, $\Delta G = -113,5$ кДж/моль. Термодинамика благоприятствует протеканию метанирования CO₂ в мягких условиях, поскольку свободная энергия Гиббса этой реакции отрицательна в достаточно широком интервале температур. Вместе с тем значение свободной энергии Гиббса быстро увеличивается с ростом температуры и при 773 К и выше становится положительным, что приводит к реализации реакции парового риформинга метана, обратной реакции метанирования. Поэтому для реализации реакции метанирования диоксида углерода катализатор должен быть активным при относительно невысоких температурах и

селективным в отношении образования метана [8]. Наиболее подробно в указанных реакциях исследованы никелевые катализаторы. Для приготовления этих катализаторов используют целый ряд носителей, прежде всего оксиды алюминия, магния, кальция, алюмосиликаты, а также оксиды кремния, хрома, кизельгур, керамику, каолин, алюминаты кальция и др. [9]. В качестве катализаторов исследованы также бинарные, железо-никелевые композиции с различным соотношением Fe : Ni, а также многокомпонентные сплавные и интерметаллические катализаторы [9, 10]. Проводимые исследования в этом направлении в основном ориентированы на модифицирование носителя путем введения структурного и/или функционального промотора, а также на использование в качестве носителя иных материалов. Несмотря на наличие достаточно большого числа исследований в этой области, вопросы, касающиеся поиска активного и стабильного катализатора метанирования CO₂, выяснения природы активных центров этих катализаторов и механизма каталитических реакции, до сих пор являются предметом дискуссий [11, 12].

В настоящей работе приведены результаты исследования оксидных композиций железо-никель-алюминий и железо-цирконий-алюминий в качестве

Таблица 1

Значения активности, селективности и выхода в реакции гидрирования CO_2 ($\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 4$) в присутствии катализаторов Fe,Zr/Al и Fe,Ni/Al

| Катализатор | T, К | Конверсия, % | CH_4 | | C_2H_6 | | CO | |
|---------------------|------|--------------|------------------|----------|------------------------|----------|------------------|----------|
| | | | Селективность, % | Выход, % | Селективность, % | Выход, % | Селективность, % | Выход, % |
| 5 % Fe, 15 % Zr/Al | 573 | 12,0 | 96,3 | 11,9 | — | — | 3,7 | 0,4 |
| | 623 | 14,0 | 94,7 | 13,3 | — | — | 5,3 | 0,7 |
| | 673 | 18,0 | 90,6 | 16,3 | 2,4 | 0,4 | 7,0 | 1,3 |
| 20 % Fe, 15 % Zr/Al | 573 | 14,0 | 95,6 | 13,4 | — | — | 4,4 | 0,6 |
| | 623 | 17,0 | 91,6 | 15,6 | 1,2 | 0,2 | 7,2 | 1,2 |
| | 673 | 20,0 | 85,1 | 17,2 | 5,7 | 1,14 | 9,2 | 1,84 |
| 35 % Fe, 15 % Zr/Al | 573 | 19,0 | 94,3 | 17,9 | — | — | 5,7 | 1,1 |
| | 623 | 21,5 | 89,4 | 19,2 | 2,2 | 0,5 | 8,4 | 1,8 |
| | 673 | 24,0 | 81,3 | 19,5 | 5,3 | 1,3 | 13,4 | 3,2 |
| 5 % Fe, 15 % Ni/Al | 573 | 45,0 | 84,4 | 38,0 | 6,4 | 2,9 | 9,2 | 4,1 |
| | 623 | 73,0 | 75,4 | 55 | 9,6 | 7,0 | 15,0 | 11,0 |
| | 673 | 75,0 | 65,1 | 49 | 10,0 | 7,5 | 24,9 | 18,5 |
| 20 % Fe, 15 % Ni/Al | 573 | 35,4 | 86,9 | 30,8 | 5,9 | 2,1 | 7,2 | 2,5 |
| | 623 | 42,2 | 80,2 | 37,6 | 1,4 | 0,6 | 9,4 | 4,0 |
| | 673 | 45,7 | 72,4 | 33,1 | 12,3 | 5,6 | 15,3 | 7,0 |
| 35 % Fe, 15 % Ni/Al | 573 | 35,7 | 84,5 | 30,2 | 7,1 | 2,5 | 8,4 | 3,0 |
| | 623 | 45,4 | 77,2 | 35,0 | 10,7 | 4,9 | 12,1 | 5,5 |
| | 673 | 47,0 | 69,6 | 32,6 | 10,9 | 5,1 | 19,7 | 9,3 |

катализаторов метанирования диоксида углерода, влияния их состава на магнитные и каталитические свойства указанных композиций, обсуждаются вопросы, касающиеся природы активных центров катализаторов и механизма реакции метанирования CO_2 .

Экспериментальная часть

Общее содержание и распределение Fe, Ni, Zr в образцах катализаторов определяли с использованием рентгеновского флуоресцентного микроскопа XGT-7000 («Horiba») путем сканирования с пятном луча диаметром 10 мкм в 4 произвольно выбранных точках на поверхности зерен катализатора. Фазовый состав образцов определяли с использованием рентгеновского дифрактометра XRD TD 3500 (Китай). Спектрометры JES-PE-3 («Jeol») и EMX-Micro («Bruker») с рабочими частотами 9,3 и 9,8 ГГц соответственно использованы для идентификации магнитных частиц в образцах катализатора при комнатной температуре до и после реакции метанирования, а также в режиме *in situ*, т. е. в условиях протекания реакции метанирования CO_2 . Поскольку в составе катализаторов могут одновременно присут-

ствовать как частицы магнетита (Fe_3O_4), гематита (Fe_2O_3) и др., которые проявляют ферромагнитные или суперпарамагнитные свойства, так и структуры с парамагнитными свойствами (изолированные катионы Fe^{3+}), для обозначения их электронных спектров использовали термины ЭМР (если структуры обладали ферромагнитными, супермагнитными свойствами и др.), а также ЭПР (если структуры обладали парамагнитными свойствами). Каталитические испытания образцов в гидрировании CO_2 при молярном отношении $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3(4,5)$ проводились в проточном реакторе при атмосферном давлении в диапазоне 573—773 К с хроматографическим анализом газофазных продуктов реакции в режиме онлайн. Предварительную обработку образцов катализатора проводили в токе водорода при той же температуре в течение 1 ч. Катализаторы Fe-Ni(Zr)/ Al_2O_3 получены путем пропитки γ -оксида алюминия водными растворами нитратов железа, никеля и циркония хлорида с последующей сушкой при 393 К и прокаливанием при 773 К. Состав исследованных катализаторов приведен в табл. 1.

Таблица 2

Содержание элементов в каждой из произвольно выбранных 4 точек поверхности сканирования исходных оксидных катализаторов 35 % Fe,15 % Zr/Al и 5 % Fe,15 % Ni/Al

| Элемент | Линия | % мас. | Формула | % мас. | Элемент | % мас. | Формула | % мас. |
|------------------|-------|--------|--------------------------------|--------|------------------|--------|--------------------------------|--------|
| ²⁶ Fe | K | 25,0 | Fe ₂ O ₃ | 35,7 | ²⁶ Fe | 4,1 | Fe ₂ O ₃ | 5,8 |
| ⁴⁰ Zr | K | 10,9 | ZrO ₂ | 14,8 | ²⁸ Ni | 13,3 | NiO | 16,9 |
| ¹³ Al | K | 31,5 | Al ₂ O ₃ | 49,5 | ¹³ Al | 39,6 | Al ₂ O ₃ | 77,3 |
| O | | 32,6 | — | — | O | 43,0 | — | — |
| ²⁶ Fe | K | 24,2 | Fe ₂ O ₃ | 34,6 | ²⁶ Fe | 3,4 | Fe ₂ O ₃ | 4,9 |
| ⁴⁰ Zr | K | 12,1 | ZrO ₂ | 16,3 | ²⁸ Ni | 12,1 | NiO | 15,4 |
| ¹³ Al | K | 26,0 | Al ₂ O ₃ | 49,1 | ¹³ Al | 40,1 | Al ₂ O ₃ | 79,7 |
| O | | 37,7 | — | — | O | 44,4 | — | — |
| ²⁶ Fe | K | 25,6 | Fe ₂ O ₃ | 36,5 | ²⁶ Fe | 5,18 | Fe ₂ O ₃ | 7,4 |
| ⁴⁰ Zr | K | 10,7 | ZrO ₂ | 14,5 | ²⁸ Ni | 14,0 | NiO | 17,8 |
| ¹³ Al | K | 25,9 | Al ₂ O ₃ | 49,0 | ¹³ Al | 39,1 | Al ₂ O ₃ | 74,8 |
| O | | 37,8 | — | — | O | 41,72 | — | — |
| ²⁶ Fe | K | 25,8 | Fe ₂ O ₃ | 40,2 | ²⁶ Fe | 4,3 | Fe ₂ O ₃ | 6,1 |
| ⁴⁰ Zr | K | 13,0 | ZrO ₂ | 17,5 | ²⁸ Ni | 14,9 | NiO | 19,0 |
| ¹³ Al | K | 22,4 | Al ₂ O ₃ | 42,3 | ¹³ Al | 40,7 | Al ₂ O ₃ | 74,9 |
| O | | 38,8 | — | — | O | 40,1 | — | — |

Результаты и обсуждение

Состав газообразных продуктов гидрирования CO₂ на оксидных катализаторах Fe,Zr/Al и Fe,Ni/Al при различных температурах представлен в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что для оксидных железо-никель-алюминиевых катализаторов наибольшие показатели активности в реакции метанирования CO₂ достигаются при их составе 5 % Fe,15 % Ni/Al и температуре 623 К, а оксидных железо-цирконий-алюминиевых катализаторов — при их составе 35 % Fe,15 % Zr/Al и температуре 673 К. Сопоставление приведенных в таблице данных показывает, что в метанировании диоксида углерода железо-никельсодержащие катализаторы более активны, чем железо-циркониевые. Нами показано, что в присутствии железо-никельсодержащих катализаторов образование метана начинается при температуре 473 К с достижением максимального выхода в температурном интервале 573—623 К. При 623 К выход метана составляет 38 и 55 % для соотношений CO₂ : H₂ = 1 : 3 и CO₂ : H₂ = 1 : 4,5 соответственно. Рост содержания железа в образцах с 5 до 35 % мас. практически не сказывается на селективности реакции по метану (84,4÷86,9 % при 573 К). С ростом температуры реакции от 573 до 673 К для образца 5 % Fe, 15 % Ni/Al селективность по метану уменьшается с 84,4 до 65,1 %, при этом растет содержание CO от 9,2 до 24,9 %, а также содержание этана от 6,4 до 10,0 %.

В табл. 2 приведены результаты исследования элементного состава путем сканирования поверхности оксидных катализаторов 35 % Fe,15 % Zr/Al и 5 % Fe,15 % Ni/Al с использованием рентгенофлуоресцентного микроскопа.

Данные, приведенные в табл. 2, получены путем сканирования поверхности образцов лучем с диаметром пятна 10 мкм. Как видно из табл. 2, содержание железа, никеля и циркония в образцах катализатора до проведения реакции метанирования в различных точках сканирования практически одинаково. Аналогичная картина наблюдается и после проведения реакции метанирования в течение 2 ч.

На рис. 1, а, б приведены данные рентгеновской дифракции исследуемых катализаторов, которые показывают, что в прокаленных на воздухе при 773 К образцах оксидных катализаторов 5 % Fe,15 % Ni/Al идентифицируются оксиды Fe₂O₃, γ-Al₂O₃, а также фазы FeAl₂O₄ и NiAl₂O₄, а в образцах оксидных катализаторов 35 % Fe,15 % Zr/Al — фазы Fe₂O₃, t-ZrO₂, γ-Al₂O₃ (рис. 1, а). При восстановлении образцов 5 % Fe,15 % Ni/Al в токе водорода в течение 1 ч при 573, 673 и 773 К (рис. 1, б) в дифрактограммах указанных оксидных структур идентифицируются фазы Fe₃O₄ (31,2 (220); 36,8 (311); 38,5 (222); 44,8 (400); 55,6 (422); 593 (511); 65,2 (440) (PDF #00-026-1136)), γ-Al₂O₃ (31,9 (220); 37,5 (311); 39,3 (222); 45,7 (400); 56,7 (422); 60,5 (511); 66,6 (440) (PDF #00-050-0741)) и металлического никеля (44,4 (111);

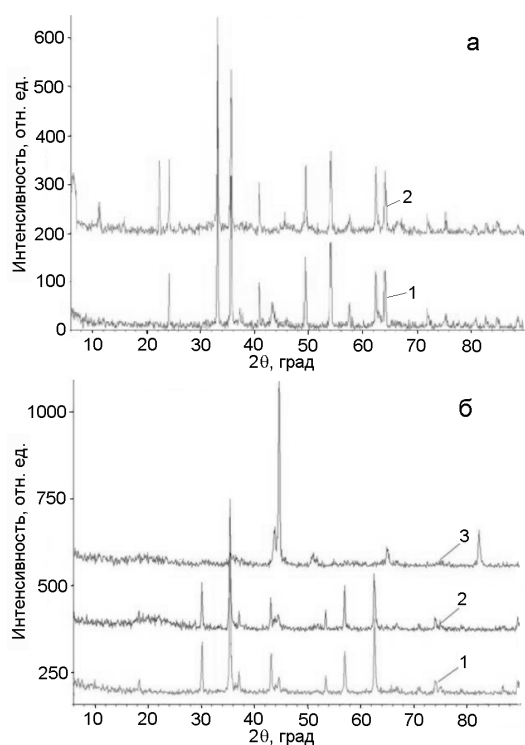


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы оксидных катализаторов Fe,Ni/Al и Fe,Zr/Al: *a* — зарегистрированные при комнатной температуре для образцов 5 % Fe,15 % Ni/Al (1) и 35 % Fe,15 % Zr/Al (2), прокаленных на воздухе при 773 К; *б* — 5 % Fe,15 % Ni/Al, восстановленного в токе H₂ в течение 1 ч при 573 (1), 673 (2) и 773 К (3).

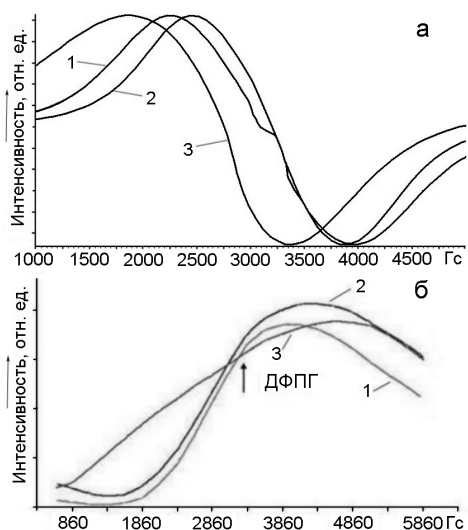


Рис. 2. Спектры ЭМР: *a* — зарегистрированные при комнатной температуре для образца 5 % Fe,15 % Ni/Al, восстановленного в токе H₂ в течение 1 ч при 573 (1), 673 (2) и 773 К (3); *б* — зарегистрированные при комнатной температуре для образца 5 % Fe,15 % Ni/Al, прокаленного на воздухе при 773 К в течение 4 ч (3) и зарегистрированные при 553 К после выдержки его при этой температуре в токе CO₂/H₂ с соотношением 1/3 (1) и 1/4 (2) в течение 1 ч.

Таблица 3

Значения параметров спектров ЭМР, зарегистрированных при комнатной температуре, образцов оксидных катализаторов Fe,Ni/Al, прокаленных на воздухе при 773 К и затем восстановленных в токе водорода при различной температуре

| Образец | <i>T</i> , К | ΔH , Гс | <i>g</i> | <i>I</i> _{отн} | $\gamma \cdot 10^{-6}$ |
|---------|--------------|-----------------|----------|-------------------------|------------------------|
| 1 | 573 | 1959,3 | 2,272 | 2,86 | 10,3 |
| | 673 | 2207,8 | 2,250 | 2,55 | 12, 4 |
| | 773 | 1860,4 | 2,230 | 2,84 | 9,8 |
| 2 | 573 | 1509,5 | 2,243 | 1,96 | 4,5 |
| | 673 | 1705,4 | 2,228 | 0,33 | 1,0 |
| | 773 | 1417,9 | 2,238 | 5,53 | 11,1 |
| 3 | 573 | 2440,2 | 2,392 | 1,98 | 11,8 |
| | 673 | 2043,1 | 2,185 | 2,61 | 10,9 |
| | 773 | 2016,9 | 2,244 | 2,12 | 8,6 |

Примечание. Образец 1 — 20 % Fe,15 % Ni-65 % Al₂O₃; 2 — 5 % Fe,15 % Ni-80 % Al₂O₃; 3 — 35 % Fe,15 % Ni-50 % Al₂O₃; *T* — температура восстановления катализатора в токе H₂, К; ΔH — ширина линии ЭПР, Гс; *g* — спектроскопический фактор; *I*_{отн} — относительная интенсивность; γ — интегральная интенсивность; $\gamma = (\Delta H)^2 I_{отн}$.

51,6 (200); 76,0 (220) (PDF #00-001-1258)). Из приведенных дифрактограмм следует, что с ростом температуры восстановления образцов увеличивается интенсивность линий, характерных для металлического никеля.

На рис. 2 приведены спектры ЭМР образцов оксидного катализатора 5 % Fe,15 % Ni/Al после термообработки и восстановления в различных условиях, зарегистрированные при разных температурах.

Представленные на рис. 2 спектры ЭМР являются характерными для образцов железо-никельсодержащих композиций, имеющих суперпара/ферромагнитную природу. Как видно из рис. 2, *a* и данных табл. 3, условия термообработки образцов заметно влияют на их магнитные характеристики. На рис. 2, *б* приведены спектры ЭМР оксидного катализатора 5 % Fe,15 % Ni/Al в условиях реакции. Эти спектры заметно отличаются от спектра ЭМР образца того же состава, измеренного при комнатной температуре, что обусловлено изменением магнитного состояния катализатора. По приведенным спектрам согласно методике [13, 14] рассчитаны размеры магнитных частиц, идентифицированных как при комнатной температуре, так и в условиях реакции при температуре 573 К. Расчеты показывают, что в реакционной газовой смеси при температурах реакции катализатор является суперпарамагнетиком

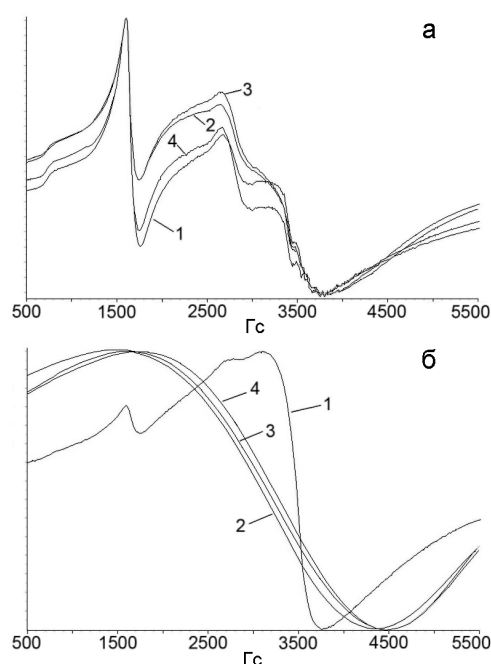


Рис. 3. Спектры ЭМР исходных (1) и восстановленных при 300 (2), 400 (3) и 500 °С (4) образцов 5 % Fe-15 % Zr-80 % Al (а) и 35 % Fe-15 % Zr-50 % Al (б): 1 — прокаленный в токе воздуха в течение 2 ч при 500 °С; 2, 3, 4 — восстановленные в токе H₂ при 300, 400 и 500 °С соответственно.

и представляет собой наноструктурированную оксидную систему с размером частиц примерно 6—8 нм. Магнитные свойства этих систем могут меняться от ферромагнитного до суперпарамагнитного за счет изменения среднего размера частиц, их распределения по размерам в структуре катализатора при его термообработке в различных средах и условиях реакции.

На рис. 3 приведены спектры ЭМР образцов, зарегистрированные при комнатной температуре. Видно, что спектр ЭМР исходного образца оксидного катализатора 5 % Fe, 15 % Zr/Al, окисленного при 500 °С в токе воздуха, представляет собой суперпозицию как минимум трех сигналов — широкого со средним g -фактором, равным 2,3, и шириной $\Delta H \approx 140$ мТл, довольно узкого с g -фактором, равным 4,21, и плеча с $g \approx 7,2$. При восстановлении форма и интенсивность этого сигнала заметно изменяются, расщепляясь на два сигнала с g -факторами $\sim 2,0$ и 2,9. Для исходного образца оксидного катализатора 35 % Fe, 15 % Zr/Al, окисленного при 500 °С в токе воздуха, наблюдается спектр ЭМР, состоящий из суперпозиции трех сигналов. Составляющие этого спектра с $g = 4,21$ мало заметны, плечо с $g = 7,2$ практически не проявляется. Этот спектр обусловлен в основном магнитными частицами, характеризующимися g -фактором $\sim 2,0$ и шириной $\Delta H \approx 110$ мТл. При восстановлении

спектр ЭМР этого образца полностью меняется и наблюдается во всех случаях (рис. 3, б) широкий, слегка асимметричный изотропный сигнал со средними значениями g -фактора 2,25—2,42 и шириной $\Delta H \approx 290$ —310 мТл в зависимости от температуры восстановления в водороде. Можно полагать, что наблюдаемый для окисленных при 500 °С на воздухе образцов сигнал ЭПР с g -фактором $\sim 2,0$ и шириной $\Delta H \approx 110$ мТл обусловлен наночастицами Fe₂O₃, а сигнал ЭМР со средними значениями g -фактора 2,25—2,42 и шириной $\Delta H \approx 290$ —310 мТл принадлежит ферромагнитным частицам Fe₃O₄ [13]. Его появление связано, скорее всего, с восстановлением части ионов железа Fe³⁺ в исходных оксидных структурах железа до Fe²⁺ и образованием оксидных структур со смешанной степенью окисления железа типа магнетита Fe₃O₄, которые, кластеризуясь, образуют магнитно-концентрированные фазы. Отметим, что интенсивности сигнала с g -фактором, равным 4,21, и плеча с $g \approx 7,2$ практически не изменяется при обработке катализатора в токе водорода при 573, 673, 773 К, а также с ростом содержания железа в образцах. Это дает основание считать, что сигналы с $g = 4,21$ и 7,20 могут быть отнесены к изолированным ионам Fe³⁺ в кристаллических полях ромбической и аксиальной симметрии соответственно, тогда как резонанс с $g \approx 2,0$ обусловлен ионами Fe³⁺, связанными с обменными взаимодействиями в магнитно-концентрированной фазе [13].

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют заключить следующее.

В катализаторах до и после реакции метанирования присутствуют суперпара/ферромагнитные частицы металлического никеля, возможно Fe-Ni, и их оксидные формы (оксидные катализаторы Fe,Ni/Al), а также оксидные формы железа (оксидные катализаторы Fe,Zr/Al). Размер этих частиц, оцененный из спектров ЭМР согласно методике [14, 15], составил от 6 до 20 нм. При этом размер частиц увеличивается с ростом температуры прокалки образцов на воздухе. Форма (ширина, интенсивность) спектров ЭМР зависит от состава образцов.

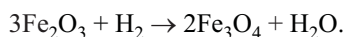
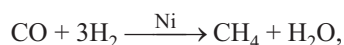
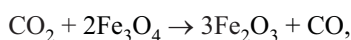
Замена циркония на никель в составе оксидного катализатора Fe,Zr/Al заметно влияет на магнитное состояние каталитической композиции, обусловленное изменением природы взаимодействия активных компонентов между собой и с оксидом алюминия.

Активность катализатора зависит от его восстановленности. В то же время размер частиц катализатора также зависит от степени восстановления. Поэтому можно предположить, что активность катализатора в гидрировании CO₂ зависит от размера частиц в образцах.

Измерения ЭМР в условиях реакции показывают, что в условиях реакции оксидный катализатор Fe,Ni/Al является суперпарамагнетиком и представляет собой наноструктурированную оксидную систему с размером магнитных частиц ~6—8 нм. Магнитные свойства этих систем изменяются за счет изменения среднего размера частиц, их распределения по размерам в структуре катализатора при термообработке в различных условиях.

Показано, что в присутствии катализаторов, приготовленных на основе оксидов железа, кобальта, хрома и никеля, реакция метанирования диоксида углерода начинается при 523 К, оптимальный диапазон температур для ее осуществления составляет 573—623 К. Исходное состояние катализатора характеризуется окисленными фазами железа, никеля. В присутствии водорода при температурах ~573 К железо- и никельсодержащие фазы восстанавливаются соответственно до магнетита и металлического никеля. На образование этих фаз указывают данные рентгенофазового анализа и ЭМР-спектроскопии.

Предполагается, что метанирование диоксида углерода водородом протекает с участием железо-никельсодержащих магнитных частиц с промежуточным образованием монооксида углерода по схеме



На первой стадии CO_2 восстанавливается до CO . Далее происходит гидрирование CO до $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. При повышенных температурах (>623 К) выход метана снижается, в продуктах увеличивается концентрация CO за счет реакции паровой конверсии метана.

Для оксидных железо-никелевых катализаторов конверсия CO_2 зависит от соотношения активных элементов никеля и железа. Наибольший выход по метану наблюдается при соотношении $\text{Ni} : \text{Fe} > 1$. В то же время ЭМР-спектроскопическое исследование оксидных железо-никелевых катализаторов в условиях *in situ* показало важную роль железа в формировании высокодисперсного состояния железо-никелевых оксидных структур и зависимость дисперсности активной фазы катализатора от содержания Fe в ее составе.

Следует ожидать, что процесс гидрирования CO_2 может протекать как с участием железо-никелевых структур, так и с отдельным участием активных компонентов. При 623 К железо-никельсодержащие оксидные структуры восстанавливаются соответ-

ственно до магнетита Fe_3O_4 и частиц металлического никеля. В условиях реакции магнетит может окисляться диоксидом углерода и образующийся в результате этой реакции CO гидрироваться водородом с участием никелевых частиц. Следовательно, можно предположить, что в обоих случаях образование метана осуществляется через стадию образования CO . Как показали выполненные нами исследования, оксидные железо-никелевые катализаторы сохраняют высокую дисперсность при содержании железа до 5,0 % мас. в составе образцов. В этих условиях дезактивация катализатора, обусловленная образованием кокса, не наблюдается.

Для оксидных катализаторов Fe-Zr/Al также характерно наличие суперпара/ферромагнитных фаз в восстановленных образцах и усиление метанирования при увеличении отношения $\text{Fe} : \text{Zr} > 1$. Реакция метанирования двуокиси углерода на катализаторах как железо-никелевых, так и железо-циркониевых может протекать по схожей схеме. При этом в случае Zr-содержащих катализаторов механизм метанирования может включать также стадию образования диоксиметиленовых групп, которые затем гидрируются до формальдегида [16—18]. Дальнейшие превращения протекают аналогично превращениям, наблюдаемым при гидрировании CO [19].

Литература

1. Olah G. A., Goepfert A., Prakash G. K. S. // *J. Org. Chem.* — 2009. — **74**. — P. 487—498.
2. Riduan S. N., Zang Y. G. // *Dalton Trans.* — 2010. — **39**. — P. 3347—3357.
3. Saedi S., Amin N. A. S., Rahimpour M. R. // *J. CO₂ Util.* — 2014. — **5**. — P. 66—81.
4. Yang H., Zhang C., Gao P. et al. // *Catal. Sci. Technol.* — 2017. — P. 4580—4598.
5. Song C. S. // *Catal. Today.* — 2006. — **115**. — P. 2—32.
6. Korbinian K. G., Ben-Fares N. F.-Z. // *ChemBioEng.* — 2016. — **3**. — P. 266—275.
7. Hubble R. A., Lim J. Y., Dennis J. S. // *Faraday Discuss.* — 2016. — **192**. — P. 529—544.
8. Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. // *Chem. Soc. Rev.* — 2011. — **40**. — P. 3703—3727.
9. Голосман Е. З., Ефремов В. Н. // *Катализ в пром-ти.* — 2012. — № 5. — С. 36—55.
10. Навалихина М. Д., Крылов О. В. // *Успехи химии.* — 1998. — **67**, № 7. — С. 656—687.
11. Ding F., Zhang A., Liu M. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2014. — **53**, N 45. — P. 17563—17569.
12. Stangeland K., Kalai D., Li H., Yu Z. // *Energy Procedia.* — **105**. — P. 2022—2027.
13. Kucherov A. V., Shelef M. // *J. Catal.* — 2000. — **195**, N 1. — P. 106—112.
14. Berger R., Bissey J. C., Kliava J., Souldard B. // *J. Magn. and Magn. Mater.* — 1997. — N 167. — P. 129—135.

15. Berger R., Bissey J.-C., Kliava J. // J. Phys.: Condens. Matter. — 2000. — N 12. — P. 9347—9360.
16. Kattel S., Liu P., Chen J. G. // J. Amer. Chem. Soc. — 2017. — **139**, N 29. — P. 9739—9754.
17. Wang F., He Sh., Chen H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2016. — **138**, N 19. — P. 6298—6305.
18. Guo X., Traitangwong A., Hu M. et al. // Energy Fuels. — 2018. — **32**, N 3. — P. 3681—3689.
19. Vlasenko V. M., Yuzefovich. G. E. // Russ. Chem. Rev. — 1969. — **38**, N 9. — P. 728—739.

Поступила в редакцию 22 января 2018 г.
В окончательном варианте 8 июня 2018 г.

Структура і магнітні властивості оксидних каталізаторів Fe,Ni(Zr)/Al в умовах реакції метанування діоксиду вуглецю

Ш. Ф. Тагієва¹, Н. М. Алієва¹, Е. Г. Ісмаїлов¹, Р. Д. Гасимов²

¹ Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
просп. Ходжалы, 30, Баку Az1025, Азербайджан. E-mail: tshaxla@mail.ru

² Институт радиационных исследований НАН Азербайджана
ул. Бахтияр Вагабзаде, 9, Баку Az1143, Азербайджан

Показано, що в умовах реакції метанування діоксиду вуглецю оксидний каталізатор Fe,Ni(Zr)/Al є наноструктурованою системою з розміром частинок 6–8 нм і є суперпарамагнетиком. Дослідження залізо-нікелевих каталізаторів in situ показало, що формування високодисперсних оксидних структур Fe-Ni залежить від вмісту Fe. Розглянуто схему механізму метанування CO₂, яка в разі Zr-вмісних каталізаторів включає стадію утворення діоксиметиленових груп з їх подальшим гідруванням до формальдегіду.

Ключові слова: діоксид вуглецю; метанування; оксидні каталізатори Fe,Ni/Al і Fe,Zr/Al; суперпара/феромагнітні частинки.

Structure and Magnetic Properties of Fe,Ni(Zr)/Al Oxide Catalysts under the Conditions of Methanation of Carbon Dioxide

Sh. Tagiyeva¹, N. Aliyeva¹, E. Ismailov¹, R. D. Qasimov²

¹ Institute of Petrochemical Processes, Azerbaijan National Academy of Sciences
Khojaly Ave., 30, Baku Az1025, Azerbaijan. E-mail: tshaxla@mail.ru

² Institute of Radiation, Azerbaijan National Academy of Sciences
Bakhtiyar Vahabzadeh St., 9, Baku Az1143, Azerbaijan

It is shown that under the conditions of the carbon dioxide methanation reaction, the oxide catalyst Fe,Ni(Zr)/Al is a nanostructured system with a particle size of 6–8 nm and is a superparamagnetic. Investigation of iron–nickel catalysts in situ has shown that the formation of highly dispersed oxide structures of Fe-Ni depends on the Fe content. A scheme of the CO₂ methanation mechanism is considered, which in the case of Zr-containing catalysts includes the step of formation of dioximethylene groups with their subsequent hydrogenation to formaldehyde.

Key words: carbon dioxide; methanation; Fe,Ni/Al and Fe,Zr/Al oxide catalysts; superpara/ferromagnetic particles.