

В хавсралт (мэдээллийн)

Улсын бүртгэлийн

дугаар

Нууцын зэрэглэл:

Аравтын бүрэн

ангиллын код

Төсөл хэрэгжүүлэх гэрээний

дугаар: ШyГx/БНХАУ/-2019/30

ШУТИС, ХЭРЭГЛЭЭНИЙ ШИНЖЛЭХ УХААНЫ СУРГУУЛЬ
НҮҮРСИЙГ ХИЙЖҮҮЛЭХ CO_2+H_2 ПРОЦЕССТ
АШИГЛАГДАХ Ni СУУРЬТАЙ КАТАЛИЗАТОРЫН
СУДАЛГАА

Монгол-Хятадын хамтарсан төсл

2019-2023

Төслийн хавсран гүйцэтгэгч:	БНХАУ-ын Нанжингийн Аж Үйлдвэрийн Их Сургууль Б.Тунгалагтамир доктор (Ph.D), дэд профессор, МУ-ын зөвлөх инженер
Төслийн удирдагч:	
Санхүүжүүлэгч байгууллага:	Шинжлэх Ухаан Технологийн Сан
Захиалагч байгууллага:	Боловсрол, шинжлэх ухааны яам
Тайлан өмчлөгч:	ШУТИС, Хэрэглээний шинжлэх ухааны сургууль Шинжлэх Ухаан Технологийн Их Сургууль I-р байр, 8-р хороо, Бага тойруу, Сүхбаатар дүүрэг, Улаанбаатар, Монгол улс, 14191

Улаанбаатар хот

2023

РЕФЕРАТ

Дэлхийн эрчим хүчний үйлдвэрлэлд ашиглагдаж буй түүхий эдийн дотор хэрэглээний хэмжээгээр нүүрс нь 24% орчим байна. Нийт цахилгаан эрчим хүчний үйлдвэрлэлийн 40 орчим хувь нь нүүрсэнд тулгуурлаж байна. Хэдийгээр дэлхийн эдийн засаг нүүрсгүйгээр оршин тогтнох аргагүй боловч нөгөө талаар нүүрсний хэрэглээ нь байгаль орчныг бохирдуулах үндсэн эх үүсвэрийн нэг хэвээр байна. Эрчим хүчний зориулалтаар нүүрсийг шатаах болон тээврийн хэрэгсэлийг ихээр ашиглах нь нүүрстөрөгчийн диоксидын ялгаралд хамгийн ихээр нөлөөлөгч хүчин зүйл болж байна. Нүүрстөрөгчийн диоксидаг ургамал шингээж байгалийн аргаар арилгадаг ч, хүний үйл ажиллагааны нөлөөгөөр агаар мандал дахь нүүрстөрөгчийн диоксидын агуулга ихсэж байгаа нь түүнийг байгалийн аргаар зайлуулж болохооргүй хэмжээнд хүргэсэн. Иймд түүнийг нүүрстөрөгч барих, хадгалах, ашиглах аргаар бууруулах чиглэл эрчимтэй хөгжиж байна. Нүүрстөрөгчийн диоксидаг түүхий эд болгон метан үйлдвэрлэх нь нэгдүгээрт эрчим хүчний үйлдвэрийн түүхий эд нийлэг байгалийн хий үйлдвэрлэх болон нүүрстөрөгчийн диоксидаг агаар мандалд тархахаас сэргийлэхэд үр ашигтай.

CO₂-н метанжуулалт нь нүүрстөрөгчийг барих ба хадгалах (CCS) процесс болон нийлэг хийн үйлдвэрлэл дээр үндэслэсэн сэргээгдэх эрчим хүчний үйлдвэрлэлд хэрэглэгддэг гол урвал юм. Эрчим хүчний тусламжтайгаар метан гарган авах хувирал нь устөрөгчийг электролизоор үйлдвэрлэх болон CO₂-ын метанжуулалт гэсэн 2 үе шаттайгаар явагдаж байна. Сэргээгдэх эрчим хүчний тусламжтай хий үйлдвэрлэх үйлдвэрийн үр ашиг болон бүтээмж нь CO₂-ын метанжуулалтын процессоос хүчтэй хамаардаг. Энэ шалтгаанаар сүүлийн 10 жилд нүүрстөрөгчийн диоксидын метанжуулалтын процессоор хийгдэх судалгаа эрчимжиж байна. CO₂-ын метанжуулалтын урвалд гол нөлөө үзүүлдэг хүчин зүйл нь идэвхтэй, сонгомол чанар болон тогтворжилт өндөртэй катализатор юм. Судлаачид олон төрлийн шинэ гетероген катализаторуудыг гарган авч, судалсан бөгөөд тэдгээр нь метанжуулалтын урвалын бүтээмжийг нэмэгдүүлж байгааг тогтоосон. CO₂-ын гидрогенжүүлэлтийг үйлдвэрлэлд бүрэн нэвтрүүлэх, үйлдвэрлэлийн үр ашгийг нэмэгдүүлэхэд шаардлага хангасан катализатор (өртөг багатай, идэвх, сонгомол чанар, тогтворжилт, нөхөөн сэргээгдэх чанар, дахин ашиглалтын зэрэг өндөртэй), бүтээмж өндөртэй бөгөөд эдийн засгийн хэмнэлттэй реакторын загвар болон устөрөгчийн үйлдвэрлэл, тээвэрлэлт, хадгалалттай холбоотой асуудлууд тулгардаг. Иймд манай судалгааны баг нь БНХАУ-ын Нанжингийн Аж Үйлдвэрийн

Их Сургуультай хамтран Нүүрсийг хийжүүлэх CO_2+H_2 процесст ашиглагдах Ni суурьтай катализаторын судалгааг хийж гүйцэтгэлээ.

Бид энэхүү судалгааны ажлаар Нүүрсний хийжүүлэлтийн синтез хий болох CO_2+H_2 процесст ашиглагдах Ni суурьтай катализаторт зөөгч биет, промоторын үзүүлэх нөлөөллийг судаллаа. Зөөгч биетээр ZrO_2 , MgO, промотороор газрын ховор элементийг сонгон авч катализаторуудыг бэлтгэж, катализаторуудын шинж чанарын үзүүлэлтүүдийг XRD, SEM, TEM, BET, XPS, H_2 -TPR, ICP-OES, DRIFT багажит шинжилгээгээр тодорхойлж, метаны гарц, сонгомол шинж чанар, идэвхийг кварц хоолой бүхий хөдөлгөөнгүй үет реакторт явуулж дараах дүгнэлтэд хүрлээ. Үүнд:

1. Гарган авсан катализаторуудын рентген диффрактометрийн үр дүнгээс харахад дулааны боловсруулалтын температур болон хугацааг ихэсгэхэд диффрактограммын пик нарийссан байна. Энэ нь тухайн параметруудийг өсгөсөнөөр түүхий эд болох никелийн давсны задрал бүрэн явагдаж катализаторуудын талст фазын агуулга нэмэгдэж байгааг харуулж байна.
2. Шеррерийн томъёогоор талстын хэмжээг тооцоолоход никелийн талстын хэмжээ 42.38 нанометрээс дулааны боловсруулалтын хугацааг өсгөхөд 38.93 нанометр, температурыг өсгөхөд 39.23 нанометр болж буурсан бөгөөд энэ нь металлын тархалт нэмэгдэж байгааг илэрхийлж байна. Никелийн агуулга 5% ба 20% үед энэхүү зүй тогтол ажиглагдаж байсан бол 50% хүртэл нэмэх үед талстын хэмжээ эсрэгээрээ өсч байсан. Энэ нь металлыг их хэмжээгээр суулгахад тархалт нь буурч байгааг харуулж байна.
3. Бид катализаторуудыг 5%, 20% ба 50% гэсэн гурван өөр никелийн агуулгатайгаар гарган авсан. Агуулга тус бүрээс нэг катализаторын идэвхтэй металлын агуулгыг ICP-OES багажаар тодорхойлуулахад харгалзан 3.90%, 17.81% ба 41.76% гарсан нь тооцооны утгатай ойролцоо байна.
4. Урвалын температур 300 °C, хийн урсгалын хурд 25000 цаг⁻¹ байхад Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын хувирлын зэрэг 81%, CH₄-ийн сонгомол чанар 99.6%, тогтворжилт 110 цаг урвал явуулахгүй үндсэн шинж чанараа өөрчилөөгүй болохыг тодорхойлсон.

5. Ni/Zr-La₂O₂CO₃, Ni/La₂O₂CO₃ катализаторуудын шинж чанарыг харьцуулахад Zr нэмэлттэй катализаторын тогворжилт болон метаны гарц, сонгомол шинж чанар харьцангуй сайн байсан ба La₂O₂CO₃-ийн (La₂O₂²⁺)_n торны давхаргад Zr⁴⁺ ион хэлбэрээр оршдог бөгөөд олон эерэг нөлөө үзүүлж байгаа метанжуулах урвалын дүнгээс батлагдсан
6. DRIFT-ийн үр дүнгээс харахад CO₂ шингээх, устөрөгчжүүлэх урвалын үед гадаргуугийн завсрын бүтээгдэхүүний хувирлыг тодорхой харуулсан. Ni/La₂O₂CO₃ катализаторын гадаргууд зөвхөн форматын устөрөгчжих зам ажиглагдсан бол Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын гадаргууд CO болон форматын завсрын бодис зэрэгцэн орших хоёр устөрөгчжих зам ажиглагдсан.

СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН ЗОРИЛГО

Энэхүү судалгааны ажлаар нүүрстөрөгчийн диоксидын метанжуулалтын урвалд ашиглагдах Ni суурьтай катализатор гаргахад оршино. Уг зорилгоо биелүүлэхийн тулд доорх зорилтуудыг тавин ажилласан. Үүнд:

1. CO₂-оос метан гарган авах урвалд ашиглагдах Ni суурьтай шинэ төрлийн катализаторыг гарган авах. (Катализаторыг бэлтгэхэд тохиромжтой температур, хугацаа болон Ni-н агуулгыг тогтоох)
2. Хөдөлгөөнгүй үет реакторт бага температурт CO₂-ийн хувирлын зэрэгийг 90%-иас дээш, CH₄-ийн сонгомол шинж чанарыг 100%-д хүргэх.
1. Зөөгч биет болон идэвхижүүлэгч суурь хоёрын атомын бүтцийн харилцан хамаарал, шинж чанарыг XRD, SEM, TEM, BET, XPS, H₂-TPR, ICP-OES, DRIFT зэрэг багажит шинжилгээгээр тодорхойлох.
3. Уг төслийн хүрээнд хамтарсан баг ахисан түвшинд нийт 3 оюутан, импакт фактор өндөртэй сэтгүүлд 2 өгүүлэл, дотоодод 2 өгүүлэл хэвлүүлэх, 2 илтгэл хэлэлцүүлэх, шинэ бүтээлийн патент-2-ийг авах.

СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН АЧ ХОЛБОГДОЛ

Нүүрс, нефть, шингэрүүлсэн хий зэрэг байгалийн гаралтай түлш нь эрчим хүч гарган авах гол эх үүсвэр бөгөөд эдгээрийн шатаалтаар ялгарсан нүүрстөрөгчийн диоксид нь хүлэмжийн хийг үүсгэж агаар мандлыг бохирдуулж байна. Нүүрстөрөгчийн диоксидаг метан болгон хувиргаснаар агаар мандалд хаягдаж буй хүлэмжийн хийг бууруулдаг учир экологийн өндөр ач холбогдолтой юм.

$\text{CO}_2 + \text{H}_2$ урвал нь катализаторын оролцоотой явагддаг урвал бөгөөд уг урвалд түгээмэл ашиглагддаг катализаторуудаас Ni суурьтай катализатор нь өртөг багатай, идэвхи өндөртэй тул эдийн засгийн хувьд хэмнэлттэй байдаг давуу талтай. Иймд нүүрстөрөгчийн диоксидын метанжуулалтын урвалын катализаторуудаас сүүлийн үед ихээр анхаарал татах болсон Ni/Zr, Mg катализаторыг бэлтгэх тохиромжтой нөхцлийг тогтоох нь эдийн засгийн болоод экологийн хувьд чухал ач холбогдолтой юм.

СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН ШИНЭЛЭГ ТАЛ

Нүүрстөрөгчийн диоксидоос метан гарган авах процесст ашиглагдах метаны гарц өндөр, сонгомол шинж чанар болон тогтворжилт сайтай Ni/Zr, Mg катализаторуудыг үйлдвэрлэх технологийн оновчтой горим тогтоож байгаараараа шинэлэг юм.

Түлхүүр үг: CO_2 , метан, никель, рентген дифракци, рентгенфлюоресценци, гадаргуун талбай, никель

ГҮЙЦЭТГЭГЧИД

№	Овог нэр	Байгууллага	Эрдмийн зэрэг, цол	Хариуцсан бүлэг	Гарын үсэг
0	1	2	3	4	5
1	Б.Тунгалагтамир	Шинжлэх Ухаан Технологийн Их Сургууль, Хэрэглээний Шинжлэх Ухааны Сургууль	Доктор (Ph.D), дэд профессор, МУ-ын зөвлөх инженер	Удирдсан	
2	Б.Авид	Шинжлэх Ухааны Академи	Академич, Доктор (Sc.D), профессор	Зөвлөх	
3	Э.Энхцэцэг	Шинжлэх Ухаан Технологийн Их Сургууль, Хэрэглээний Шинжлэх Ухааны Сургууль	Доктор(Ph.D), дэд профессор	Бүх бүлэг	
4	Т.Чанцалмаа	БНХАУ, Нанжингийн Аж Үйлдвэрийн Их Сургууль	Докторант	IV бүлэг	
5	Б.Нямсүрэн	Шинжлэх Ухаан Технологийн Их Сургууль, Монгол Улсын Их Сургууль	Магистр	IV бүлэг	
6	Ө.Баттайван	Өвөрмонголын Аж Үйлдвэрийн Их Сургууль	Магистр	I бүлэг	
7	Б.Уянга	Шинжлэх Ухаан Технологийн Их Сургууль, Хэрэглээний Шинжлэх Ухааны Сургууль	Магистр	III бүлэг	

ГАРЧИГ

УДИРТГАЛ	12
НЭГДҮГЭЭР БҮЛЭГ. ОНОЛЫН ХЭСЭГ	13
1.1. Нүүрс, нүүрсийг хийжүүлэх реакторуудын төрөл	13
1.1.1. Нүүрсний тухай ерөнхий ойлголт	13
1.1.2. Нүүрсийг хийжүүлэх реакторуудын төрөл	14
1.2. Нүүрсийг хийжүүлэх үндсэн 3 аргын харьцуулалт	17
1.3. Гадаадад хэрэгжүүлж буй “Нүүрснээс байгалийн хий гарган авах технологиуд”	18
1.3.1 Лурги компаний метанжуулах технологи	19
1.3.2. TREMPTM метанжуулах технологи	19
1.3.3. DAVY компаний метанжуулах технологи	20
1.4. Нүүрстөрөгчийн диоксидын байгаль орчинд үзүүлэх нөлөө	21
1.5. Нүүрстөрөгчийн диоксидын метанжуулалт	23
1.6. CO ₂ -ыг метанжуулах урвалд хэрэглэгддэг катализаторууд	24
1.7. Никель катализаторууд	26
1.8. Катализаторын зөөгч материал	28
1.9. Никель катализаторт ZrO ₂ -ыг зөөгч болгон ашиглах нь	28
1.10. Катализатор гарган авах процесс	29
1.10.1. Тунадасжуулах арга	30
1.10.2. Шигтгэн тунадасжуулах арга	31
ХОЁРДУГААР БҮЛЭГ. СУДАЛГААНЫ АРГА ЗҮЙ	34
2.1. Шигтгэн тунадасжуулах аргаар Ni/ZrO ₂ катализатор бэлтгэх	34
2.2. Шигтгэн тунадасжуулах аргаар Ni/Zr-La ₂ O ₂ CO ₃ катализатор бэлтгэх	36
2.3. Багажит шинжилгээний арга аргачлал	37
2.4. CO ₂ -ийн метанжуулалтын идэвхийг турших аргачлал	42
ГУРАВДУГААР БҮЛЭГ. Ni/ZrO₂ КАТАЛИЗАТОРЫН ШИНЖ ЧАНАР ТОДОРХОЙЛСОН ДҮН	43
3.1. Ni/ZrO ₂ катализаторын XRD шинжилгээний үр дүн	43
3.1.1. Ni/ZrO ₂ катализаторуудын никелийн агуулга өөрчилсөн дүн	43
3.1.2. Ni/ZrO ₂ катализаторуудын дулааны боловсруулалтын температур өөрчилсөн дүн	44

3.1.3. Ni/ZrO ₂ катализаторуудын дулааны боловсруулалтын хугацаа өөрчилсөн дүн	45
3.2. Ni/ZrO ₂ катализаторуудын SEM шинжилгээний үр дүн	49
3.3. Ni/ZrO ₂ катализаторуудын ICP-OES шинжилгээний үр дүн	51
БҮЛГИЙН ДҮГНЭЛТ	53
ДӨРӨВДҮГЭЭР БҮЛЭГ. Zr НЭМЭЛТТЭЙ Ni-LA2O2CO3 КАТАЛИЗАТОРЫН ШИНЖ ЧАНАР ТОДОРХОЙЛСОН ДҮН	54
4.1. Катализаторын шинж чанар тодорхойлсон үр дүн	54
4.2. Катализаторын идэвхи ба тогтвортой байдал тодорхойлсон үр дүн	59
4.3. CO ₂ -ийн адсорбци	61
4.4. Урвалын механизмын судалгааны үр дүн	62
4.5. CO ₂ метанжуулах урвалын гадаргууд CO ₂ -ийг үүсгэх туршилтын үр дүн	67
БҮЛГИЙН ДҮГНЭЛТ	71
ЕРӨНХИЙ ДҮГНЭЛТ	72
АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛЫН ЖАГСААЛТ	74
ХАВСРАЛТ 1	78
ХАВСРАЛТ 2	123
ХАВСРАЛТ 3	143

ЗУРГИЙН ТОВЬЁГ

1-р зураг. Нүүрсний хийжүүлэлтийн реактор	15
2-р зураг. Нүүрснээс байгалийн хий үйлдвэрлэх технологийн бүдүүвч	18
3-р зураг. Лургийн технологийн бүдүүвч	19
4-р зураг. TREMP™ метанжуулах технологийн схем	20
5-р зураг. Davu метанжуулах технологийн схем	21
6-р зураг. Хатуу түлшний шаталтаас үүсэх дэлхийн дулаарлын хувьсал болон уур амьсгалын өөрчлөлт.	23
7-р зураг. CO ₂ -ын метанжуулалтын хялбаршуулсан урвалын механизм.	29
8-р зураг. Катализатор бэлтгэх шигтгэн тунадасжуулах аргын бүдүүвч.	34
9-р зураг. Ni/ZrO ₂ катализатор бэлтгэж буй байдал	35
10-р зураг. Ni/Zr-La ₂ O ₂ CO ₃ катализатор бэлтгэж буй байдал	36
11-р зураг. Maxima-X XRD-7000 рентген дифракцын шинжилгээний багаж	37
12-р зураг. 6500ICP-OES спектрометрийн багаж	38
13-р зураг. Гадаргуугийн бүтэц тодорхойлох TM-1000 багаж	39
14-р зураг. Устөрөгчийн ангижруулалтын шинжилгээний AutochemII 2920 багаж	40
15-р зураг. Рентген фотоэлектрон спектроскопын ESCALAB™ 250Xi+ багаж	41
16-р зураг. ICES-HNP2R6F маркийн метанжуулах урвалын реактор	42
17-р зураг. Катализаторуудын рентген диффрактограмм	43
18-р зураг. Катализаторуудын рентген диффрактограмм	44
19-р зураг. Катализаторуудын рентген диффрактограмм	45
20-р зураг. SEM зураг болон EDS спектр	50
21-р зураг зураг. SEM зураг болон EDS спектр	51
22-р зураг. Зөөгч биет болон Ni суурьтай катализаторын XRD дүн	55

23-р зураг. Ni/Zr-La ₂ O ₂ CO ₃ катализаторын EDX дүн	56
24-р зураг. Ni/La ₂ O ₂ CO ₃ болон Ni/Zr-La ₂ O ₂ CO ₃ катализаторуудын H ₂ -TPR дүн	57
25-р зураг. La ₂ O ₂ CO ₃ болон Zr-La ₂ O ₂ CO ₃ зөөгч биет болон Ni катализаторын Raman-ны дүн	58
26-р зураг. CO ₂ хувирлын зэрэг болон CH ₄ -ны сонгомол шинж чанар урвалын температураас хамаарсан хамаарал	59
27-р зураг. Ni суурьтай катализаторын тогворжилтын шинж чанар тодорхойлсон дүн	60
s28-р зураг. Ni-/La ₂ O ₂ CO ₃ болон Ni/Zr-La ₂ O ₂ CO ₃ катализаторуудын CO ₂ -TPD-MS дүн	61
29-р зураг. Ni/La ₂ O ₂ CO ₃ (A, C) болон Ni/Zr-La ₂ O ₂ CO ₃ (B, D) 300°C дахь CO ₂ -ийн шингээлт (1) болон гидрогенжих процесс (2) процессын хэт улаан туяаны спектр	63
30-р зураг. Ni/Zr-La ₂ O ₂ CO ₃ катализаторын CO ₂ -ын метанжуулах урвалын механизм	65
31-р зураг. Ni/La ₂ O ₂ CO ₃ болон Ni/Zr-La ₂ O ₂ CO ₃ катализаторын H ₂ -D ₂ солилцох урвал	66
32-р зураг. Ni/Zr-La ₂ O ₂ CO ₃ катализатор 300 °C метанжуулах урвалын ¹³ CO ₂ изотопын дүн.	67
33-р зураг. Ni/La ₂ O ₂ CO ₃ Ni/Zr-La ₂ O ₂ CO ₃ катализаторын XPS дүн C 1s (A) болон 1s (B)	69

ХҮСНЭГТИЙН ТОВЬЁГ

1-р хүснэгт. Нүүрсийг хийжүүлэхэд гарах бүтээгдэхүүний гарц	18
2-р хүснэгт. Катализаторуудын нэршил ба тэдгээрийг гарган авсан нөхцөл	35
3-р хүснэгт. Катализаторуудын фазын найрлага тодорхойлсон дүн	46
4-р хүснэгт. Фазуудын талстын дундаж хэмжээ	47
5-р хүснэгт. XRD үр дүнгийн харьцуулалт	48
6-р хүснэгт. Гарган авсан катализаторуудад никелийн агуулга тодорхойлсон дүн	52
7-р хүснэгт. Катализаторын бүтэц	54
8-р хүснэгт. Ni суурьтай катализаторын гадаргуу дахь CO ₂ -ын шингээлт ба гидрогенжих үеийн гадаргуун шингээлт	62

НЭР ТОМЪЁО, ТОВЧИЛСОН ҮГИЙН ТАЙЛБАР ЖАГСААЛТ

1. RWGS /Reverse Water Gas Shift/ - Урвуу ус-хийн шилжилтийн урвал
2. ΔH /Enthalpy/ - Энтальпи, урвалын дулааны илрэл
3. XRD /X-ray diffraction/ - Рентген дифрактометр
4. ICP-OES /Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy/ - Индукцийн холбоост плазмын оптик эммульсын спектрометр
5. SEM /Scanning Electron Microscope/ - Сканинг электрон микроскоп
6. EDS /Energy Dispersion Spectroscopy/ - Энергийн тархалтын спектроскоп
7. H₂-TPR - Temperature-programmed reduction of Hydrogen
/Температурын программчлалтай устөрөгчийн ангижралт/
8. XPS /X-ray photoelectron spectroscopy/ - Рентген фотоэлектрон спектроскоп
9. eV - /electronVolts/ - Электронвольт
10. GC /Gas Chromatography/ - Хийн хроматографи
11. MFC /Mass Flow Controller/ - Хийн урсгал хэмжигч
12. FWHM /Full Width at Half Maximum/ - Пикийн өндрийн хагасын өргөний утга
13. GHSV /Gas Hourly Space Velocity/ - Цагт урсах хийн эзэлхүүн хурд
14. TCD /Thermal Conductivity Detector/ - Дулаан дамжуулалтын детектор

УДИРТГАЛ

Нүүрс бол эрчим хүчний гол эх үүсвэр болохоос гадна үйлдвэрлэлийн бүтээгдэхүүн гарган авах чухал ач холбогдолтой түүхий эдийн нэг юм. Сүүлийн жилүүдэд нефтийн ба хийн түүхий эдийн нөөц багассаны улмаас нүүрсийг боловсруулах уламжлалт технологийг боловсронгуй болгох, улмаар шинэ дэвшилтэт технологи боловсруулах, хөрөнгө босгож үйлдвэр барих ажилд дэлхийн улс орнууд ихээхэн анхаарал тавьж бодит ажлууд хийсээр байна.

Манай улсын хувьд нүүрсний арвин их нөөцтэй учраас түүнийг боловсруулж хийн болон шингэн түлш гаргаж авах нь хамгийн ирээдүйтэй юм. Нүүрсний гарал үүсэл, ангилал, шинж чанар харилцан адилгүй байдгаас хамаарч нүүрсийг хийжүүлэх технологийн сонголт нь өөр өөр байдаг. Зарим судлаачдын хийсэн хийжүүлэлтийн судалгааны дүнгээс харахад хүрэн нүүрс нь хийжүүлэх урвалын идэвхи өндөртэй, битумт нүүрс болон кокс нь хийжүүлэх урвалын идэвхи багатай болохыг тодорхойлсон байдаг. Монгол оронд тулгамдаад байгаа агаарын бохирдлыг бууруулахын тулд нүүрсийг хийжүүлж нийлэг байгалийн хий гарган авах, нүүрсний давхаргын метан хийг судлан үйлдвэрлэлд нэвтрүүлэх зайлшгүй шаардлагатай байна.

Нүүрсийг хийжүүлж нийлэг байгалийн хийг гарган авах урвалд зайлшгүй шаардлагатай асуудлын нэг нь тухайн урвалд хэрэглэгдэх катализаторын судалгаа юм.

Ni суурьтай катализаторыг нүүрснээс нийлэг байгалийн хий (SNG), CO₂-оос метан гарган авахад өргөн хэрэглэж байна. Уг катализатор нь CO₂-ийн хувирлын зэрэг харьцангуй өндөр ба метаны сонгомол шинж чанар сайтай, нам температурт урвалын идэвхи өндөр, түүнчлэн агаарын урсгалын хэмжээг өргөн хүрээнд сонгох боломжтой зэрэг давуу талуудтай юм. Урвалын явцад CO агуулга их байдгаас хамаарч катализатор нь амархан хордож идэвхиэ алддаг бөгөөд уг урвалаар их хэмжээний дулаан ялгардаг тул CO-ийн хортой чанарыг эсэргүүцэх чадвартай Ni суурьт катализаторыг бэлтгэх нь уг метанжуулах процессын хамгийн чухал асуудлын нэг юм. Иймд бид “Нүүрсийг хийжүүлэх CO₂+H₂ процесст ашиглагдах Ni суурьтай катализаторын судалгааг” сэдэвт ажлыг сонгон авч судалгааны ажлыг хийж гүйцэтгэлээ.

НЭГДҮГЭЭР БҮЛЭГ. ОНОЛЫН ХЭСЭГ

1.1. Нүүрс, нүүрсийг хийжүүлэх реакторуудын төрөл

1.1.1 Нүүрсний тухай ерөнхий ойлголт

Эрт галав цагийн ургамал амьтны үлдэгдэл газрын хөрсөнд олон зуун жилээр хуримтлагдан геохими, биохимийн хувиралд орсноор нүүрс үүсч бий болдог. Байгалийн хатуу түлшний гарал үүслийн тухай асуудал эрт үеэс хүмүүсийн сонирхлыг татсаар ирсэн. Эртний Грекийн философич Аристотел нүүрсийг модны нүүрстэй шинж чанарыг нь харьцуулж байсан ба 315 онд түүний шавь Теофаст нүүрсийг “Уулын чулуу”, “антраксом-одоогийнхоор антрацит” гэж нэрлэн шинж чанарыг нь тодорхойлж байжээ.

1757 онд Оросын эрдэмтэн М.В. Ломоносов нь нүүрс хүлэртэй төрөл бөгөөд түүнээс үүссэн нь гарцаагүй, түүнтэй ижил зорилгоор ашиглагдана гэж үзжээ. Үүнээс 21 жилийн дараа 1778 онд хүлрийн ургамлын аажим хувирлаар хүрэн ба чулуун нүүрс үүснэ гэж томёолсон Беролдгэрийг нүүрсний үүслийн орчин үеийн онолыг үндэсдэгч гэж үздэг.

Нүүрс ургамлаас үүссэн болох нь Гюмбэлийн судалгаагаар төгс батлагдсан юм. Тэрээр янз бүрийн нүүрсийг азотын хүчил бертолетийн давс болон спиртээр үйлчилж микроскопоор судлан цэцгийн тоосонцор, эд эсүүдийг илрүүлжээ.

Мултафин геологийн эрин үеүүдэд нүүрс, битумт занар, нефтийн хуримтлалын горим ижил байдгийг тэмдэглээд, энэ нь тэдгээрийн ургамлаас гаралтайн баталгаа гэж үзжээ. Нөгөө талаар органик бодис дахь нүүрстөрөгчийн изотопын бүрдэл нүүрсийхтэй ойролцоо байдаг байна. Ийнхүү нүүрс ургамлаас үүссэн нь үндсэндээ маргаангүй нотлогдсон гэж хэлж болно. Гэхдээ нүүрсний үүсэл нь биологи, хими, физикийн олон хүчин зүйлийн нөлөөнд явагдсан байгалийн нарийн нийлмэл үйл явц учраас олон таамаглал, онол байсан байна.

Нүүрс нь хар, хар хүрэн өнгөтэй, амархан шатдаг нэгэн төрлийн тунамал чулуулаг юм. Нүүрс нь дээд ургамлын үлдэгдэл хүлрээс үүсэх ба дотроо хүрэн нүүрс, чулуун нүүрс, антрацит гэсэн төрөлд хуваагдана. Бүрдүүлэгч үндсэн химийн элемент нь нүүрстөрөгч, устөрөгч бөгөөд, хүчилтөрөгч, хүхэр, азот тодорхой хэмжээгээр агуулагдана.

Нүүрс нь эрчим хүчний үндсэн эх үүсвэр бөгөөд нүүрсний ордыг ил болон далд уурхайгаар ашиглана. Англи хэлний "Coal" буюу нүүрс гэдэг үг нь Герман гаралтай үг (Германаар Kohl, Шведээр kol) бөгөөд нүүрстөрөгч (carbon) гэдэг нэр томъёо бас ижил үүсэлтэй. Модыг агааргүй орчинд халаан, түүнд агуулагдах ус, дэгдэмхий

бодисыг салгаж, нүүрстөрөгчийн өндөр агуулгатай (нүүрстөрөгч 85-95 %), хар өнгөтэй, хөнгөн, нүх сүвэрхэг, бутрамтгай үлдэгдэл гаргаж авахыг "Модны нүүрс" (Charcoal) гэж нэрлэнэ [1].

1.1.2. Нүүрсийг хийжүүлэх реакторуудын төрөл

Хийжүүлэлтийн процесст ашиглаж буй түлш болон хийжүүлэгч агентийг генератор руу оруулж байгаагаас нь хамааруулж хийн генераторыг үндсэнд нь 3 ангилна. Үүнд:

- Хөдөлгөөнт үет хийн генератор (Moving bed gasifier)
- Буцлагч үет хийн генератор (Fluidised bed gasifier)
- Хийн хүчтэй урсгалд ажилладаг хийн генератор (Entrained flow gasifier)

Энэ төрлийн генераторын гол зарчим нь нүүрс ба хий эсрэг урсгалаар явж процесст ордогт оршино. Өөрөөр хэлбэл ийм хийн генераторт хийжүүлэгч агент болох агаар/хүчилтөрөгч ба усны уурыг генераторын доод талаас, түлшийг дээд талаас нь оруулдаг ба түлш урвалд орж аажмаар доошлох ба хийжих урвалын дүнд үүссэн хий нүүрсний үеийн дундуур дээш өгсөх байдлаар процесс явдаг.

Ийм учраас хөдөлгөөнт үет, зарим тохиолдолд үеээр хийжүүлэх хийн генератор гэдэг. Ер нь хийжүүлэлтийн зонд явагдах усан хийн, Будуарын болон метанжих урвалаас хийн найрлага ихээхэн хамаарна. Усан хийн урвал гэдэг нь усны уур халсан кокстой урвалд орж устөрөгч ба нүүрстөрөгчийн дан исэл үүсгэх замаар устөрөчийн агуулгыг нэмэгдүүлдэг процесс юм. Хийжүүлэлтийн зонд үүссэн халуун хий дээш өгсөн түлшийг хатаах, улмаар дэгдэмхий бодис үүсгэх процесс явагдах ба анх 800°C температуртай байсан хий дулаанаа алдан 500°C температуртай болтлоо хөрдөг. Энэ төрлийн генераторт метан нилээд их хэмжээгээр үүсдэг. Түлшнээс дэгдэмхий бодис ялгарч нилээд хэмжээний давирхайлаг бүтээгдэхүүн болон хийн хольц үүсгэнэ.

Буцлагч үет хийн генератор

Буцлагч үет хийн генераторт түлшний хатуу хэсгүүд хийн хүчтэй урсгалтай холилдон улмаар буцлах үе үүсгэх байдлаар процесс явагдана. Түлшний үнс хайлах болон уян харимхай байдалд орвол хоорондоо наалдаж ширхэглэл томрох тохиолдолд буцлах үе үүсэх процесс алдагдах, дутуу явагдах магадлал өндөр тул температурыг сайн хянах шаардлагатай. Хэрэв ийм байдалд орвол үнс нь бөөгнөрөлд орж нягтаршин (agglomeration) буцлах давхарга үүсэх боломжгүй болдог. Иймд буцлагч үет хийн генератор үнс зөөлрөх температураас дооших

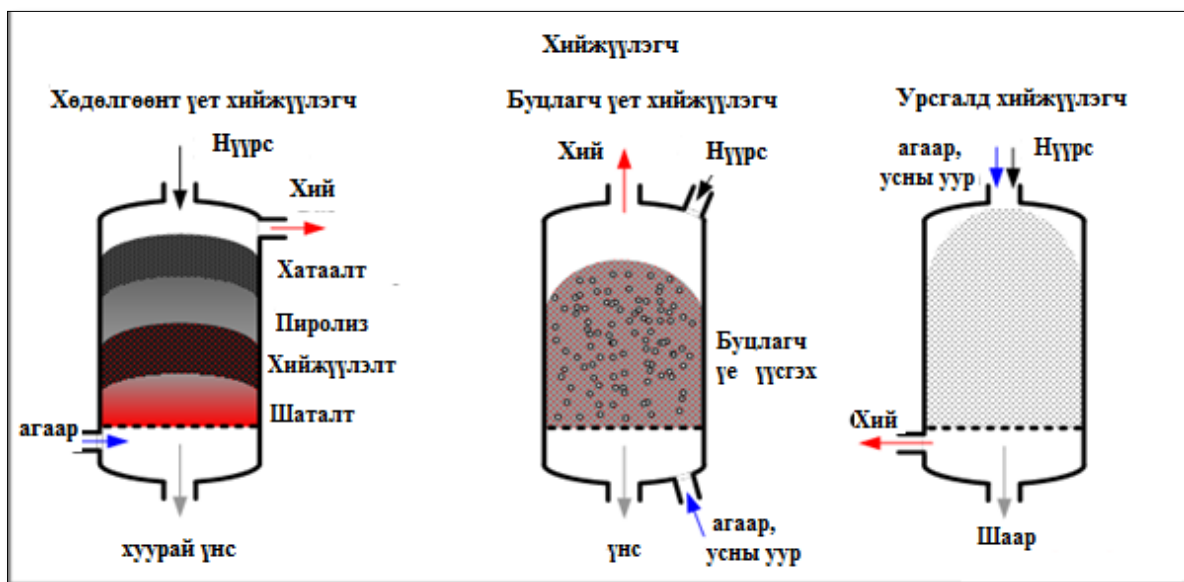
температурт ажилладаг. Буцлагч үет хийн генераторын ашигт үйлийн коэффициент 97 % орчим байдаг ба энэ нь нөгөө хоёр төрлийн генератороос доогуур үзүүлэлт юм. Учир нь нүүрстөрөгчийн хувирлын зэрэг доогуур тул нүүрстөрөгч бүхий нэгдэл агуулсан үнс үүсдэг. Хүчилтөрөгчийн хувьд хөдөлгөөнт үет генератороос их, урсгалаар хийжүүлэгч реактороос бага зарцуулдаг.

Хийн хүчтэй урсгалд ажилладаг хийн генератор

Хийн хүчтэй урсгалд ажилладаг хийн генераторт нарийн ширхэгтэй нүүрсийг хийжүүлэгч агентын хамт их хурдтайгаар оруулж өндөр температурт, түргэн хугацаанд процессыг явуулдаг. Урвалд орох хугацаа бага тул түлш жижиг ширхэгтэй байх шаардлагатай ба биомасс болон хог хаягдлыг энэ төрлийн генератораар боловсруулахад харьцангуй хүнд юм. Энэ төрлийн генераторууд 1950-аад оноос хойш хөгжсөн бөгөөд 20-70 барын даралт, 1400 °C-ээс дээших температурт голчлон чулуун нүүрсийг боловсруулж, хос турбин бүхий станц байгуулан эрчим хүч гарган авч байна.

Хийн хүчтэй урсгалд ажилладаг генераторт жижиг ширхэгтэй нүүрс усны уур болон хүчилтөрөгчтэй ижил чиглэлтэй урсгалаар холилдон урвалд орох ба үүссэн үнсийг хайлмал байдлаар гадагшлуулдаг тул процессыг үнсний хайлах цэгээс өндөр температурт явуулах шаардлагатай. Ийм учраас хүчилтөрөгчийн хэрэглээ бусад генератораас илүү өндөр байдаг.

Хийжүүлэлт өндөр температурт явдаг тул давирхай, тос зэрэг бодис үүсддэггүй ба горимоор нь ажиллуулахад нүүрстөрөгчийн хувирлын зэрэг 99 % хүрдэг. Түүнээс гадна метаны агуулга бага байдаг тул сайн чанарын нийлэг хий үйлдвэрлэдэг. Түлш өгөлт (хуурай, зуурмаг), ханын материал (мембран, галд тэсвэртэй материал) зэрэг зарим зүйлээрээ ялгаатай олон төрлийн процессууд хөгжсөн ба одоогоор Тексако (Texaco), Шелл (Shell), Прэнтло Дектек (Prenflo Dectec) зэрэг фирмийн генераторууд бүхий 100 гаруй үйлдвэрүүд ажиллаж байна.



1-р зураг. Нүүрсний хийжүүлэлтийн реактор

Хийжүүлэлтэнд нөлөөлөх хүчин зүйлс

Органик бүрэлдэхүүний нөлөө: Хийжүүлэлтийн процессын онцлог, реакторын зохион байгуулалт, гарган авах бүтээгдэхүүний зориулалтаас хамаарч тодорхой шинж чанар бүхий нүүрсийг ашиглахад зориулагдсан байдаг. Хийжүүлэлтийн урвал нүүрсний шинж чанар болон олон хүчин зүйлээс хамаарах ба эдгээрээс гол хүчин зүйл нь:

- Нүүрсний дотоод болон гадаад бүтэц
- Нүүрсний дулааны шинж чанар буюу бөсөх чанар
- Үлдэгдэл нүүрсстөрөгч буюу хагас коксын талст бүтэц

Хийжүүлэлтийн урвалд орох түүхий эдийн урвалын идэвхий нь дараах эрэмбээр буурдаг.

Хүрэн нүүрс > чулуун нүүрс, хагас кокс > антрацит, кокс, нефтийн кокс

Хүрэн нүүрс нь гадаргуун талбай өндөр байх тул урвалын идэвхий ихтэй байдаг. Нүүрсний бөсөх чанар нь урсгалд хийжүүлэгч реакторын ажиллагаанд нөлөө багатай, хөдөлгөөнт үет болон буцлах гадаргууд хийжүүлэгч реакторуудын ажиллагаанд сөрөг нөлөө үзүүлэгч шинж чанар юм. Дунд зэрэглэлийн настай чулуун нүүрс нь 400-450°C температурт дулааны задралд орж шингэн бүтээгдэхүүн ялгаруулсны улмаас уян харимхай төлөвт шилжин бөсөлт эхэлдэг. Уян харимхай төлөв нь 500°C-ээс эхлэн хатуурч эхлэх ба 600-800°C бүрэн хатуурч бөсөлт дуусдаг. Энэ хоорондох процессыг нүүрсний бөсөлт гэж нэрлэх бөгөөд

хүлэр, хүрэн нүүрс, тарчиг болон урт дөлт чулуун нүүрс, антрацит нь бөсөх чанаргүй болно.

Эрдэс бүрэлдэхүүний нөлөө: Эрдэс бүрэлдэхүүний дараах шинж чанарууд нүүрсний хийжүүлэлтэнд чухал нөлөөтэй. Үүнд:

- Эрдэс бүрэлдэхүүний нийт агуулга
- Хатуулаг
- Дулааны шинж чанар, зөөлрөх, хайлах температур
- Найрлага
- Катализаторын шинж чанар

Нүүрс нь эрдэс бодис ихээр агуулах нь хийжүүлэлтийн процесст сөрөг нөлөөтэй. Нүүрсний хатуулаг нь голлон түүний үнсний хатуулагтай хамааралтай. Үнс ихтэй эсвэл хатуулаг өндөртэй үнс агуулсан нүүрс нь бутлах, нунтаглах зардал ихтэй тул урсгалд хийжүүлэгч системд ашиглах нь тохиромжгүй. Нүүрсний үнсний хайлалт нь хийжүүлэлтийн процесст ихээхэн нөлөөтэй бөгөөд үнсний зөөлрөлтийн температураас дээш температурт үнс нь наалдамхай болж хоорондоо нийлж бөөгнөрөн реактор доторх урсгалыг бөглөх, дулаан солилцооны төхөөрөмжүүдийг бохирдуулдаг. Хийжүүлэлтийн явцад нүүрсний эрдэс хэсэг чийгээ алдах, задрах, нүүрстөрөгчтэй холилдох зэрэг процессуудад орох тул хийжүүлэлтээр үүссэн үнс нь нүүрсний эрдэс хэсэгтэй харьцуулбал нягт багатай байдаг [3].

1.2. Нүүрсийг хийжүүлэх үндсэн 3 аргын харьцуулалт

Лургийн арга: Энэ арга нь бүхэл ширхэгтэй нүүрсийг хөдөлгөөнгүй үе дээр өгч доороос дээш нь 3.0МПа орчим даралттай усны уур-хүчилтөрөгчийн холимгоор үлээлгэн хийжүүлэх процесс юм. Лургийн аргын дутагдалтай тал нь нүүрсний үеийн доод хэсэгт шаталт явагдсанаас өндөр температуртай хий ялгарч улмаар хүйтэн нүүрсний үеэр нэвтрэн өнгөрөхдөө түүнийг халааж пиролизд оруулдаг.

Шатах хийн найрлаганд цэвэрлэхэд хүндрэлтэй болгодог бүтээгдэхүүнүүд агуулагдсан байдаг. Энэ нь хий цэвэрлэх байгууламжийг нарийн төвөгтэй болгож, үнэ өртгийг нэмэгдүүлдэг. Лургийн аргыг өнөө үед аж үйлдвэрт ихэнхдээ байгалийн хийг орлох хий үйлдвэрлэх болон химийн технологийн процессуудад ашиглаж байна.

Копперс-Тотцекийн арга: Аж үйлдвэрт өргөн хэрэглээг олсон нүүрсийг хийжүүлэх төхөөрөмжийн хоёр дахь хэлбэр нь Копперс-Тотцекийн хийн зуух юм. Энэ хийн зуух атмосферын даралтанд усны уур-хүчилтөрөгчийн холимгийг

ашиглан нүүрсний тоосыг хийжүүлдэг. Хийжүүлэлтийн процессын температур янз бүр байх боловч ихэнхдээ нүүрсний үнсний хайлах температураас өндөр буюу 1500-1600°C байх тул үнсийг шингэн байдалтайгаар зайлуулдаг. Энэ аргыг төрөл бүрийн нүүрсийг хийжүүлэхэд ашиглах боломжтой бөгөөд нүүрсийг тоосон байдалтай бэлтгэх шаардлагатай. Энэ арга нь нүүрсийг өндөр температурт хийжүүлдэг учраас пиролизийн бүтээгдэхүүнээр шатах хийг бохирдуулахгүйн тулд цэвэрлэх технологийг хялбарчилж, өртөг зардлыг нь бууруулах боломж олгодог. Ийм хийн генератор нь хоногт 1 сая м³ хий гаргах нэгж бүтээмжтэй бөгөөд энэ нь өнөө үеийн хэрэгцээ, шаардлагыг бүрэн хангаж чадахгүй юм. Сүүлийн жилүүдэд Копперс-Тотцекийн аргыг боловсронгуй болгох талаар ихээхэн зүйл хийгдэж байна. Тухайлбал : хийн генератор дахь даралтыг нэмэгдүүлэх замаар бүтээмжийг нь ихэсгэх чиглэлээр туршилтын ажлууд хийгдэж байна.

Винклерийн арга: Энэ төхөөрөмжид нүүрсийг буцлагч үет хийжүүлэх тул хатуу ба хийн фазуудын хооронд дулааны болон массын солилцоо эрчимтэй явагддаг. Хийн генераторт жижиг ширхэгтэй нүүрсний буцлагч үеийг үүсгэхдээ усны уур-хүчилтөрөгчийн холимгийг атмосферын даралттайгаар үлээлгэх замаар бий болгодог. Энэ үед нүүрс болон үлээлгийн агентууд давхаргад илүү жигд эрчимтэйгээр холилдог тул шатах хийг пиролизын бүтээгдэхүүнээр бохирдуулахгүй байх сайн талтай. Гэхдээ хийн генератор дахь хийжүүлэлтийн процессын температурыг үнсийг хатуу аргаар зайлуулах нөхцлийг үндэс болгон тодорхойлдог. Иймд үнсний хайлах температур нь бага нүүрсэнд температурыг 1100-1200°C-ээс ихгүй байхаар сонгон авах хэрэгтэй. Дээр дурьдсан 3 төрлийн хийн генераторт нүүрсийг хийжүүлэхэд гарах бүтээгдэхүүний гарцыг доорх хүснэгтэд үзүүлэв.

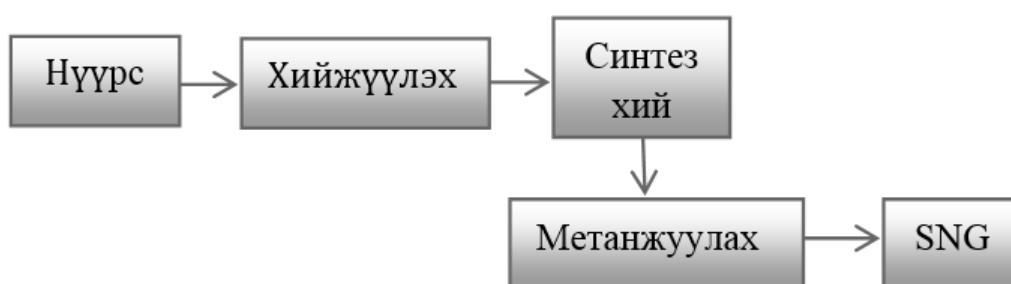
1-р хүснэгт

Нүүрсийг хийжүүлэхэд гарах бүтээгдэхүүний гарц

№	Хийжүүлэх аргууд	Хийн найрлага / молийн хувиар /				
		CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	бусад
1	Лурги	20	37	30	12	1
2	Копперс-Тотцек	56	29	12	-	3
3	Винклер	48	35	14	2	1

1.3. Гадаадад хэрэгжүүлж буй “Нүүрснээс байгалийн хий гарган авах технологиуд”

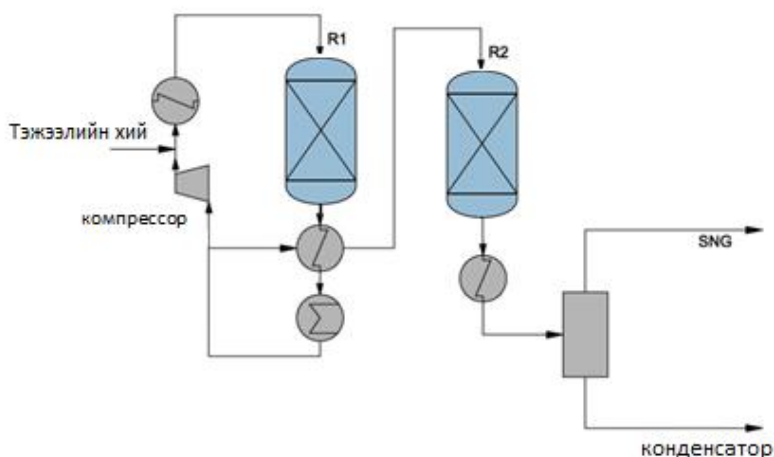
Нүүрснээс байгалийн хий үйлдвэрлэх технологи нь бусад нүүрс химийн үйлдвэрийн технологитой харьцуулахад тоног төхөөрөмжийн хийц энгийн, технологи нь харьцангуй хялбар, үйлдвэрлэлийн явцад гарах экологийн бохирдол бага, бүтээгдэхүүний гарц харьцангуй өндөр ба хаягдал дулааныг дахин ашиглах боломжтой зэрэг олон давуу талтай. Олон улсад нэвтэрсэн нүүрснээс нийлэг байгалийн хий үйлдвэрлэх хамгийн энгийн технологийн бүдүүвчийг 2-р зурагт үзүүлэв.



2-р зураг. Нүүрснээс байгалийн хий үйлдвэрлэх технологийн бүдүүвч

1.3.1. Лурги компаний метанжуулах технологи

Герман улсын Лурги компаны метанжуулах технологи нь хүрэн нүүрсийг хийжүүлснээр үндсэн нийлэг хийг үйлдвэрлэх бөгөөд $H_2:CO$ харьцаа ойролцоогоор 1:3 байхаас гадна өдөрт $3540m^3$ нийлэг байгалийн хий үйлдвэрлэх хүчин чадалтай технологийн процесс дэлхий нийтэд өргөн хэрэглэгдэж байна. 3-р зурагт Лургийн технологийн бүдүүвчийг харуулав.

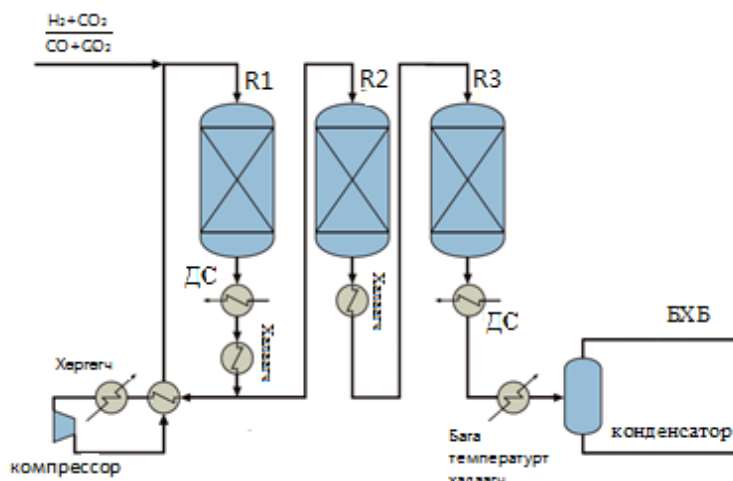


3-р зураг. Лургийн технологийн бүдүүвч

Метанжуулах схем нь тогтвортой горимоор ажиллах гурван реактораас бүрддэг. Эхний 2 реактор нь өндөр температурын реакторууд бөгөөд CO хувирч CH₄ үүсэх үндсэн урвал нь энэ реакторууд дотор явагддаг. 3-р реактор нь бага температурын реактор юм. Өндөр даралт ба усны уур ашиглаж урьдчилан халаасан түүхий эдийг буцаан метанжуулах урвалд оруулснаар дулааныг их хэмжээгээр гарган авдаг. Анх BASF компаний катализаторыг хэрэглэдэг байсан ба сүүлийн үед Ya Xin Wan Feng группын катализаторыг хэрэглэх болсон. Уг катализатор нь хүхэрт тэсвэртэй насжилт урттай, идэвхий өндөртэй химийн аж үйлдвэрт өргөн хэрэглэгддэг катализатор юм.

1.3.2. TREMP™ метанжуулах технологи

Дани улсын Topsoe компаний нүүрснээс байгалийн хий гарган авах цөм технологи нь метанжуулах технологи (TREMP™) юм. Уг технологийн процесст 3-4 метанжуулах реакторыг хэрэглэдэг. 4-р зурагт TREMP™-ийн технологийн бүдүүвчийг харуулав.



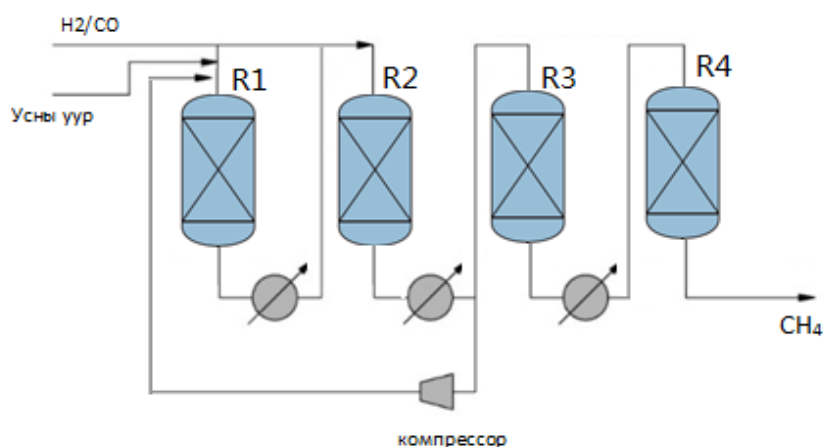
4-р зураг. TREMP™ метанжуулах технологийн схем

Энэ технологиор хийг оруулахаас өмнө уг төхөөрөмжинд хүхрийг цэвэрлэх төхөөрөмжийг давхар суурилуулсан онцлогтой юм. Эхний реакторын дараа хийн эргэлтийн насос суурилуулж өгөх ба нэгдүгээр реакторт концентрацитай CO-г оруулж урвалын температурыг бууруулж тохируулдаг. Уг технологийн процессоор өндөр гарцтай, сайн чанарын байгалийн хий гарган авч болох бөгөөд мөн өндөр даралтанд завсарын бүтээгдэхүүнүүд гарган авч болдог. TREMP™ метанжуулах технологид MCR-2X маркийн катализаторыг хэрэглэдэг.

MCR-2X катализатор нь харьцангуй өргөн хязгаарын температурт (250-700°C) урт хугацаанд тогтвортой ажиллах ба катализатор нь идэвхиээ хадгалах чадвар сайтайгаас гадна энэ технологийн процесст хүчин чадал багатай насосыг хэрэглэх боломжтой, хийн эргэлтийн хэмжээг бууруулснаар эрчим хүчийг хэмнэдэг гэх мэт олон давуу талтай.

1.3.3. DAVY компаний метанжуулах технологи

Англи улсын DAVY компаний метанжуулах технологийн процессыг 5-р зурагт үзүүлэв. Доорх зургаас харахад уг технологийн процесст үндсэн хоёр блокт 4 реакторыг ашигладаг.



5-р зураг. Davy метанжуулах технологийн схем

Эхний хоёр реактор нь тасралтгүй ажиллагаатай бөгөөд хоёр дахь метанжуулах реактораас гарах эргэлтийн хий нь дулаан солилцогч аппаратаар дамжин дулааны солилцоонд орж улмаар температур 150°C болоход насосны даралт ихэсдэг. Дараа нь эхний реактор руу цэвэр нийлэг хийг оруулж улмаар нэгдүгээр реакторт явагдах урвалын температурыг тохируулдаг.

Уг технологийн процесст нэг ба хоёрдугаар реактораас урвалын бүтээгдэхүүн гарах хэсэгт температур 600°C орчим байдаг. Энэ технологит SEG маркийн катализатор хэрэглэдэг бөгөөд катализатор нь дахин сэргэх чадвар өндөртэй, нийлэг хийн хувьд H:C-ийн харьцааг тохируулах шаардлагагүй, хувирлын (конверсийн) зэрэг өндөртэй зэрэг давуу талтай. SEG катализатор нь АНУ-ын нүүрс химийн аж үйлдвэрт өргөн хэрэглэгддэг [4-5].

1.4. Нүүрстөрөгчийн диоксидын байгаль орчинд үзүүлэх нөлөө

Өнөөгийн байдлаар хэрэглэж буй эрчим хүчний үндсэн хэсгийг хатуу түлшнээс гарган авдаг бөгөөд энэ нь агаар дахь нүүрстөрөгчийн диоксидын агуулгыг ихэсгэж, цаашлаад хүлэмжийн хийн нөлөөллөөр дэлхийн дулаарлыг үүсгэж байна. Хатуу түлшийг нар болон салхины эрчим хүч гэх мэт сэргээгдэх эрчим хүчний нөөцөөр орлуулах оролдлогууд олон хийгдсэн байдаг. Сэргээгдэх эрчим хүчний үйлдвэрлэлийн өсөлтөнд тулгардаг үндсэн асуудлуудын нэг нь эрчим хүчний баланс болон илүүдэл эрчим хүчийг хадгалахыг шаарддаг завсарлага юм. Нөгөөтэйгүүр нүүрстөрөгчийн диоксидыг ялгаруулах нь хатуу түлш болон нефть химийн “барилгын блок” болох нүүрстөрөгчийг их хэмжээгээр алдаж буй хэрэг юм [2].

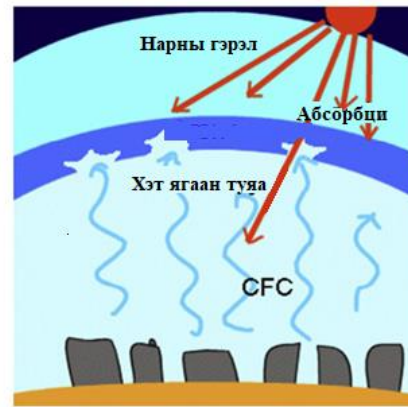
Хэрэв CO₂ гэх мэт антропоген гаралтай хүлэмжийн хийн ялгаралт буурахгүй бол дэлхийд дараах тулгамдсан асуудлууд гарч ирнэ гэж үзсэн байдаг:

- (I) 2050 он гэхэд эргийн газруудын атмосферийн температур 2°C-ээр, 2100 он гэхэд 4°C-ээр нэмэгдэнэ.
- (II) Дэлхийн дотоод температур 2050 он гэхэд 4°C-ээр, 2100 он гэхэд 7°C-ээр нэмэгдэнэ.
- (III) Дэлхий дахины хүнсний аюулгүй байдалд хурцаар нөлөөлнө.
- (IV) Хогийн ургамал нэмэгдэж, дэлхийн усны нөөцөд сөргөөр нөлөөлнө.
- (V) Ган болон үерийн нөлөөгөөр эрүүл мэндэд сөрөг нөлөө үзүүлэх бөгөөд цаг агаарын нөхцөл байдлаас шалтгаалж халдварт өвчний гаралт нэмэгдэнэ.
- (VI) Ой мод түймэрт өртөх эрсдэлтэй.

Хэдийгээр дэлхийн дулаарал дэлхийн бүх бүсээр тархаагүй ч, дэлхийн дундаж дулаан нэмэгдэж байгаа нь ихэнх бүсүүд хүйтрэхээс илүү дулаарч байгааг харуулж байна. Сүүлийн үеийн дэлхийн цаг уурын тайлангаар 1880 оноос хойш хуурай газар болон далайн температур 10 жил тутамд дунджаар 0.07°C-ээр өсч байна хэмээн дурдагсан. Энэ нь 1981 оноос хойш өнөөг хүртэл температурын өсөлтийн дундаж хурд хоёр дахин их байсан гэсэн үг болно [3].



CO₂ ялгарал



Озоны давхаргын цоорол



Уур амьсгалын өөрчлөлт



Хүлэмжийн хийн нөлөө/ Дэлхийн дулаарал

6-р зураг. Хатуу түлшний шаталтаас үүсэх дэлхийн дулаарлын хувьсал болон уур амьсгалын өөрчлөлт.

1.5. Нүүрстөрөгчийн диоксидын метанжуулалт

CO₂-ын ялгарлыг бууруулах хамгийн их судлагдсан технологи нь нүүрстөрөгчийн диоксидаг барьж авах, тээвэрлэх болон газар доор хадгалах зэрэг процессуудаас тогтсон “Нүүрстөрөгчийг барьж, хадгалах” (CCS) технологи юм. Үүнээс гадна, барьж авсан нүүрстөрөгчийн диоксидаг синтезийн хий үйлдвэрлэлд метаны хуурай риформинг эсвэл CO₂-ыг гидрогенжүүлж метан, метанол эсвэл дээд спиртэнд хуиргах зэрэг технологиудаар түлш болон химийн бодист хувиргаж, ашиглаж болно. Сабатиерийн урвал гэгддэг метанжуулалтын урвалыг өнгөрсөн зууны эхээр Франц улсын эрдэмтэд болох Паул Сабатиер болон Жан-Батист Сендеренс нар анх нээсэн. Уг технологийг анх аммиакын синтезийн түүхий эдээс бага хэмжээний нүүрстөрөгчийн оксидыг зайлуулах зорилгоор ашиглаж байсан. Сүүлийн үед CO₂-ын метанжуулалтыг эрчим хүчнээс хий гарган авах технологид ашиглаж байна. Эрчим хүчнээс хий гарган авах технологид илүүдэл сэргээгдэх

эрчим хүчнээс үйлдвэрлэгдсэн устөрөгч нь CO₂-той (цахилгаан станц, үйлдвэрлэл эсвэл биоген процессоор барьсан) харилцан үйлчлэлцэж химийн хувирлаар метанд хувирдаг.

Метанжуулалтын урвалыг үйлдвэрлэлд нэвтрүүлэхтэй холбоотой процессын параметрууд, бүтээгдэхүүний гарцад үзүүлэх катализаторын нөлөө зэрэг асуудлуудыг шийдвэрлэх шаардлага одоо ч байсаар байна. CO₂-ын метанжуулалтын урвалын катализаторын нөлөөлөл болон үйлдвэрлэлд нэвтрүүлэхэд тулгарч буй асуудлуудыг судалсан их хэмжээний ажлууд хийгдсэн байдаг. Гэхдээ өнөөгийн байдлаар гарган авсан катализаторууд нь метаны сонгомол чанар өндөртэй байдаг ч бага температурт хувирлын зэргийг өсгөх нь чухал асуудал юм [2].

1.6. CO₂-ыг метанжуулах урвалд хэрэглэгддэг катализаторууд

Роди катализатор - Нүүрстөрөгчийн диоксид нь катализаторыг исэлдүүлдэг учраас энэ металлын исэлдэлтийн зэрэг урвалын хувиралд гол үүрэг гүйцэтгэдэг байж болно. Уг катализатор хөнгөнцагаан зөөгчтэй үед түүний гадаргуу дээрх метан үүсэлт нь өндөр байдаг.

Метаны гарц нь температур, даралт болон промотор байгаа эсэхээс хамаарна. Бага температурт Rh-гийн том хэмжээтэй ширхэглэгүүд нь жижгээсээ илүү өндөр идэвхтэй байдаг. Хөнгөн цагаан зөөгч дээр бари эсвэл калиг нэмэхэд 300-700°C температурын мужид катализын шинж чанарт мэдэгдэхүйц өөрчлөлт гардаг. Бари агуулсан Rh/Al₂O₃ катализатор дээр 500°C температураас доош температурт метан үүсдэг бол түүнээс дээш температурт нүүрстөрөгчийн монооксид үүсдэг [5–8].

Хүчилтөрөгчийг бага хэмжээгээр нэмэх нь Rh/ γ -Al₂O₃ катализаторын идэвхийг дээшлүүлдэг боловч их хэмжээгээр нэмбэл сөрөг нөлөөтэй байдаг. CO₂-ыг ихээр шингээдэг Rh/ γ -Al₂O₃–г устөрөгчийг их, нүүрстөрөгчийн диоксидаг бага шингээдэг Ni-Al-тай холиход CO₂-ын хувирлын зэрэг болон метаны гарц өндөр байна. Rh/TiO₂ катализатор нь бага температурт хамгийн идэвхтэй боловч өртөг өндөртэй тул үйлдвэрлэлийн хэмжээнд ашиглагддаггүй [8].

Рутени катализатор - Ru нь метанжуулалтын урвалын хамгийн идэвхтэй катализаторуудын нэг юм. Түүний зөөгчөөр Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, MgO, MgAl₂O₄, C болон Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂-г ашигладаг. Ru-гийн катализын идэвх болон метаны сонгомол

чанар нь металл фазын тархалт, зөөгчийн төрөл, сайжруулагч/промотор нэмсэн эсэхээс шалтгаална.

CO₂-ын метанжуулах урвалын температурыг бууруулахын тулд Ru/TiO₂ катализаторыг 1980 оноос хойш хэрэглэж байгаа. Уг катализаторын туршилтыг олон судлаачид явуулсан бөгөөд туршилтууд давтагдахгүй байсан. Үүний шалтгаан нь катализаторыг бэлтгэх арга болон TiO₂ дээр гидроксилын бүлэг үүсч CO₂-ыг диссоциацид оруулж байгаатай холбоотой гэж үзсэн [10–13].

CeO₂ нь Ru катализаторт сайн промотор болдог ба нүүрстөрөгчийн диоксид церигийн оксидын гадаргуу дээр ангижирсанаар 350°C-с дээш температурт хувирлын зэрэг өндөр болдог. Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂ нь 450°C-с дээш температурт нүүрстөрөгчийн диоксидын хувирлын зэрэг 55%, метаны сонгомол чанар 99% байдаг. Мөн CeO₂-оор металлын хувийн гадаргууг өсгөдөг.

TiO₂-Al₂O₃ зөөгчтэй Ru катализатор нь Al₂O₃ зөөгчтэй катализатороос 3.1 дахин илүү идэвхтэй байдаг. Энэ нь титан ба хөнгөнцагааны оксид зөөгч дээрх Ru-гийн жижиг хэсэг нь (2.8 мм) хөнгөнцагааны оксид зөөгчтэй дээрхээс (4.3 мм) жижиг хэмжээтэй байдагтай холбоотой [8].

Паллади катализаторууд - Pd нь устөрөгчийн молекулыг диссоциацид оруулж устөрөгчийн атом үүсгэдэг. Тэдгээр нь Mg суулгасан оксид дээрх CO₂-ын урвалаас үүссэн идэвхжүүлсэн гадаргуутай карбонаттай урвалд орно. Энэ нь металлын оксидоос CO-ын десорбцийг бууруулдаг бөгөөд энэ нь CO-ын үүсэлтийг металлын оксид ашиглан зогсоох зорилготой. Урвуу микроэмulsion аргаар гарган авсан Pd, Mg-н хольц нь 450°C-т метаны сонгомол чанар 95%, нүүрсний диоксидын хувирлын зэрэг 59% байна [8].

Дээр дурьдсан катализаторууд нь Ni катализатортой харьцуулахад өртөг өндөртэй байдаг ба никель нь илүү идэвх өндөртэй байдаг учир нүүрстөрөгчийн диоксидын метанжуулалтын урвалд Ni катализаторуудыг түлхүү судалж, хэрэглэж байна.

1.7. Никель катализаторууд

Зөөгчтэй Ni катализатор нь метаны үйлдвэрлэлд өндөр идэвхтэй болон өртөг багатай учраас хамгийн өргөн судлагдсан байдаг. Катализын шинж чанар нь зөөгчийн шинж чанараас ихээхэн хамаарч байдаг тул уг катализатор дээр олон төрлийн зөөгчийг судалсан байдаг.

Al₂O₃ зөөгчтэй никель катализатор - Ийм төрлийн зөөгчтэй катализатор нь катализын идэвх өндөртэй боловч нүүрстөрөгчөөр амархан бохирдохоос гадна өндөр температурын нөхцөлд тогтворжилт муутай байдаг.

Судлаач нар мезо нүх сүвэрхэг наноталст бүтэцтэй γ -Al₂O₃ зөөгчтэй янз бүрийн Ni-ийн агуулгатай катализаторуудыг бэлдэж катализын шинж чанарыг судалсан ба бэлтгэсэн катализаторууд дундаас 20% Ni-ийн агуулгатай катализатор нь 200-350°C температурт хамгийн өндөр идэвхтэй бөгөөд тогтвортой байсан.

Катализаторын шинж чанарыг сайжруулах промоторын судалгаа нилээдгүй хийгдсэн байдаг. Судлагдсан промоторуудаас CeO₂ нь хөнгөнцагааны оксидын дулааны тогтворжилт болон зөөгч дээрх металлын дисперсжилтийг нэмэгдүүлэхээс гадна зөөгч, металлын харилцан үйлчлэлийг нэмэгдүүлсэнээр металлын катализын шинж чанарыг сайжруулдаг. Төрөл бүрийн промоторуудыг судлахад 2 % (массын) CeO₂ хамгийн идэвхтэй байсан ба Ni/ γ -Al₂O₃-д жингийн 2%-иар CeO₂-ыг нэмэхэд CO₂-ын хувирлын зэрэг 45%-иас 71% болж нэмэгдэж, метаны сонгомол чанар 99%-иас их байсныг судалгаагаар тогтоосон.

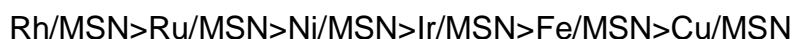
Цахиур зөөгчтэй никель катализатор - Мезобүтэцтэй цахиурын наножижиг хэсгүүдийг (MSN) сүүлийн үед катализын системд зөөгч болгож өргөн ашиглаж байна. Энэ зөөгчийн давуу тал нь:

- нано хэмжээстэй
- эмх замбараатай бүтэцтэй
- гадаргуугийн талбай маш өндөртэй
- нүхний хэмжээг 1.5 нм-ээс 10 нм-ийн хооронд тохируулж болдог.

Судлаач нар CO₂-ын метанжуулалтанд Ni/MSN катализаторыг золь-гелийн болон шигтгэн тунадасжуулах аргуудаар бэлдэж бусад катализаторуудтай харьцуулж судалсан байдаг. Урвалыг 150-450°C температурт явуулахад катализаторуудын идэвх нь дараах эрэмбэтэй байсан байна:

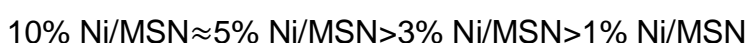


MSN зөөгчтэй өөр өөр металлын катализаторуудыг бэлтгэж туршилт явуулахад идэвх нь дараах эрэмбэтэй гарсан байдаг:



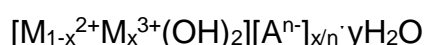
байсан бөгөөд гадаргуугийн талбай хамгийн ихтэй нь Ni/MSN катализатор байсан.

Катализаторын металлын агуулга бага байх тусам металлын дисперсжилт нь өсдөг ба Ni-ийн агуулгыг 1%-с 10% хүртэл өсгөхөд талсжилт, гадаргуугийн талбай болон катализаторын суурилаг шинж чанар багасдаг. Нөгөө талаараа катализаторын идэвх нь доорх эрэмбэтэй байсан бөгөөд CO₂-ын хувирлын зэрэг 100% байсан байна.



Цахиур зөөгчтэй Ni катализаторууд нь ууранд тогтворгүй байдаг ба метанжуулалтын урвалын бүтээгдэхүүнүүдийн нэг нь ус байдаг тул ийм төрлийн катализаторыг нам температурт хэрэглэхэд тохиромжтой. Өндөр температурт метаны сонгомол чанар өндөр байх боловч нүүрстөрөгчийн диоксидын хувирлын зэрэг бага байдаг.

Гидроталцит зөөгчтэй никель катализатор - Гидроталцитын бүлгийн нэгдлүүд буюу давхар үетэй гидроксидууд нь гидроксид болон 2 ба 3 валенттай металлуудын холимог юм. Дараах ерөнхий томъёотой:



Энд: M²⁺, M³⁺ 2 ба 3 валенттай металлын катион, Aⁿ⁻ - үе хоорондын анион, усны молекул - талст оронд тор эсвэл гадаргууд сорбцлогдсон ус байна.

Ийм төрлийн катализаторууд дээр никелийн дисперсжилтийн зэрэг өндөр байдаг.

Бусад төрлийн зөөгчтэй никель катализатор - Нүүрстөрөгчийн нанохоолойг зөөгчөөр судалсан боловч Ni-ийн катализын идэвхийг дэмжихгүй байсан бөгөөд Ce-ийг промотороор нэмэхэд катализын идэвх болон тогтворжилт нэмэгдэж байсан.

Ni ба W-Mg катализатор хамгийн өндөр идэвхийг W:Ni молийн харьцаа 1:1 байхад 450°C температурт үзүүлж байсан.

Ni-Fe катализатор - Никель болон төмөр катализаторыг 1990 оноос хойш хэрэглэж эхэлсэн. Судлаач нар CO₂-ын гидрогенжүүлэлтэнд төмөр катализаторын

идэвхийг судалсан. Тэд мезопор зөөгчтэй төмөр катализатор болох Fe-KIT-6-г анх удаа төмрийн агуулга өндөртэйгөөр синтезлэсэн. Төмрийн гадаргуугийн талбайн өндөр нягтаршил нь катализаторын метаны сонгомол чанарыг өндөр температурт хүчтэй өсгөж байсан. Хэдий тийм ч катализаторын сонгомол чанар нь зөвхөн төмрийн агуулгаас бус төмрийн атомын исэлдэлтийн зэргээс мөн хамаарч байсан.

Судлаач нарын тогтоосноор NiO-ын тархалтанд төмрийн гүйцэтгэж байгаа үүрэг нь никелийн шинж чанарыг сайжруулж байсан. Ni/ZrO₂ болон Ni-Fe/ZrO₂ катализаторуудын морфологийг харьцуулсан TEM-н үр дүнг харахад NiO-ийн дисперслэгдсэн жижиг хэсгүүд нь Ni-Fe/ZrO₂ дээрхээс илүү Ni/ZrO₂ дээр тархалт өндөртэй байсан [8].

1.8. Катализаторын зөөгч материал

Зөөгчтэй болон зөөгчгүй катализаторын ялгаа нь тийм ч тодорхой байдаггүй. Нэгэн төрлийн химийн найрлагатай гэж тооцогддог зөөгчгүй катализатор болон дан зөөгчид нь хүртэл хутгалт, промотор нэмэлт, гадаргуугийн эсвэл металлын салгалт эсвэл катализаторын урвалын орчны нөлөөнөөс хамаарч олон-фазын бүтэц үзүүлдэг [13].

1.9. Никель катализаторт ZrO₂-ыг зөөгч болгон ашиглах нь

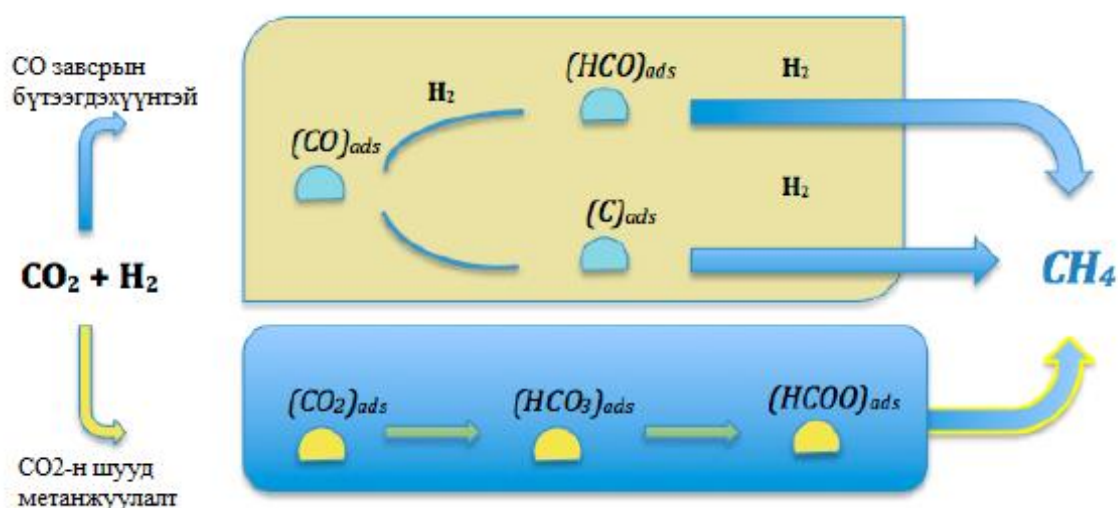
ZrO₂-ын хүчил/суурийн шинж чанар болон нүүрсний моно- ба диоксидаг шингээх чанар дээр үндэслэж CO₂-ын метанжуулалтанд ZrO₂-ыг өргөн ашигладаг [15–17]. Цирконий оксид нь гурван полиморф бүтцээр оршдог бөгөөд түүний полиморф төлөв нь катализын шинж чанарт нь хамгийн их нөлөөлдөг. Үүнд:

- моноклиник (м)
- тетрагонал (т)
- куб (к) гэсэн бүтцүүд орно.

Моноклиник төлөв нь 1000°C температураас доош термодинамикийн хувьд хамгийн тогтвортой байдаг.

CO₂-ын метанжуулалтанд аморф Ni-Zr хайлшаас бэлтгэсэн Ni/т-ZrO₂ нь 200-300°C-т маш өндөр идэвх болон бараг 100% сонгомол чанар үзүүлдэг. Энэ катализаторын идэвх нь т-ZrO₂-ны хэмжээг нэмэхэд өсдөг. Ni/Zr/REE-н хайлшаас Ni/ZrO₂-ыг бэлдэхэд катализын идэвх нь мэдэгдэхүйц дээшилдэг. Ni/Zr/5at% Sm-д самари нь тетрагонал циркониг тогтворжуулж түүний гадаргуу дээрх Ni-ийн атомын тоог нэмэгдүүлдэг.

Катализаторуудын идэвхийг нэмэгдүүлэхийн тулд зөөгчөөс гадна нэмэлтээр промоторуудыг нэмж өгдөг. CO₂-ын метанжуулалтын Ni/ZrO₂ катализатор дээр нэмэх хамгийн өргөн судлагдсан газрын ховор элемент промотор бол Ce юм. Ce болон Zr-ийн харилцан үйлчлэлийн нөлөөгөөр Ni-ийн бүтээмж дээшилдэг. Ce-гийн гол онцлог нь түүний хүчилтөрөгчийн багтаамж өндөртэй болон Ni-ийг дисперслэх чадвар өндөртэй шинж чанар нь юм. Энэ төрлийн катализатор дээр хийгдсэн судалгаануудаас харахад уг катализатор дээр CO₂ нь CO-д хувирдаггүй бөгөөд, катализаторын зөөлөн суурилаг чанартай гадаргуу дээр CO₂-д адсорбцлогдож ковалент карбонатаас гидрокарбонат, түүнээс бидентатын карбонат үүсгэдэг. Үүссэн бидентат нь устөрөгчөөр ангижирч формиат үүсгээд, цааш ангижирч метан ялгаруулдаг [8].



7-р зураг. CO₂-ын метанжуулалтын хялбаршуулсан урвалын механизм.

1.10. Катализатор гарган авах процесс

Ямар ч катализаторыг гарган авах процесс нь олон төрлийн нийлмэл процессуудын дарааллаас тогтдог бөгөөд тэдгээрийн ихэнх нь гүйцэд судлагдаагүй байдаг. Бэлтгэл ажлын детальд бага зэргийн өөрчлөлт ороход л эцсийн бүтээгдэхүүн болох катализаторын шинж чанарт мэдэгдэхүйц өөрчлөлт гардаг.

Катализаторын үйлдвэрлэлийн зорилго нь тогтвортой, идэвх болон сонгомол чанар өндөртэй худалдааны бүтээгдэхүүн үйлдвэрлэх юм. Энэхүү зорилгодоо хүрэхийн тулд катализатор бэлтгэх хамгийн сайн шийдлийг олох ёстой (хангалттай өндөр гадаргуугийн талбайтай, сүвэрхэг чанар сайтай, механик бат

бөх сайтай катализатор бэлтгэх). Гадаргуугийн талбай өндөртэй байвал урвалд орж буй бодисууд нь хамгийн их тоотой идэвхтэй талбайд очиж суух боломжтой тул энэ үзүүлэлт нь чухал үзүүлэлт юм.

Үйлдвэрлэлд ашиглахад тохиромжтой катализаторын шинж чанарыг хоёр хувааж үздэг:

- (1) Катализаторын идэвх болон сонгомол чанар зэргийг тодорхойлдог шинж чанарууд; энд металлын болон гадаргуугийн химийн найрлага, дотоод микробүтэц ба фазын найрлага чухал.
- (2) Катализын процесст үр нөлөөтэй байгаа эсэхийг бататгах шинж чанарууд; энд дулааны ба механик тогтворжилт, сүвэрхэг чанар, катализаторын жижиг хэсгүүдийн хэмжээ ба хэлбэр орно.

Үйлдвэрлэлд ашиглахад тохиромжтой, тогтвортой катализаторыг тохирсон зөөгч сонгох, гарган авах аргыг зөв сонгох эсвэл энэ хоёрыг хоёуланг нь зөв сонгосоноор гарган авдаг.

Бүтцийн талаас хамгийн энгийн катализаторууд нь дан металл ба хайлш, дан оксидууд, сульфидууд, карбидууд, борид болон нитридууд зэрэг нэг фазтай катализаторууд байдаг. Эдгээрийг бэлтгэхдээ системийн идэвхтэй талбай дээрх гадаргуугийн энергийг бууруулах илүүдэл дулааны боловсруулалтаас зайлсхийнэ.

Нэг болон олон металлын дан оксид катализатор нь аморф эсвэл политагст бүтэцтэй нунтаг, үрэл эсвэл шахмал хэлбэртэй байна. Энэ төрлийн катализаторыг бэлтгэх нийтлэг арга нь хам тунадасжуулах арга бөгөөд үүний дараа оксид хэлбэрт оруулахын тулд дулааны хувиргалт хийдэг. Оксидуудын хольцыг нунтаглаж, шатаахад өндөр температур шаардлагатай тул керамик арга нь тохиромжгүй арга юм. Эдгээрээс үзэхэд катализатор бэлтгэх аргуудын хөгжүүлэлт нь хам тунадасжуулсан материалуудыг өндөр температурт боловсруулахаас зайлсхийх хандлагатай болсон байна.

Нэгэн төрлийн гетероген катализаторуудыг молекулын шигшүүр гэдэг бөгөөд үүнд микро нүхтэй цеолит, хөнгөнцагааны фосфат, металл болон цахиур халагчтай аналог, шавар мэтийн үетэй нэгдлүүд болон тэдний баганат хувилбарууд, перовскит бүтэцтэй үетэй оксидууд болон шингэнтэй төстэй чанартай гетерохүчлүүд багтана. Энэ төрлийн катализаторуудыг бэлтгэх боломж

нь маш их байдгийн учир нь тэдний талст болон полимер бүтэцдээ атомууд нь хязгааргүй олон янзаар холбогдож болдогтой холбоотой [13].

1.10.1. Тунадасжуулах арга

Тунадасжуулалтын арга нь монометаллт ба олон металлт оксидуудын аль алиных нь синтезийн процесст өргөн хэрэглэгддэг арга юм. Тунадасжуулалтын үр дүнд гомоген уусмалаас тасралттайгаар (фазын салгалттайгаар) шинэ хатуу фаз буюу тунадас үүсдэг. Тунадас үүсгэхийн тулд хүчил эсвэл шүлт нэмэх, комплекс үүсгэгч агент нэмэх, температур болон уусгагчийг өөрчлөх зэрэг төрөл бүрийн процессыг ашигладаг.

Катализаторуудыг тунадасжуулах аргаар бэлтгэх шинжлэх ухааны үндэслэлийг анх Marcilly дэвшүүлсэн. Гомоген шингэн фазаас тунадас үүсэх нь температур эсвэл уусгагчийг өөрчлөх, уусгагчийг ууршуулах зэрэг физик хувирлын нөлөөгөөр явагддаг байж болох ч ихэвчлэн хүчил, шүлт нэмэх, комплекс үүсгэгч агент ашиглах гэх мэт химийн процессоор тодорхойлогддог. Бүх тохиолдолд шингэн орчинд шинэ хатуу фаз нь нэгэн зэрэг эсвэл дараалан явагддаг хоёр процессийн үр дүнд үүсдэг:

(1) Цөм үүсэх (үр хөврөл үүсэх)—Тунадасжуулалтын орчинд тогтвортой шинэ хатуу фазын жижиг хэсгүүд үүсч эхлэх

(2) Жижиг хэсгүүдийн өсөлт эсвэл агломераци буюу бөөгнөрөл

Судлаач нар тунадасны морфологи, бүтэц болон байгуулалтыг тодорхойлоход рН, температур, урвалжуудын шинж чанар, бохирдол, тунадасжуулах арга зэрэг бусад хүчин зүйлүүдээс илүүтэйгээр супер ханалт чухал гэдгийг онцолсон байдаг. Тухайлбал, супер ханалтын нөхцөлд хатуу хэсгүүдийн цөм үүсэх нь талст ургах хурдаас илүү их байдаг бөгөөд үүний үр дүнд олон тооны маш жижиг хэсгүүд үүсдэг.

Тунадасжуулалтаар шингэнээс тохиромжтой тунадасжуулагч агентуудыг хольж гарган авсан шинэ хатуу фаз үүсдэг бөгөөд түүнийг цаашид бэлтгэлийн бусад шатуудаар дамжуулан идэвхитэй катализаторт хувиргадаг. Энэ хувиргалтын явцад катализаторын механик шинж чанар болон катализаторын үзүүлэлтэнд нөлөөлөх бусад хүчин зүйлсийг бүгдийг нь нэгэн зэрэг авч үздэг [13].

1.10.2. Шигтгэн тунадасжуулах арга

Шигтгэн тундасжуулах аргаар катализатор бэлтгэх үед урьдчилан бэлтгэсэн зөөгч болгон ашиглах хатуу фазыг катализаторын идэвхтэй материал дээр суулгаж, тогтворжуулдаг. Энэ аргаар эцсийн катализаторын механик шинж чанарыг өмнө нь бэлдсэн зөөгчөөр хянаж болдог ба бэлтгэх процесс нь катализаторын нэгдлийг хэрхэн суулгах дээр үндсэндээ төвлөрдөг [13].

Энэ аргын үед явагддаг процесс нь идэвхтэй фазын түүхий эдийг агуулсан тодорхой хэмжээний уусмалыг хатуу фазтай харилцан (зөөгч эсвэл өөр идэвхтэй хатуу фаз) үйлчлүүлж дараа нь шингээгдсэн уусгагчийг хатаан зайлуулах юм. Энэ аргыг зөөгчтэй болон холимог катализатор бэлтгэхэд ашигладаг [17].

Шигтгэн тунадасжуулалтын төрлүүд –Уусмалын эзлэхүүнээс хамаарч хатуу фазыг уусмалтай харилцан үйлчлүүлэх процессыг нойтон шигтгэн тунадасжуулах болон хуурай шигтгэн тунадасжуулах арга гэж хоёр ангилдаг. Нойтон шигтгэн тунадасжуулах аргад илүүдэл уусмал хэрэглэдэг. Тодорхой хугацааны дараа хатуу фазыг салгаж, илүүдэл уусгагчийг хатааж зайлуулдаг. Шингээгдсэн дулаан богино хугацаанд гадагшилна. Хуурай шигтгэн тунадасжуулах аргад (өөрөөр капилляр шигтгэн тунадасжуулалт гэж нэрлэгддэг) тохирох концентрацитай уусмалын эзэлхүүн нь зөөгч эсвэл идэвхтэй хатуу фазын нүх сүвний эзэлхүүнтэй тэнцүү эсвэл үл ялиг бага байна. Катализаторыг зөөгч дээр шигтгэсэний дараа түүнийг хатааж, дулааны боловсруулалтанд оруулсаны дараагаар ангижруулдаг.

Шигтгэн тунадасжуулах аргад нөлөөлдөг хүчин зүйлүүд – шигтгэн тунадасжуулах аргаар бэлтгэсэн катализаторын шинж чанарт дулааны боловсруулалтын температур, түүхий эдийн концентраци гэх мэт хүчин зүйлүүд нөлөөлдөг. Ажиллагааны үеийн хувьсах үзүүлэлт нь температур, энэ нь түүхий эдийн уусах чанар болон уусмалын зууралдлагад нөлөөлж үр дүнд нь чийгших хугацаа өөрчлөгддөг. Түүнчлэн, металлыг хамгийн их ачааллах боломж нь уусмал дахь түүхий эдийн уусах чанараар хязгаарлагддаг. Шигтгэн тунадасжуулсан компонентын концентраци нь шигтгэн тунадасжуулалт болон хатаалтын явцад нүх сүвний доторх масс дамжуулалтаас хамаардаг.

Катализаторын дулааны боловсруулалтын температур болон хугацааг сонгох нь-Шаардлагатай бүтэц найрлагатай катализаторыг бэлтгэхийн

тулд ялгаатай хэд хэдэн үе шатаас тогтсон процесс явуулдаг бөгөөд катализаторыг урьдчилан боловсруулах процессын нөхцөл нь түүний шинж чанарт чухал үүрэг гүйцэтгэдэг. Дулааны боловсруулалт нь катализатор бэлтгэх үе шатуудыг дуусгаж, эцсийн катализаторыг гарган авахад хэд хэдэн чухал үүрэг гүйцэтгэдэг. Уг процессын эхний үүрэг нь зөөгчийн гадаргууд металлыг суулгах буюу металл болон зөөгчийн хоорондын харилцан үйлчлэлийг хангасанаар катализаторын бат бэх чанарыг нэмэгдүүлэх юм. Үүнээс гадна дулааны боловсруулалтын процесс нь бохирдлыг арилгах, гадаргуугийн нягтыг хянахад туслах, зөөгчийн гадаргуугийн талбайг тогтоох, нүх сүвний бүтцийг түгжих, хатаалтаар бүрэн ууршдаггүй химийн холбоотой болон талст усыг ууршуулах зэрэг үүрэгтэй.

Зөөгчтэй металл катализаторуудын идэвх нь шатаах болон ангижруулах температур гэх мэт урвалын өмнөх дулааны боловсруулалтаас хүчтэй хамаардаг гэсэн байдаг. Шатаах температур нь идэвхтэй металлын жижиг хэсгүүдийн дисперсжилт болон металл–зөөгчийн хоорондын харилцан үйлчлэлд нөлөөлөхөөс гадна катализаторын гадаргуу дээр хөө үүсэх хурдад нөлөөлдөг.

Судлаачид дулааны боловсруулалтын температурын катализаторын гадаргуугийн бүтцэд үзүүлэх нөлөөг судалсан байдаг бөгөөд хөнгөнцагаан зөөгчтэй Ni болон Co катализаторт дулааны боловсруулалтын температур катализаторын идэвхийг нэмэгдүүлж байгааг тогтоосон байсан.

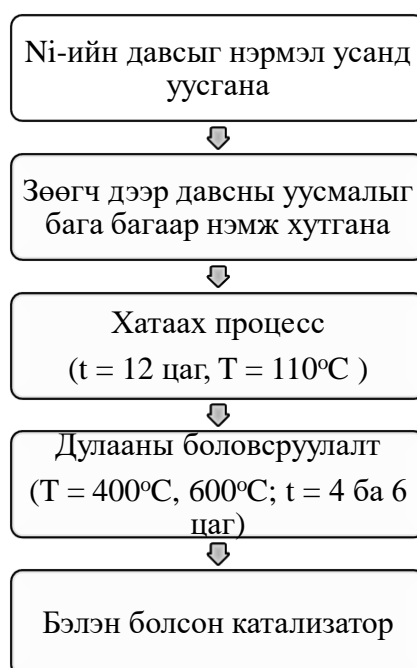
Дулааны боловсруулалтыг ихэвчлэн 450-850°C температурт хоёроос гуч хүртэлх цагийн хугацаагаар явуулдаг. Дулааны боловсруулалтын температур болон хугацааг зөв сонгох нь шаардлага хангахуйц шинж чанартай катализатор гарган авахад чухал байдаг. Учир нь илүү эсвэл дутуу боловсруулсан катализаторын шинж чанар нь шаардлага хангадаггүй [19–21].

ХОЁРДУГААР БҮЛЭГ. СУДАЛГААНЫ АРГА ЗҮЙ

Бид энэхүү судалгааны ажлаар Нүүрсний хийжүүлэлтийн синтез хий болох $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ процесст ашиглагдах Ni суурьтай катализаторт зөөгч биет, промоторын үзүүлэх нөлөөллийг судаллаа. Зөөгч биетээр ZrO_2 , MgO , промотороор газрын ховор элементийг сонгон авч катализаторуудыг янз бүрийн аргаар бэлтгэв. Катализаторуудын шинж чанарын үзүүлэлтүүдийг XRD, SEM, TEM, BET, XPS, H_2 -TPR, ICP-OES, DRIFT болон метаны гарц, сонгомол шинж чанар, идэвхийг кварц хоолой бүхий хөдөлгөөнгүй үет реакторт хийж гйүцэтгэлээ.

2.1. Шигтгэн тунадасжуулах аргаар Ni/ZrO₂ катализатор бэлтгэх

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ давснаас тооцоолсон хэмжээгээр таслан авч бага хэмжээний нэрмэл усанд уусгана. Давсны уусмалыг 30 минут хөдөлгөөнгүй байлгасны дараа уур нухуурт хийнэ. Уусмал дээр жинлэн авсан ZrO_2 -оос бага багаар нэмж тасралтгүй хутгасан. Металл агуулсан уусмалыг зөөгчийн нүх сүвэнд бүрэн суутал буюу хольцыг бараг хуурай болтол уур нухуурт ойролцоогоор 3 цаг тасралтгүй хутгасан. Дараа нь дээжийг цагийн шилэн дээр тавьж 110°C температурт 12 цаг хатаагаад, муффелийн зууханд $400\text{--}600^\circ\text{C}$ температурт 4-6 цаг шатааж катализаторыг гарган авсан. Катализаторуудыг бэлтгэхдээ никелийн агуулга 5%, 20% ба 50%, дулааны боловсруулалтын температур 400°C болон 600°C болон хугацаа 4 ба 6 цаг гэсэн нөхцөлүүдээр нийт 12 ширхэг катализатор бэлтгэсэн.



8-р зураг. Катализатор бэлтгэх шигтгэн тунадасжуулах аргын бүдүүвч.

Катализаторуудын нэршил ба тэдгээрийг гарган авсан нөхцөл

№	Нэршил	Металлын агуулга, %	Шатаалтын температур, °C	Шатаалтын хугацаа, цаг
1	Cat – 1	5	400	4
2	Cat – 2	20	400	4
3	Cat – 3	5	400	6
4	Cat – 4	20	400	6
5	Cat – 5	5	600	4
6	Cat – 6	20	600	4
7	Cat – 7	5	600	6
8	Cat – 8	20	600	6
9	Cat – 9	50	400	4
10	Cat – 10	50	400	6
11	Cat – 11	50	600	4
12	Cat – 12	50	600	6

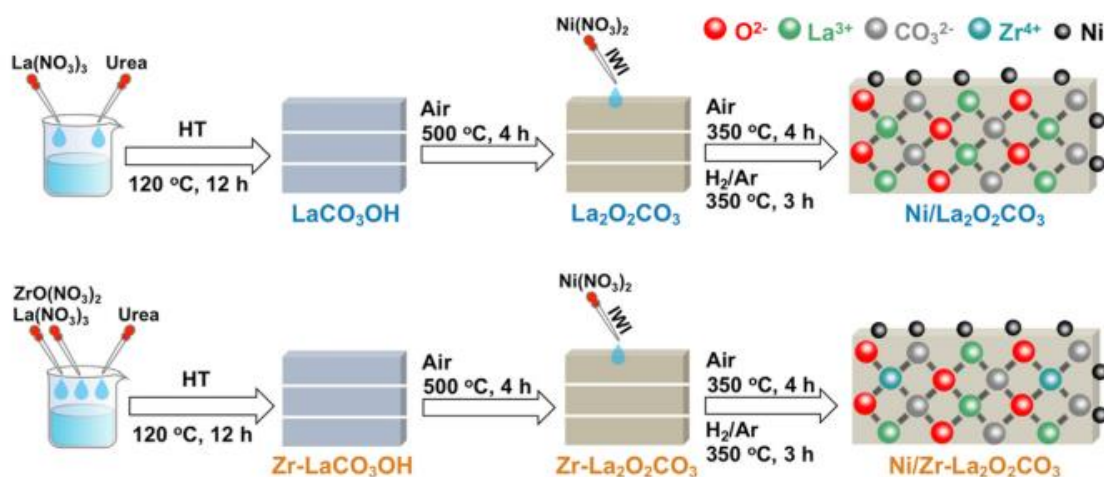
10-р зурагт катализаторыг шигтгэн тунадасжуулах аргаар гарган авч буй байдлыг харууллаа.



9-р зураг. Ni/ZrO₂ катализатор бэлтгэж буй байдал

2.2. Шигтгэн тунадасжуулах аргаар Ni/La₂O₂CO₃ болон Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализатор бэлтгэх

Ni суурьтай катализатор гарган авах процессыг 10-р зурагт үзүүлэв. Зөөгчүүд болох La₂O₂CO₃ болон Zr-суулгасан La₂O₂CO₃-ийг гидротермал аргаар бэлтгэсэн. Zr:La = 1:10 молийн харьцаатай Zr-La₂O₂CO₃ зөөгчийг бэлтгэхдээ лантаны нитрат-20 ммоль, цирконий нитрат-2 ммоль болон мочефин-100 ммоль, 70 мл ионгүйжүүлсэн усанд 500 эрг/мин хурдтай хутгаж уусгасан. Уусмалыг Тефлон-дотортой автоклавт хийж, 12 цагийн турш 120°C-д явуулсаны дараа тасалгааны температуртай болтол хөргөж, тунадасыг шүүж, pH=7 болтол ионгүйжүүлсэн усаар зайлаад, 100°C-д хатааж, 500°C-д 5°C/мин халаалтын хурдтайгаар 4 цаг шатааж дээжийг гарган авсан. Үүний дараа шигтгэн тунадасжуулах аргаар Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализатор бэлтгэхдээ никелийн агуулгыг 5% байхаар тооцони ба 70°C температур 12 цаг, 350°C температурт 4 цагт шатааж катализаторыг бэлтгэсэн. Гарган авсан катализаторуудыг Ni/La₂O₂CO₃ ба Ni/Zr-La₂O₂CO₃ гэж тус тус нэрлэсэн.



10-р зураг. Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализатор бэлтгэж буй байдал.

2.3. Багажит шинжилгээний арга аргачлал

Бэлтгэсэн никель катализаторуудын шинж чанарыг тодорхойлох рентген дифракцын шинжилгээ, элементийн найрлага, гадаргуугийн бүтэц тархалт болон устөрөгчийн ангижруулалтын шинжилгээг хийж гүйцэтгэсэн.

Рентген дифракцын шинжилгээ /XRD/

Катализаторуудын фаз, найрлага тодорхойлох рентген дифракцын шинжилгээг ШУА, ФТХ-ийн Maxima-X XRD-7000 багаж ашиглан тодорхойлсон. Шинжилгээг Cu анодтой, K α туяагаар, 0.154 нм долгионы уртад, дифракцын өнцгийн 10-80° мужид, 0.02° (2 θ) нарийвчлалтай байхаар тохируулан хийж гүйцэтгэсэн.



11-р зураг. Maxima-X XRD-7000 рентген дифракцын шинжилгээний багаж

Рентген дифракцын шинжилгээг гүйцэтгэхийн өмнө катализаторын дээжийг сайтар нухаж бэлтгэн, зориулалтын хавтгайд жигд байрлуулсны дараа шинжилгээг эхлүүлэх бөгөөд дээжид орсон рентген туяа детекторт бүртгэгдэж, шинжилгээний үр дүн нь компьютерт боловсруулагдан өгөгдсөн пикээр дээжийн найрлага, бүтцийг тодорхойлдог.

Бэлтгэсэн катализаторуудын XRD шинжилгээний дүнгээс катализатор дахь NiO болон зөөгч биетийн талстын хэмжээг Шеррерийн тэгшитгэлээр тооцоолсон.

Шеррерийн тэгшитгэл:
$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta(2\theta) \cdot \cos\theta} \quad (4)$$

L - Талстын хэмжээ, нм

K - Шеррерийн тогтмол (0.89)

λ - Долгионы урт, (0.154 нм)

β - Пикийн өндрийн хагасын өргөний утга (FWHM)

θ - Дифракцын өнцөг (°)

Рентген дифракцын шинжилгээний дүнгээс катализатор дахь NiO-ийн талстын хэмжээг тооцоолсноор зөөгч биет дэх метанжуулалтын урвалд идэвхтэй металл никелийн тархалтыг тодорхойлох боломжтой.

Элементийн агуулга тодорхойлох индукцийн холбоост плазмын оптик эммульсын спектрометрийн шинжилгээ / ICP-OES/

Бэлтгэсэн катализаторууд дахь никелийн бодит агуулгыг тодорхойлох шинжилгээг Геологийн төв лабораторийн 6500ICP-OES индукцийн холбоост плазмын оптик эммульсын спектрометрийн багаж ашиглан хийж гүйцэтгэсэн. Энэхүү ICP-OES шинжилгээний багаж нь үелэх системийн Магни (Mg)-аас Уран (U) хүртэлх 30 элементийн агуулгыг ppb-ppm (%) түвшинд тодорхойлдог.

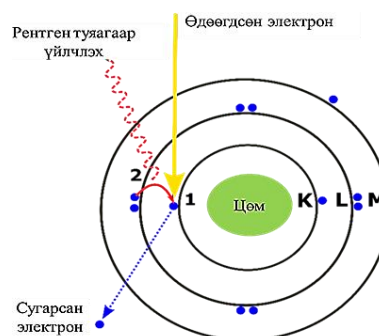
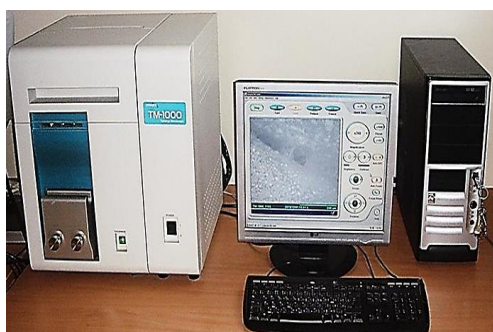


12-р зураг. 6500ICP-OES спектрометрийн багаж

Спектрометрийн багажны ажиллах зарчим нь дээжид агуулагдаж буй элементийн тодорхойлогч рентген цацрагийн эрчим нь түүний агууламжаас шууд хамааралтай байдаг хууль дээр үндэслэх ба уг эрчмийг хэмжиж сонгодог аргаар тооцоолон элементийн агуулгыг тодорхойлдог.

Гадаргуугийн бүтэц, тархалт тодорхойлох сканнинг электрон микроскопын шинжилгээ / SEM-EDS/

Катализаторуудын гадаргуугийн морфологийн шинжилгээг ШУТИС, ГУУС-ийн “Хээрийн судалгааны төв”-ийн Tabletop Microscope TM-1000 багаж ашиглан хийж гүйцэтгэсэн. Шинжилгээг гүйцэтгэхдээ катализаторын дээжийг вакуум орчинд, 30 кВ-д электроны урсгалаар бөмбөгдөж, тухайн цэг дээрх элементийн агуулгыг тодорхойлсон.

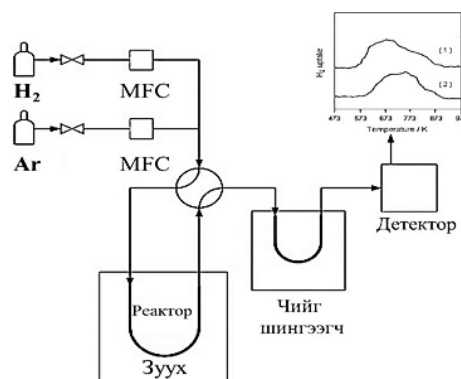


13-р зураг. Гадаргуугийн бүтэц тодорхойлох TM-1000 багаж

Энэхүү энергийн тархалтын спектроскоп-EDS багаж нь нь дээжийг рентген туяагаар бөмбөгдөж, тухайн цэг дээрх К электрон давхраанаас электрон сугалж, хоосон зайд L давхраанаас электрон шилжин суухад К болон L давхрааны хоорондох энергийн түвшний зөрүүгээр ($K\alpha$) элементийн агуулгыг тодорхойлдог.

Температурын программчлалтай устөрөгчийн ангижруулалт /H₂-TPR/

Катализаторуудын устөрөгчийн ангижруулалтын шинжилгээг БНХАУ, Нанжин Аж Үйлдвэрийн Их Сургууль, Ахисан Түвшний Синтезийн Хүрээлэнгийн Micromeritics AutochemII 2920 багаж ашиглан хийж гүйцэтгэсэн. Бэлтгэсэн 80 мг катализаторын дээжийг U-хэлбэрийн кварцан хоолойт реакторт байрлуулан, 200°C температурт, 1 цаг 100% Ar хийн урсгалд хатаасны дараа тасалгааны температур хүртэл хөргөнө. Үүний дараа тасалгааны температураас 800°C хүртэл 8.5°C/мин өсөх хурдтай байхаар тохируулж, H₂:Ar=10:90 молийн харьцаа бүхий хийн холимгийн урсгалд устөрөгчийн зарцуулалтыг хэмжсэн. Зуухны халаалтыг температур тохируулагчаар хянаж, хийн урсгал хурдыг урсгал тохируулагчаар /MFC/ хэмжсэн.



14-р зураг. Устөрөгчийн ангижруулалтын шинжилгээний AutochemII 2920 багаж

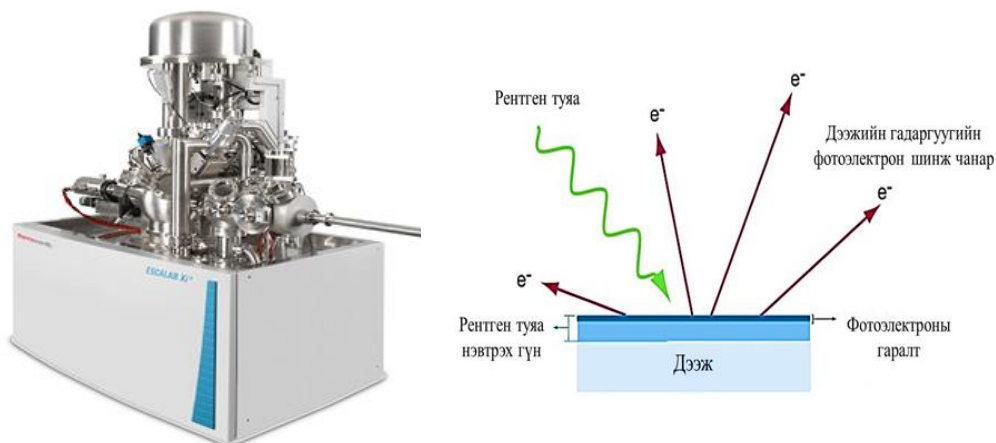
Урвалын хийн найрлагад дулаан дамжуулалт багатай, аргон хийг зөөгч хий болгон хэрэглэсэн. Аргон нь устөрөгчтэй тогтмол харьцаагаар холилдож, устөрөгчийн өндөр дулаан дамжуулалтын шинж чанарыг нь бууруулдаг. Шинжилгээний явцад хийн холимог нь дээжийн оролтын хоолойгоор дамжиж, температурын нөлөөгөөр катализаторын идэвхтэй хэсэгтэй харилцан үйлчлэлцэж, хийн урсгал катализаторын гадаргууд нэвтэрч эхэлмэгц дулаан дамжуулалтын детекторт бүртгэгддэг.

Бага температурын мужид катализаторын гадаргуу дээр хийн холимогийг нэвтрүүлэх үед шингээлт явагддаггүй. Харин температур нэмэгдэхэд устөрөгчийн молекул нь катализаторын идэвхтэй хэсэгтэй харилцан үйлчлэлцэж усыг үүсгэдэг. Урвалаар үүссэн илүүдэл усыг багажны чийг шингээгчийн хэсэгт салгаж авдаг. Ангижруулалтын дүнд хийн холимог дахь устөрөгчийн хэмжээ багасч, хийн найрлагын агуулга нь аргоны чиглэлд шилжсэнээр хийн холимогийн дулаан дамжуулалтын шинж чанар өөрчлөгддөг.

Элементийн найрлага, гадаргуугийн төлөв тодорхойлох рентген фотоэлектрон спектроскопын шинжилгээ /XPS/

Катализаторуудын элементийн найрлага болон гадаргуугийн валентын төлвийг тодорхойлох рентген фотоэлектрон спектроскопын шинжилгээг БНХАУ, Нанжин Аж Үйлдвэрийн Их Сургууль, Ахисан Түвшний Синтезийн Хүрээлэнгийн

ESCALAB™ 250Xi+ багаж ашиглан хийж гүйцэтгэсэн. Шинжилгээг Kα туяагаар 150 Вт-д, $2 \cdot 10^{-7}$ Па даралттай нөхцөлд хийж гүйцэтгэсэн.



15-р зураг. Рентген фотоэлектрон спектроскопын ESCALAB™ 250Xi+ багаж

Рентген фотоэлектрон спектроскопын шинжилгээ нь гадаргуу дээрх элементүүдийн найрлага, тэдгээрийн химийн холбооны шинж чанарыг илэрхийлдэг. Шинжилгээний явцад вакуум орчинд дээжийг рентген туяагаар үйлчлэхэд идэвхэжсэн зарим электронууд нь дээжийн гадаргууд жигд бус тархдаг бол зарим хэсэг нь түргэн салдаг. Эдгээр электронуудын кинетик энергийг багажид бүртгэснээр холбооны энергийн спектр зурагддаг. Дээжийн спектр дээрх пикийг нүүрстөрөгчийн холбооны энергийн электронвольттой харьцуулж тооцдог. Мөн уг шинжилгээгээр дээж дээжид агуулагдаж буй элементүүдийн агуулгыг тодорхойлдог.

2.4. CO₂-ийн метанжуулалтын идэвх турших

CO₂-оос метан гарган авах процессын катализаторын идэвхийг хөдөлгөөнгүй үет 10 мм дотоод диаметртай реакторт 150 мг катализаторыг 1 атм даралтанд явуулсан. Катализаторыг 350°C-т 50 мл/мин, 15% H₂/N₂-ын урсгалд 30 минут урьдчилан ангижруулаад, 200°C хүртэл хөргөсөн.

Урвалын түүхий эд болох хийн найрлагыг H₂:CO₂:N₂ буюу 2:3:5 харьцаатайгаар авсан. Энэ үед хийн хурд 25000ц⁻¹ байсан. Гаралтын хийнүүдийг FID болон TCD-тэй холбосон хийн хроматографийн (GC) багажаар хянаж явах ба хийн алдагдлыг инертийн хий болон устөрөгчийн детектороор тогтмол шалгана. Метанжуулалтын өмнө катализаторуудыг 100% Ag хийн урсгалд хатааж, ус чийгээс нь салгасны дараа 100% H₂ хийн урсгалд ангижруулж идэвхжүүлнэ. Метанжуулалтын туршилтын эхний шатанд катализаторыг 110°C температурт, 200 мл/мин Ag хийн урсгалд хатаахад катализатор ус, чийгээс бүрэн сална. Хатаалтын дараа катализатор дундуур 400°C температурт, H₂ хийг нэвтрүүлж ангижруулна.



16-р зураг. ICES-HNP2R6F маркийн метанжуулах урвалын реактор
Катализаторын шинж чанар тодорхойлсон туршилтын дэлгэрэнгүй тооцооллыг дараах эрдэм шинжилгээний өгүүлэл болон линкээр орж харж болно.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021951722002238>

ГУРАВДУГААР БҮЛЭГ. Ni/ZrO₂ КАТАЛИЗАТОРЫН ШИНЖ ЧАНАР ТОДОРХОЙЛСОН ДҮН

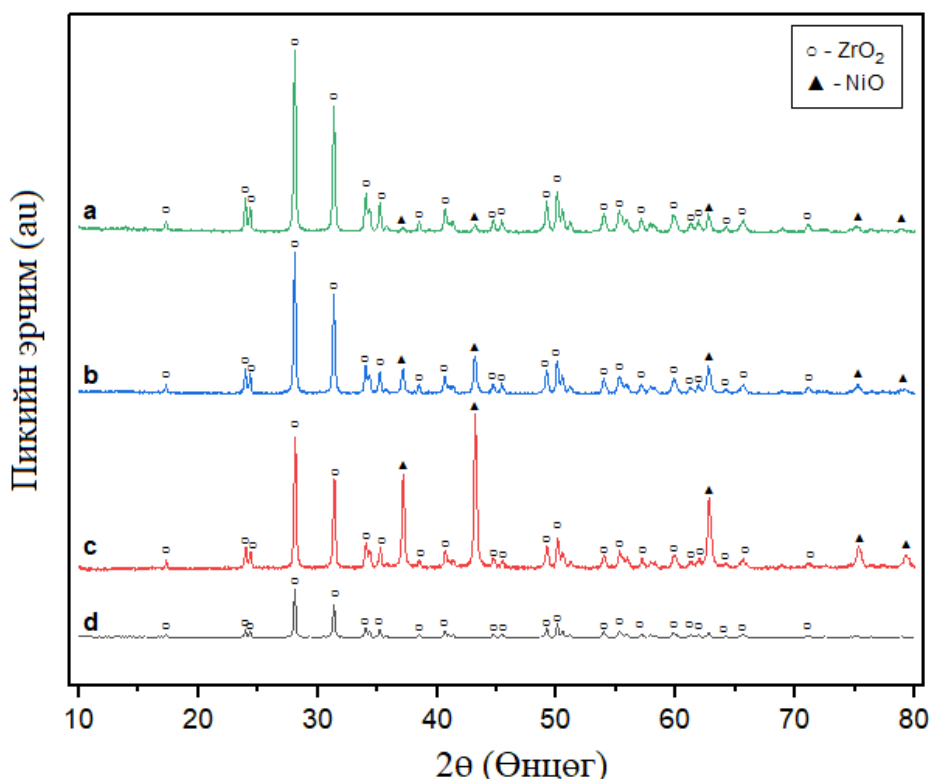
Бид энэхүү судалгааны ажлаар Нүүрсний хийжүүлэлтийн синтез хий болох CO₂+H₂ процесст ашиглагдах Ni суурьтай катализаторт зөөгч биет, промоторын үзүүлэх нөлөөллийг судалсан үр дүнг доор харуулав.

3.1. Ni/ZrO₂ катализаторын XRD шинжилгээний үр дүн

XRD-7000 рентген диффрактометр багажаар гарган авсан катализаторуудад фазын шинжилгээ хийсэн дүнг доорх графикт харуулав.

3.1.1. Ni/ZrO₂ катализаторуудын никелийн агуулга өөрчилсөн дүн

17-р зурагт Cat-1, Cat-2 ба Cat-9 катализаторуудын рентген диффрактограммыг харуулав.



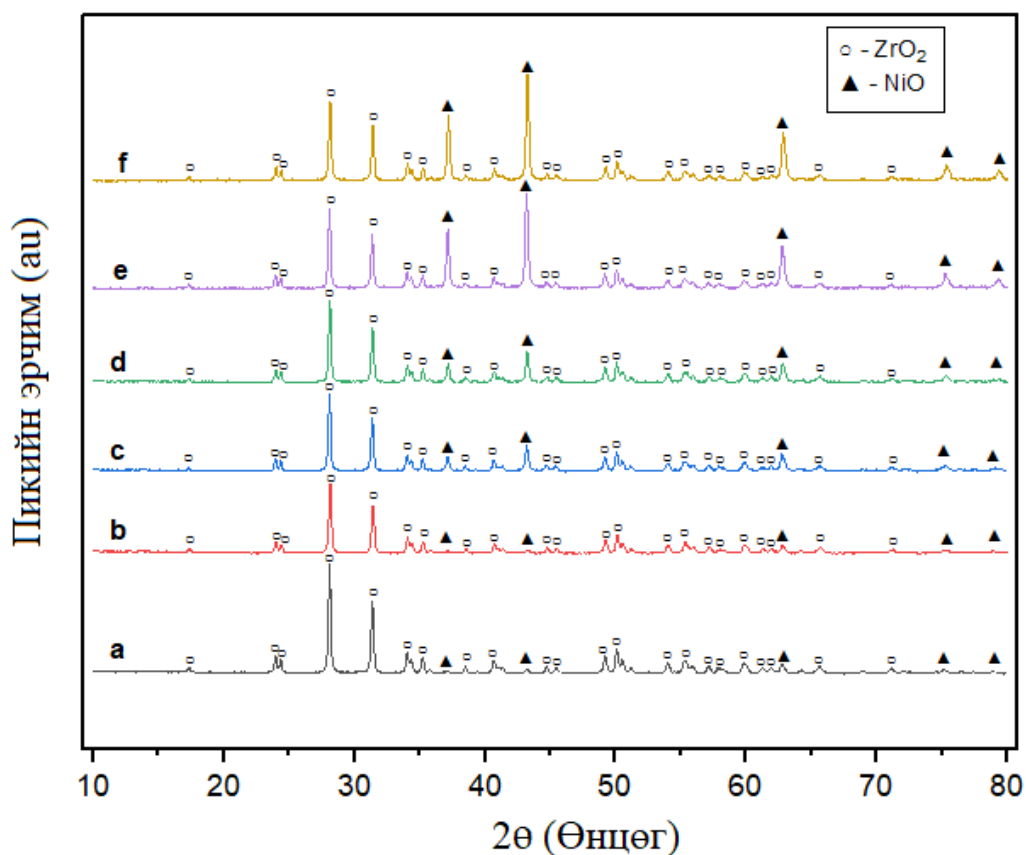
17-р зураг. Катализаторуудын рентген диффрактограмм: а. 5% Ni/ZrO₂, б. 20% Ni/ZrO₂, в. 50% Ni/ZrO₂, г. Зөөгч (ZrO₂).

17-р зурагт 5% Ni/ZrO₂, 20% Ni/ZrO₂ ба 50% Ni/ZrO₂ катализаторуудын рентген диффракцийн шинжилгээний үр дүнг харуулсан. Диффрактограммаас харахад NiO фаз $2\theta = 37.26^\circ, 43.34^\circ, 62.83^\circ, 75.45^\circ$ болон 79.57° өнцгүүд дээр, ZrO₂

фаз $2\theta = 17.44^\circ, 24.06^\circ, 24.47^\circ, 28.20^\circ, 31.47^\circ, 34.13^\circ, 34.44^\circ, 38.63^\circ, 40.75^\circ, 44.79^\circ, 49.27^\circ, 50.18^\circ, 50.58^\circ, 54.06^\circ, 55.35^\circ, 57.26^\circ, 59.89^\circ, 61.87^\circ, 65.68^\circ, 71.17^\circ, 72.46^\circ$ ба 78.98° өнцгүүд дээр илэрсэн бөгөөд Ni - д харгалзах пикийн эрчим металлын агуулга өсөхөд нэмэгдсэн байна.

3.1.2. Ni/ZrO₂ катализаторуудын дулааны боловсруулалтын температур өөрчилсөн дүн

18-р зурагт Cat-3, Cat-4, Cat-7, Cat-8, Cat-10 ба Cat-12 катализаторуудын рентген диффрактограммыг харуулав.



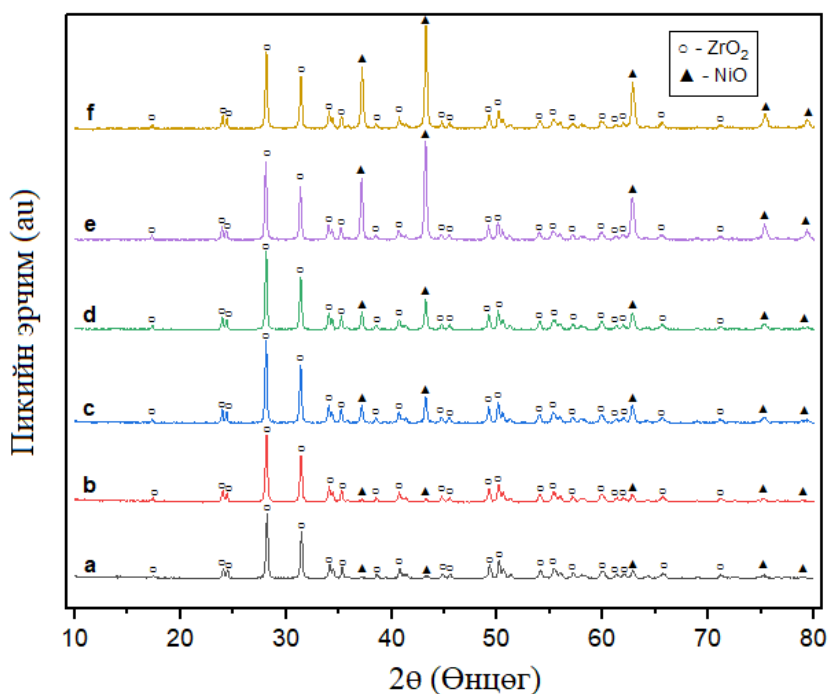
18-р зураг. Катализаторуудын рентген диффрактограмм: а. 5% Ni/ZrO₂ /400°C/, б. 5% Ni/ZrO₂ /600°C/, с. 20% Ni/ZrO₂ /400°C/, д. 20% Ni/ZrO₂ /600°C/, е. 50% Ni/ZrO₂ /400°C/, ф. 50% Ni/ZrO₂ /600°C/.

18-р зургийн (а) ба (б)-д 400°C болон 600°C температурт 6 цаг шатаасан 5%Ni/ZrO₂ катализатор, (с) ба (д)-д 400°C болон 600°C температурт 6 цаг шатаасан 20%Ni/ZrO₂ катализатор болон (е) ба (ф)-д 400°C болон 600°C температурт 6 цаг шатаасан 50%Ni/ZrO₂ катализаторуудын рентген

диффрактограммыг үзүүлсэн. Дээрх графикуудаас харахад дулааны боловсруулалтын температурыг өсгөхөд диффрактограммын пикүүд илүү нарийссан байгаа нь катализаторыг гарган авахдаа дулааны боловсруулалтын температурыг өсгөхөд никелийн давс бүрэн задарсанаар катализатор дахь талст фазын агуулга нэмэгдэж байгааг харуулж байна. Үүнээс гадна диффрактограмм дээр өөр фазууд илрээгүй байгаа нь катализаторууд ямар нэгэн бохирдолгүй байгааг харуулж байна.

3.1.3. Ni/ZrO₂ катализаторуудын дулааны боловсруулалтын хугацаа өөрчилсөн дүн

19-р зурагт Cat-5, Cat-6, Cat-7, Cat-8, Cat-11 ба Cat-12 катализаторуудын рентген диффрактограммыг харуулав.



19-р зураг. Катализаторуудын рентген диффрактограмм: а. 5% Ni/ZrO₂ /4 цаг/, б. 5% Ni/ZrO₂ /6 цаг/, с. 20% Ni/ZrO₂ /4 цаг/, д. 20% Ni/ZrO₂ /6 цаг/, е. 50% Ni/ZrO₂ /4 цаг/, ф. 50% Ni/ZrO₂ /6 цаг/.

19-р зургийн (а) ба (б)-д 600°C температурт 4 болон 6 цаг шатаасан 5%Ni/ZrO₂ катализатор, (с) ба (д)-д 600°C температурт 4 болон 6 цаг шатаасан 20%Ni/ZrO₂ катализатор болон (е) ба (ф)-д 600°C температурт 4 болон 6 цаг

шатаасан 50%Ni/ZrO₂ катализаторуудын рентген диффрактограммыг үзүүлсэн. Графикуудаас дулааны боловсруулалтын хугацааг уртасгахад диффрактограммын пикүүд мөн өмнөхтэй адил нарийссан байгаа нь катализаторыг гарган авахдаа дулааны боловсруулалтын хугацааг өсгөхөд катализаторын талстжилт нэмэгдэж байгааг харуулж байна.

3-р хүснэгтэнд XRD шинжилгээгээр катализаторуудын фазын найрлага тодорхойлсон дүнг харуулав.

3-р хүснэгт

Катализаторуудын фазын найрлага тодорхойлсон дүн

№	Дээж	NiO агуулга, %	ZrO ₂ агуулга, %
1	Зөөгч	-	100
2	Cat – 1	0.99	99.01
3	Cat – 2	13.20	86.80
4	Cat – 3	3.63	96.37
5	Cat – 4	24.72	75.28
6	Cat – 5	3.06	96.94
7	Cat – 6	18.37	81.63
8	Cat – 7	6.42	93.58
9	Cat – 8	29.32	70.68
10	Cat – 9	56.41	43.59
11	Cat – 10	42.29	57.71
12	Cat – 11	44.40	55.60
13	Cat – 12	58.44	41.56

Дээрх хүснэгтээс харахад, дан зөөгч материал дээр 100% ZrO₂ илэрсэн бөгөөд гарган авсан катализаторууд дээр никелийн оксидын агуулга гарган авахаар тооцоолсон утгатай ойролцоо илэрсэн байгаа нь идэвхтэй метал зөөгчийн гадаргууд амжилттай суусан болохыг илэрхийлж байна. Түүнчлэн дулааны боловсруулалтын хугацаа болон температурыг өсгөхөд никелийн талст фазын агуулга нэмэгдсэн байна.

XRD шинжилгээгээр гарган авсан пикийн өндрийн хагасын утгыг ашиглан NiO болон ZrO₂ фазуудын талстын дундаж хэмжээг Шеррерийн томъёогоор тооцоолж үр дүнг 4-р хүснэгтээр харуулав.

4-р хүснэгт

Фазуудын талстын дундаж хэмжээ

№	Дээжний нэр	Талстын хэмжээ, нм	
		NiO	ZrO ₂
1	Зөөгч	-	40.50
2	Cat – 1	42.38	43.73
3	Cat – 2	42.08	34.53
4	Cat – 3	38.93	26.83
5	Cat – 4	41.08	30.88
6	Cat – 5	39.23	29.31
7	Cat – 6	34.96	33.26
8	Cat – 7	35.88	28.21
9	Cat – 8	39.26	31.67
10	Cat – 9	38.21	32.62
11	Cat – 10	42.28	35.17
12	Cat – 11	44.76	33.80
13	Cat – 12	37.13	34.34

Хүснэгтээс харахад катализаторуудын дулааны боловсруулалтын хугацаа болон температурыг өсгөхөд Ni болон ZrO₂-ын талстуудын хэмжээ буурсан байна. Тухайлбал, 5% Ni агуулгатай 400°C температурт 4 цаг шатааж бэлтгэсэн катализаторт (Cat-1) Ni-н талстын хэмжээ 42.38 нм байсан бол шатаах хугацааг 6 цаг болгон нэмэхэд (Cat-3) никелийн талстын хэмжээ нь 38.93 нм болж буурсан байна. Үүний адилаар шатаах температурыг 600°C хүртэл өсгөхөд (Cat-5) талстын хэмжээ 29.31 нм болж буурсан. 20% никелийн агуулгатай катализаторууд дээр адил зүй тогтол ажиглагдсан бол сонирхолтой нь 50% никелийн агуулгатай катализаторууд дээр эсрэг зүй тогтол ажиглагдсан. Энэ нь уламжлалт шигтгэн тунадасжуулалтын аргаар катализаторыг гарган авч байгаа тохиолдолд металлын агуулгыг их хэмжээгээр нэмэхэд түүний тархалт буурдагтай [28] холбоотой.

Металлын талстын хэмжээ буурахад түүний тархалт нэмэгддэг [18]. Үүнээс катализаторын дулааны боловсруулалтын хугацаа болон температурыг нэмэгдүүлэхэд түүний тархалтын зэрэг нэмэгдэж байна гэж үзэж болохоор байна. Судалгааны ажлууд дээр идэвхтэй металлын тархалт өсөхөд катализаторын идэвх сайжирдаг гэсэн байдаг [28].

Энэхүү судалгааны ажлаар гарган авсан катализаторуудын XRD шинжилгээний үр дүнг бусад судлаачдын ажлын үр дүнтэй харьцуулсан харьцуулалтыг 5-р хүснэгтэнд харуулав.

5-р хүснэгт

XRD үр дүнгийн харьцуулалт

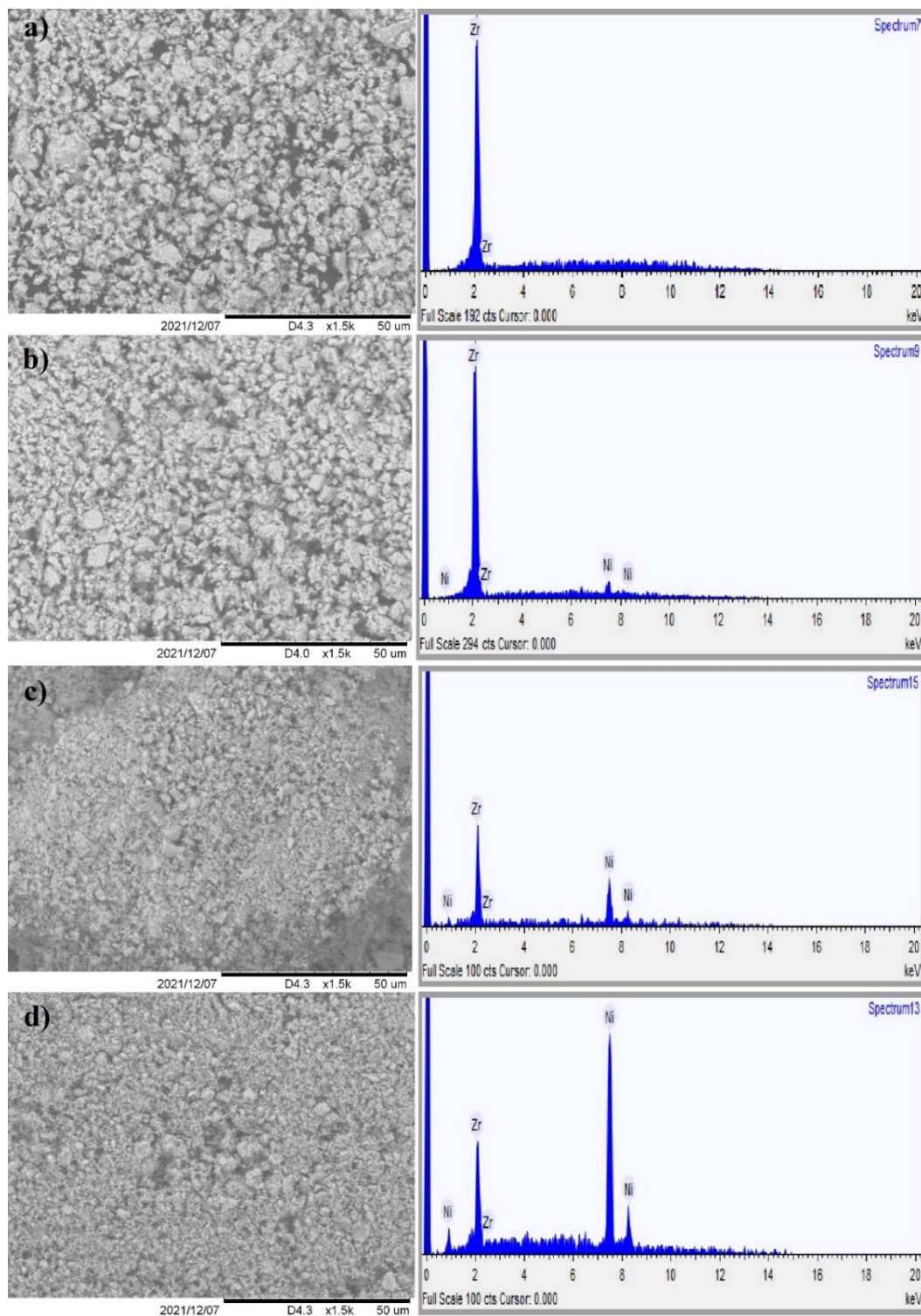
№	Судалгааны ажлын нэр	Фазад харгалзах диффрактограммын өнцөг, °		Талстын хэмжээ, нм		Ишлэлийн дугаар
		NiO	ZrO ₂	NiO	ZrO ₂	
1	Манай судалгааны ажил	37.24, 43.28, 62.83, 75.37 ба 79.57	17.44, 24.06, 28.20, 31.47, 44.79, 50.58 ба 59.79	34.96 – 44.76	26.83 – 43.73	-
2	Low temperature methanation of CO ₂ on high Ni content Ni-Ce-ZrO ₆ catalysts prepared via one-pot hydrothermal synthesis	37.0, 43.0, 63.0 ба 75.0	-	-	-	[28]
3	The effect of Si on CO ₂ methanation over Ni-xSi/ZrO ₂ catalysts at low temperature	37.2, 43.3 ба 62.9	-	-	-	[29]
4	Facile precipitation synthesis structural, morphological, photoluminescence and photo-catalytic properties of Ni doped ZrO ₂ nanoparticles	37.3, 43.4 ба 63.0	-	-	-	[30]
5	Synergistic effect of oxygen vacancies on tuning selectivity of Ni/ZrO ₂ catalyst for Hydrogenation of Maleic anhydride into	37.0, 43.0 ба 63.0	17.0, 24.0, 28.0, 32.0, 35.0, 41.0, 50.0, 53.0, 54.0, 60.0, 62.0 ба 65.0	18.0 – 40.0	-	[31]

	succinic anhydride and γ -butyrolactone					
6	Continuous CO_2 capture and reduction in one process: CO_2 methanation over unpromoted and promoted Ni/ZrO ₂	37.0, 43.6 ба 63.5	24.0, 28.0	-	-	[32]
7	CO_2 methanation over Ni-ceria-zirconia catalysts: Effect of preparation and operating conditions	37.2, 43.0 ба 62.8	-	14.4 - 26.3	-	[33]
8	Developing nickel-zirconia co-precipitated catalysts for production of green diesel	44.5, 51.8 ба 76.37 (Ni)	-	17.5 - 31.1	6.2 – 11.6	[34]
9	Effect of nickel precursor and catalyst activation temperature on methanation performance	43.45, 50.63 ба 74.43	-	-	-	[35]
10	Catalytic performance of lanthanum promoted Ni/ZrO ₂ for carbon dioxide reforming of methane	28.0, 32.0	28.2, 35.3	-	-	[36]
11	High selectivity and stability of nickel catalysts for CO_2 methanation: Support effects	37.3, 43.3, 62.9, 75.4 ба 79.4	24.05, 28.18	-	22.0 - 25.0	[37]
12	CO and CO_2 -methanation on Ni/CeO-ZrO ₂ soft-templated catalysts	37.2, 43.3 ба 63.0	-	-	4.0	[38]
13	Dependence of the preparation method on the phase composition and particle size of the binary NiO-ZrO ₂ system oxides	37.16, 43.18 ба 62.75	17.39, 23.90, 28.12, 31.31 ба 40.62	20.0 - 38.0	20.0 - 41.0	[39]

Дээрх хүснэгтээс харахад манай судалгааны ажлаар гарган авсан Ni/ZrO₂ катализаторуудын рентген диффрактограммын үр дүн бусад судлаачдын ажлуудтай таарч байна.

3.2. Ni/ZrO₂ катализаторуудын SEM шинжилгээний үр дүн

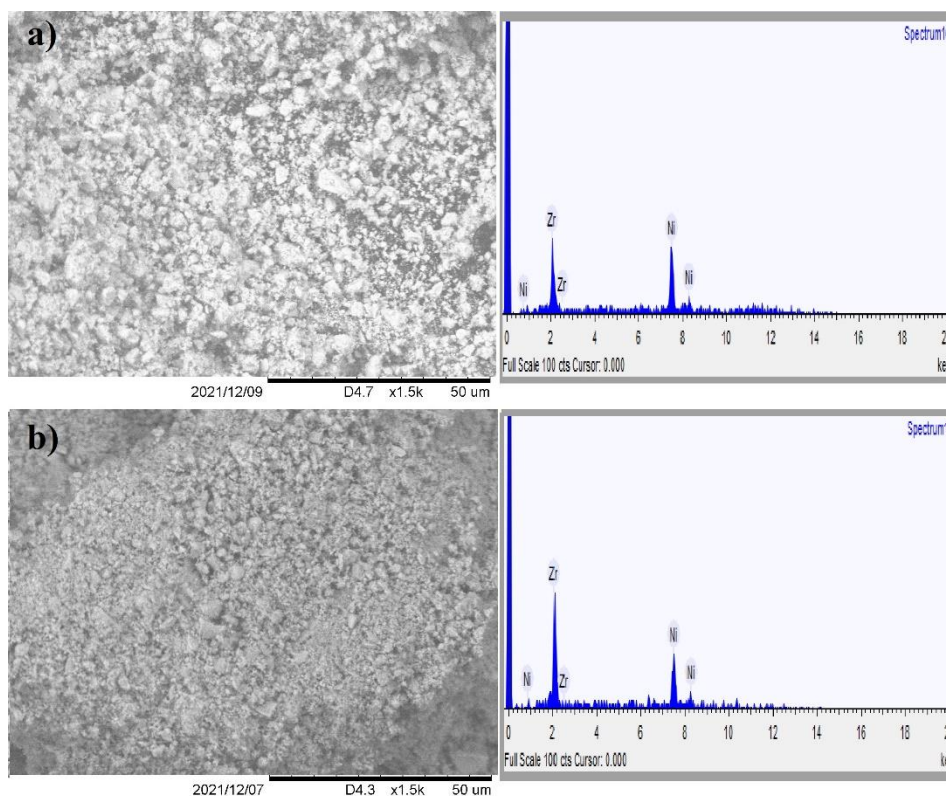
Бид гарган авсан катализаторуудад ШУТИС, Нагояагийн Их Сургуулийн хамтарсан Хээрийн судалгааны төвд SEM-EDS шинжилгээ хийлгэсэн. Шинжилгээний үр дүнг дараах зурагт харуулав.



20-р зураг. SEM зураг болон EDS спектр: а. Зөөгч б. Ni/ZrO₂, с. 20% Ni/ZrO₂ д. 50% Ni/ZrO₂.

Зургаас харахад гарган авсан катализаторуудад никель болон цирконигоос өөр элемент илрээгүй байгаа нь катализаторууд гадны элементийн бохирдолгүй байгааг илэрхийлж байна. Түүнчлэн катализаторын никелийн агуулга өсөхөд түүнд харгалзах пикийн эрчим өссөн байна.

Доорх зурагт ижил никелийн агуулгатай 400°C-т 4 цаг болон 600°C-т 6 цаг дулааны боловсруулалт хийж гарган авсан катализаторуудын SEM зураг болон SEM-EDS спектрийг харьцуулж харуулав.



21-р зураг зураг. SEM зураг болон EDS спектр: а. 20% Ni/ZrO₂ (400°C, 4 цаг) б. 20% Ni/ZrO₂ (600°C, 6 цаг).

Энэхүү зургаас харахад өндөр температурт, урт хугацаагаар дулааны боловсруулалт хийж гарган авсан катализатор нь нам температурт богино хугацаанд шатааж бэлтгэсэн катализатороос илүү нэгэн жигд бүтэцтэй бөгөөд жижиг ширхэглэлтэй байна. Энэ нь XRD шинжилгээний үр дүн болон талстын хэмжээ тооцоолсон дүнтэй нийцэж байна.

3.3. Ni/ZrO₂ катализаторуудын ICP-OES шинжилгээний үр дүн

Бид катализаторуудын никелийн агуулгыг 5%, 20% ба 50% байхаар тооцоолж бэлтгэсэн бөгөөд металлын агуулгыг Геологийн Төв Лабораторийн ICP-6500 ICP-OES төхөөрөмжөөр тодорхойлуулсан үр дүнг 6-р хүснэгтэнд харуулав.

6-р хүснэгт

Гарган авсан катализаторуудад никелийн агуулга тодорхойлсон дүн

№	Дээж	Ni агуулга, %	
		Гарган авахаар тооцоолсон утга	Хэмжилтийн үр дүн
1	Cat – 1	5	3.86
2	Cat – 7	5	3.90
3	Cat – 8	20	17.81
4	Cat – 12	50	41.76

Катализатор дахь никелийн агуулга нь тооцоолсон утгаас ихэвчлэн бага байдаг [33]. ICP-OES хэмжилтийн үр дүнгээс харахад, манай ажлын хувьд ч мөн катализаторыг бэлтгэхдээ тооцоолсон утгаас хэмжилтийн утга нь бага байна. Хэдий тийм ч тооцоолсон болон хэмжилтийн утга хэт хол зөрүүгүй, ойролцоо байгаа нь зөөгч дээр идэвхтэй металлыг амжилттай суулгасаныг илэрхийлж байна.

БҮЛГИЙН ДҮГНЭЛТ

Бид шигтгэн тунадасжуулах аргаар никелийн агуулгыг 5%, 20% ба 50% байхаар тооцоолж 400°C болон 600°C температурт 4 ба 6 цаг дулаан боловсруулалтанд оруулж Ni/ZrO₂ катализаторыг гарган авч, тэдгээрийн шинж чанарыг тодорхойлсоны үндсэн дээр дараах дүгнэлтэнд хүрлээ. Үүнд:

1. Нийт 12 ялгаатай катализатор гарган авсан. Бэлэн болсон катализатор нь саарал өнгөтэй, нунтаг бөгөөд никелийн агуулга бага үед цайвар саарал өнгөтэй, никелийн агуулга их үед илүү бараан саарал өнгөтэй болж байсан.
2. Гарган авсан катализаторуудын рентген диффрактометрийн үр дүнгээс харахад дулааны боловсруулалтын температур болон хугацааг ихэсгэхэд диффрактограммын пик нарийссан байна. Энэ нь тухайн параметруудийг өсгөсөнөөр түүхий эд болох никелийн давсны задрал бүрэн явагдаж катализаторуудын талст фазын агуулга нэмэгдэж байгааг харуулж байна.
3. Шеррерийн томъёогоор талстын хэмжээг тооцоолоход никелийн талстын хэмжээ 42.38 нанометрээс дулааны боловсруулалтын хугацааг өсгөхөд 38.93 нанометр, температурыг өсгөхөд 39.23 нанометр болж буурсан бөгөөд энэ нь металлын тархалт нэмэгдэж байгааг илэрхийлж байна. Никелийн агуулга 5% ба 20% үед энэхүү зүй тогтол ажиглагдаж байсан бол 50% хүртэл нэмэх үед талстын хэмжээ эсрэгээрээ өсч байсан. Энэ нь металлыг их хэмжээгээр суулгахад тархалт нь буурч байгааг харуулж байна.
4. Катализаторуудын SEM зураг болон EDS спектрийн үр дүнгээр катализаторуудад өөр ямар нэгэн элементийн бохирдолгүй байгаа нь харагдаж байна. Түүнчлэн дулааны боловсруулалтын температур болон хугацааг өсгөхөд катализатор илүү нэгэн жигд бүтэцтэй болж байсан.
5. Бид катализаторуудыг 5%, 20% ба 50% гэсэн гурван өөр никелийн агуулгатайгаар гарган авсан. Агуулга тус бүрээс нэг катализаторын идэвхтэй металлын агуулгыг ICP-OES багажаар тодорхойлуулахад харгалзан 3.90%, 17.81% ба 41.76% гарсан нь тооцооны утгатай ойролцоо байна.

ДӨРӨВДҮГЭЭР БҮЛЭГ. Zr НЭМЭЛТТЭЙ Ni-LA₂O₂CO₃ КАТАЛИЗАТОРЫН ШИНЖ ЧАНАР ТОДОРХОЙЛСОН ДҮН

CO₂-ын метанжуулах урвалд Ni-Zr өөрчилсөн Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын шинж чанар тодорхойлсон дүнг доор харуулав.

4.1. Катализаторын шинж чанар тодорхойлсон үр дүн

Гидротермалын аргаар 120°C-д гарган авсан Zr⁺⁴ нэмэлттэй La₂O₂CO₃ зөөгч биетийг ашиглан шигтгэн тунадасжуулах аргаар 5%-ийн Ni агуулга бүхий катализаторыг бэлтгэж, ICP-OES-ийн шинжилгээний дүнг 7-р хүснэгтэд харуулав.

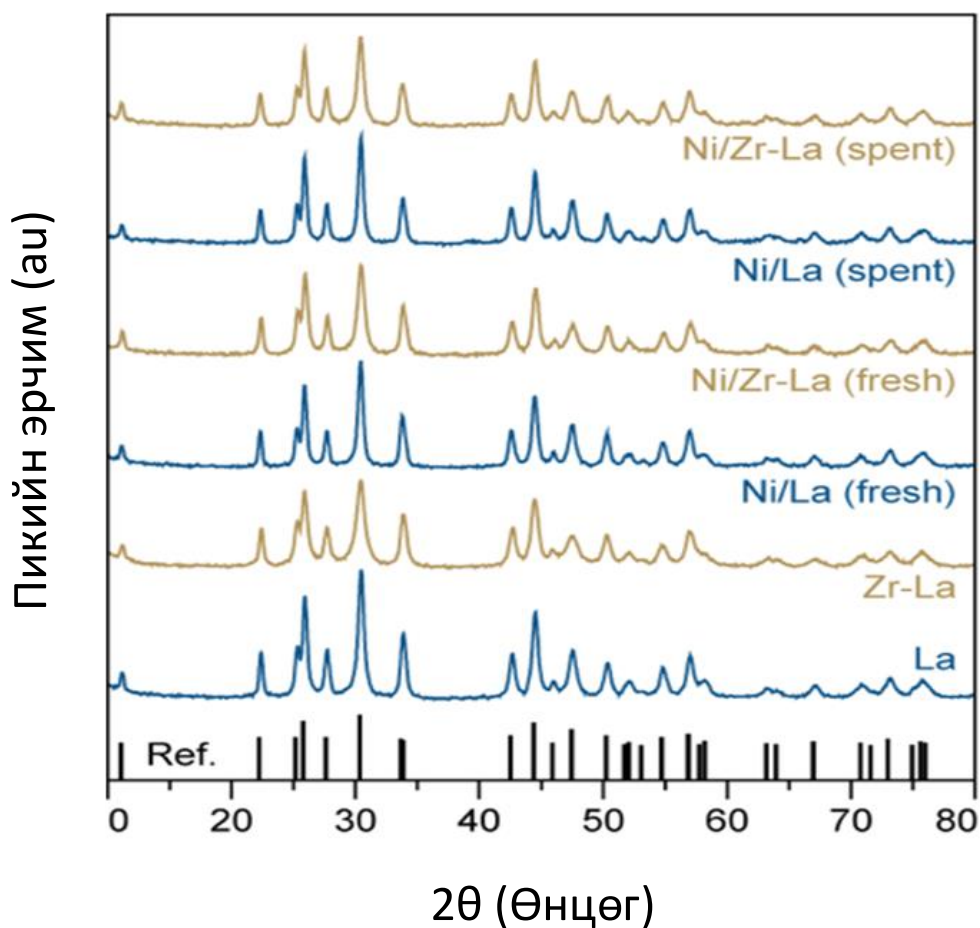
7-р хүснэгт

Катализаторын бүтэц

Дээж	W _{Ni} (wt.%)	S _{ВЕТ} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
La ₂ O ₂ CO ₃	/	12	0.04	19.6
Zr-La ₂ O ₂ CO ₃	/	20	0.06	14.2
Ni/La ₂ O ₂ CO ₃	4.6	8	0.05	23.6
Ni/Zr- La ₂ O ₂ CO ₃	4.7	16	0.07	20.7

Гетероген катализаторт зөөгч биет чухал үүрэг гүйцэтгэдэг. Идэвхтэй металлын ачаалал ижил байвал гадаргуугийн талбай ихтэй зөөгч биет илүү шингээх чадвар өндөр байдаг. Энэ нь катализаторын гадаргуу дахь идэвхтэй талбайг нэмэгдүүлэх бөгөөд урвалын хийг шингээх, урвалын завсрын бүтээгдэхүүний шилжилтийг дэмждэг. Азотын физик шингээлтийн десорбцийг -196°C температурт явуулахад нэмэлт металл зөөгч биет Zr-La₂O₂O₃-ийн гадаргуугийн талбай 12-оос 20 м²/г хүртэл нэмэгдэв. La₂O₂O₃-тай харьцуулахад гадаргуун талбай нэмэгдсэнээр Ni атомын тархалтыг нэмэгдэж, бөөгнөрөл үүсэхээс сэргийлж байна. Zr нэмэлтийн нөлөөгөөр зөөгч биетийн гадаргуугийн талбайн өөрчлөлт нь Ni-Al гидроталцит шинжийг илүү нэмэгдүүлж, харилцан үйлчлэлийг нэмэгдүүлсэн. Мөн Нэмсэн Zr-ийн агуулга нэмэгдэхийн хэрээр Ni-Zr-Al-LDH-ийн гадаргуугийн талбай мөн нэмэгддэг. Ni-г ачаалсны дараа зөөгч биетийн нүх сүв үндсэндээ өөрчлөгдөөгүй бөгөөд гадаргуугийн талбай бага зэрэг буурсан байна.

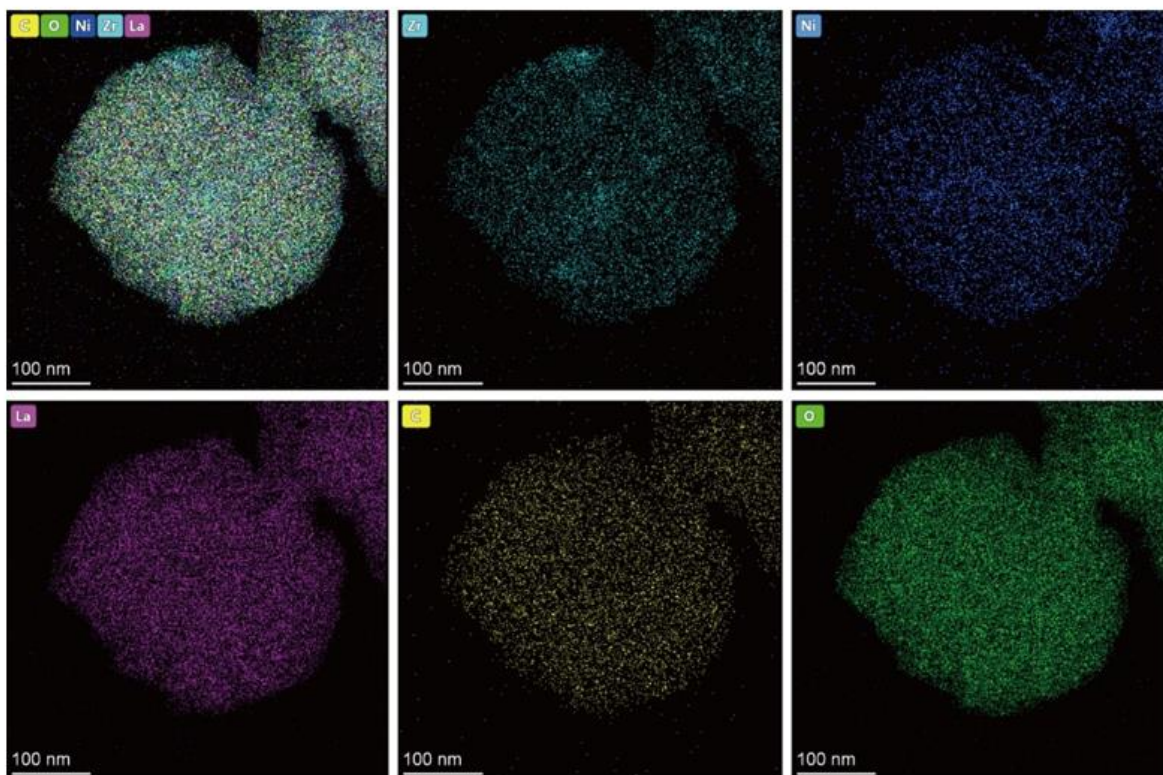
Цэвэр зөөгч биет La₂O₂CO₃, Zr-La₂O₂CO₃ болон тэдгээрт харгалзах никель суурьтай катализаторуудын бүтэц, физик-химийн шинж чанарыг тодорхойлсон үр дүнг 22-р зурагт харуулав.



22-р зураг. Зөөгч биет болон Ni суурьтай катализаторын XRD дүн
 Зургаас харахад бүх дээжүүдийн XRD пик нь цэвэр зургаан өнцөгт фазын $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS 37 – 0804)-тэй нийцэж байна. Энэ нь La_2O_3 ба $\text{La}(\text{OH})_3$ фаз, Zr төрлийн (ZrO_2 , $\text{Zr}_2\text{La}_2\text{O}_7$ тетрагональ хатуу уусмал эсвэл моноклиник талст систем) болон Ni төрлийн (металл Ni, NiO оксид гэх мэт) агуулга харьцангуй бага, катализаторт их хэмжээгээр тархсан байж болохыг харуулж байна.

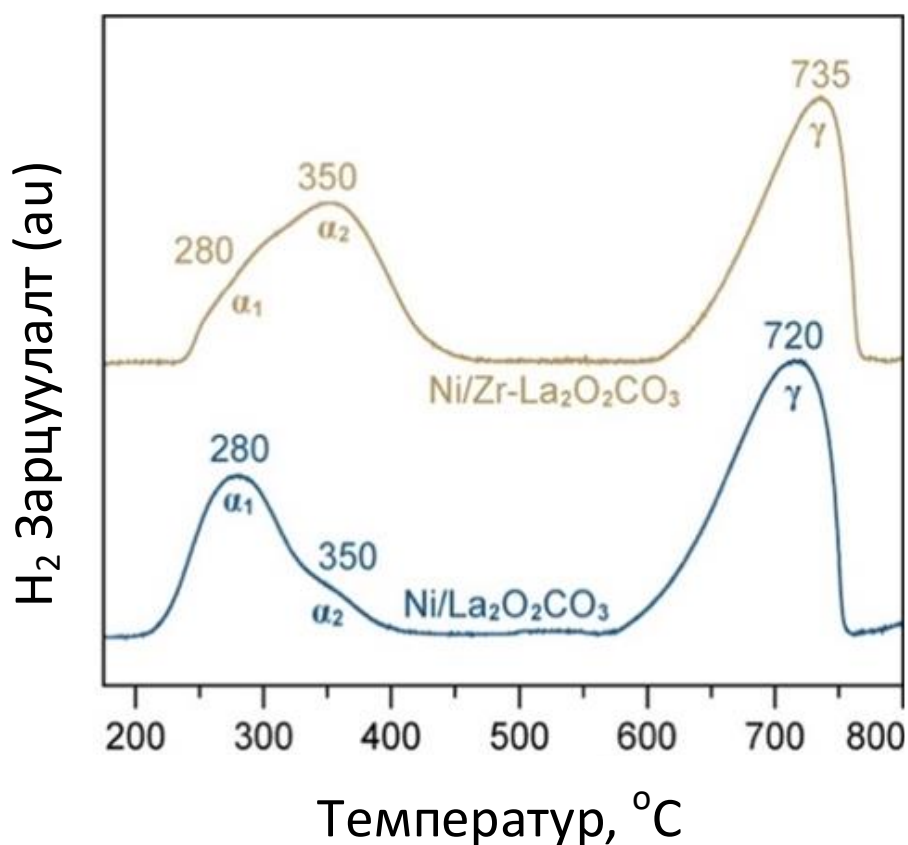
Оронт торын параметруудийн үр дүнгээс харахад $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ба $\text{Zr-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ зөөгч биетийн хувьд оронт торын параметрийн утга нь 4.069 ба 4.066Å, харин C параметрийн утга тус тус 15.933 ба 15.946Å байна. $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ дахь $(\text{La}_2\text{O}_2^{2+})_n$ ба CO_3^{2-} давхаргын тархалтыг дүгнэхэд La^{3+} -тай харьцуулахад бага радиустай Zr^{4+} ионыг давхарласан LaO_x матриц руу оруулах нь оронт торын параметр бага зэрэг агшихад хүргэсэн байх магадлалтай. Шеррерийн томъёогоор тооцоолоход $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ба $\text{Zr-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ зөөгч биетийн талстын хэмжээ 17.7 ба 14.6 нм, харин Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ба Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторууд 19.6 ба 16.4 нм тус тус байна. 22-р зурагт үзүүлсэн EDX элемент анализийн үр дүнд Ni, La, Zr, O, C зэрэг янз бүрийн элементүүдийн өндөр жигд тархалтыг илүү том Ni болон ZrO_2 -тэй холбоотой

бөөмсийг харуулж байна.



23-р зураг. Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын EDX дүн

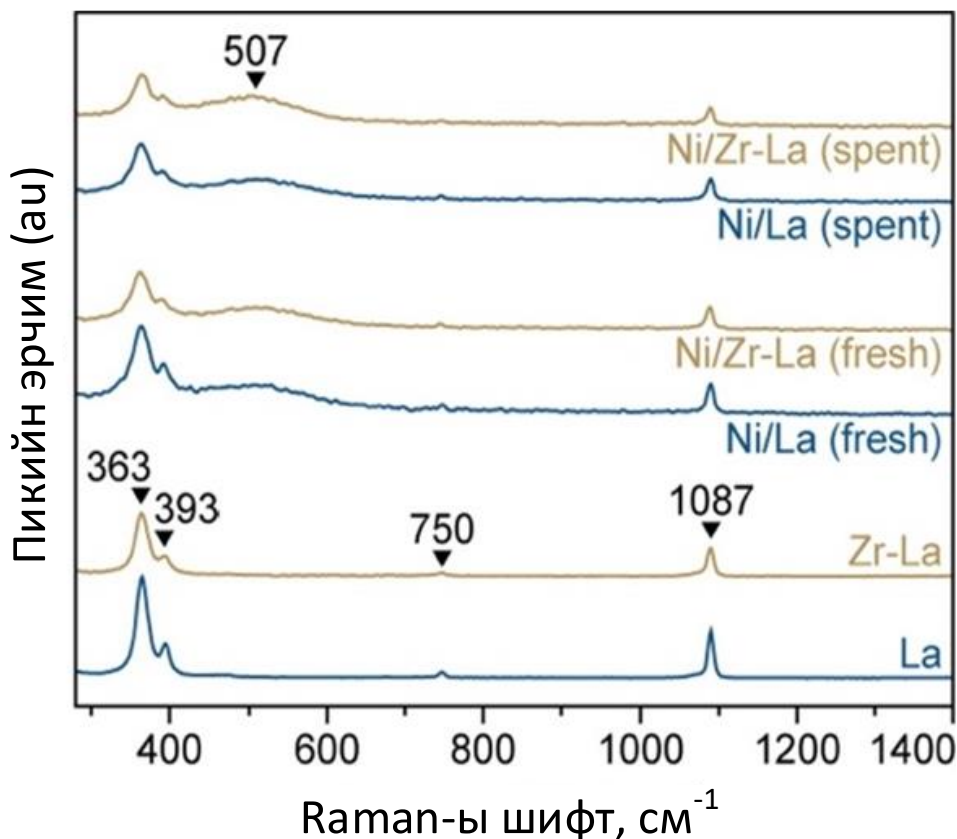
Ni бөөмсийн хэмжээ, тархалт нь катализаторын идэвх, бүтээгдэхүүний сонгомол чанарт ихээхэн нөлөөлдөг. Ni-ийн нэг атом CO₂-ийг гидрогенжүүлэхэд бүтээгдэхүүний сонгомол чанар CO, харин Ni нано хэсгүүд нь бүтээгдэхүүний сонгомол чанар CH₄-д тус тус нөлөөлж байна. Үүний зэрэгцээ катализаторын гадаргуу дээрх өндөр тархсан идэвхтэй металлын хэсгүүд нь урвалын хийг идэвхжүүлж байна. H₂-ийн шингээх туршилтын үр дүнд үндэслэн Ni/La₂O₂CO₃ болон Ni/Zr-La₂O₂CO₃-уудыг харьцуулахад H₂-ийн хэрэглээ мэдэгдэхүйц нэмэгдсэн нь катализаторын гадаргуу дээр илүү их идэвхитэй Ni тархсан байгааг харуулж байна. H: Ni молийн харьцааг 1 гэж үзвэл H₂ цохилтын хэмнэлийг олох томъёоны дагуу тооцоолоход Ni/La₂O₂CO₃ ба Ni/Zr La₂O₂CO₃ катализатор дахь Ni-ийн идэвхтэй металлын гадаргуугийн талбай нь харгалзан 2.9 ба 5.3 м²/г байна. Харьцангуй тархалт тус бүр 9.3% ба 17.0%, Ni-ийн дундаж мөхлөгийн диаметр харгалзан 10.8 ба 6.0 нм байна. Нэмэлтээр өөрчилсөн катализаторт Ni харьцангуй бага мөхлөгийн диаметртэй, өндөр тархалттай байна.



24-р зураг. Ni/La₂O₂CO₃ болон Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторуудын H₂-TPR дүн

24-р зурагт үзүүлсэн H₂-TPR шинжилгээний үр дүнгээс харахад Ni ба зөөгч биетийн хооронд харилцан үйлчлэлийн хүч сайн байна. Ni/La₂O₂CO₃ болон Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторууд нь 720°C болон 735°C температурт γ төрлийн ангижралт явагдсан байна. Энэ нь Цэвэр лантан карбонатын зөөгчийг гидрогенжих үед лантаны оксид үүссэнтэй холбоотой. Zr⁴⁺ ионыг карбонатад нэмж өгснөөр зөөгч биет задарч, лантаны оксидын температур нэмэгдсэн. Энэ нь Zr-La₂O₂CO₃ зөөгч биетийн задрах процессыг сааруулж, тогтвортой шинжийг нэмэгдүүлсэн. Мөн тус хоёр катализаторууд 280°C (α₁) ба 350°C (α₂) харьцангуй бага температурын ангижрах муж илэрсэн. Энэ нь Ni болон зөөгч биетийн хооронд дунд зэргийн харилцан үйлчлэлтэй холбоотой. Өндөр температур буюу (>400°C)-д Ni-тэй холбоотой ангижрах температур илрээгүй. Ангижрах явцад Ni-ийн ион харьцангуй тогтвортой, LaOx торонт тортой холбогдоогүй, LaNiO₃ нэгдэл үүссэнтэй холбоотой. Ni/La₂O₂CO₃-тай харьцуулахад Zr-ийн өөрчилсөн Ni/La₂O₂CO₃ катализатор нь устөрөгчийн талбай илүү өндөр байгаа шингээлт илүү явагдсанг харуулж байна. α₁ болон α₂ пикийн хувьд талбайн харьцаа Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализатор нь харьцангуй бага байгаа нь Zr идэвхижүүлэгч нь зөөгч биетийн гадаргуугийн талбайг нэмэгдүүлээд зогсохгүй харилцан үйлчлэлийн

хүчийг нэмэгдүүлдэг болохыг харуулж байна. Иймээс Zr ионоор Ni карбонатын харилцан үйлчлэлийн дунд зэргийн харилцан үйлчлэл нь Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын CO₂-ийн гидрогенжүүлэх урвал дахь катализаторын идэвхийг сайжруулж, Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализатор CO₂ гидрогенжүүлэх процессын бүтээгдэхүүний гарц, сонгомол шинж чанар, тогтворжилтыг нэмэгдүүлж байгаа болохыг тодорхойлов.



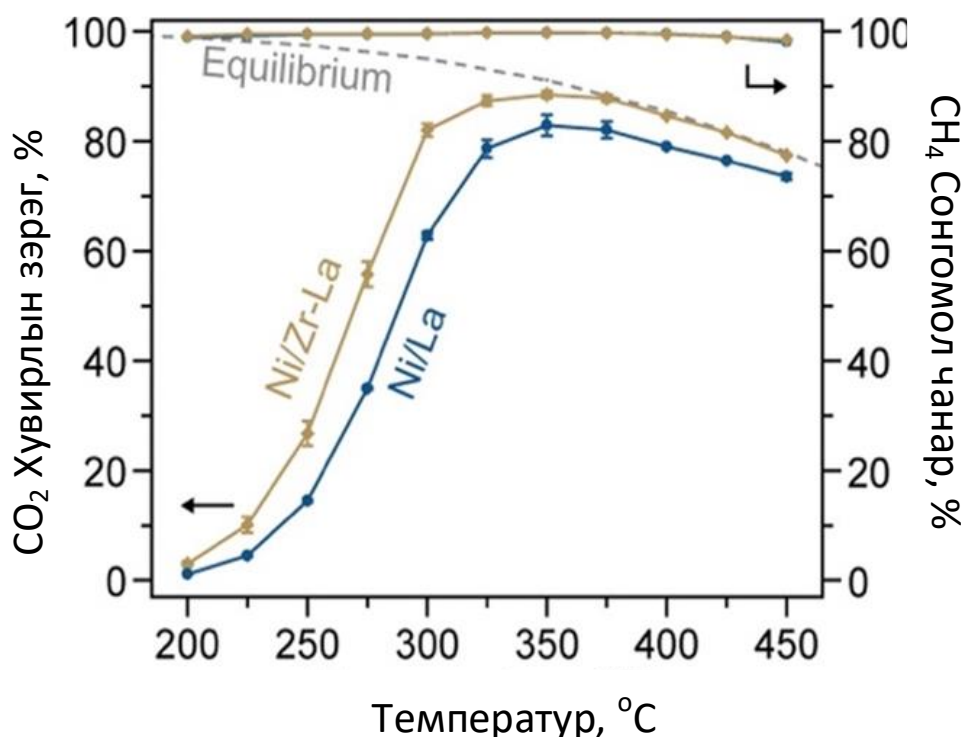
25-р зураг. La₂O₂CO₃ болон Zr-La₂O₂CO₃ зөөгч биет болон Ni катализаторын Raman-ны дүн

Катализаторын гадаргуугийн бүтцэд илүү мэдрэмтгий Raman спектроскопийн арга нь катализаторын гадаргуу дээрх Zr болон Ni-ийн тархалтыг судалсан. 25-р зурагт үзүүлснээр 363, 393, 750 см⁻¹ долгионы уртад La₂O₂CO₃ дахь La-O холбооны пик илэрсэн. Zr-оор өөрчилсөн La₂O₂CO₃ зөөгч болон Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын хувьд эдгээр LaO пикийн эрчим ба өргөн нь тус тус суларч, өргөссөн. Түүнчлэн Zr⁴⁺ болон өөрчлөгдсөн зөөгч болон идэвхижсэн Ni катализатор дээр Zr-O холбоотой тохирох бусад пик ажиглагдаагүй. Иймээс Zr-ны ионууд нь La₂O₂CO₃ шингэж, ZrO₂-ийг үүсгээгүйг баталж байна. Энэ XRD-ийн үр дүнтэй нийцэж байна. Ni суурьтай катализаторын хувьд 507 см⁻¹-д NiO-ийн пик илэрсэн. 1087 см⁻¹ долгионы уртад илэрсэн пик нь La₂O₂CO₃ ба Zr-La₂O₂CO₃ зөөгч

гадаргуу дээрх карбонатын пик илэрсэн. Ni/La₂O₂CO₃ болон Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторуудад карбонатын пик илэрсэн нь гадаргуугийн карбонатууд нь өндөр температурт H₂-ийн нам температурын ангижрах процессын нэмэгдүүлж, катализаторын тогтвортой байдалд нөлөөлсөн болохыг харуулж байна.

4.2. Катализаторын идэвхи ба тогтвортой байдал тодорхойлсон үр дүн

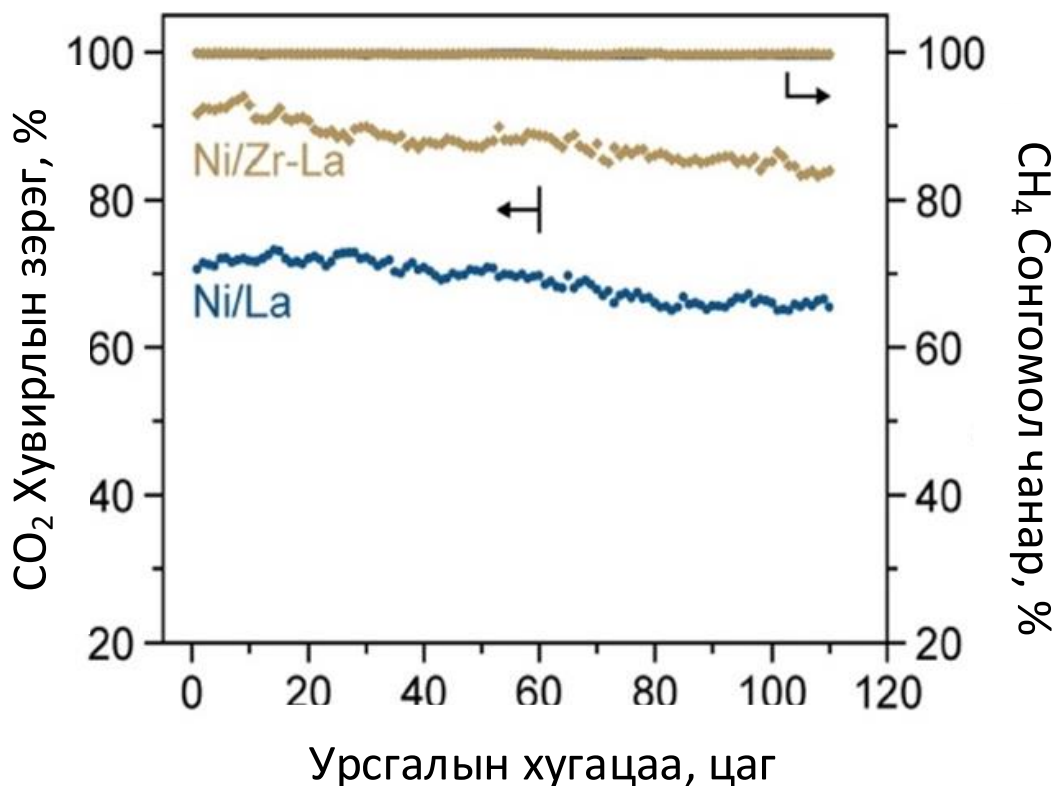
26-р зурагт CO₂ хувирлын зэрэг болон CH₄-ны сонгомол шинж чанар урвалын температураас хамаарсан хамаарлыг харуулав.



26-р зураг. CO₂ хувирлын зэрэг болон CH₄-ны сонгомол шинж чанар урвалын температураас хамаарсан хамаарал

150 мг Ni суурьтай катализаторыг CO₂+H₂ процесст 25000 цаг⁻¹ хийн урсгалын хурдтай, 200-450°C температурын хязгаарт явуулав. Хоёр төрлийн катализаторын CO₂ хувирлын зэрэг болон CH₄-ын сонгомол шинж чанар урвалын температураас шууд хамааралтай байна. Процессын явцад хоёр төрлийн катализаторын метаны сонгомол шинж 99.5-99.8% байгаа нь Zr нэмэлт нь Ni-карбонатын хооронд харилцан үйлчлэл хүчтэй болохыг тодорхойлов. CO₂ хувирлын зэрэг урвалын температур нэмэгдэх тутам (200-350 °C хүртэл) өсөж байгаа болохыг тогтоосон. Урвалын температур 350°C-аас хойш термодинамикийн тэнцвэрийн хязгаартай (тасархай шугам) холбоотой температур нэмэгдэхэд буурсан зүй тогтол ажиглагдсан. Энэ температурын хязгаарт Zr⁴⁺ нэмэлттэй Ni/Zr-Ni/La₂O₂CO₃

катализатор нь $\text{Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализатортой харьцуулахад катализаторын идэвхи өндөр, урвал явагдах температур бага байна. Энэ төрлийн урвал нь 375°C -т хувирлын зэрэг нь $88 \pm 1\%$ хүрч, термодинамикийн тэнцвэрийн утгад хүрдэг. Хэрвээ энэ төрлийн урвал онол ёсоор 50%-ийн хувирлын зэрэгтэй гэж үзвэл $\text{Ni/Zr-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторын урвалын температур T_{50} ойролцоогоор 270°C байх бөгөөд $\text{Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторын T_{50} утгаас 290°C -ээс бага байна. 275°C , 25000цаг^{-1} (GHSV), 4.7wt.% $\text{Ni/Zr-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторын CO_2 -ийн хувирлын зэрэг $56 \pm 2\%$ байхад $\text{Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализатор илүү их Ni ачаалах хэмжээ ($\approx 9\text{ wt.}\%$) шаарддаг) ба харьцангуй бага хийн урсгалын хурд буюу 20000 цаг^{-1} байдаг. Иймээс дээрх туршилтаас үзэхэд Zr нэмэлттэй $\text{Ni/Zr Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ нь металлын Ni ачаалал багатай, катализаторын идэвхи нэмэгддэг болохыг тогтоолоо. Мөн Ni суурьтай хоёр катализаторын урвалын температур 275°C температур байхад бага хувирлын зэрэгтэй буюу ($<10\%$), $\text{Ni/Zr-Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ба $\text{Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -ын TOF утга нь тус бүр 2.4 ба 2.2 с^{-1} байна.



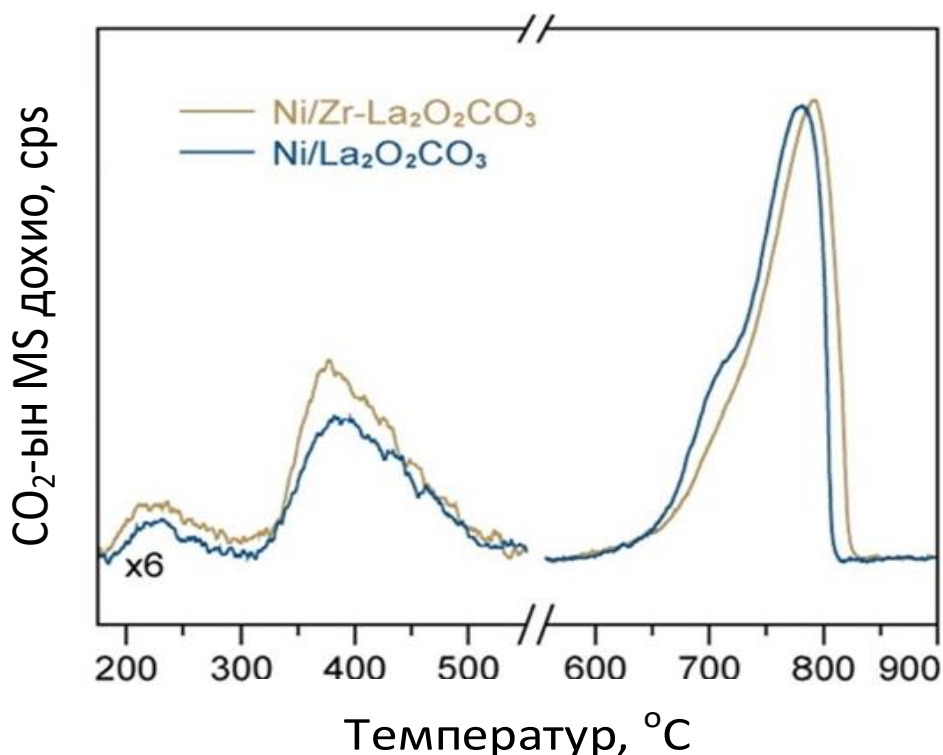
27-р зураг. Ni суурьтай катализаторын тогворжилтын шинж чанар тодорхойлсон дүн

Катализаторын урт хугацааны тогтвортой байдал нь катализаторын давуу болон сул талыг үнэлэх чухал шинж чанар бөгөөд энэ нь катализаторын бүтцийн тогтвортой байдлыг илэрхийлээд зогсохгүй кокс үүсэх, CO -ийн хоруу чанарыг

харуулдаг. Иймд Zr нэмэлт нь карбонат төрлийн зөөгч биеттэй Ni суурьтай катализаторын тогтвортой шинж чанар хэрхэн нөлөөллөх нөлөөллийг судлав. Туршилтыг 300°C, 20000 цаг⁻¹, 110 цагийн турш хоёр катализаторыг CO₂-ыг метанжуулах урвал явуулсан. 26-р зурагт үзүүлснээр Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын хувирлын зэрэг тус бүр 92% ба 84% байхад Ni/La₂O₂CO₃ катализаторын хувирлын зэрэг харгалзан 73% ба 64% тус тус байна. Хэрвээ урвал нэгдүгээр эрэмбийн кинетикийн дагуу явагдана гэж үзвэл Ni/Zr-La₂O₂CO₃ ба Ni/La₂O₂CO₃-ийн урвалын хурдны тогтмол K_d нь 7.1×10⁻³ ба 3.8×10⁻³ цаг⁻¹ байна. Ийм бага K_d утга нь Ni суурьтай хоёр катализатор 110 цагийн урвалын явцад бага зэрэг идэвхгүй болсныг илтгэх ба Zr төрлийн Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын тогтвортой байдал өндөр байгааг харуулж байна.

4.3. CO₂-ийн адсорбци

CO₂-ийг метанжуулах урвалын эхний алхам бол CO₂-ийн шингээлтийн хэмжээ болон шингээлтийн чадвар, тухайн катализаторын CO₂-ийн хувирлын зэрэг нь карбонат болон CO-ийн чадвараар тодорхойлогддог.



28-р зураг. Ni/La₂O₂CO₃ болон Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторуудын CO₂-TPD-MS дүн

28-р зурагт үзүүлснээр 780°C орчим өндөр температурт хоёр катализатор хоёулаа CO₂-ийн десорбцийг их хэмжээгээр үүсгэсэн бөгөөд энэ нь зөөгч биет

$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ нь La_2O_2 болж өндөр температурт задардагтай холбоотой юм. $\text{Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторын хувьд 707°C температурт үүссэн бөгөөд энэ нь гадаргуу дээрх хүчтэй шүлтлэг хэсгүүдэд CO_2 -ыг шингээж авдагтай холбоотой юм. $\text{Ni/Zr-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторт тодорхой бүсэд ялгах боломжгүй байгаа нь бат бэх өндөртэй CO_2 шингээлтийг дарангуйлах нөлөө үзүүлж байгааг харуулж байна. Энэ нь Zr-ийн нөлөөгөөр карбонатын зөөгч биетийн шүлтлэг хэсгүүд буурсантай холбоотой байж болно. Ni суурьтай хоёр катализатор нь 220 ба 375°C температурт харьцангуй бага ба дунд эрчимтэй CO_2 -ийн десорбцийн пик үүссэн. Ялгаа нь $\text{Ni/Zr-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализатор нь дунд зэргийн бат бэх шингээх чадвартай бөгөөд энэ нь $\text{Zr}^{4+}\text{-O}^{2-}$ -ийн нэмэлт нөлөөлөл нь дунд суурьтай холбоотой байж болно. Иймээс метанжуулах рвалын эхний чухал алхам болох Zr-ийн өөрчлөлт нь CO_2 -ийн химийн шингээлт ба идэвхжүүлэлтийн диссоциацийг сайжруулж байна.

4.4. Урвалын механизмын судалгааны үр дүн

Гадаргуугийн шингээлтийн үүсэл болон хувирлыг тогтоохын тулд хоёр катализаторт CO_2 шингээлтийн хэт улаан туяаны спектроскопийн туршилтыг 300°C -д хийж гүйцэтгэлээ. Катализаторыг H_2/Ar -д урьдчилан ангижруулахын өмнө, 300°C -д аргон хийгээр цэвэрлэв.

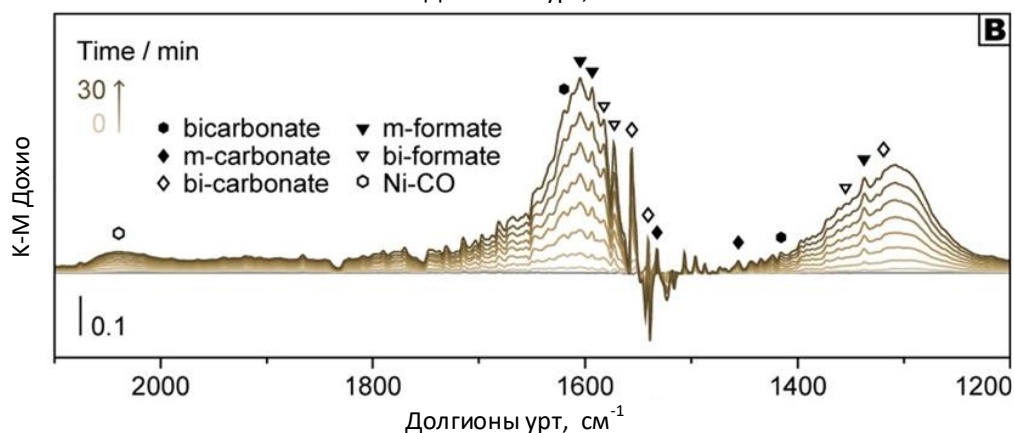
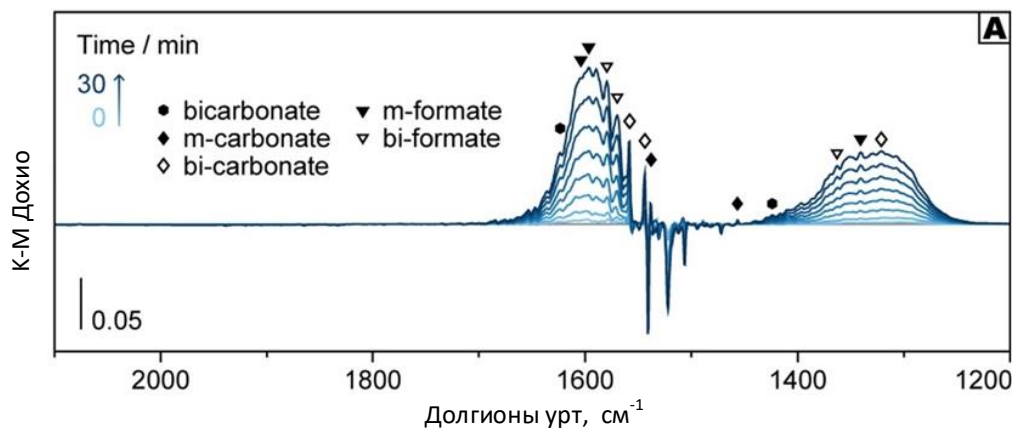
8-р хүснэгт

Ni суурьтай катализаторын гадаргуу дахь CO_2 -ын шингээлт ба гидрогенжих үеийн гадаргуун шингээлт

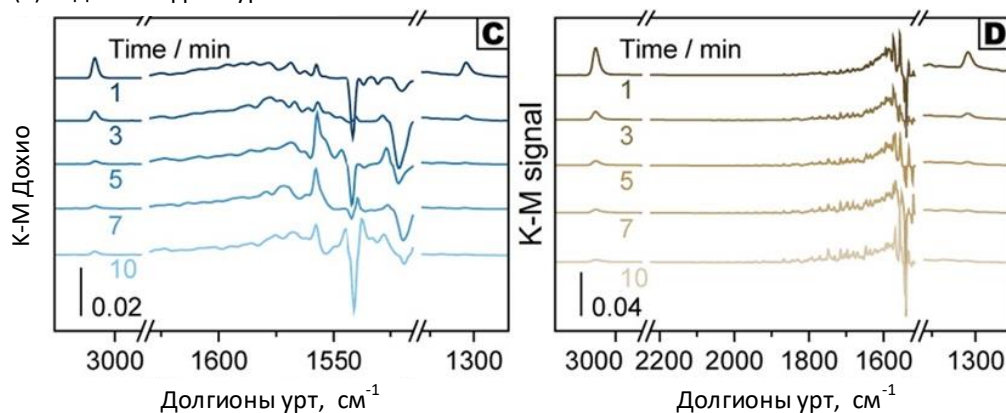
Төрөл	Үүрэг	Давтамж (cm^{-1})	
		$\text{Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	$\text{Ni/Zr-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
Хий CO_2	$V_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	2360,2330	2360,2330
Хий CO	$V(\text{CO})$	2170,2130	2170,2130
$\text{CO}_{\text{шингээгч}}$	Шулуун	2040	2040
	Гүүр	1918,1865	1918,1865
Бикарбонат	$V_{\text{as}}(\text{CO}_3)$	1623	1620
	$V_{\text{s}}(\text{CO}_3)$	1423	1416
Монодентант формат	$V_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1607,1597	1604,1593
	$V_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	1340	1337
Бидентант формат	$V_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1578,1570	1582,1573
	$V_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	1362	1355

Бидентант карбонат	$V_{as}(CO_3)$	1558,1544	1556,1538
	$V_s(CO_3)$	1321	1319
Монодентант карбонат	$V_{as}(CO_3)$	1538,1456	1531,1456
	$V_s(CO_3)$	1340	1337

(1) CO₂ шингээлт



(2) Гидрогенжүүлэх урвал



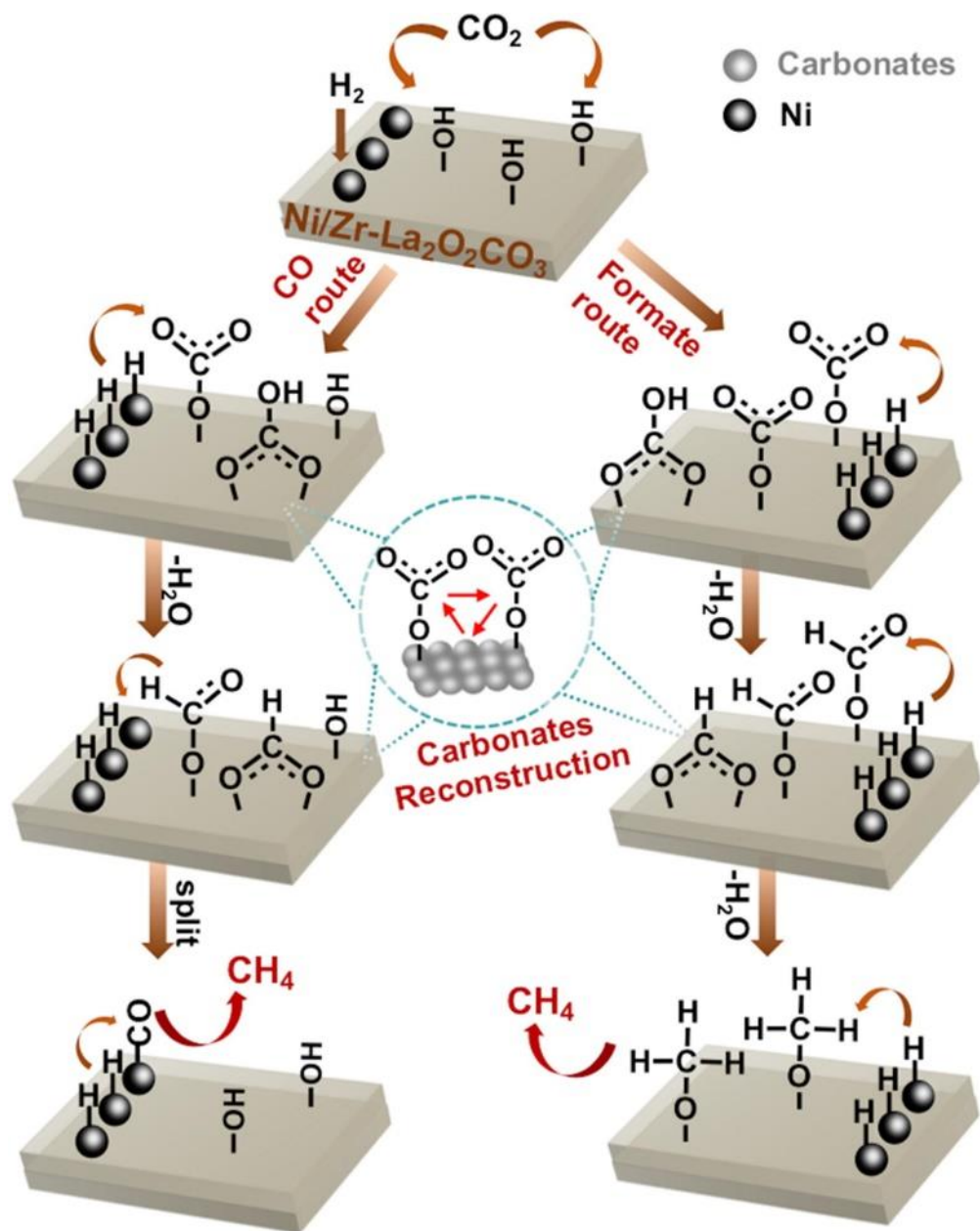
29-р зураг. Ni/La₂O₂CO₃ (A, C) болон Ni/Zr-La₂O₂CO₃ (B, D)

300°C дахь CO₂-ийн шингээлт (1) болон гидрогенжих процесс (2) процессын хэт улаан туяаны спектр

29A-р зураг болон 8-р хүснэгтэд үзүүлснээр Ni/La₂O₂CO₃ катализатор CO₂

шингэсэнээс хойш 30 минутын дотор бикарбонат (1623 ба 1423 см^{-1}), монодентат формат (1607 , 1597 ба 1340 см^{-1}), бидентант формат (1578 , 1570 ба 1362 см^{-1}), бидентант карбонат (1558 , 1544 ба 1321 см^{-1}) монодентант карбонат (1538 , 1456 ба 1340 см^{-1}) долгионы уртад тус тус пик үүссэн. Шингээлтийн хугацаа нэмэгдэхийн хирээр пикийн эрчим нэмэгдэж байна. $\text{Ni/Zr-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторын гадаргуу дээр мөн ижил төстэй карбонат ба форматын төрлийн пик илэрсэн ба 29B-р зурагт үзүүлэв. $\text{Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторын эрчимтэй харьцуулахад $\text{Ni/Zr-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторын долгионы урт бага зэрэг өөрчлөгдсөн байна. Түүнчлэн $\text{Ni/Zr-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторт 1950 - 2100см^{-1} ба гүүр хэлбэрийн шингээлтийн хэлбэрийн (1750 - 1950см^{-1}) карбонилийн (CO) пикүүд ажиглагдсан.

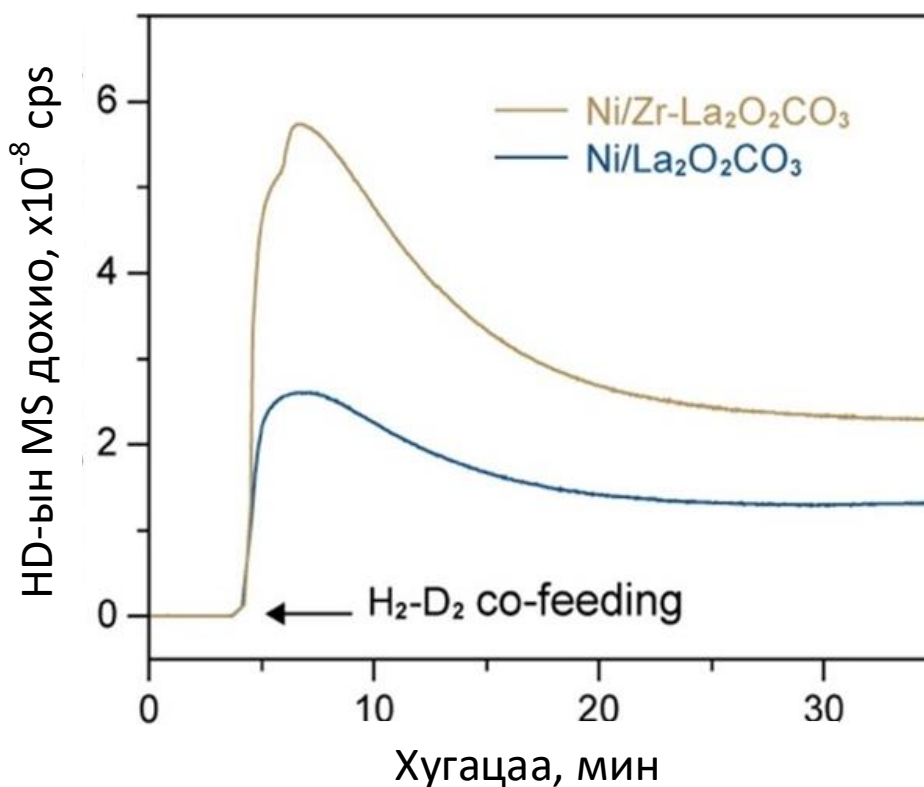
CO_2 хий дээр H_2 хийг нэмсний дараа гадаргуу дээрх түр зуурын гидрогенжилтийг хэт улаан туяаны спектроскопийн туршилтаар 300 °C-т 10 минутын турш хянаана. $\text{Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторын хувьд 29-р зурагт харуулснаар хоёр талт форматын пик нь эхний хэдэн минутын дотор хурдан алга болдог. CH_4 үүссэнтэй холбоотой 3014 ба 1304 см^{-1} долгионы уртад шинэ пикүүд илэрсэн. Эдгээр хоёр CH_4 -ийн пикийн эрчим нь 1 минутын дотор хамгийн дээд хэмжээндээ хүрч, цаашид гидрогенжих урвалын үед аажмаар буурсан. Гидрогенжүүлэх урвалын үе шатанд хоёр гол завсрын нэгдэл ба хос дентат шоргоолжны хүчил CH_x -ийг CH_4 болгон хувиргана. Мөн Ni катализаторын гадаргуу дээрх монодентат форматын төрлүүдийн идэвхжил мэдэгдэхүйц өндөр байна. $\text{Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -ийн CO_2 шингээлт болон түр зуурын устөрөгчжих урвалын спектрийг шинжилснээр карбонилийн пикийг тооцоололд оруулахгүй байж болох бөгөөд энэ нь CO-ийн завсрын бүтээгдэхүүнээр дамжуулан устөрөгчжих урвалыг дагах боломжгүй болохыг харуулж байна. CO_2 -ийн метанжуулалтын урвалд $\text{Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализатор нь формиатыг гидрогенжүүлж зарчмаар урвалыг явуулдаг. Ойролцоох гадаргуугийн гидроксил бүлгүүдийн тусламжтайгаар CO_2 нь катализаторын гадаргуу дээрх үндсэн хэсгүүдэд шингэж карбонат ба формиатын нэгдлүүдийг үүсгэж, дараа нь CH_x болон CH_4 болж хувирдаг.



30-р зураг. Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын CO₂-ын метанжуулах урвалын механизм

Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторт түр зуурын гидрогенжих урвалд эхний 1 минутын дотор монодентат формиат болон карбонилийн бүлэг ажиглагдаагүй бол бидентат формиат аажимаар үүсэж, метан болон хувирсан. Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын хувьд CO+H₂ урвалд Ni/La₂O₂CO₃ дээр ажиглагдсан формиатаас хувирах процесс ижил явагдсан. Үүний зэрэгцээ завсрын бүтээгдэхүүн хоёулаа гидрогенжих урвалын хурдыг нэмэгдүүлж байсан. CO-ийн урвалын механизмын хувьд формиатыг эхлээд металл Ni-ийн гадаргуун талбайд задалж, үүссэн CO-ийн завсрын бүтээгдэхүүнээс CH₄ үүсгэдэг. CO-ийн завсрын бүтээгдэхүүн нь хуримтлагдсан идэвхтэй металлтай нэгдэж Ni(CO)₄-ийг үүсгэдэг бөгөөд ингэснээр

Ni металлын бөөгнөрлийг бууруулж Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын бүтэц, катализаторын тогтвортой байдлыг сайжруулдаг. Харилцан үйлчлэл дэх Ni-ийн атом болон хажуугийн зөөгч биетийн хоорондын харилцан үйлчлэл CO завсрын бүтээгдэхүүн үүсэх зайлшгүй нөхцөл болдог. Энэ үед Ni-ийн гадаргууд тархалтын хэмжээ өндөр учраас Zr болон карбонатын хооронд дунд зэргийн харилцан үйлчлэл үүснэ. Иймээс Ni/La₂O₂CO₃ катализатортой Ni/Zr-La₂O₂CO₃-ийг харьцуулахад катализаторууд нь завсрын хувиргалт болон бүтээгдэхүүн үүсэхэд харьцангуй эрчим өндөртэй пик үүсгэдэг бөгөөд үүний үр дүнд катализаторын гидрогенжих идэвхжил нэмэгддэг байна.



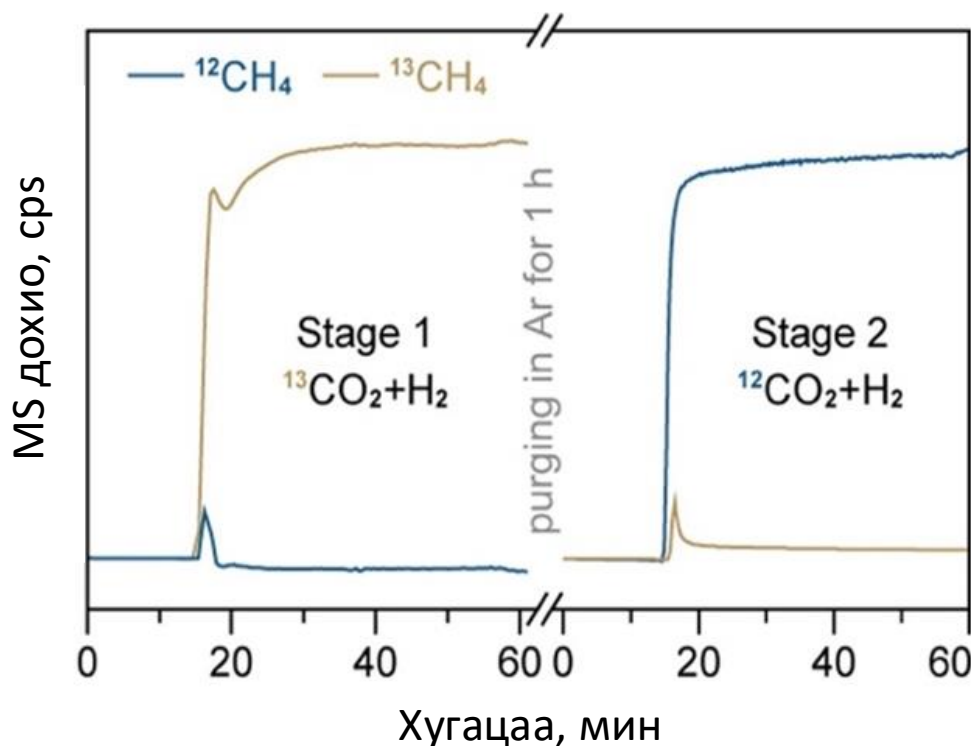
31-р зураг. Ni/La₂O₂CO₃ болон Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын H₂-D₂ солилцох урвал

Ni суурьтай хоёр катализаторын устөрөгчийг идэвхжүүлэх чадварыг туршихын тулд 50°C-т H₂-D₂ солилцох урвал явуулсан. 31-р зурагт үзүүлснээр Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализатор нь Ni/La₂O₂CO₃ катализатороос өндөр HD үүсгэх хурдыг харуулж байна. Харилцан үйлчлэл дээрх Ni-ийн өндөр тархалттай хэсгүүдийн улмаас Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын H₂ идэвхжүүлэх чадвар мэдэгдэхүйц нэмэгдсэн байна. Устөрөгчийн тусламжтайгаар CO₂-ыг идэвхжүүлэх, карбонат болон завсрын формиатыг гидрогенжүүлэх зэрэг урвалын гол үе шат бүрт диссоциацлагдсан устөрөгч оролцдог тул H₂-ийн идэвхи, диссоциацид орох

чадвар, идэвхтэй устөрөгчийн хангалттай нөөц нь CO_2 метанжуулах урвалыг хурдасгахад гол нөлөөг үзүүлж байна.

4.5. CO_2 метанжуулах урвалын гадаргууд CO_2 үүсэх туршилтын үр дүн

32-р зурагт Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализатор 300 °C метанжуулах урвалын $^{13}\text{CO}_2$ изотопын үр дүнг харуулав.

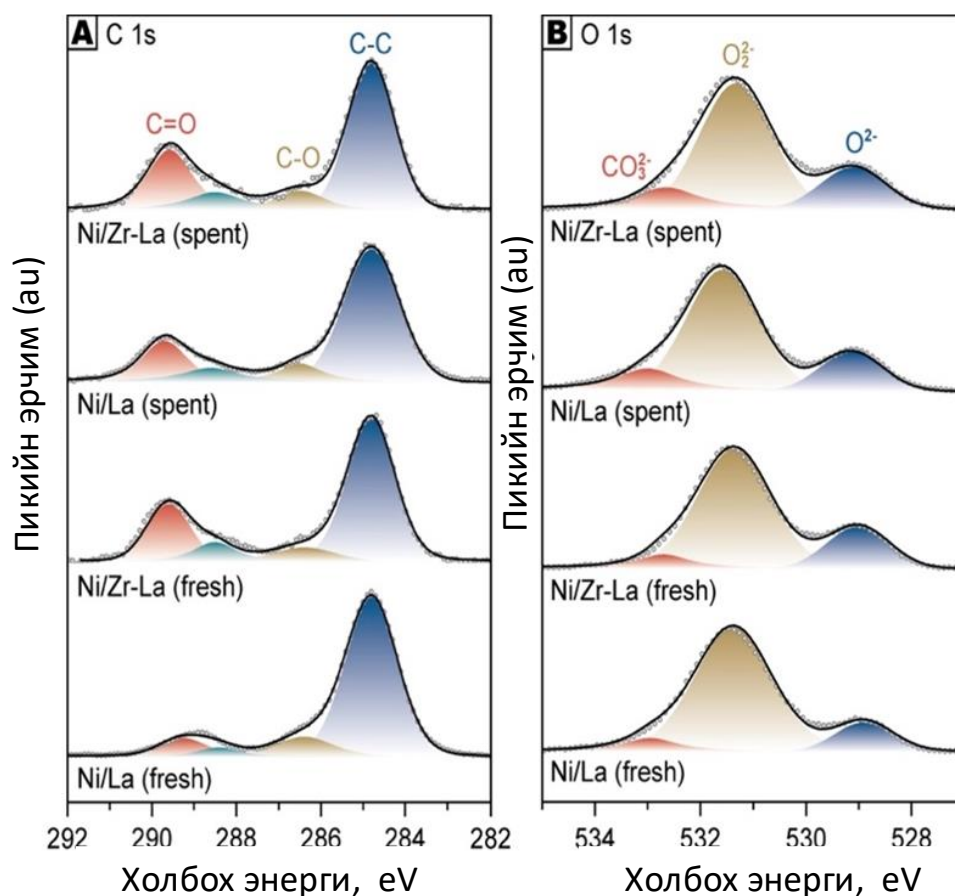


32-р зураг. Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализатор 300 °C метанжуулах урвалын $^{13}\text{CO}_2$ изотопын үр дүн

Дээрх Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ болон Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторуудын CO_2 шингээлтийн үр дүнгээс харахад 1500 см^{-1} -ээс 1550 см^{-1} хүртэлх долгионы утгуудад эерэг ба сөрөг пикүүд зэрэгцэн оршиж байна. Эдгээр пикүүд нь карбонатын бүлэг бөгөөд катализаторын гадаргуу дээрх карбонатын динамик өөрчлөлтийг илэрхийлж байна. 29-р зургийн А, В-аас харахад CO_2 шингээлт гадаргуугийн карбонатын зарим пикийн эрчим нь хугацаа нэмэгдэх тутамд нэг хэвийн өсөлттэй байсан бол нөгөө хэсэг нь тодорхой хугацааны явцад буурч байв. 29-р зургийн С, D-ээс харахад карбонатаас метан үүсэх процессын үед катализаторын гадаргуу дээр карбонатын пикийн эрчмийн өөрчлөлт жигд бус хэвээр байгаа нь карбонатууд болон устөрөгчийн хооронд харилцан үйлчлэл үүсэж буйг харуулж байна. Тиймээс La нэмэлттэй $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ зөөгч биет нь уламжлалт метанжуулах урвалд Ni суурьтай

идэвхтэй харилцан үйлчлэлийг бий болгож байна. Харин Zr-La₂O₂CO₃ зөөгч биетийн хувьд урвалын явцад үүссэн дотоод карбонатууд нь гадаргуугийн харилцан хувирлаар дамжин CO₂ диссоциацид орж метанжуулах процесст оролцож байна.

300°C температурын үед хоёр шаттай гидрогенжүүлэх урвалд изотопоор ¹³CO₂ ба ¹²CO₂ хийг ашигласан. CO₂ болон дотоод карбонатын хувирлыг баталгаажуулж, ¹³CH₄ (m/z=17) болон формацийг илрүүлэхэд MS ашигласан ¹²CH₄ (m/z=16). ¹²CH₄-ийн m/z=16 дохионд ¹³CH₄-ийн m/z=16 фрагментийн нөлөөллийг арилгахын тулд бид янз бүрийн фрагментуудын харьцангуй эрчмийг хэвийн болгосон. Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализын урвалын эхний шатанд тэжээлийн хий нь ¹³CO₂ ба H₂ байна. 32-р зурагт үзүүлснээр масс спекрт m/z=17 өндөр эрчимтэй дохио илэрсэн нь их хэмжээний бүтээгдэхүүн ¹³CH₄ үүссэнийг харуулж байна. Гидрогенжүүлэх урвалын 2-р үе шатанд тэжээлийн хий нь ¹²CO₂ ба H₂ байсан бөгөөд урвал эхлэхээс өмнө гадаргуу дээрх завсрын бүтээгдэхүүний үлдэгдлийг арилгахын тулд H₂/Ar болон Ar-ийн холимог хий ашигласан. ¹²CH₄ үүсэх тогтвортой дохио (m/z=16) гадна, эхний шатанд m/z=17-д илэрсэн пик нь ¹³C-ээс ¹³CH₄ үүссэнийг харуулж байна. Үүний гол шалтгаан нь эхний шатанд урвалын процессын явцад ¹³CO₂ хийг катализаторын гадаргуу дээр үүссэн үндсэн карбонатаар хувиргаж, сэргээж, дараа нь үүссэн ¹³C карбонат нь хоёр дахь шатанд гидрогенжих урвалд оролцсон байна. CO₂-оос метан үүсэх урвалын үед зөөгч биет Zr-La₂O₂CO₃ нь гадаргуу дээр үүссэн карбонатыг динамикаар сэргээж байгааг баталж байгаа бөгөөд энэ нь катализын урвалд металл-карбонатын харилцан үйлчлэлийн идэвхийг нэмэгдүүлж байна.



33-р зураг. Ni/La₂O₂CO₃ Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын XPS дүн
C 1s (A) болон 1s (B)

33-р зургаас харахад карбонатын давсны төрөл нь катализаторын гадаргууд харилцан адилгүй нөлөөлж байна. Ni/La₂O₂CO₃ болон Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын зөөгч биетийн фаз CO₂ +H₂ урвалын гидрогенжих температур харьцангуй өндөр үед тогтворжилт сайтай байсан. Катализын урвалыг 110 цаг явуулсны дараах XRD-ын үр дүнгээс харахад La₂O₂CO₃ фазын эрчим өндөр, өнцөг өргөн байсан нь урвалын өмнөхтэй адил байсан. Зөөгч биетийн бүтэц Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторыг урт хугацаанд тогтвортой байхад нөлөөлж буйг тодорхойллов. Энэ үед Ni болон карбонат хооронд харилцан үйлчлэл нь метанжуулах урвалд CO₂ тасралтгүй үүсгэж урвалын идэвх болон гарцад шууд нөлөөлж байна.

C 1s ба O 1s-ийн XPS спектрууд нь Метанжуулалтын урвалын өмнөх ба дараах хоёр катализаторын гадаргуу дээрх карбонатын химийн төлөв байдлыг харуулав. 33 А зурагт үзүүлсэн C 1s спектрт 284.8 эВ-ийн холбооны энергитэй C-C пик, 286–290 эВ-ийн холбооны энерги бүхий C-O ба C=O пикүүд тус тус илэрсэн. C-C холбооны пикийн эрчим харьцангуй өндөр байна. Энэ нь La₂O₂CO₃-ийн O₂₂ нь дунд зэргийн шүлтлэг хэсгүүдийг дэмждэг бөгөөд CO₂-ийн дунд зэргийн

шингээлтийг дэмжиж байгааг илэрхийлж байна. Ni суурьтай хоёр катализаторын гадаргуу дээрх карбонатын бүрэлдэхүүн хэсгүүдийн пикийн эрчим нь оронт тор эсвэл гадаргуугийн хүчилтөрөгчийн бүрэлдэхүүн хэсгүүдтэй харьцуулахад урвалын дараа мэдэгдэхүйц нэмэгдсэн. Энэ нь нэг талаас CO₂ ба карбонатын хоорондох харилцан үйчлэлтэй холбоотой. Нөгөө талаас гадаргуугийн хүчилтөрөгчийн атомууд нь шүлтлэг хэсгүүдийн хувьд CO₂ шингээх, улмаар гадаргуугийн карбонатыг нөхөн сэргээх процессд оролцох магадлал өндөр байдагтай холбоотой. Дээрх спектрийн үр дүн нь CO₂ метанжуулах урвалын үед Ni суурьтай катализаторын гадаргуу дээр карбонатыг дахин сэргээсэн болохыг баталгаажуулсан бөгөөд энэ нь изотопын туршилтын үр дүнтэй нийцэж байна.

БҮЛГИЙН ДҮГНЭЛТ

$\text{Ni/Zr-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторуудын Ni-ийн агуулга 5%, Zr^{4+} нэмэлттэй болон нэмэлтгүй катализаторуудыг бэлтгэж, CO_2 -оос метанжуулах урвалд ашиглахад дараах дүгнэлтэд хүрлээ. Үүнд:

1. Урвалын температур $300\text{ }^\circ\text{C}$, хийн урсгалын хурд 25000 цаг^{-1} байхад $\text{Ni/Zr-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторын хувирлын зэрэг 81%, CH_4 -ийн сонгомол чанар 99.6%, тогтворжилт 110 цаг урвал явуулахгүй үндсэн шинж чанараа өөрчилөөгүй болохыг тодорхойлсон.

2. $\text{Ni/Zr-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторуудын шинж чанарыг харьцуулахад Zr нэмэлттэй катализаторын тогтворжилт болон метаны гарц, сонгомол шинж чанар харьцангуй сайн байсан ба $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -ийн ($\text{La}_2\text{O}_2^{2+}$)_n торны давхаргад Zr^{4+} ион хэлбэрээр оршдог бөгөөд олон эерэг нөлөө үзүүлж байгаа метанжуулах урвалын дүнгээс батлагдсан. Энэ нь Ni болон Zr-өөрчлөгдсөн карбонатын зөөгчийн хооронд дунд зэргийн хүчтэй харилцан үйлчлэлийг өдөөж, улмаар металл Ni-ийн тархалтыг сайжруулж, катализатор устөрөгчийг идэвхжүүлэх чадварыг сайжруулсан. Ni-карбонатын харилцан үйлчлэл дээр Zr^{4+} нэмэлт байгаа нь CO_2 -ийн хемосорбцийг дэмжиж, дараа нь зөөгчийн үндсэн шинж чанарыг сайн тохируулдаг хүчтэй үндсэн хэсгүүдийг бууруулж диссоциаци явагдсан.

3. DRIFT-ийн үр дүнгээс харахад CO_2 шингээх, устөрөгчжүүлэх урвалын үед гадаргуугийн завсрын бүтээгдэхүүний хувирлыг тодорхой харуулсан. $\text{Ni/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторын гадаргууд зөвхөн форматын устөрөгчжих зам ажиглагдсан бол $\text{Ni/Zr-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторын гадаргууд CO болон форматын завсрын бодис зэрэгцэн орших хоёр устөрөгчжих зам ажиглагдсан.

ЕРӨНХИЙ ДҮГНЭЛТ

Бид энэхүү судалгааны ажлаар Нүүрсний хийжүүлэлтийн синтез хий болох $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ процесст ашиглагдах Ni суурьтай катализаторт зөөгч биет, промоторын үзүүлэх нөлөөллийг судаллаа. Зөөгч биетээр ZrO_2 , MgO , промотороор газрын ховор элементийг сонгон авч катализаторуудыг бэлтгэж, катализаторуудын шинж чанарын үзүүлэлтүүдийг XRD, SEM, TEM, BET, XPS, H_2 -TPR, ICP-OES, DRIFT багажит шинжилгээгээр тодорхойлж, метаны гарц, сонгомол шинж чанар, идэвхийг кварц хоолой бүхий хөдөлгөөнгүй үет реакторт явуулж дараах дүгнэлтэд хүрлээ. Үүнд:

7. Гарган авсан катализаторуудын рентген диффрактометрийн үр дүнгээс харахад дулааны боловсруулалтын температур болон хугацааг ихэсгэхэд диффрактограммын пик нарийссан байна. Энэ нь тухайн параметруудийг өсгөсөнөөр түүхий эд болох никелийн давсны задрал бүрэн явагдаж катализаторуудын талст фазын агуулга нэмэгдэж байгааг харуулж байна.
8. Шеррерийн томъёогоор талстын хэмжээг тооцоолоход никелийн талстын хэмжээ 42.38 нанометрээс дулааны боловсруулалтын хугацааг өсгөхөд 38.93 нанометр, температурыг өсгөхөд 39.23 нанометр болж буурсан бөгөөд энэ нь металлын тархалт нэмэгдэж байгааг илэрхийлж байна. Никелийн агуулга 5% ба 20% үед энэхүү зүй тогтол ажиглагдаж байсан бол 50% хүртэл нэмэх үед талстын хэмжээ эсрэгээрээ өсч байсан. Энэ нь металлыг их хэмжээгээр суулгахад тархалт нь буурч байгааг харуулж байна.
9. Бид катализаторуудыг 5%, 20% ба 50% гэсэн гурван өөр никелийн агуулгатайгаар гарган авсан. Агуулга тус бүрээс нэг катализаторын идэвхтэй металлын агуулгыг ICP-OES багажаар тодорхойлуулахад харгалзан 3.90%, 17.81% ба 41.76% гарсан нь тооцооны утгатай ойролцоо байна.
10. Урвалын температур 300 °C, хийн урсгалын хурд 25000 цаг⁻¹ байхад Ni/Zr-La₂O₂CO₃ катализаторын хувирлын зэрэг 81%, CH₄-ийн сонгомол чанар 99.6%, тогтворжилт 110 цаг урвал явуулахгүй үндсэн шинж чанараа өөрчилөөгүй болохыг тодорхойлсон.
11. Ni/Zr-La₂O₂CO₃, Ni/La₂O₂CO₃ катализаторуудын шинж чанарыг харьцуулахад Zr нэмэлттэй катализаторын тогтворжилт болон метаны

гарц, сонгомол шинж чанар харьцангуй сайн байсан ба $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -ийн $(\text{La}_2\text{O}_2^{2+})_n$ торны давхаргад Zr^{4+} ион хэлбэрээр оршдог бөгөөд олон эерэг нөлөө үзүүлж байгаа метанжуулах урвалын дүнгээс батлагдсан

12. DRIFT-ийн үр дүнгээс харахад CO_2 шингээх, устөрөгчжүүлэх урвалын үед гадаргуугийн завсрын бүтээгдэхүүний хувирлыг тодорхой харуулсан. $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторын гадаргууд зөвхөн форматын устөрөгчжих зам ажиглагдсан бол $\text{Ni}/\text{Zr}-\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ катализаторын гадаргууд CO болон форматын завсрын бодис зэрэгцэн орших хоёр устөрөгчжих зам ажиглагдсан.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛЫН ЖАГСААЛТ

- [1] Ж. Нарангэрэл, *Нүүрсний хими технологийн үндэс*. 2011. Монгол улс, УБ хот
- [2] K. Stangeland, D. Kalai, H. Li, and Z. Yu, "CO₂ Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions," *Energy Procedia*, vol. 105, no. 1876, pp. 2022–2027, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.577.
- [3] K. O. Yoro and M. O. Daramola, *CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect*, no. August. Elsevier Inc., 2020.
- [4] M. Jacquemin, A. Beuls, and P. Ruiz, "Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism," *Catal. Today*, vol. 157, pp. 462–466, 2010.
- [5] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, C. Heyen, A. Karelovic, and P. Ruiz, "Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/γ-Al₂O₃ catalyst," *Appl. Catal. B Env.*, vol. 113–114, pp. 2–14, 2012.
- [6] A. Karelovic and P. Ruiz, "CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/γ-Al₂O₃ catalyst: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism," *Appl. Catal. B Env.*, vol. 113–114, pp. 237–249, 2012.
- [7] R. Wijayapalaa, F. Yu, C. . Pittman, and T. . Mlsna, "K-promoted Mo/Co- and Mo/Ni- catalyzed Fischer Tropsch synthesis of aromatic hydrocarbons with and without a Cu water gas shift catalyst," *Appl. Catal. A Gen*, vol. 480, pp. 93–99, 2014.
- [8] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, and P. L. Antonucci, "Supported catalysts for CO₂ methanation: A review," *Catalysts*, vol. 7, no. 2, pp. 1–28, 2017, doi: 10.3390/catal7020059.
- [9] K. Ravindranathan Thampi, J. Kiwi, and M. Gratzel, "Methanation and photo-methanation of carbon dioxide at room temperature and atmospheric pressure," *Nature*, vol. 327, pp. 506–508, 1987.
- [10] N. . Gupta, V. . Kamble, V. . Kartha, R. . Iyer, K. Ravindranathan Thampi, and M. Gratzel, "FTIR spectroscopic study of the interaction of CO₂ and CO₂+H₂ over partially oxidized RuTiO₂ catalyst," *J. Catal*, vol. 146, no. 173–184, 1994.
- [11] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, and A. Taiguchi, "CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering

- method,” *Energy Environ.Sci*, vol. 2, pp. 315–321, 2009.
- [12] J. Xu *et al.*, “Influence of pretreatment temperature on catalytic performance of rutile TiO₂-supported ruthenium catalysts in CO₂ methanation,” *J.Catal*, vol. 333, pp. 227–237, 2016.
- [13] J. A. Schwarz, C. Contescu, and A. Contescu, “Methods for Preparation of Catalytic Materials,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 477–510, 1995, doi: 10.1021/cr00035a002.
- [14] E. . Kock, M. Kogler, T. Bielz, B. Klotzer, and S. Penner, “In-situ FT-IR Spectroscopic Study of CO₂ and CO Adsorption on Y₂O₃, ZrO₂, and Yttria-Stabilized ZrO₂,” *J.Phys.Chem C*, vol. 117, pp. 17666–17673, 2013.
- [15] K. Pokrovski, K. . Jung, and A. . Bell, “Investigation of CO and CO₂ adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia,” *Langmuir*, vol. 17, pp. 4297–4303, 2001.
- [16] B. . Baeza, I. . Ramos, and A. . Ruiz, “Interaction of Carbon Dioxide with the Surface of Zirconia Polymorphs,” *Langmuir*, vol. 14, pp. 3556–3564, 1998.
- [17] N. M. Deraz, “comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods.’, *J. Ind. Environ. Chem.*, vol. 2, no. 1, pp. 19–21, 2018. The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnati,” *J. Ind. Environ. Chem.*, vol. 2, no. 1, pp. 19–21, 2018.
- [18] A. S. Al-Fatesh *et al.*, “Effect of pre-treatment and calcination temperature on Al₂O₃-ZrO₂ supported Ni-Co catalysts for dry reforming of methane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 39, pp. 21546–21558, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.085.
- [19] H. Wu *et al.*, “Effects of calcination temperatures on the structure-activity relationship of Ni-La/Al₂O₃ catalysts for syngas methanation,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 7, pp. 3166–3174, 2020, doi: 10.1039/c9ra09674d.
- [20] A. Ebben and C. Carlson, “How Calcination Is Used In Catalyst Preparation,” *How Calcination Is Used In Catalyst Preparation*. <https://feeco.com/how-calcination-is-used-in-catalyst-preparation/>.
- [21] Ц. Баяртсайхан, “Лекц 6 - Рентген фазын шинжилгээний аргын үндэс,” *F.CHEN701 Судалгааны Физик Химийн Аргууд*, vol. ХШУС, no. ШУТИС, 2020.

- [22] Barbara L Dutrow (Louisiana State University) and Christine M. Clark (Eastern Michigan University), “X-ray Powder Diffraction (XRD).” https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.
- [23] S. A. Speakman, “Introduction to X-Ray Powder Diffraction Data Analysis,” *Mater. Sci.*, p. 20, 1902, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=58d22df3dc332d06c7245969&assetKey=AS%3A474618730422273%401490169331513>.
- [24] “Powder X-ray Diffraction,” 2020. <https://chem.libretexts.org/@go/page/314>.
- [25] Ц. Баяртсайхан, “Лекц 9 - Индукцийн холбоост плазмын аргын үндэс,” *F.CHEN701 Судалгааны Физик Химийн Аргууд*, vol. ХШУС, no. ШУТИС, 2020.
- [26] V. A. Fassel and R. N. Knfseley, “Inductively Coupled Plasma: Optical Emission Spectroscopy,” *Anal. Chem.*, vol. 46, no. 13, pp. 1110A-1120a, 1974, doi: 10.1021/ac60349a023.
- [27] Ч. Цэрэнхүү, Т. Энхбат, and Т. Цэцэгмаа, “Method Development for Inductively Coupled with Plasma ICP-OES Spectrometry in the Central Geological Laboratory,” *Эрдсийн түүхий эдийн шинжилгээ судалгаа*, pp. 147–151, 2007.
- [28] M. Vissanu, P. Nopadol, P. Nat, G. Xineng, L. Chunshan, and R. Thirasak, “Low Temperature Methanation of CO₂ on High Ni Content Ni-Ce-ZrO₂ Catalysts Prepared via One-pot Hydrothermal Synthesis,” *Catalysts*, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1002/9783527809080.cataz08615.
- [29] L. Li, Y. Wang, Q. Zhao, and C. Hu, “The effect of si on co₂ methanation over ni-xsi/zro₂ catalysts at low temperature,” *Catalysts*, vol. 11, no. 1, pp. 1–14, 2021, doi: 10.3390/catal11010067.
- [30] G. Rajesh, S. Akilandeswari, D. Govindarajan, and K. Thirumalai, “Facile precipitation synthesis, structural, morphological, photoluminescence and photocatalytic properties of Ni doped ZrO₂ nanoparticles,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 10, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab405e.
- [31] L. Zhao *et al.*, “Synergistic effect of oxygen vacancies and ni species on tuning selectivity of ni/zro₂ catalyst for hydrogenation of maleic anhydride into succinic anhydride and γ -butyrolactone,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 3, 2019, doi:

10.3390/nano9030406.

- [32] L. Hu and A. Urakawa, "Continuous CO₂ capture and reduction in one process: CO₂ methanation over unpromoted and promoted Ni/ZrO₂," *J. CO₂ Util.*, vol. 25, pp. 323–329, 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.03.013.
- [33] F. Ocampo, B. Louis, A. Kiennemann, and A. C. Roger, "CO₂ methanation over Ni-Ceria-Zirconia catalysts: Effect of preparation and operating conditions," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 19, no. 1, 2011, doi: 10.1088/1757-899X/19/1/012007.
- [34] G. Zafeiropoulos *et al.*, "Developing nickel–zirconia Co-precipitated catalysts for production of green diesel," *Catalysts*, vol. 9, no. 3, 2019, doi: 10.3390/catal9030210.
- [35] B. Buyan-Ulzii, O. Daariimaa, C. Munkhdelger, G. Oyunbileg, and B. Enkhsaruul, "Effect of nickel precursor and catalyst activation temperature on methanation performance," *Mong. J. Chem.*, vol. 19, no. 45, pp. 12–18, 2018, doi: 10.5564/mjc.v19i45.1084.
- [36] M. S. Lanre *et al.*, "Catalytic performance of lanthanum promoted Ni/ZrO₂ for carbon dioxide reforming of methane," *Processes*, vol. 8, no. 11, pp. 1–15, 2020, doi: 10.3390/pr8111502.
- [37] J. Martínez *et al.*, "High selectivity and stability of nickel catalysts for CO₂ Methanation: Support effects," *Catalysts*, vol. 9, no. 1, 2019, doi: 10.3390/catal9010024.
- [38] L. Atzori, E. Rombi, D. Meloni, M. F. Sini, R. Monaci, and M. G. Cutrufello, "CO and CO₂-Methanation on Ni/CeO-ZrO₂ Soft-Templated Catalysts," *Catalysts*, vol. 9, pp. 2–15, 2019.
- [39] S. Galanov, O. Sidorova, and O. Magaev, "Dependence of the preparation method on the phase composition and particle size of the binary NiO-ZrO₂ system oxides," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 597, no. 1, pp. 1–6, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/597/1/012018.

Эрдэм шинжилгээний өгүүлэл

- [1] Yihu Dai, Min Xu, Qiaojuan Wang, Rui Huang, Yunyun Jin, Bo Bian, Chantsalmaa Tumurbaatar, Bolormaa Ishtsog, Tungalagtamir Bold, Yanhui Yang. Enhanced activity and stability of Ni/La₂O₂CO₃ catalyst for CO₂ methanation by metal-carbonate interaction. Applied Catalysis B: Environmental. Volume 277, 15 November 2020, 119271. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119271> **Импакт фактор: 24.3**
- [2] Qiaojuan Wang, Yating Gao, Chantsalmaa Tumurbaatar, Tungalagtamir Bold, Fei Wei, Yihu Dai, Yanhui Yang. Tuned selectivity and enhanced activity of CO₂ methanation over Ru catalysts by modified metal-carbonate interfaces. Journal of Energy Chemistry. Volume 64, January 2022, Pages 38-46. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.039> **Импакт фактор: 13.6**
- [3] Xuqiang Shen, Zizhou Wang, Qiaojuan Wang, Chantsalmaa Tumurbaatar, Tungalagtamir Bold, Wen Liu, Yihu Dai, Yongming Tang, Yanhui Yang. Modified Ni-carbonate interfaces for enhanced CO₂ methanation activity: Tuned reaction pathway and reconstructed surface carbonates. Journal of Catalysis. Volume 413, September 2022, Pages 48-58. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.06.001> **Импакт фактор: 8.04**
- [4] Jiahui Chen, Xuqiang Shen, Qiaojuan Wang, Jianyue Wang, Dan Yang, Tungalagtamir Bold, Yihu Dai, Yongming Tang, Yanhui Yang. CO₂ methanation over γ-Al₂O₃ nanosheets-stabilized Ni catalysts: Effects of MnO_x and MoO_x additives on catalytic performance and reaction pathway. Journal of CO₂ Utilization. Volume 63, September 2022, 102113. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102113> **Импакт фактор: 8.32**
- [5] Caixia Shan, Zheng Chen, Rujiang Wang, Meng Liu, Lixin Zhao, Tungalagtamir Bold. Design and microstructural development of a new eutectic Fe-Co-Ni-B multi-principal element alloy system. Journal of Alloys and Compounds. Volume 897, 15 March 2022, 163205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163205> **Импакт фактор: 6.37**
- [6] Uyanga Dashnamjil, Tungalagtamir Bold, Enkhtsetseg Erdenee. Study on Ni/ZrO₂ catalyst preparation. Journal of Applied Science and Engineering A. Volume 3, 2022/12/31, 48-58. <https://doi.org/10.5564/jasea.v3i1.2476>
- [7] Nyamsuren Battumur, Nomuunaa Sergelenbaatar, Tungalagtamir Bold, Enkhsaruul Byambajav. Cerium-promoted nickel catalysts supported on yttrium-doped γ-alumina

for carbon dioxide methanation. Journal of CO₂ Utilization. Volume 68, February 2023, 102380 <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102380> Импакт фактор: 8.32

[8] Chantsalmaa Tumurbaatar, Tungalagtamir Bold. Impact of Nb promoter on the performance of Ni/ZrO₂ catalyst for CO₂ methanation. International journal of Technology and Innovation. Khureltogoot-2020, ISSN:2664-6986, II-20

Applied Catalysis B: Environmental 277 (2020) 119271



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb



Enhanced activity and stability of Ni/La₂O₃CO₃ catalyst for CO₂ methanation by metal-carbonate interaction



Yihu Dai^{a,*}, Min Xu^a, Qiaojuan Wang^a, Rui Huang^a, Yunyun Jin^a, Bo Bian^a, Chantsalmaa Tumurbaatar^a, Bolormaa Ishtsog^a, Tungalagtamir Bold^b, Yanhui Yang^{a,*}

^a Institute of Advanced Synthesis, School of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing, 211816, China

^b School of Applied Sciences, Mongolian University of Science and Technology, Ulaanbaatar, 14191, Mongolia

ARTICLE INFO

Keywords:
Heterogeneous catalysis
CO₂ methanation
Metal catalysis
Metal-support interaction
Ni/La₂O₃CO₃ catalyst

ABSTRACT

The interaction between metal and support is critical for CO₂ methanation reaction over supported Ni catalysts. This work provides a modification strategy using surface carbonate species for promoting the catalytic performances of lanthana-supported Ni catalyst. The carbonate-modified Ni/La₂O₃CO₃ catalyst displays a superior catalytic activity, stability, and CO tolerance in CO₂ methanation reactions in comparison with Ni/La₂O₃ catalyst. The structure of Ni-La₂O₃CO₃ interfaces is verified to be stable against thermal decomposition and reduction reaction, determining catalytic roles through specific metal-carbonate interaction. The medium-strength surface basicity promotes the capability of CO₂ chemisorption. The carbonate-modified interfaces facilitate the formation of monodentate and bidentate formates as the reaction intermediates. These species are highly reactive for further transformation into CH₄ even in the presence of CO poison, which is benefited to both methanation activity and anti-CO ability.

1. Introduction

Catalytic hydrogenation serves as an efficient approach for the utilization of CO₂ as a C1 feedstock, as it can produce a wide variety of high-value chemicals and high-energy density fuels including methane, methanol, ethanol, and higher hydrocarbons [1–3]. Considering of the chemical inertness of CO₂ molecule, the catalytic CO₂ activation still remains a challenging area which requires development of metallic catalysts with enhanced activity, hydrogenation selectivity, and stability [4–8]. In the case of CO₂ methanation, Ni-based catalysts exhibit catalytically comparable activity and economically feasibility in comparison with the noble metal catalysts [9–11]. Nonetheless, the catalytic stability of Ni catalysts, especially the stability against trace amount of co-feeding CO poisoning gas in the reaction, needs further improvement to meet the requirements for commercial application.

The catalytic properties of supported metallic catalysts in CO₂ hydrogenation reactions are crucially determined by the metal-support interaction (MSI) effects, since the relevant key processes such as reverse water-gas shift (RWGS) and hydrogen spillover are sensitive to the structure and properties of metal-support interfaces [12–14]. The MSI effects can be tuned by the size selection and the chemical state of active metal sites as well as the property of the supports (e.g., basicity

and oxygen vacancy) [15–20]. For instance, the supported metal nanocluster (NC) displays a superior CO₂ hydrogenation activity in comparison with single-atom (SA) and nanoparticle (NP) by reaching a precise balance between MSI strength and hydrogen spillover effect [21]. In Ir- or Ni-catalyzed CO₂ hydrogenation reactions, the zero-valence and the high-valence metallic sites prefer methanation and RWGS route, respectively, depending their bonding strength with CO* intermediates and the energy barrier in their further hydrogenation to CH₄ [22,23]. In addition to metal-oxide MSI effect, various types including metal-carbide and metal-nitride MSI effects have also been proved catalytically functional [24–29].

Adsorbates-mediated modification has been employed as one of the innovative strategies to effectively tune the MSI effects. Specifically, surface HCO_x species formed during in-situ CO₂ reduction treatment strongly adsorb on the interfaces of metals and reducible oxides, and introduce functionalized MSI effects in a way of “self-sacrifice”, for example, HCO_x-mediated MSI effects improve the ability of anti-sintering and catalytic activity of CeO₂-supported Cu NPs in WGS reaction and TiO₂(Nb₂O₅)-supported Rh NPs in CO₂ hydrogenation [30,31]. Since the carbonate-relevant surface species act as the key intermediates in the CO₂ hydrogenation, we expect that the stable metal-support interfaces modified by these species would improve the

* Corresponding authors.

E-mail addresses: ias_yhdai@njtech.edu.cn (Y. Dai), yhyang@njtech.edu.cn (Y. Yang).

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119271>

Received 2 April 2020; Received in revised form 14 June 2020; Accepted 23 June 2020

Available online 24 June 2020

0926-3373/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

and bidentate formates were $\Delta\nu > 250 \text{ cm}^{-1}$ and $\Delta\nu < 250 \text{ cm}^{-1}$, respectively [34,35]. The spectral bands at 1592 and 1341 cm^{-1} were assigned to monodentate formates, while the bands at 1575 and 1355 cm^{-1} were attributed to bidentate formates [16,36]. Two strong peaks at 3014 and 1304 cm^{-1} were index to methane.

2.3. Catalytic reaction

The CO_2 hydrogenation reaction was performed in a quartz tube fixed-bed reactor (10 mm in inner diameter). 0.2 g of catalyst and 1.0 g of quartz sand were loaded and the pre-reduced in 50 mL/min of 15 vol.% H_2/N_2 flow at 300 °C for 0.5 h. After cooling, the reactions were performed from 200 to 450 °C with $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{N}_2 = 3:12:5$ (GHSV = 20 000 h^{-1} , 1 atm). The effluent gases from the reactor were analyzed by an online gas chromatograph (GC) equipped with both a methane-conversion furnace-connected flame ionization detector (FID) and a thermal conductivity detector (TCD). The CO_2 conversion, the selectivity of CO and CH_4 were determined from the following equations:

$$\text{Conversion (\%)} = \{ [F_{\text{in}}(\text{CO}_2) - F_{\text{out}}(\text{CO}_2)] / F_{\text{in}}(\text{CO}_2) \} \times 100\%$$

$$\text{Selectivity (\%)} = \{ F_{\text{out}}(i) / [F_{\text{in}}(\text{CO}_2) - F_{\text{out}}(\text{CO}_2)] \} \times 100\%$$

where i represented the hydrogenation product (CO or CH_4), and $F(i)$ is the corresponding flow rate.

The formula of deactivation rate constant (k_d):

$$\ln [(1 - X_{\text{final}}) / X_{\text{final}}] = k_d \times t + \ln [(1 - X_{\text{initial}}) / X_{\text{initial}}]$$

where X represented the CO_2 conversion at the time t .

3. Results and discussion

3.1. Synthesis of La-supports and Ni-catalysts

La-based supports were synthesized by hydrothermal procedure and subsequent thermal treatment (Scheme 1). $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ was the pure product from one-pot hydrothermal process at 120 °C, which was identified by the XRD pattern (Fig. 1). The peaks at 17.6°, 24.4°, 30.3°, 43.0°, 43.8°, and 46.8° were assigned to the characteristic diffractions of the (002), (300), (302), (330), (304), and (332) plane of $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ (JCPDS 26-0815), respectively. As shown in Fig. 2A, the TG curve of $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ in air exhibited three stages of weight loss. Although small amount of surface adsorbates desorbed at low temperatures, the $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ phase could maintain until 400 °C. The weight loss stages at 400–500 °C was corresponding to the transformation of $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ to $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, and the stage at 700–800 °C was attributed to further

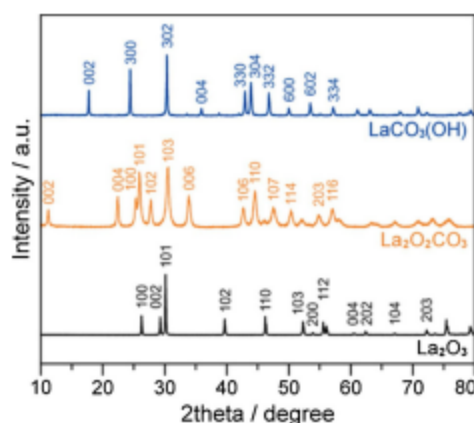


Fig. 1. XRD patterns of various La-relevant supports.

decomposition of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ to La_2O_3 [37,38]. The La_2O_3 phase was stable structure at 800 °C that no weight loss was observed with increasing time period. These two corresponding phase change processes were evidenced by the XRD patterns. The $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sample, which was obtained by calcination of $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ precursor at 500 °C, showed the typical diffraction peaks of hexagonal $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ phase. The peaks at 11.1°, 22.3°, 25.9°, 27.7°, 30.4°, and 33.8° were well matched with the (002), (004), (101), (102), (103), and (006) plane, respectively (JCPDS 37-0804). For the La_2O_3 sample obtained from calcination of $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ at 800 °C, the diffraction peaks at 26.1°, 29.1°, 30.0°, 39.5°, and 46.1° were corresponded to the (100), (002), (101), (102), and (110) planes of hexagonal La_2O_3 phase (JCPDS 05-0602). The online MS signals of CO_2 and H_2O were monitored during thermal analyses of $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ and $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ with phase transitions, as shown in Fig. 2B. From the curves of $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ sample, the transformation of $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ to $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ phase at ca. 480 °C released both CO_2 and H_2O , while the transformation of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ to La_2O_3 phase at ca. 800 °C released CO_2 only. From the curves of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sample, only one desorption band of CO_2 was observed at 800 °C, which was contributed to the transformation of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ to La_2O_3 phase. The supported Ni NPs catalysts were prepared by incipient wetness impregnation and following calcination and reduction treatments, as presented in Scheme 1. Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and Ni/ La_2O_3 catalysts possessed 9.0 and 8.8 wt.% of Ni loadings, respectively, based on the ICP-OES analyses results.

3.2. Catalytic performances

These two Ni catalysts after pre-reduction at 300 °C were attempted in CO_2 methanation reactions at various temperatures from 200 to 450 °C under a $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{N}_2$ ratio of 3:12:5 and a gaseous hourly space velocity (GHSV) of 20 000 h^{-1} . As shown in Fig. 3, Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst displayed a superior activity than Ni/ La_2O_3 catalyst in the given temperature range. In particular, the CO_2 conversion of Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst at 350 °C was 91% that reached the thermodynamic equilibrium (dash lines), whereas that of Ni/ La_2O_3 catalyst was 62% at identical temperature. The conversion of Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst reduced with further increasing temperatures by following the thermodynamics. As a contrast, the CO_2 equilibrium conversion was attained at 450 °C on Ni/ La_2O_3 catalyst. Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst exhibited over 99.9% selectivity toward CH_4 in high-conversion region at 275–350 °C, nonetheless, Ni/ La_2O_3 catalyst revealed a maximum selectivity with approximately 97.7%.

The stabilities of two catalysts in long-term reactions at 300 °C were shown in Fig. 4. Under 20 000 h^{-1} GHSV, Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst displayed a slight deactivation that the CO_2 conversion dropped from 85% to 74% within 120 h. However, Ni/ La_2O_3 catalyst showed a severe deactivation even under 12 500 h^{-1} GHSV. The conversion remarkably declined from 32% to 10% within 60 h. If the first-order deactivation reaction rate constant (k_d) was used to quantitatively describe the catalyst stability, Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst exhibited the k_d value of $5.7 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, which was one order of magnitude lower than $2.3 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ for Ni/ La_2O_3 catalyst. Not only for the conversion, a sharp decline in the selectivity from 97.5% to 81.7% within 60 h was obtained on Ni/ La_2O_3 catalyst. In striking contrast, over 99.8% selectivity could be maintained on Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst for 120 h. Therefore, satisfactory activity, CH_4 selectivity, and catalytic stability were achieved on Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst, might be benefited to the modified MSI effect by carbonates.

3.3. Structure of Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst

3.3.1. Stability of surface carbonates

Although Ni- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ interfaces were constructed through thermal treatment, their structural stability should be verified firstly in considering of the influence from reductive atmosphere of CO_2 hydrogenation reaction. As shown in Fig. 5A, the unchanged XRD diffraction

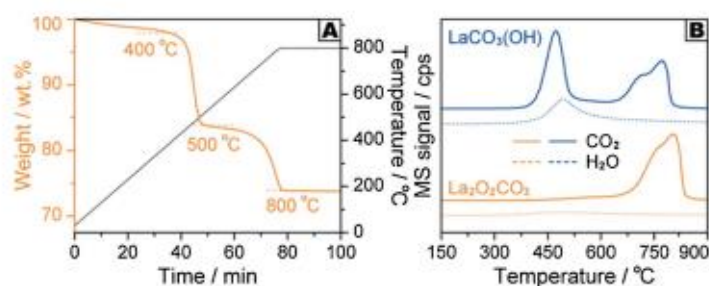


Fig. 2. (A) TG profile of hydrothermal product $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ in air; (B) MS signals of CO_2 (solid lines) and H_2O (dash lines) recorded in temperature programmed heating of $\text{LaCO}_3(\text{OH})$ and $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

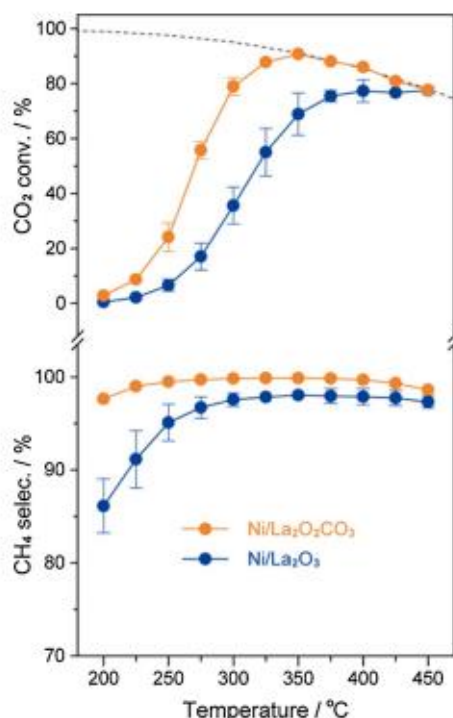


Fig. 3. Conversion and CH_4 selectivity of $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalysts as a function of temperature in CO_2 methanation reactions (dashed line: thermodynamic equilibrium conversions).

patterns of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ phase were observed on fresh and spent $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalysts, suggesting the stable bulk structure of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ during the 120 h reaction. The Raman spectra in Fig. 5B showed the vibration modes of surface carbonates at 361, 740, and 1083 cm^{-1} for both fresh and spent $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalysts [39,40]. Neither D-band (at ca. 1300 cm^{-1}) nor G-band (at ca. 1580 cm^{-1}) of graphitic carbon species was observed from the Raman spectrum, which was in accord with the observation of the absence of coke species from the XRD patterns, highlighting a great anti-coke ability of $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst. In comparison, XRD patterns of the spent catalysts demonstrated the instability of $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ catalyst against the methanation reactions, as shown in Fig. S1. Except of intrinsic La_2O_3 phase, newly formed

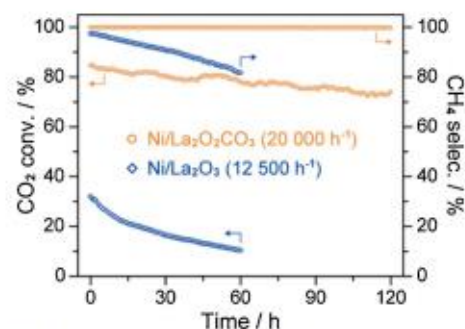


Fig. 4. Long-term stability of $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalysts in CO_2 methanation reactions at $300\text{ }^\circ\text{C}$.

monoclinic LaOOH phase was observed on the XRD pattern of $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ catalyst after 60 h reaction at $300\text{ }^\circ\text{C}$ [41]. The peaks at 26.1° , 30.0° , 39.5° , 46.1° , 52.1° , 55.4° , and 55.9° were attributed to the (100), (101), (102), (110), (103), (112), and (201) plane of La_2O_3 phase, respectively (JCPDS 05-0602). The peaks at 21.8° , 27.1° , 31.2° , and 37.4° were ascribed to the (100), (011), (111), (012) plane of LaOOH phase, respectively (JCPDS 19-0656). Unstable structure of La_2O_3 supports and $\text{Ni}-\text{La}_2\text{O}_3$ interfaces caused the poor catalyst life for CO_2 methanation reactions at given temperatures. Furthermore, the XRD pattern of $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ catalyst after the temperature-programmed methanation reaction ($200\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$) evidenced the formation of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ phase on the support, which was in agreement with the experimental observation in the $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ -catalyzed CO_2 methanation reactions by Song et al. [42]. When this pre-reacted $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ catalyst containing $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ species partially was attempted in the second run of the temperature-programmed reaction, both enhanced conversion and CH_4 selectivity were observed in comparison with the performance of the fresh $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ catalyst in the first run over, as shown in Fig. S2, highlighting the positive contribution of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ species to Ni -catalyzed CO_2 methanation reactions. Nonetheless, the activity of pre-reacted $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ catalyst was still lower than that of $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst, might be due to the low coverage of surface carbonate species.

The stability of the carbonate species in $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst in H_2 flow at $300\text{ }^\circ\text{C}$ was further investigated by in-situ DRIFT spectral experiment. As shown in Fig. 5C, the peaks at 1829 and 1749 cm^{-1} were assigned to $\text{C}=\text{O}$ stretching mode of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ species, while the peaks at 1465 , 1086 , 856 , and 745 cm^{-1} were attributed to the carbonates embedded in the $(\text{LaO})_2^{2+}$ layers [43–45]. The intensities of these peaks did not obviously change in the reduction process for 1 h. Neither the characteristic bands of monodentate and bidentate formates, which served as the common intermediates in Ni -catalyzed methanation

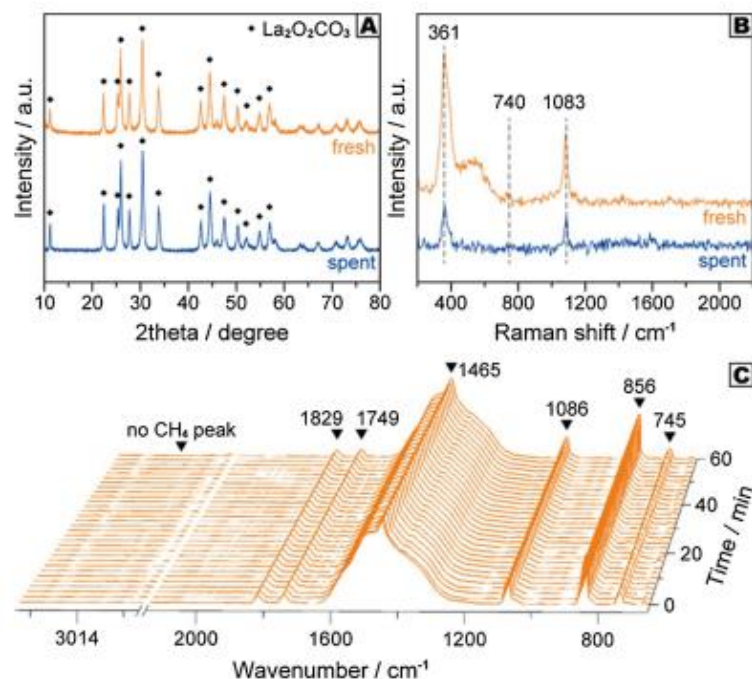


Fig. 5. (A) XRD patterns and (B) Raman spectra of fresh and spent Ni/La₂O₂CO₃ catalysts; (C) DRIFT spectra of Ni/La₂O₂CO₃ in H₂ at 300 °C.

reaction, nor the band of gaseous CH₄ product was observed. These results suggested that the surface carbonates species could not react with H₂ for further transforming.

XPS spectra at C 1s and O 1s orbits also demonstrated the existence of stable carbonates species in Ni/La₂O₂CO₃ catalyst. For C 1s spectra of fresh and spent catalysts (Fig. 6A), the peaks at 284.6 and 293.5 eV were index to C-C species and adsorbed CO₂, respectively. The peaks at 290.0 and 286.2 eV were observed on the fresh catalyst, which were assigned to carbonates (C=O and C-O species) [19,46]. By analyzing the C 1s spectrum of the spent catalyst, the relative intensity of C-O peak at 286.2 eV increased and the C=O peak obviously shifted to

291.0 eV in comparison with that on the fresh catalyst. The peak area ratio of C-O and C=O species of carbonates and formates relative to C-C species was 0.7 and 1.7 for the fresh and spent catalyst, respectively (Table S1). These signal changes were contributed to the existence of formate species on the spent catalyst surfaces. For O 1s spectra (Fig. 6B), four kinds of oxygen species were observed on both fresh and spent catalysts. The peaks at 531.5–531.9 and 530.0–530.1 eV were corresponding to the surface electrophilic oxygen species (O₂²⁻ and O⁻), and the peak at 528.6–529.0 eV was related to lattice oxygen (O²⁻). The peak of surface CO₃²⁻ species was observed at 532.9 eV on the fresh catalyst [43]. The peak observed on the spent

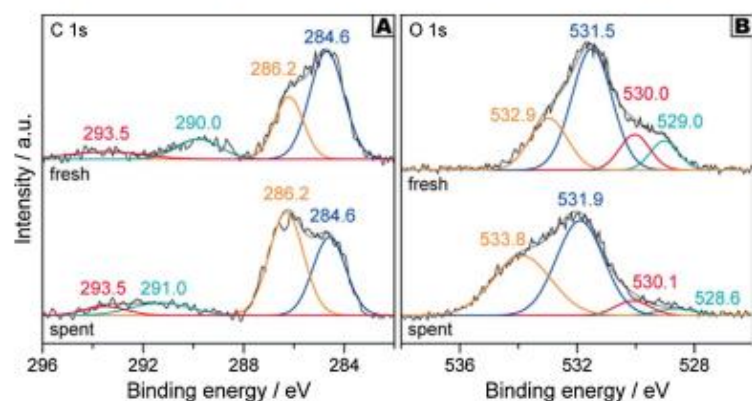


Fig. 6. XPS spectra of fresh and spent Ni/La₂O₂CO₃ catalysts at (A) C 1s and (B) O 1s orbits.

while Ni/La₂O₃ catalyst without pre-adsorption did not contain adsorbed CO₂ molecules. The CO₂-TPD profile of Ni/La₂O₃ catalyst displayed a weak desorption signal at 590–750 °C, which was index to the CO₂ chemisorption on the strongly basic sites on La₂O₃ surfaces. In the case of Ni/La₂O₂CO₃ catalyst, a broad band of CO₂ desorption was observed from 370 to 610 °C, suggesting the chemisorption of CO₂ onto a certain amount of moderately basic sites [43]. Furthermore, a shoulder peak at 735 °C, which distinguished from the CO₂ peak observed during La₂O₂CO₃ decomposition in the reference TPD experiment, indicated that a small amount of strongly basic sites on the catalyst surfaces might also be involved in CO₂ chemisorption. High-content moderately basic sites on Ni/La₂O₂CO₃ catalyst surfaces could promote the chemisorption of CO₂ for a superior methanation activity [54,55]. As comparison, Ni/La₂O₃ catalyst showed a relatively lower capability of medium-strength CO₂ chemisorption for a lower activity.

3.5. Surface intermediates in methanation reaction

The in-situ DRIFT spectra of steady state CO₂ methanation reaction over Ni/La₂O₂CO₃ and Ni/La₂O₃ catalysts were recorded at 300 °C for 30 min, reflecting the formation of active intermediates species after CO₂ adsorption and activation. For Ni/La₂O₂CO₃ catalyst (Fig. 8), CH₄ was steadily produced with unchanged intensities of peaks at 3014 and

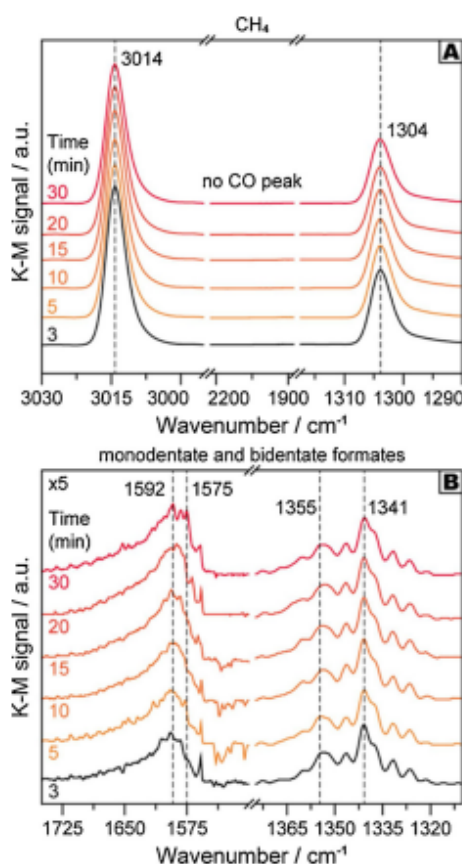


Fig. 8. DRIFT spectra of steady CO₂ methanation reaction over Ni/La₂O₂CO₃ catalyst at 300 °C.

1304 cm⁻¹. The absence of characteristic peak of CO product at 2170 cm⁻¹ was accord with the observations that no CO byproduct was formed in the reactions. Both monodentate formates (1592 and 1341 cm⁻¹) and bidentate formates (1575 and 1355 cm⁻¹) emerged as the reaction intermediates in dynamic balance between generation and further transformation. For Ni/La₂O₃ catalyst (Fig. S5), only bidentate formates as intermediates species were observed during the reaction.

Furthermore, the transient-state DRIFT spectra in H₂ flow were monitored on two catalysts after adsorption-desorption balance of the surface intermediate species was achieved by purging with inert N₂ flow for 1 h following the reaction. The evolution of formates-relevant intermediates species represented their hydrogenation activities in the Ni-catalyzed CO₂ methanation reactions. The spectra of Ni/La₂O₂CO₃ catalyst in Fig. 9A and D showed that the production of CH₄ (3014 cm⁻¹) reached the maximum level in 1 min and then remarkably reduced within 3 min, while the coverages of monodentate formates (1596 cm⁻¹) and bidentate formates (1574 cm⁻¹) continuously decreased within 30 min. The results suggested that both two kinds of formates on Ni/La₂O₂CO₃ surfaces were catalytically active in the further transformation into CH₄. The spectra of Ni/La₂O₃ catalyst in Fig. 9B showed that CH₄ was produced by converting bidentate formates species in the initial stage, nonetheless, bidentate formates and CH₄ were no longer obviously changed in the following stage. According to the comparative results as drawn in Fig. 9C and D, bidentate formates preferred to accumulate on the highly basic surfaces of Ni/La₂O₃ catalyst, causing unsatisfactory catalytic activity by inhibiting the further transformation into CH₄. For Ni/La₂O₂CO₃ catalyst, the normalized relativity of monodentate formate species decreased rapidly within the initial 3 min, in comparison with that of bidentate formates, indicating the high reactivity of the former for producing CH₄, which was in agreement with the previously reported experimental observations from CO₂ methanation reactions catalyzed by the supported Ni catalysts [56].

3.6. Tolerance for CO poisoning

It was well-known that the co-feeding of small amount of CO gas in the reactions might cause the surface reconstruction or even deactivation of active metals by the irreversible CO coverage [57,58]. The deactivation of Ni-based catalysts in the CO₂ methanation reaction might occur by Ostwald ripening through the formation of [Ni(CO)₄] species and carbon deposition on the Ni surfaces [59,60]. Consequently, the CO-resistance issue could not be ignored to study the practical methanation reaction of supported Ni catalyst. The CO tolerance ability of Ni/La₂O₃ and Ni/La₂O₂CO₃ catalysts was verified in the CO₂ methanation reaction with co-feeding of 1 vol.% CO gas at 300 °C, and the results were shown in Fig. 10. In the Ni/La₂O₃ catalyzed reaction with a space velocity of 12 500 h⁻¹, the CH₄ selectivity significantly decreased from 97 % to 70% while a more rapid deactivation with a higher k_d value (4.0×10^{-2} vs. 2.3×10^{-2} h⁻¹) was observed within 40 h in comparison with that in the 60 h of CO-free reaction (Fig. S6), indicating an unsatisfactory ability of Ni/La₂O₃ catalyst for the anti-CO poisoning. However, for Ni/La₂O₂CO₃ catalyst, over 99.5% selectivity was lasted for 80 h under a higher space velocity of 20 000 h⁻¹. The initial conversion with 78.7% was achieved, and the conversion slowly reduced to 68.1 % at 80 h. The k_d value was 6.9×10^{-3} h⁻¹ for the deactivation of Ni/La₂O₂CO₃ catalyst in the presence of co-feeding CO. Similar k_d values (6.8×10^{-3} h⁻¹ for CO-free reaction) indicated that the catalytic stability of Ni/La₂O₂CO₃ catalyst in CO₂ methanation reaction could not be significantly affected by the CO poisoning.

For providing a further insight into the tolerance for CO gas, the DRIFT spectra of Ni/La₂O₂CO₃-catalyzed CO₂ methanation reaction were obtained in the presence of 1 vol.% CO gas, as shown in Fig. 11A. After a steady CO-free methanation reaction for 30 min, CO gas was fed into the cell, and nonetheless, could not change the peak intensities of the formed monodentate formate species (Fig. 11B). CH₄ was also

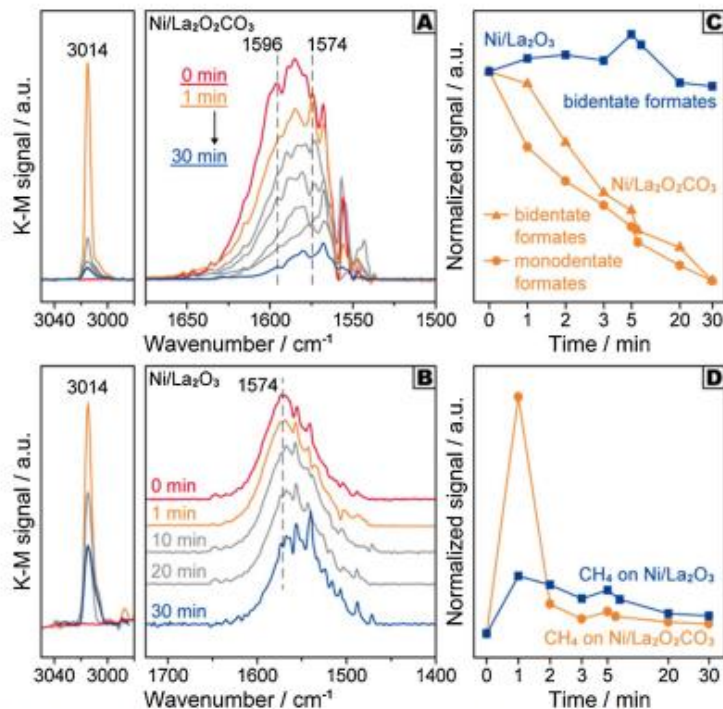


Fig. 9. (A and B) In-situ DRIFT spectra and (C and D) evolution of surface intermediates species on Ni/La₂O₂CO₃ and Ni/La₂O₃ catalysts in transient reduction processes.

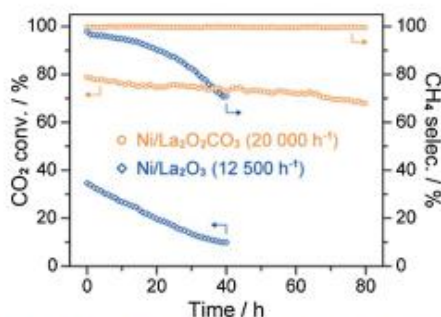


Fig. 10. Anti-CO poisoning stability of Ni/La₂O₂CO₃ and Ni/La₂O₃ catalysts in CO₂ methanation reactions with a co-feeding of 1 vol.% CO gas at 300 °C.

steadily produced in the further CO-containing reaction stage for 40 min. The stable coverage of monodentate formates on the catalyst surfaces suggested that the dynamic balance between formation and consumption for these active intermediates could not be struck by additive CO gas. It could be expected the carbonate-modified interface offered a moderate interaction to anchor the active Ni sites against the CO poisoning, which benefited to the catalytic stability of Ni/La₂O₂CO₃ catalyst for CO₂ methanation reaction.

4. Conclusions

In summary, we have demonstrated for the Ni-catalyzed CO₂ hydrogenation reaction that carbonate-modified MSI effect in Ni/La₂O₂CO₃ catalyst afford enhanced catalytic activity and stability. It displayed > 74% conversion and > 99.8% selectivity during 120 h methanation reaction, superior than that of Ni/La₂O₃ catalyst. Extensive characterization results have confirmed the structural stability of the Ni-oxy carbonate interfaces in both high-temperature reductive conditions and CO₂ methanation reaction conditions. The moderate basic sites dispersed on La₂O₂CO₃ surfaces contributed to the high ability for CO₂ chemisorption and activation. By analyzing the DRIFT spectra, the monodentate and bidentate formates have been recognized as the reaction intermediates species. These species were further clarified to be highly active and CO-poisoning tolerance in the further transformation into CH₄. Our results in this work suggested the modification with stable reaction intermediate species could be an effective strategy to tune the MSI effect of supported metal catalysts for CO₂ hydrogenation.

CRediT authorship contribution statement

Yihu Dai: Conceptualization, Supervision, Funding acquisition, Writing - review & editing. **Min Xu:** Methodology, Investigation, Formal analysis, Writing - original draft, Visualization. **Qiaojuan Wang:** Investigation, Data curation, Visualization. **Rui Huang:** Investigation. **Yunyun Jin:** Validation. **Bo Bian:** Data curation. **Chantsalmaa Tumurbaatar:** Validation. **Bolormaa Ishtsog:**



Tuned selectivity and enhanced activity of CO₂ methanation over Ru catalysts by modified metal-carbonate interfaces

Qiaojuan Wang^a, Yating Gao^a, Chantsalma Tumurbaatar^a, Tungalagtamir Bold^b, Fei Wei^c, Yihu Dai^{a,*}, Yanhui Yang^{a,*}

^a Institute of Advanced Synthesis, School of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China

^b School of Applied Sciences, Mongolian University of Science and Technology, Ulaanbaatar 14191, Mongolia

^c Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 March 2021

Revised 13 April 2021

Accepted 16 April 2021

Available online 4 May 2021

Keywords:

CO₂ methanation

Ru catalyst

MnO

Carbonate

Metal-support interface

ABSTRACT

Carbonate-modified metal-support interfaces allow Ru/MnCO₃ catalyst to exhibit over 99% selectivity, great specific activity and long-term anti-CO poisoning stability in atmospheric CO₂ methanation. As a contrast, Ru/MnO catalyst with metal-oxide interfaces prefers reverse water-gas shift rather than methanation route, along with a remarkably lower activity and a less than 15% CH₄ selectivity. The carbonate-modified interfaces are found to stabilize the Ru species and activate CO₂ and H₂ molecules. Ru-CO* species are identified as the reaction intermediates steadily formed from CO₂ dissociation, which show moderate adsorption strength and high reactivity in further hydrogenation to CH₄. Furthermore, carbonates of Ru/MnCO₃ are found to be consumed by hydrogenation to form CH₄ and replenished by exchange with CO₂, which are in a dynamic equilibrium during the reaction. Modification with surface carbonates is proved as an efficient strategy to endow metal-support interfaces of Ru-based catalysts with unique catalytic functions for selective CO₂ hydrogenation.

© 2021 Science Press and Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. Published by ELSEVIER B.V. and Science Press. All rights reserved.

Introduction

Efficient hydrogenation of captured carbon dioxide (CO₂) is considered as a promising route to mitigate its emission and acquire varieties of high-value chemicals and fuels [1–4]. CO₂ hydrogenation to methane (CH₄), carbon monoxide (CO), methanol (CH₃OH), or even C₂₊ hydrocarbons is thermodynamically favorable at certain reaction conditions (temperature, pressure, feeding ratio, etc.), and nonetheless, high activity and selectivity toward desired product are still difficult to simultaneously achieve owing to high chemical inertness of CO₂ and complicated hydrogenation reaction pathways [5–7]. The catalyst stability is another key issue because the structure of active metal site is hard to remain intact through reduction, sintering or CO poisoning during the reaction [8].

Intense efforts have been focused on developing heterogeneous catalysts of supported metals with enhanced CO₂ methanation performance. Supported Ni-based less-expensive metal catalysts display moderate CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity [9–13]. Structure of Ni-related active site and competitive mecha-

nism between methanation and reverse water-gas shift (rWGS) routes have also been particularly examined [14–16]. For noble metal catalysts, satisfactory specific activity at less metal usage is significantly necessary to reduce the cost in practical applications. Noble metal site under low-loading levels tends to highly disperse on supports through metal-support interaction (MSI) at the interface. However, these sites are found to preferentially follow rWGS than methanation route at atmospheric pressure, causing low hydrogenation selectivity to CH₄. For instance, both isolated Rh atoms on TiO₂ and Ru atoms on Al₂O₃ display higher selectivity of CO over CH₄ in initial reaction stages of CO₂ hydrogenation [17,18]. CeO₂-supported Ir species exist in partially oxidized state due to the strong metal-support interaction (SMSI) effect, which also contribute to a near 100% selectivity towards CO because of facile desorption of CO rather than further reactions [19]. Monolayer Ru sites are localized on γ-Al₂O₃ support by the modified MSI effect, coexisting with larger 3D clusters in the 1–3 wt% Ru/Al₂O₃ catalysts, and combining results of kinetics measurement and calculation demonstrate these two Ru sites prefer rWGS and methanation route, respectively, for consequently leading to the coexistence of CO and CH₄ products [20]. Weak interaction with CO leads to easy desorption for selecting rWGS route, while strong

* Corresponding authors.

E-mail addresses: ias_yhdai@njtech.edu.cn (Y. Dai), yhyang@njtech.edu.cn (Y. Yang).

<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.039>

2095-4956/© 2021 Science Press and Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. Published by ELSEVIER B.V. and Science Press. All rights reserved.

three kinds of peaks at 529.5, 531.1, and 532.5 eV were corresponding to lattice O^{2-} , the surface electrophilic oxygen species (O_2^- and O^-), and surface CO_3^{2-} species, respectively [36].

A chemisorption analyzer (Micromeritics AutoChem 2920) connected to a mass spectrometer (MS, QGA from Hiden) was used to perform temperature programmed measurements. For temperature programmed carbon dioxide desorption (CO_2 -TPD), the catalyst (80 mg) was placed in a U-shape tube. Pre-treatment with 10 vol% H_2/Ar flow (20 mL min^{-1}) was proceeded at 773 K for 1 h. When cooled down in Ar to 323 K, the flow was switched to CO_2 (20 mL min^{-1}) to complete the adsorption for 30 min. Then Ar (20 mL min^{-1}) was purged for 60 min before starting to record the MS signal with 10 K min^{-1} ramp rate. Blank experiment was also performed without CO_2 adsorption. The sample was pre-treated with Ar (20 mL min^{-1}) at 573 K for 1 h. For temperature programmed hydrogen reduction (H_2 -TPR), the sample (100 mg) was loaded without pretreatment, and the MS signals of CO_2 , CH_4 , H_2O , and H_2 were recorded in 20 mL min^{-1} of 10 vol% H_2/Ar with a heating rate of 10 K min^{-1} .

The CO_2 hydrogenation reaction over Ru/MnCO₃ was monitored by *in-situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectra on a Thermo Nicolet iS10 spectrometer with a liquid nitro-cooled MCT/A detector and a Harrick elevated temperature cell. The sample was pre-treated with 10 vol% H_2/Ar (20 mL min^{-1}) at 673 K for 60 min. 20 vol% CO_2/H_2 gas mixture (30 mL min^{-1}) was fed in the hydrogenation reaction at 573 K. After 90 min of reaction, the flow was changed to 10 vol% H_2/Ar (20 mL min^{-1}) to monitor the reduction processes of surface intermediates. For DRIFT experiment of CO adsorption-desorption, the sample was pre-treated with 10 vol% H_2/Ar (20 mL min^{-1}) at 673 K for 60 min and then cooled down in Ar flow (20 mL min^{-1}) to 298 K. The chemisorption of CO (20 mL min^{-1}) was performed at 298 K for 30 min. By switched to Ar purge gas (20 mL min^{-1}), the spectrum was acquired for 30 min. 32 accumulating scans and 4 cm^{-1} resolution were set as the operation parameters.

Catalytic reactions

The CO_2 hydrogenation performance was evaluated in a quartz tube fixed-bed reactor. 100 mg of catalyst was pre-reduced by 15 vol% H_2/N_2 (50 mL min^{-1}) at 673 K for 60 min. The reaction occurred at atmospheric pressure and a gas feeding of $CO_2:H_2:N_2 = 7.5:30:12.5$ (mL min^{-1}). An online gas chromatograph (GC) was used to analyze outlet gas products. Detailed calculation methods of CO_2 conversion and product selectivity could be found in previous report [36].

Isotopic experiments

H_2 -D₂ exchange reaction was conducted in the fixed-bed reactor at 298 K. Before the reaction, the sample was pre-treated with 15 vol% H_2/Ar (20 mL min^{-1}) at 673 K for 1 h. When cooled down to 298 K, $H_2/D_2/Ar$ mixture (6/6/8 in mL min^{-1}) was switched for starting the exchange reaction. MS signals of outlet gases, including H_2 , D_2 , HD, and Ar, were monitored.

To study the dynamic exchange between CO_2 and surface carbonate species of Ru/MnCO₃ catalyst during the CO_2 methanation reactions, the isotopic $^{13}CO_2$ gas was used to replace $^{12}CO_2$ for the catalytic reaction under identical conditions. The procedure included pre-treatment and four-cycle of pre-adsorption, reaction and purge, as shown in Scheme S1. Pre-reduction of the catalyst was performed with 15 vol% H_2/Ar (50 mL min^{-1}) at 673 K for 60 min. Then the catalyst was cooled to 623 K in Ar for reaching an equilibration for 30 min. In the 1st stage, pre-adsorption using 37.5 vol% $^{13}CO_2/Ar$ was first performed at 673 K for 15 min and hydrogenation with 3/12/5 vol% $^{13}CO_2/H_2/Ar$ reaction was lasted

for 90 min. After purge with Ar for 60 min, the 2nd stage was proceeded through pre-adsorption of 37.5 vol% $^{12}CO_2/Ar$ for 15 min and hydrogenation reaction with 3/12/5 vol% $^{12}CO_2/H_2/Ar$ for 90 min. The 3rd and 4th stages were repeated using $^{13}CO_2/Ar$ and $^{12}CO_2/Ar$, respectively. The outlet gases of $^{12}CH_4$ ($m/z = 16$), $^{13}CH_4$ ($m/z = 17$), $^{12}CO_2$ ($m/z = 44$), $^{13}CO_2$ ($m/z = 45$), ^{12}CO ($m/z = 28$), ^{13}CO ($m/z = 29$) were monitored by an online MS. The dissociation of $^{13}CH_4$ could cause the generation of $^{16}CH_4$ fragment, and the peak intensity ratio of $m/z = 17$ to $m/z = 16$ for $^{13}CH_4$ was 100:88.8. Therefore, such contribution was deducted to rectify the signal value of $^{16}CH_4$ to analyze the formation of $^{13}CH_4$ and $^{12}CH_4$.

Results and discussion

CO_2 methanation performance

0.8 wt% Ru/MnO and carbonate-modified catalysts were synthesized via incipient wetness impregnation and attempted in atmospheric CO_2 hydrogenation reactions at 673 K. By changing the space velocities to achieve same low-conversion levels, their specific reaction rates and catalytic hydrogenation selectivities were obtained, as shown in Fig. 1(a). Ru/MnO catalyst displayed a rate of 22.9–22.3 mmol $g^{-1}h^{-1}$ and a CH_4 selectivity of 13.2%–9.6% within 3 h reaction. Similar initial activities but increased CH_4 selectivities were obtained on various kinds of Ru/MnO-carbonate catalysts impregnated with the K_2CO_3 , $CaCO_3$, $BaCO_3$ and $Ce_2(CO_3)_3$ salts. For Ru/MnO- $Ce_2(CO_3)_3$, Ru/MnO- K_2CO_3 , Ru/MnO- $BaCO_3$ and Ru/MnO- $CaCO_3$ catalysts, their initial rates were close to that of the unmodified Ru/MnO catalyst. Their initial CH_4 selectivities were significantly enhanced, which the values of the former three catalysts reached ~40% while that of Ru/MnO- $CaCO_3$ catalyst was ~70%. For Ru/MnO-MgCO₃ and Ru/MnO-Na₂CO₃ catalysts, their initial rates further increased up to 50.7 and 65.6 mmol $g^{-1}h^{-1}$ while their CH_4 selectivities were 66.3% and 79.3%, respectively. The catalytic properties during the initial reaction stages were both remarkably higher than that of the unmodified Ru/MnO catalyst, however, such promotion effect was not persisted in long-term reactions. The reaction rates dropped 1.1 and 47 mmol $g^{-1}h^{-1}$ within 3 h reaction, and the CH_4 selectivities also declined by 15.7% and 69.8% for Ru/MnO-MgCO₃ and Ru/MnO-Na₂CO₃ catalyst, respectively. Enhancement effect of carbonate additives was observed on promoted initial activities and CH_4 selectivities of these carbonate-modified Ru/MnO catalysts relative to the unmodified Ru/MnO catalyst.

MnCO₃ NPs were directly adopted as the support to localize Ru sites, and the constructed Ru/MnCO₃ catalyst with same Ru loading exhibited steady and high reaction rate and CH_4 selectivity in 3 h CO_2 methanation reaction, which were 166.4–158.8 h^{-1} and 99.3%–99.1%, respectively (Fig. 1a). In a temperature-programmed reaction, Ru/MnCO₃ catalyst displayed more than an order of magnitude higher activity and lower startup temperature in comparison with Ru/MnO catalyst. The CH_4 selectivity of Ru/MnCO₃ catalyst could maintain > 99%, whereas that of Ru/MnO catalyst was less than 15% at 473–723 K (Fig. 1b and c). By regulating the space velocities to acquire low-level conversions (<8%), the turnover frequency ($TOF_{surface-Ru-atom}$) values were estimated as 105 and 1435 h^{-1} at 573 K, 453 and 4578 h^{-1} at 673 K for Ru/MnO and Ru/MnCO₃ catalyst, respectively. Such high TOFs of Ru/MnCO₃ for CO_2 methanation were comparable to the values of the state-of-the-art supported Ru catalysts with 0.1–5 wt% loadings (Table S1). Furthermore, Ru/MnCO₃ catalyst revealed a satisfactory long-term stability in 50 h reaction. The conversion was 84.0%±1.0% near the thermodynamic equilibrium and the CH_4 selectivity was 99.5%±0.2% (Fig. 2). The construction of localization

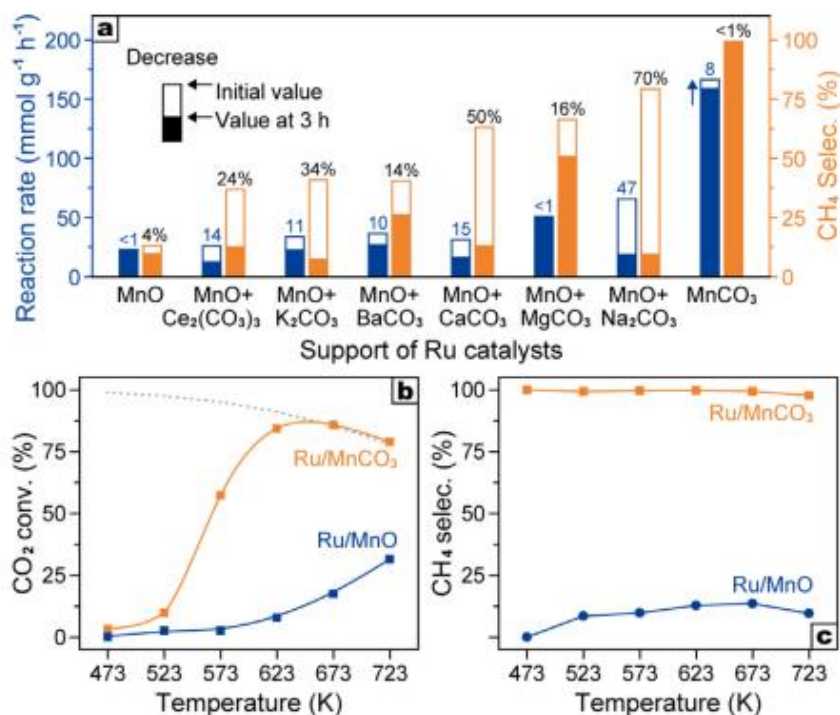


Fig. 1. CO₂ hydrogenation: (a) performances of Ru/MnO, Ru/MnCO₃ and carbonate-modified catalysts at 673 K; (b and c) temperature-programmed performances of Ru/MnO and Ru/MnCO₃ catalysts.

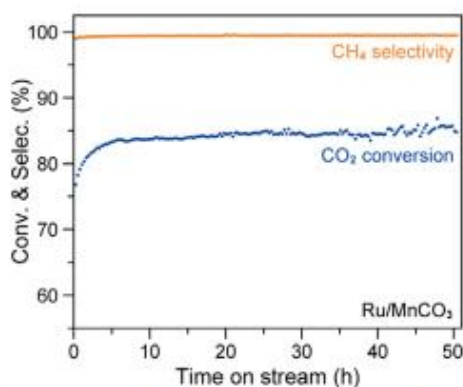


Fig. 2. Long-term stability of Ru/MnCO₃ in CO₂ methanation reaction at 673 K.

of Ru sites on the MnCO₃ carbonates served as an effective strategy to optimize the Ru-catalyzed CO₂ methanation with respect to catalytic activity, selectivity and stability, which might be benefited from the specific structure and properties of the Ru-MnCO₃ interfaces.

Structural characterization

A number of characterizations were performed to study the structural information of Ru/MnCO₃ catalyst and to clarify the stability of metal-carbonate interface in the methanation reaction. Ru/MnO catalyst was also characterized as a reference. According to the XRD patterns (Fig. S1), pure MnO phase stably existed in both fresh and spent Ru/MnO catalysts. The co-existence of MnO and MnCO₃ phases in the fresh Ru/MnCO₃ catalyst represented a partial decomposition of MnCO₃ into MnO during the reduction pretreatment at 573 K (Fig. 3a). The TGA profile confirmed that the maximum decomposition of MnCO₃ NPs occurred at 673 K (Fig. S2), suggesting a certain amount of carbonate species were still stable against the reduction during the catalyst synthesis. The spent Ru/MnCO₃ catalyst after 50 h CO₂ methanation reaction exhibited clear diffraction peaks of MnO and MnCO₃ phases, indicating that the carbonate species also showed a great structural stability against the hydrogenation reaction at 673 K. As shown in Fig. 3b, the FT-IR spectral signals at 1798, 1404 and 859 cm⁻¹ were observed on the fresh and spent Ru/MnCO₃ catalysts, which were corresponding to the carbonate vibrations [38]. As a contrast, no carbonate-relevant signal was observed on Ru/MnO catalyst before or after the reaction. In the TEM images of the fresh Ru/MnCO₃ catalyst, the fringes on supports were attributed to the distances of MnCO₃(110) and MnO(200) planes, indicating that the MnCO₃-anchored Ru NPs dispersed on MnO supports (Fig. 3c and Fig. S3a). For the spent Ru/MnCO₃ catalyst, the MnCO₃ phase with exposed (113) plane was observed in the TEM images (Fig. 3d and Fig. S3b), which confirmed the structural stability of surface

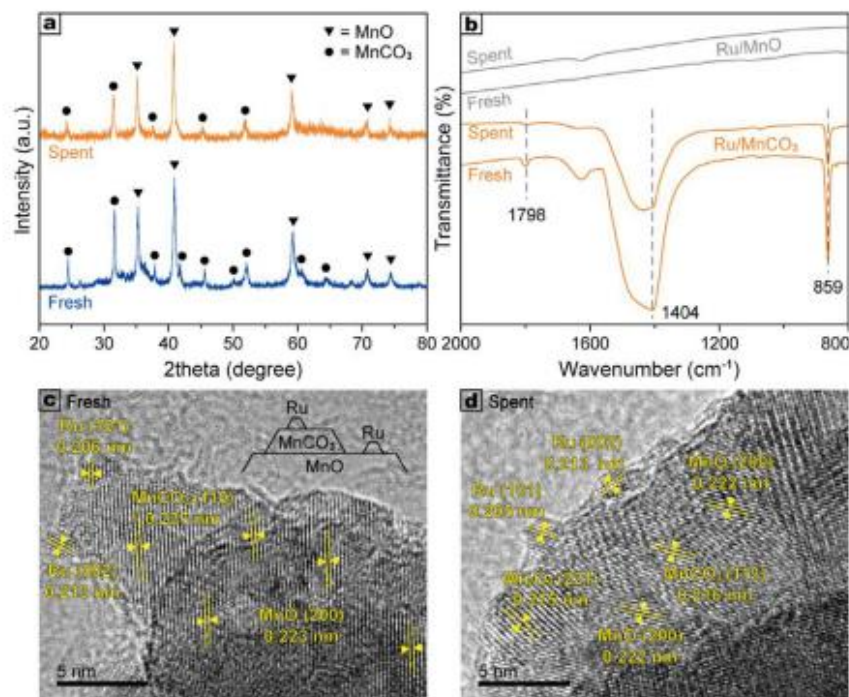


Fig. 3. (a) XRD patterns, (b) FT-IR spectra and (c and d) TEM images of the fresh and spent Ru/MnCO₃ catalysts.

carbonates against hydrogenation reactions. The size of Ru NPs in the fresh and spent Ru/MnCO₃ catalyst was counted at approximately 1.6 and 1.7 nm, respectively (Fig. S4a and b), suggesting that the carbonate-modified MnO supports could well stabilize the Ru sites for inhibiting their aggregation into larger NPs. A similar average size of the Ru NPs was observed on Ru/MnO catalyst with approximately 2.0 nm (Fig. S4c).

The XPS spectra of Ru/MnO and Ru/MnCO₃ catalysts before and after the reactions were examined, providing the states of the Ru and carbonate species localized on MnO and MnCO₃ surfaces. The metallic Ru⁰ and oxidative Ru⁴⁺ species coexisted in all Ru catalysts. For the Ru 3p profiles, the fitted ratio of Ru⁴⁺ to Ru⁰ was 37/63 and 32/68 for the fresh and spent Ru/MnO catalyst, respectively (Fig. S5a). Based on the Ru 3d profiles of Ru/MnO catalyst, the signal of Ru⁴⁺ species disappeared during the reaction, and the reduced Ru⁰ species dominated the spent catalyst surfaces (Fig. S5b). The spectra of the fresh and spent Ru/MnCO₃ catalysts at Ru 3p orbits showed unchanged Ru⁴⁺/Ru⁰ ratio of 36/64 (Fig. 4a). At Ru 3d orbit, the Ru⁴⁺/Ru⁰ ratio was 44/56 and 36/64 for the fresh and spent catalyst, respectively (Fig. 4b). MnCO₃ decorated on MnO support served as anchors to provide a strong electronic modification effect and an effective stabilization effect on the Ru sites [39].

The carbonate-relevant signal at C 1s orbits spectra appeared at 289.4 eV on both the fresh and spent Ru/MnCO₃ catalysts, and there was a slight variation in relative peak intensity between two catalysts (Fig. 4b). As a contrast, no carbonate peak was reflected on the spectra of the Ru/MnO catalyst before and after reaction (Fig. S5b). From the O 1s spectra (Fig. 4c), the lattice O²⁻ species (529.5 eV), surface O⁻ and O₂⁻ species (531–532 eV), and carbonate-type oxygen species (532.5 eV) coexisted in Ru/MnCO₃

catalysts before and after the 50 h reaction. The ratio between surface oxygen species, carbonates, and lattice oxygen species slightly changed from 50/6/44 to 59/10/31, suggesting that carbonates were stable against the reaction even undergoing a minor reconstruction of the surface species during CO₂ chemisorption and fixation into carbonates-relevant oxygen species.

CO₂ adsorption and reaction intermediates

The CO₂ chemisorption on the catalysts with respect to capability and strength was investigated by TPD characterization. A blank experiment without CO₂ pre-adsorption was firstly performed on Ru/MnCO₃ catalyst in Ar flow. There were a mass of CO₂ molecules desorbed from 480 to 650 K, while a trace of them desorbed at approximately 840 K (Fig. 5). The different decomposition temperatures suggested that two kinds of stable carbonate species were contained in the catalyst though it was pre-reduced at 673 K. For this pretreated catalyst, its CO₂-TPD profile exhibited that CO₂ could be re-chemisorbed, and these adsorbed CO₂ molecules desorbed at ca. 490 and 900 K, which was attributed to interactions of CO₂ with moderately and strongly basic sites, respectively. As a contrast, the CO₂-TPD profile of Ru/MnO catalyst revealed desorption bands at 590–820 and 850–900 K, which responded to interactions of CO₂ with high-strength basic sites. Furthermore, the CO₂ desorption content of Ru/MnO catalyst was dramatically less than that of Ru/MnCO₃ catalyst. Such low CO₂ dissociative adsorption ability led to a poor catalytic hydrogenation activity of Ru/MnO catalyst, which was in agreement with the report that the lower CO₂ adsorption amount was observed on pristine MnO_x and Ru/MnO_x catalysts in comparison with Al₂O₃, CeO₂, ZnO and their supported Ru catalysts [40]. It also explained why no MnCO₃-

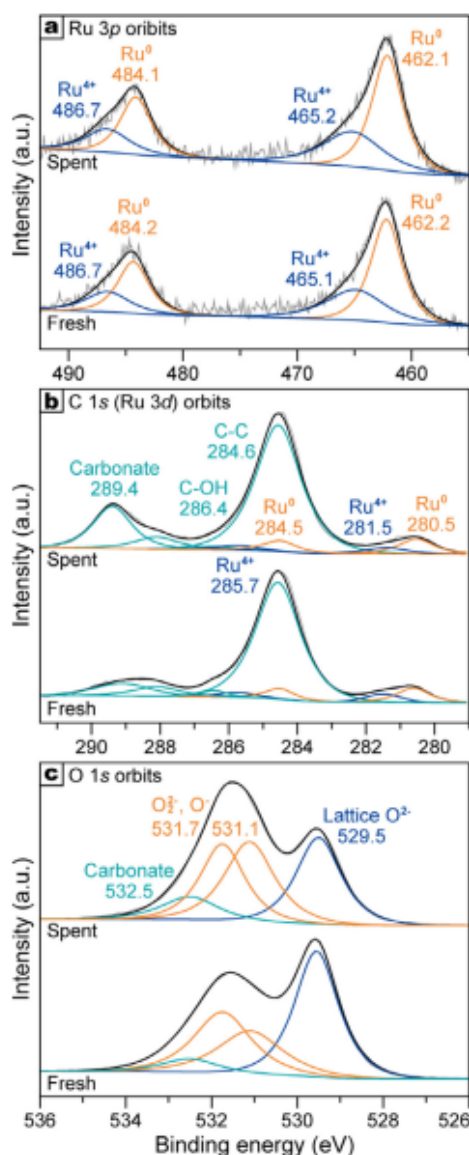


Fig. 4. XPS spectra of fresh and spent Ru/MnCO₃ catalyst at (a) Ru 3p, (b) C 1s (Ru 3d), and (c) O 1s orbits.

relevant phases were formed on Ru/MnO catalyst during the reaction. A greater CO₂ chemisorption capability and a moderate interaction between CO₂ and Ru/MnCO₃ catalyst positively contributed to a superior catalytic activity [41,42].

To understand the underlying mechanism of Ru/MnCO₃-catalyzed CO₂ methanation reaction, *in-situ* DRIFT spectra were analyzed through following the change of various surface intermediates. Two stages included a steady CO₂-H₂ reaction and a reduction process with H₂. Strong carbonate signal at 1300–1600 cm⁻¹ and 1797 cm⁻¹ was observed in both two stages (Fig. S6a and b),

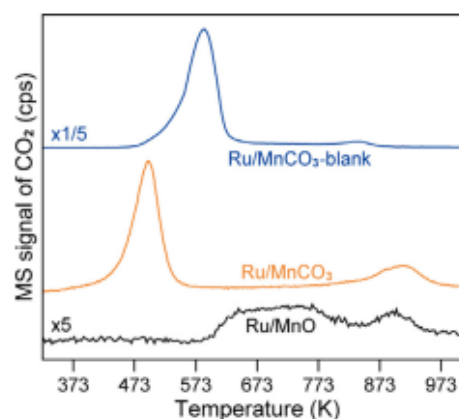


Fig. 5. CO₂-TPD profiles of Ru/MnCO₃ and Ru/MnO catalysts.

indicating again the dynamic stability of the surface carbonates. These bands might cover the low-wavenumber vibration signals of possibly formed formate-relevant intermediates with relatively weak intensity. The high-wavenumber characteristic peaks of formate vibrations were also absent in a range of 2800–3000 cm⁻¹. The peaks at 3014 and 1982 cm⁻¹ emerged during the steady-state reaction in the first 90 min (Fig. 6a), which correspond to the produced CH₄ on the catalyst surfaces and the terminal CO* species bound on the low-coordinated Ru sites, respectively [26,43,44]. The intensities of these two peaks remained unchanged during the reaction, suggesting the steady conversion of CO₂ to CH₄ through CO* intermediates rather than formates. The transient-state DRIFT spectra under a CO₂-free H₂/Ar flow were further recorded for unveiling the hydrogenation process of surface CO* intermediates. The signals of CO* species and CH₄ were consequently reduced within 5 min and vanished within 10 min (Fig. 6b), highlighting a high activity of Ru-CO* intermediates to react with dissociated hydrogen for producing CH₄ over Ru/MnCO₃ catalyst. These spectral results established that the dissociative adsorption of CO₂ to CO* intermediate serves as the first reaction step of Ru-catalyzed CO₂ methanation [40,45]. Subsequent CO*-to-CH₄ step included two possible pathways: CO* further dissociated to form C* and O* followed by hydrogenation to CH₃* and CH₄; H*-assisted dissociation of CO* formed HCOH* followed by O-abstraction to produce CH₃* and CH₄ [46,47]. The possible reaction pathway of Ru/MnCO₃-catalyzed CO₂ methanation was presented in Scheme S2.

The reactivity of Ru-CO* intermediates depended on the breaking of C–O bond, which was not only related to high coverage and moderate adsorption strength but was also kinetically determined by the hydrogen dissociation on the Ru sites [48–50]. Fig. 7 showed the DRIFT spectra of desorption of chemisorbed CO on Ru/MnCO₃ and Ru/MnO catalysts at 298 K. The peaks at 2088, 2032 and 2012 cm⁻¹ were assigned to multi carbonyls on the partially oxidative Ru⁰⁺ and Ru²⁺ sites, including dicarbonyl, tricarbonyl and linear models, while the peak at 1965–1970 cm⁻¹ was corresponding to the linear adsorption of CO on metallic Ru⁰ [26]. Ru/MnCO₃ catalyst exhibited a more steady CO adsorption against desorption with time and one-magnitude higher CO-Ru peak intensities in comparison with Ru/MnO catalyst. The moderate interaction between CO and Ru sites in Ru/MnCO₃ catalyst facilitated further reaction of CO as intermediate into CH₄ through hydrogenation, whereas a weak interaction led to desorption of CO as final product from Ru/MnO catalyst [19,27]. Furthermore, the

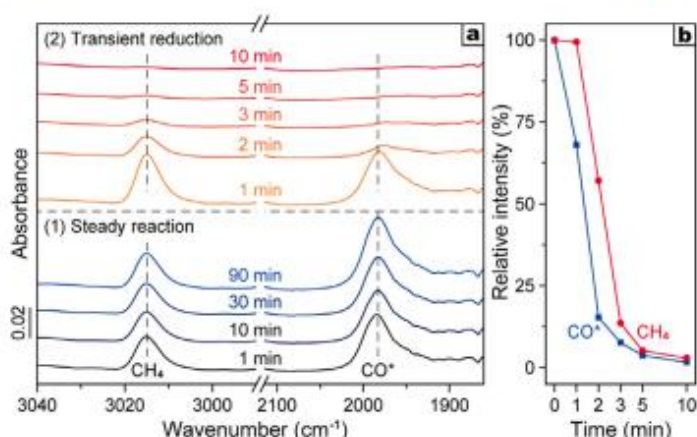


Fig. 6. In-situ DRIFT spectra of Ru/MnCO₃ catalyst in (a) steady CO₂ methanation reaction and (b) transient reduction at 573 K.

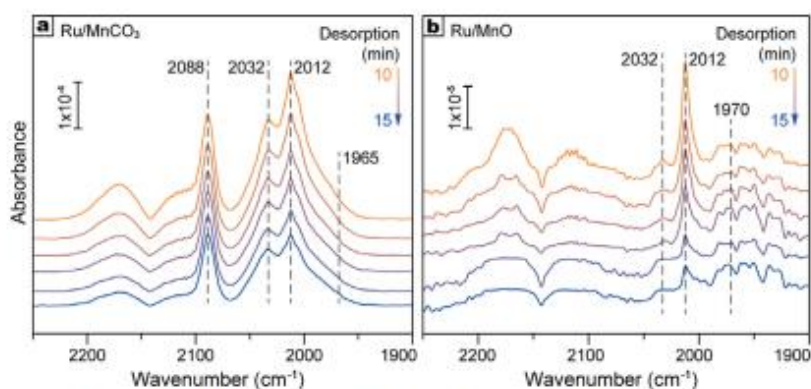


Fig. 7. Desorption DRIFT spectra of CO chemisorbed on (a) Ru/MnCO₃ and (b) Ru/MnO catalysts at 298 K.

hydrogen activation ability of two catalysts was evaluated by H₂-D₂ exchange reaction at 298 K. The generation rate of HD was 1170 and 425 h⁻¹ for Ru/MnCO₃ and Ru/MnO catalyst, respectively. Such high rates even at room temperature suggested that both two Ru catalysts were capable of facile dissociative activation of hydrogen. The concentration of the dissociated hydrogen species also served as a critical factor. By varying the ratio of H₂ to CO₂ from 1:1 to 8:1, the CH₄ selectivity and CO₂ conversion of Ru/MnCO₃ catalyst were both remarkably increased (Fig. S7). Stoichiometric ratio for methanation (H₂/CO₂ = 4) afforded an efficient hydrogen supply for active Ru-CO* sites, facilitating the coupling of CO₂-to-CO* dissociation and CO*-to-CH₄ hydrogenation processes.

In view of the high reactivity of Ru-CO* species in further hydrogenation as stated previously, Ru/MnCO₃ catalyst might have an extreme resistance to the poisoning of CO gas. After a steady stage of regular methanation reaction (~10 h), 1 vol% CO gas was co-fed into the reactor to evaluate the anti-CO performance. Over 99.0% CH₄ selectivity could be kept, and the conversion could also fall in a narrow range of 85.5%–88.0% during 120 h reaction in the

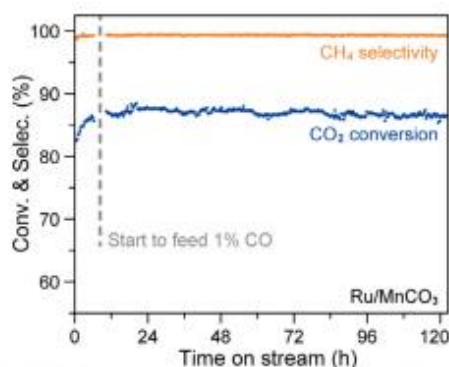


Fig. 8. Long-term stability of Ru/MnCO₃ in the presence of 1 vol% CO gas at 673 K.

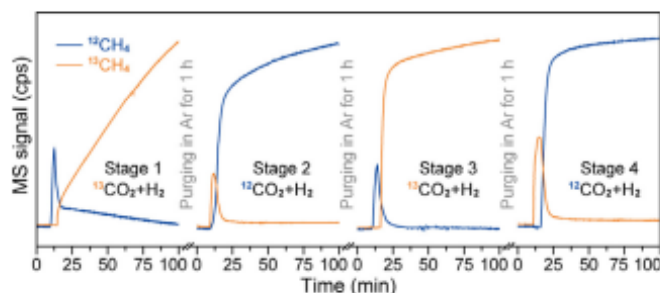


Fig. 9. Formation of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ in Ru/MnCO₃-catalyzed CO₂ methanation using $^{12}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$ interchangeably.

presence of CO gas at 673 K (Fig. 8). Therefore, the existence of CO in the reaction atmosphere could not significantly affect the high catalytic activity of Ru/MnCO₃ catalyst for CO₂ methanation.

Exchange between CO₂ and carbonates

To verify whether a dynamic circulation of the carbonates exhausting and the CO₂ dissociative adsorption occurred in the reduction and methanation reaction, the transient reaction products in the presence/absence of the isotopic $^{13}\text{CO}_2$ gas (99% ^{13}C) were analyzed using an online MS. In a consecutive four-stage reaction, H₂ and $^{13}\text{CO}_2$ gases with 4:1 ratio were used in the 1st and 3rd stages, while H₂ and $^{12}\text{CO}_2$ in the 2nd and 4th stages, and Ar gas was purged in the intermissions between stages (Scheme S1). After elimination of the contribution of $^{13}\text{CH}_4$ ($m/z = 17$) to the peak intensity at $m/z = 16$ (analysis details in experimental section), the formation of $^{13}\text{CH}_4$ and $^{12}\text{CH}_4$ during the reaction was shown in Fig. 9. In the 1st stage with the co-feeding of $^{13}\text{CO}_2$ and H₂, the $^{12}\text{CH}_4$ channel showed an evident formation peak within initial 10 min and steadily reducing signals in the following 80 min, while the $^{13}\text{CH}_4$ signal straightly increased. In the 2nd stage with the feeding of $^{12}\text{CO}_2$ instead of $^{13}\text{CO}_2$, the formation signals of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ were reversed, which a peak initially appeared in the $^{13}\text{CH}_4$ channel only. Specifically, the $^{12}\text{CH}_4$ formation peak observed in the 1st stage $^{13}\text{CO}_2$ methanation reaction indicated the hydrogenation of the inherent ^{12}C -carbonate species in Ru/MnCO₃ catalyst. The formation of $^{13}\text{CH}_4$ in the 2nd stage reaction suggested that $^{13}\text{CO}_2$ gas was fixed onto the catalyst through dissociative exchange processes during the 1st stage reaction. These deposited ^{13}C -labelling surface species could be further hydrogenated to form $^{13}\text{CH}_4$ during the 2nd stage $^{12}\text{CO}_2$ methanation reaction. The identical signals were observed in the subsequent 3rd stage ($^{13}\text{CO}_2$) and 4th stage ($^{12}\text{CO}_2$) methanation reactions, which confirmed again that a dynamic exchange between CO₂ gas and carbonates of Ru/MnCO₃ catalyst could easily occur in the methanation reactions. Therefore, the carbonate species in dynamic equilibrium played critical roles in determining the catalytic property and structural stability of the interface sites for CO₂ methanation.

Conclusions

In summary, we demonstrated for the Ru-catalyzed CO₂ methanation reactions that the carbonate-modified metal-support interfaces in Ru/MnCO₃ catalyst had substantial impacts on the enhanced activity, selectivity and stability. In the reaction at 673 K with 30000 mL g_{cat}⁻¹h⁻¹, >99% CH₄ selectivity and ~85% conversion could be maintained over Ru/MnCO₃ catalyst for at least 50 h. As a sharp contrast, the CH₄ selectivity and CO₂ conversion

at identical reaction conditions were both approximately 15% for Ru/MnO catalyst. The Ru-MnCO₃ interfaces stabilized the Ru species and promoted the activating dissociation of both CO₂ and H₂. The DRIFT spectra observed in the steady-state reaction and transient reduction also suggested that the Ru-CO* intermediate could efficiently transform into CH₄ product through rapidly reacting with dissociated hydrogen. Moderate adsorption and high activity of the intermediate species could consequently accelerate the Ru-catalyzed CO₂ methanation. Ru/MnCO₃ catalyst exhibited great anti-CO stability during 120 h CO-co-feeding reaction. Furthermore, these carbonates-involved interfaces were verified to be in dynamic equilibrium during the reaction by the isotopic experiment results. The modification with adsorbate species has been proved to be effective to tune the metal-support interfacial properties for improving catalytic performances of supported metals.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work was funded by the National Key R&D Program of China (2018YFE0122600) and the National Natural Science Foundation of China (21802070).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.039>.

References

- [1] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3703–3727.
- [2] M.D. Porosoff, B. Yan, J.G. Chen, Energy Environ. Sci. 9 (2016) 62–73.
- [3] R.P. Ye, J. Ding, W. Gong, M.D. Argyle, Q. Zhong, Y. Wang, C.K. Russell, Z. Xu, A.G. Russell, Q. Li, M. Fan, Y.G. Yao, Nat. Commun. 10 (2019) 5698.
- [4] F. Marques Mota, D.H. Kim, Chem. Soc. Rev. 48 (2019) 205–259.
- [5] B. Miao, S.S.K. Ma, X. Wang, H. Su, S.H. Chan, Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 4048–4058.
- [6] X. Wang, H. Shi, J. Szanyi, Nat. Commun. 8 (2017) 513–518.
- [7] Z. Li, Y. Qu, J. Wang, H. Liu, M. Li, S. Miao, C. Li, Joule 3 (2019) 570–583.
- [8] P. Munnik, M.E.Z. Velthoos, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, C.J. Gommers, Angew. Chem. Int. Ed. 53 (2014) 9493–9497.
- [9] Y. Yan, Y. Dai, Y. Yang, A.A. Lapkin, Appl. Catal. B-Environ. 237 (2018) 504–512.
- [10] Y. Yan, Y. Dai, H. He, Y. Yu, Y. Yang, Appl. Catal. B-Environ. 196 (2016) 108–116.
- [11] Y. Chen, B. Qiu, Y. Liu, Y. Zhang, Appl. Catal. B-Environ. 269 (2020) 118801.
- [12] H. Muroyama, Y. Tsuda, T. Asakoshi, H. Masitah, T. Okanishi, T. Matsui, K. Eguchi, J. Catal. 343 (2016) 178–184.
- [13] C. Vogt, E. Groeneveld, G. Kamstra, M. Nachtegaal, L. Lu, C.J. Kiely, P.H. Berben, F. Meirer, B.M. Weckhuysen, Nat. Catal. 1 (2018) 127–134.



Modified Ni-carbonate interfaces for enhanced CO₂ methanation activity: Tuned reaction pathway and reconstructed surface carbonates



Xuqiang Shen^a, Zizhou Wang^a, Qiaojuan Wang^a, Chantsalma Tumorbaatar^a, Tungalagtamir Bold^{b,*}, Wen Liu^c, Yihu Dai^{a,*}, Yongming Tang^a, Yanhui Yang^a

^a Institute of Advanced Synthesis, School of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China

^b School of Applied Sciences, Mongolian University of Science and Technology, Ulaanbaatar 14191, Mongolia

^c School of Chemical and Biomedical Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 637459, Singapore

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 March 2022

Revised 30 May 2022

Accepted 1 June 2022

Available online 9 June 2022

Keywords:

Heterogeneous catalysis

CO₂ methanation

Ni catalyst

Carbonate support

Metal-support interaction

Surface reconstruction

ABSTRACT

A Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst with interfaces between Ni metal and Zr-modified carbonate support was used for atmospheric CO₂ methanation reaction, exhibiting 81% conversion and 99.6% CH₄ selectivity at 300 °C. The Zr⁴⁺ ions incorporated in La₂O₂CO₃ lattices properly strengthened the Ni-carbonate interaction for enhancing the Ni dispersion and hydrogen activation ability of the catalyst. The Zr-modification could also tune the surface basic property for promoting the adsorptive dissociation of CO₂. In-situ DRIFT spectra demonstrated that only the hydrogenation reaction pathway of formate intermediates was proceeded in Ni/La₂O₂CO₃-catalyzed CO₂ methanation. As a contrast, the hydrogenation pathways of CO and formate intermediates with relatively high activity were co-existed at the modified Ni-Zr-La₂O₂CO₃ interfaces. Furthermore, the isotopic data evidenced that dynamic reconstruction and interconversion of the surface carbonate species occurred in the reaction, which might contribute to the key steps of CO₂ dissociation and intermediates transformation.

© 2022 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The catalytic hydrogenation with renewable hydrogen to produce value-added chemicals and fuels is a feasible route for reutilization of CO₂ as an important C₁ feedstock [1–3]. Methanation reaction of CO₂ and H₂ possesses the nature of both heating value increase and molar contraction, serving as a quite attractive route for energy storage. Furthermore, the corresponding product, synthetic natural gas, is completely compatible with the existing large-scale infrastructures. The non-noble Ni-based catalysts are most widely studied methanation catalysts in both academic and industrial worlds, which is benefited from their comparative advantages in terms of economic cost and catalytic activity in comparison with the noble metal catalysts such as Ru-, Rh- and Ir-based catalysts [4–9]. However, limitation issues, specifically low intrinsic activity and severe deactivation, still exist on the Ni catalysts, due to the high chemical inertness of CO₂ molecule and the low anti-sintering stability of the active Ni nano-assemblies as well as the coke deposition in the reductive reaction conditions [10].

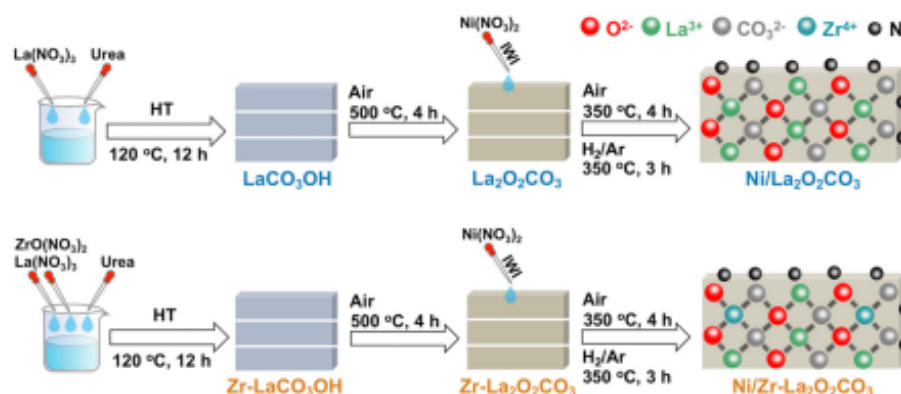
Optimizing the structure and properties of the interface between metallic site and support through tuning the metal-support interaction (MSI) effect is generally accepted as an effective strategy to enhance the catalytic performance of the metal catalysts for CO₂ hydrogenation reactions [11–13]. The MSI effect plays diverse catalytic roles in each key reaction step, including the activating dissociation of CO₂, hydrogen spillover, hydrogenation of the intermediates, etc. [14–17]. On the other hand, the MSI effect is generally related to the size, composition, chemical state and surface property of both the Ni sites and support sites [18–21]. For instance, the single-atom Ni sites on the MgO surface can efficiently catalyze the activation of CO₂ and H₂ through reverse water-gas shift (rWGS) reaction by reducing the binding strength of CO₂ at low-coordinated sites, and however, it cannot achieve further hydrogenation to produce CH₄, for which requires the presence of Ni nanocluster sites [22]. The size of Ni nanoparticles supported on SiO₂ has a positive correlation relation between the adsorption strength of CO intermediate in CO₂ hydrogenation reaction, evidenced by the operando spectroscopic results [23]. Ni-ZrO₂ and Ni-FeO_x interfaces with different binding energy of CO intermediates prefer the CO₂ methanation and rWGS pathway, respectively, confirming again that the catalytic hydrogenation mechanism can be significantly determined by the interface

* Corresponding authors.

E-mail addresses: botungalagtamir@gmail.com (T. Bold), ias_yhdai@njtech.edu.cn (Y. Dai).

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.06.001>

0021-9517/© 2022 Elsevier Inc. All rights reserved.



Scheme 1. Procedure for synthesis of the La-based supports and supported Ni catalysts.

with Ar (30 mL/min) were achieved at 50 °C for 1 h in sequence. The heating rate was set as 10 °C/min and the temperature was from 50 to 900 °C.

In-situ diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectra were obtained on a Nicolet iS10 spectrometer equipped with a liquid nitrogen-cooled MCT detector and an in-situ cell supplied from Harrick. The pure and dry catalyst was pre-reduced in 10 vol% H₂/Ar (20 mL/min) at 350 °C for 30 min and purged in Ar (20 mL/min) for 30 min. After cooling to 300 °C in Ar, the background spectrum was recorded in steady state. 10 mL/min of pure CO₂ was introduced into the cell for monitoring the signals of the adsorbate species during the adsorption stage. The flow was switched to Ar (20 mL/min) for purging for 30 min. For the next stage of transient hydrogenation reaction, H₂ (10 mL/min) was fed to investigate the evolution of the surface species with the time. Each spectrum was collected with 32 cumulative scan times and a resolution of 4 cm⁻¹.

2.3. Catalytic reaction

150 mg of catalyst and 1000 mg of quartz sand were mixed in a quartz tube fixed-bed reactor (10 mm in inner diameter), and the CO₂ methanation reaction was performed at 1 atm. The catalyst was pre-reduced in 50 mL/min of 15 vol% H₂/N₂ at 350 °C for 30 min and cooled to 200 °C. The feeding gas in the reactions was H₂:CO₂:N₂ (12:3:5, 25000 h⁻¹ for gaseous hourly ace velocity, GHSV). The outlet gases were monitored by an online gas chromatograph (GC) with a flame ionization detector (FID) and a TCD. The values of turnover frequency (TOF) per surface Ni atom at 275 °C was estimated according to the Eq. (4).

$$\text{TOF}(\text{S}^{-1}) = \frac{F_{\text{in,CO}_2} \times [\text{Conversion}_{\text{CO}_2}]}{m_{\text{cat}} \times W_{\text{Ni}} \times D_{\text{Ni}} \times 60 \times 22414} \times 58.71 \quad (4)$$

where F_{in} represented the flow rate (mL/min) of the feeding CO₂. The calculation-relevant details could be found in the previous report.

The formula to calculate the deactivation rate constant (k_d) was the Eq. (5).

$$\ln[(1 - X_{\text{final}})/X_{\text{final}}] = k_d \times t + \ln[(1 - X_{\text{initial}})/X_{\text{initial}}] \quad (5)$$

where X was the CO₂ conversion at the time t .

2.4. Isotopic experiment

D₂ ($D > 99.8\%$) and ¹³CO₂ (¹³C $> 99\%$) gases were supplied by Suzhou Changyou Gas (Suzhou, China). H₂-D₂ exchange reaction was

performed over the Ni catalysts (50 mg) at 50 °C in a fixed bed reactor. The feed gas was consisted of H₂:D₂:N₂ (6:6:8 mL/min). Before the reaction, the catalyst was pre-treated with 10 vol% H₂/Ar (25 mL/min) at 350 °C for 30 min and cooled down to 50 °C in N₂ (25 mL/min). The outlet gases were analyzed with an online MS (QGA, Hiden).

The isotopic ¹³CO₂ gas and ¹²CO₂ gas were alternately fed in the hydrogenation reactions over Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst to investigate the resource of the carbon atom in CH₄ product for verifying whether the reconstruction of the catalyst surface carbonates through interaction with CO₂. Two cycles were conducted, and each cycle included pre-treatment and methanation reaction stages. In the first cycle, 50 mg of catalyst was pre-reduced at 350 °C with 10 vol% H₂/Ar (25 mL/min) for 30 min, followed by purging with Ar for 30 min. After cooling to 300 °C in Ar, the gases of ¹³CO₂:H₂:Ar (3:12:5 vol%) was co-fed for starting the reaction. After 40 min reaction, the catalyst was purged with Ar flow for 60 min to remove the residues. In the second reaction, ¹²CO₂:H₂:Ar (3:12:5 vol%) gases were used. The online MS signals at $m/z = 16$ (¹²CH₄), 17 (¹³CH₄), 44 (¹²CO₂) and 45 (¹³CO₂) were recorded. Considering that the dissociation of ¹³CH₄ could generate $m/z = 16$ fragment for causing the signal overlapping with ¹²CH₄, such contribution was eliminated by normalizing with the relative intensity ratio of $m/z = 17$ to 16 for ¹³CH₄ based on the standard data.

3. Results and discussion

3.1. Catalytic CO₂ hydrogenation performance

With 4.6% Ni/La₂O₂CO₃ and 4.7 wt% Ni/Zr-La₂O₂CO₃ as the catalysts, their hydrogenation performances were evaluated from 200 to 450 °C under 25000 h⁻¹ GHSV. The CO₂ conversion and CH₄ selectivity as a function of reaction temperature were presented in Fig. 1. High CH₄ selectivity was observed on these two Ni catalysts in the high-conversion temperature window from 275 to 400 °C, which was 99.6–99.8% and 99.5–99.7% for Ni/Zr-La₂O₂CO₃ and Ni/La₂O₂CO₃, respectively, suggesting that the presence of Zr additives could preserve the high methanation selectivity. For both catalysts, the CO₂ conversion increased with temperature from 200 to 350 °C and decreased as further increasing temperature due to the thermodynamic equilibrium limitation (the dash line). Within the whole temperature range, the Zr-modified Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst exhibited superior catalytic activity with lower light-off temperature than Ni/La₂O₂CO₃ catalyst. For Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst, the conversion increased up to 88 ± 1% at 375 °C, reaching the equilibrium value. Furthermore, the intrinsic activity of the Ni catalysts

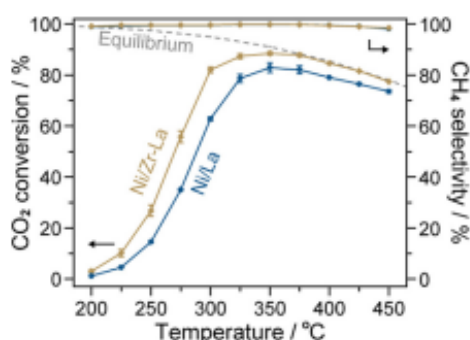


Fig. 1. Conversion and CH₄ selectivity of Ni/La₂O₂CO₃ (Ni/La) and Ni/Zr-La₂O₂CO₃ (Ni/Zr-La) catalysts as a function of the temperature in CO₂ hydrogenation reaction under 25,000 h⁻¹ GHSV (CO₂:H₂:N₂ = 3:12:5).

was measured under < 10% conversion levels at 275 °C, and the TOF values per surface Ni atom were 2.4 and 2.2 s⁻¹ for Ni/Zr-La₂O₂CO₃ and Ni/La₂O₂CO₃, respectively. Such catalytic performance of Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst for CO₂ methanation was comparable to that of the state-of-the-art supported Ni catalysts (Table S1).

Long-term CO₂ methanation reaction was performed at 300 °C and 20000 h⁻¹ GHSV for verifying whether the Zr-modification could affect the catalytic stability of the carbonate-supported Ni catalyst. For Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst, the initial and final conversion values were 92% and 84%, respectively, while the values were 73% and 64% for Ni/La₂O₂CO₃ catalyst, as shown in Fig. 2. By assuming that the deactivation reaction followed first-order kinetics, the rate constant (k_d) could be quantitatively described as 7.1×10^{-3} and 3.8×10^{-3} h⁻¹ for Ni/Zr-La₂O₂CO₃ and Ni/La₂O₂CO₃, respectively. Such similarly low k_d values indicated only slight deactivation of both two Ni catalysts during the 110 h reaction, highlighting the catalytic stability of the Zr-modified Ni/La₂O₂CO₃ catalyst.

3.2. Catalyst structure

For the bare La₂O₂CO₃ and Zr-La₂O₂CO₃ supports and the supported Ni catalysts, their structural information and physicochemical properties were characterized carefully. The XRD patterns presented the pure hexagonal La₂O₂CO₃ phase (JCPDS 37-0804) without La₂O₃ and La(OH)₃ phases for all these samples, as shown in Fig. S1. Neither Zr-related phases (e.g., tetragonal or monoclinic ZrO₂ oxide, Zr₂La₂O₇ solid solution) nor Ni-related phases (e.g., metallic Ni or NiO oxide) were observed in the patterns, indicating

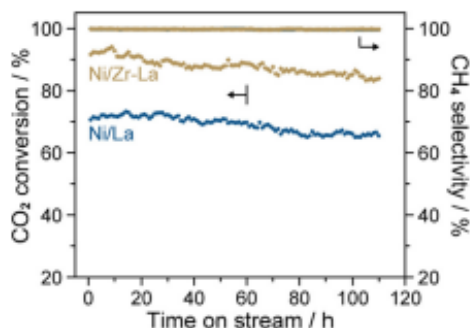


Fig. 2. Long-term stability of Ni/La₂O₂CO₃ (Ni/La) and Ni/Zr-La₂O₂CO₃ (Ni/Zr-La) catalysts in CO₂ hydrogenation reaction at 300 °C and 20,000 h⁻¹ GHSV.

that these Zr- or Ni-species might be with relatively small crystallinity, highly dispersing in the catalysts. Based on the lattice parameters refinement results, the value of lattice parameter *a* was 4.069 and 4.066 Å, while the value of parameter *c* was 15.933 and 15.946 Å for La₂O₂CO₃ and Zr-La₂O₂CO₃ support, respectively. Considering of the layered structure of (La₂O₂)_n and carbonates, the doping of Zr ions with a smaller radius relative to La³⁺ ions into the layered LaO_x matrix caused the slight shrink in the lattice parameter *a* [30,40]. According to Scherrer formula, the crystallinity size for La₂O₂CO₃ and Zr-La₂O₂CO₃ support was estimated as 17.7 and 14.6 nm, respectively, as summarized in Table 1. The size of the support could not be significantly changed by the supported Ni species, which was 19.6 and 16.4 nm for Ni/La₂O₂CO₃ and Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst, respectively. The EDX elemental mapping images of Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst illustrated highly uniform dispersion of various elements including Ni, La, Zr, O and C, as shown in Fig. 3. Neither large Ni-relevant assemblies nor ZrO₂-relevant particles were observed.

The chemisorption amount of hydrogen based on the pulse adsorption experiments provided the dispersion information of Ni species. The active metal surface area of Ni was 2.9 and 5.3 m²/g, while the corresponding dispersion degree was 9.3% and 17.0% for Ni/La₂O₂CO₃ and Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst, respectively. Furthermore, the average size of Ni nanoparticles was estimated as 10.8 and 6.0 nm for Ni/La₂O₂CO₃ and Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst, respectively, as summarized in Table 1. One of the reasons for a higher dispersion degree of the Ni sites might be a relatively larger specific surface area of the Zr-modified Zr-La₂O₂CO₃ support in comparison with La₂O₂CO₃ support, supported by the nitrogen adsorption-desorption results (Table 1). The H₂-TPR profiles in Fig. 4 revealed the reduction behavior of the Ni species and supports, providing the interaction strength between these two components. There was a single reduction peak at 720 and 735 °C (γ) on Ni/La₂O₂CO₃ and Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst, respectively, which was consistent with the hydrogen-assisted decomposition of the pure carbonate support [34]. The incorporation of Zr⁴⁺ ions into the carbonate matrix might lead to a slightly enhanced anti-decomposition stability corresponding to a higher temperature for Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst. In addition, a dual-peak located at relatively low temperatures of approximately 280 (α_1) and 350 °C (α_2) was also observed on the two Ni catalysts, which was attributed to the reduction of the Ni species with a moderation interaction with the supports [41]. The absence of Ni-related reduction peak at high temperatures indicated that there was no stable LaNiO₃ solid solution phase formed through inserting of the Ni ions into the LaO_x lattices. The Zr-modified Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst exhibited a higher value of the total peak area in comparison with Ni/La₂O₂CO₃ catalyst, which agreed with the hydrogen pulse chemisorption result. Furthermore, with respect to the area ratio of peak α_1 to peak α_2 , Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst displayed a remarkably lower ratio, suggesting that the modification of Zr additive on the support could afford a relative stronger interaction with the Ni species in Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst, in addition to the increased specific surface area of both the Ni species and the support [42]. Therefore, the Zr-tuned moderate Ni-carbonate interaction led to a superior Ni dispersion as well as a proper chemical state of metallic Ni species for enhancing the catalytic activity and selectivity of Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst in CO₂ hydrogenation reaction. On the other hand, the Ni-carbonate interaction could also allow the active Ni species to prevent self-sintering for promoting the catalytic stability of Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst.

The Raman spectra in Fig. 5 further provided the distribution information of Zr- and Ni-relevant species. The characteristic peaks at 363, 393 and 750 cm⁻¹ were assigned to the stretching and bending vibration modes of the La-O bond of La₂O₂CO₃ [31,43]. For Zr-modified Zr-La₂O₂CO₃ support and Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst,

Table 1
Structural information of the La-based supports and the Ni catalysts.

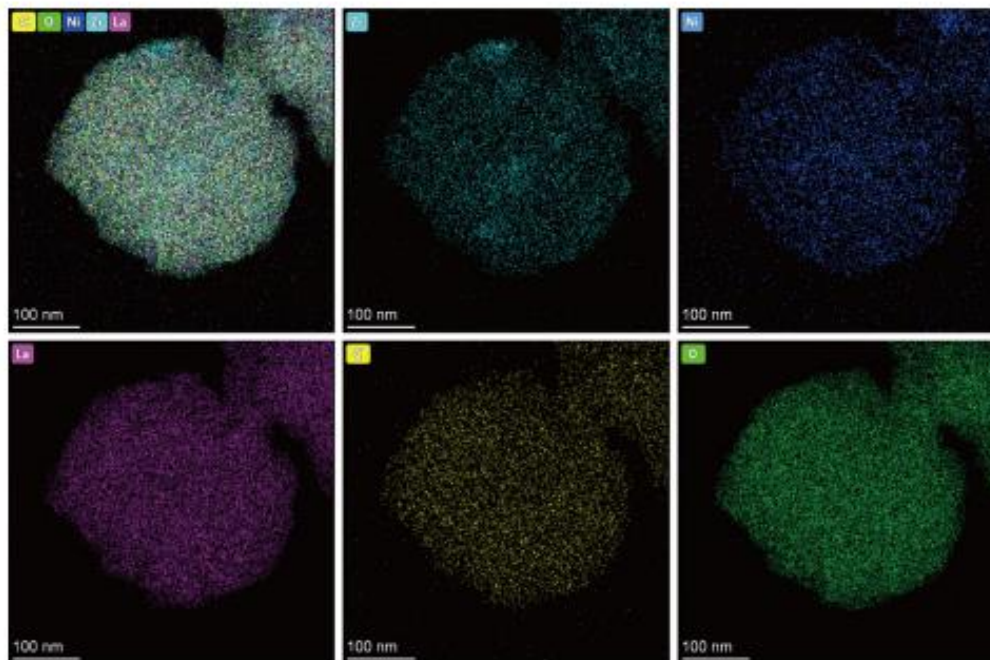
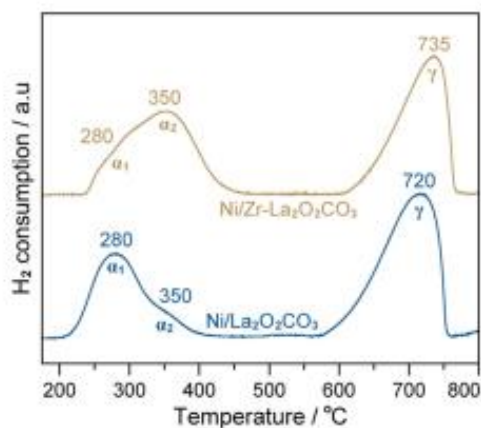
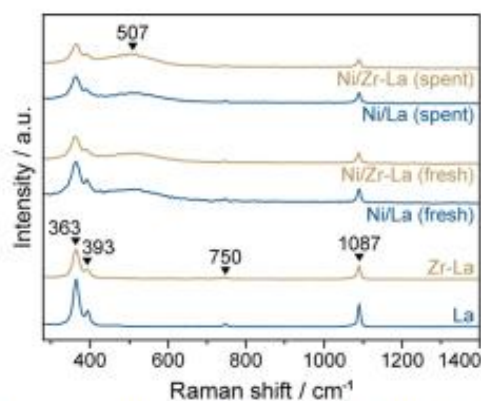
Sample	^a W _{Ni} (wt.%)	^b S _{Ni} (m ² /g _{Ni})	^c D _{Ni} (%)	^d d _{Ni}	^e d _{support} (nm)	^f S _{BET} (m ² /g)	^g V _p (cm ³ /g)	^h D _p (nm)
La ₂ O ₃ CO ₂	/	/	/	/	17.7	12	0.04	19.6
Zr-La ₂ O ₃ CO ₂	/	/	/	/	14.6	20	0.06	14.2
Ni/La ₂ O ₃ CO ₂	4.6	2.9	9.3	10.8	19.4	8	0.05	23.6
Ni/Zr-La ₂ O ₃ CO ₂	4.7	5.3	17.0	6.0	16.6	16	0.07	20.7

^a W_{Ni} = Ni loading amount, which was obtained using ICP-OES analyses.

^b S_{Ni} = active surface area of Ni, D_{Ni} = dispersion degree of Ni, d_{Ni} = average size of Ni nanoparticles, which were acquired by the pulse chemisorption of hydrogen.

^c d_{support} = grain size of La-relevant supports, which was calculated according to the XRD profiles and Scherrer formula.

^d S_{BET} = specific surface area, V_p = pore volume, D_p = pore size, which were measured by N₂ adsorption-desorption at -196 °C.

Fig. 3. EDX element mapping images of Ni/Zr-La₂O₃CO₂ catalyst.Fig. 4. H₂-TPR profiles of Ni/La₂O₃CO₂ and Ni/Zr-La₂O₃CO₂ catalysts.Fig. 5. Raman spectra of La₂O₃CO₂ (La) and Zr-La₂O₃CO₂ (Zr-La) supports, Ni/La₂O₃CO₂ (Ni/La) and Ni/Zr-La₂O₃CO₂ (Ni/Zr-La) catalysts.

the intensity and width of these La-O vibration peaks became weaker and broader, respectively, in comparison with the Zr-free support and the Ni catalyst. Furthermore, no typical peak corresponding to Zr-O lattice was observed on both the Zr-modified support and the Ni catalyst. These spectral evidences suggested that the Zr species were doped into the $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ matrix but not aggregated to bulk ZrO_2 assembles. For the supported Ni catalysts, the broad peak at 507 cm^{-1} appeared, which was ascribed to the vibration of NiO species [32,44]. The peak at 1087 cm^{-1} was attributed to the vibration modes of the surface carbonates species of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ supports. There still existed this characteristic peak for Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalysts, demonstrating a high structural stability of the surface carbonates against the high-temperature reduction of the catalysts.

3.3. CO_2 chemisorption property

The CO_2 -TPD profiles were presented in Fig. 6, providing the capability and strength of CO_2 chemisorption on Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalysts. The release of CO_2 during high-temperature decomposition of carbonates caused the presence of the desorption peak at approximately $780\text{ }^\circ\text{C}$ on the profile of pure $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ support as the reference [34]. Both two Ni catalysts showed such decomposition-related peak, and nonetheless, there was an obvious shoulder peak at ca. $707\text{ }^\circ\text{C}$ for Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst, which was attributed to the desorption of high-strength adsorbed CO_2 on the surface strong basic sites. As a contrast, such shoulder peak could not be evidently distinguished on Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst, suggesting a suppression effect of the high-strength CO_2 adsorption, which was due to the doping of Zr species to reduce high-strength basic sites of the carbonate support. The desorption peaks corresponding to adsorbed CO_2 with relatively low-strength and medium-strength were also obtained on two Ni catalysts at approximately 220 and $375\text{ }^\circ\text{C}$, respectively [30,45]. Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst exhibited a similar amount of low-strength CO_2 adsorption but a higher amount of medium-strength adsorption than Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst, possibly due to the contribution of the $\text{Zr}^{4+}\text{-O}^{2-}$ pairs as moderately basic sites [13]. Therefore, the Zr-modification could enhance the chemisorption and activating dissociation of CO_2 , as the first key step in methanation reaction, not only through increasing the capability of medium-strength CO_2 adsorption but also by inhibiting undesirable high-strength adsorption [46].

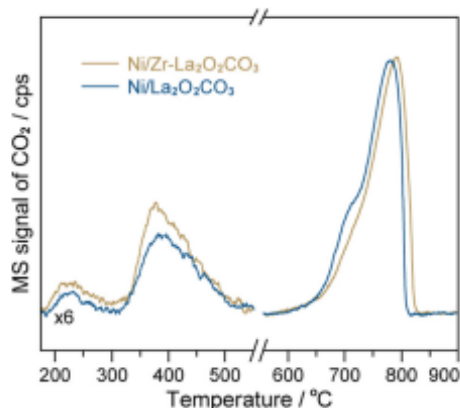


Fig. 6. CO_2 -TPD profiles of Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Ni/La) and Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Ni/Zr-La) catalysts.

3.4. Surface intermediate species and reaction mechanism

In-situ DRIFT spectra of CO_2 adsorption on the Ni catalysts were recorded at $300\text{ }^\circ\text{C}$ for identifying the surface adsorbate species formed. The background spectrum was collected after pre-reduction of the catalyst in H_2/Ar and following treatment in Ar flow at $300\text{ }^\circ\text{C}$. As shown in Fig. 7A and Table 2, within the CO_2 adsorption on Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst for 30 min, the typical adsorbate species were produced, including bicarbonate (1623 and 1423 cm^{-1}), monodentate formate (1607 , 1597 and 1340 cm^{-1}), bidentate formate (1578 , 1570 and 1362 cm^{-1}), bidentate carbonate (1558 , 1544 and 1321 cm^{-1}), and monodentate carbonate (1538 , 1456 and 1340 cm^{-1}) [22]. The peak intensity of these surface species increased monotonically with the adsorption time. Similar carbonate- and formate-related surface species were also detected on Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst, and their peak frequencies were slightly shifted with a few wavenumbers in comparison with the signal of Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst, as presented in Fig. 7B. Furthermore, the bands of carbonyl (CO) species with linear adsorption configuration ($1950\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$) and bridge configuration ($1750\text{-}1950\text{ cm}^{-1}$) were clearly observed on Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst [13].

After switching the gas flow from CO_2 to H_2 , the DRIFT spectra of the surface species transient hydrogenation were monitored at $300\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min. For Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst, as shown in Fig. 7C, the signal of monodentate formate species were negligible, while the peaks of bidentate formate species rapidly disappeared within initial few minutes. The new peaks at 3014 and 1304 cm^{-1} emerged, indicating the formation of CH_4 product. The intensity of these two CH_4 peaks reached the maximum at 1 min and steadily decreased in further hydrogenation reaction. In the hydrogenation stage, two kinds of the key intermediates, monodentate and bidentate formates, were converted sequentially into CH_x species and CH_4 product for completing the methanation reaction. In relative terms, monodentate formate species on the Ni catalyst surfaces exhibited a significantly higher activity than bidentate formate species in their transformation into CH_4 [47]. By analyzing the spectra recorded in both CO_2 adsorption and hydrogenation reaction on Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst, the negligible signal of carbonyl species could rule out the reaction route through hydrogenation of CO intermediate. The formate-mediated hydrogenation was proceeded as only one primary reaction route in the Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -catalyzed CO_2 methanation. (bi-, mono- and bi-dentate) carbonate and formate species were generated through CO_2 bonding on the catalyst surface basic sites with/without the aid of the adjacent surface hydroxyl species, followed by further hydrogenation into CH_x and CH_4 .

In the transient hydrogenation process over Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst, the peaks of both monodentate formate species and carbonyl species became unobservable within initial 1 min, whereas the gradual consumption of bidentate formate species and the CH_4 production were observed, as shown in Fig. 7D. For Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst, the CO-mediated hydrogenation reaction route co-existed with the formates-mediated route (similar to Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst), as shown in Scheme 2. The co-existed intermediate species over Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst, such as CO species and monodentate formate, showed similarly high transformation reaction rates by following different reaction routes. For the mechanism of CO-mediated reaction route, the formate species were dissociated onto the metallic Ni sites, followed by the methanation reaction of the adsorbed CO intermediates to produce CH_4 [48]. The CO intermediate species preferred further hydrogenation with a high activity rather than the accumulative deposition to form the Ni (CO) $_4$ supersaturation, thus inhibiting the agglomeration of Ni species for enhancing the structural and catalytic stability of Ni/Zr- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst [49]. Considering that the cooperation between the Ni sites and the adjacent support sites at the interfaces was

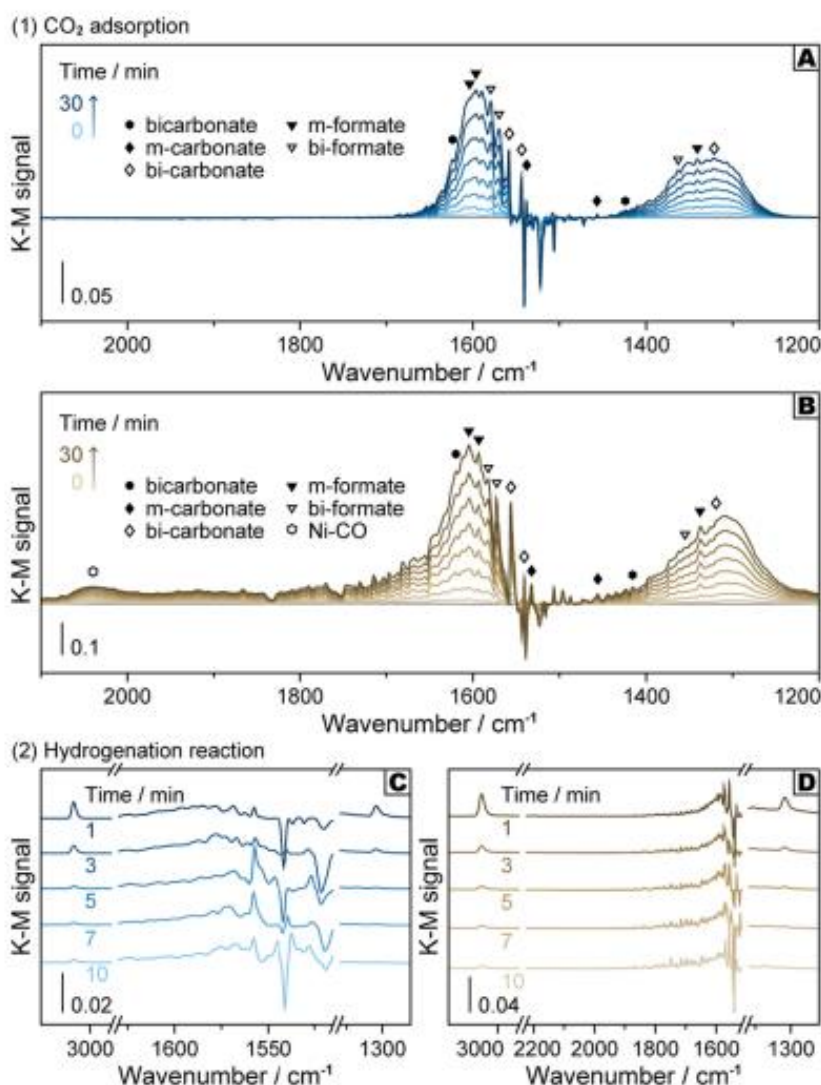


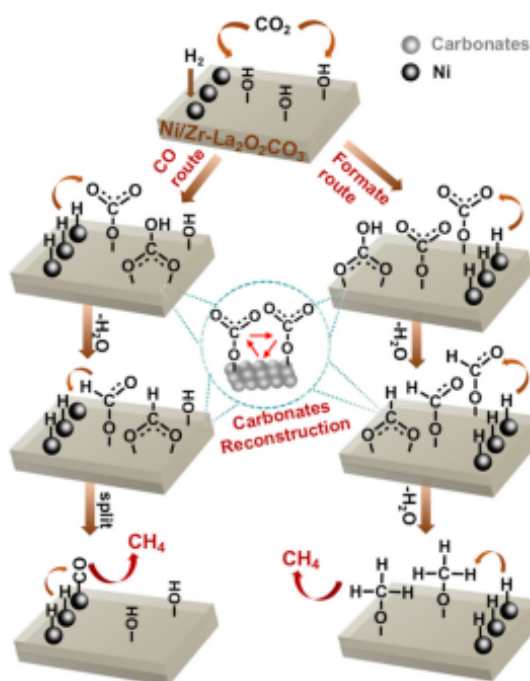
Fig. 7. In-situ DRIFT spectra for (1) CO_2 adsorption and (2) transient hydrogenation reaction over $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (A, C) and $\text{Ni}/\text{Zr-L}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (B, D) at 300°C (m = monodentate, bi = bidentate).

Table 2
Infrared spectral assignment of surface species on the Ni catalysts in CO_2 chemisorption and hydrogenation reaction.

Species	Assignment	Frequencies (cm^{-1})	
		$\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	$\text{Ni}/\text{Zr-L}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
Gaseous CO_2	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	2360, 2330	2360, 2330
Gaseous CO	$\nu(\text{CO})$	2170, 2130	2170, 2130
CO_{ads}	linear	2040	2040
Bicarbonate	bridged	1918, 1865	1918, 1865
	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1623	1620
Monodentate formate	$\nu_{\text{d}}(\text{CO}_2)$	1423	1416
	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1607, 1597	1604, 1593
Bidentate formate	$\nu_{\text{d}}(\text{CO}_2)$	1340	1337
	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1578, 1570	1582, 1573
Bidentate carbonate	$\nu_{\text{d}}(\text{CO}_2)$	1362	1355
	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1558, 1544	1556, 1538
Monodentate carbonate	$\nu_{\text{d}}(\text{CO}_2)$	1321	1319
	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1538, 1456	1531, 1456
	$\nu_{\text{d}}(\text{CO}_2)$	1340	1337

necessary for the formation of CO intermediates in the CO-mediated reaction route, only $\text{Ni}/\text{Zr-L}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst could accomplish this key process owing to its moderate interaction between highly dispersed Ni species and the Zr-tuned carbonate supports. Therefore, $\text{Ni}/\text{Zr-L}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst displayed relatively stronger spectral signals for the formation of the key intermediates and higher transformation rates into the downstream products in comparison with $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst, leading to its greater catalytic hydrogenation activity.

$\text{H}_2\text{-D}_2$ exchange reaction was performed on the Ni catalysts at 50°C for evaluating their hydrogen activation ability. As shown in Fig. 8, $\text{Ni}/\text{Zr-L}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst exhibited a significantly higher HD formation rate than $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst. The enhanced H_2 activation and hydrogen spillover could be owing to highly dispersed Ni sites on the interfaces of $\text{Ni}/\text{Zr-L}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ catalyst. In view of the fact that the dissociated hydrogen species could participate in every key reaction step (for instance, H-assisted CO_2 activation, hydrogenation of carbonate-relevant species as well as hydrogenation of



Scheme 2. Possible reaction routes of CO₂ methanation over Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst.

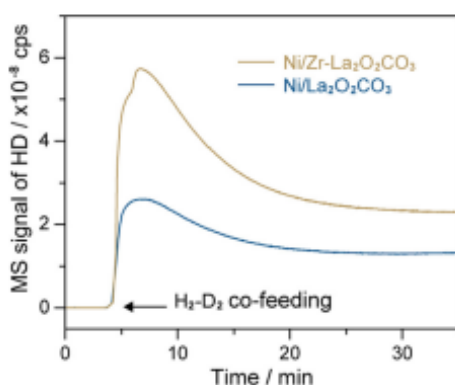


Fig. 8. Formation rate of HD over Ni/La₂O₂CO₃ and Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalysts in H₂-D₂ exchange reaction at 50 °C.

formates into CH_x and CH₄), facile H₂ dissociation and efficient supplement of active hydrogen species benefited to accelerate the CO₂ methanation reaction [50,51].

3.5. Reconstruction of surface carbonate species in methanation reaction

The above-mentioned DRIFT spectra, which were collected on Ni/La₂O₂CO₃ and Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalysts in the CO₂ adsorption and hydrogenation reaction, showed the co-existence of positive and negative peaks in the range from 1500 cm⁻¹ to 1550 cm⁻¹. These peaks were typically attributed to the different kinds of car-

bonate species, and such signals indicated the reconstruction of the carbonate species on the catalyst surfaces. During the CO₂ adsorption stage (Fig. 7A-B), the peak intensity for part of surface carbonate species monotonously increased, whereas the other part decreased with time. In view of the fact that the background spectrum was collected on the pre-treated Ni catalyst before CO₂ chemisorption, the spectra suggested that the newly formed carbonate species might be originated from two pathways, the CO₂ dissociation and the reconstruction of the intrinsic carbonate species with certain vibration modes on the catalyst surfaces. Within the following stage of transient hydrogenation reaction to produce CH₄ (Fig. 7C-D), the variation tendency of the peak intensity for the carbonate species was irregular, indicating the carbonates interconversion process also occurred in the presence of hydrogen. Therefore, the La-modified La₂O₂CO₃ carbonates might serve as a structure-fixed support to build an active interface with the Ni sites, accomplishing the conventional methanation reaction started from CO₂ dissociation without the participation of the intrinsic carbonates. Furthermore, these intrinsic carbonates on Zr-La₂O₂CO₃ support might be involved in the key reaction steps of both CO₂ dissociation and methanation processes through surface reconstruction and interconversion.

Isotope-labelled ¹³CO₂ and non-labelled ¹²CO₂ gases were alternately fed in a two-stage hydrogenation reaction at 300 °C for verifying the evolution of CO₂ and the intrinsic carbonate species. An online MS was used to monitor the formation signal of ¹³CH₄ (*m/z* = 17) and ¹²CH₄ (*m/z* = 16) in the reactions. The relative intensity of various fragments was fully considered for eliminating the contribution of the *m/z* = 16 fragment of ¹³CH₄ to the *m/z* = 16 signal of ¹²CH₄. The Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst (pre-treated by H₂ and Ar) was adopted in the first stage (co-feeding of ¹³CO₂ and H₂). As shown in Fig. 9, the high-intensity signal at *m/z* = 17 reflected the formation of a large amount of ¹³CH₄ product. The normalized signal at *m/z* = 16 with an evident peak corresponding to the formed ¹²CH₄ (not to the ¹³CH₄ fragment) was also observed within initial 4 min and then disappeared in following 40 min. After purge using H₂/Ar and Ar gases to remove the unreacted surface intermediate species, the second stage of hydrogenation reaction run with co-feeding ¹²CO₂ and H₂. In addition to the stable signal of ¹²CH₄ formation (*m/z* = 16), a peak at *m/z* = 17 also appeared in the initial stage, suggested the formation of the ¹³CH₄ product by converting the inherent ¹³C-labelled carbonate species fixed on the catalyst surfaces during the first reaction process using ¹³CO₂ gas rather than the gaseous ¹²CO₂. This result confirmed that a dynamic reconstruction of the surface carbonate species of Zr-La₂O₂CO₃ existed in the CO₂ methanation reaction, might determining the catalytic pathways as well as the activity of the metal-carbonate interfaces.

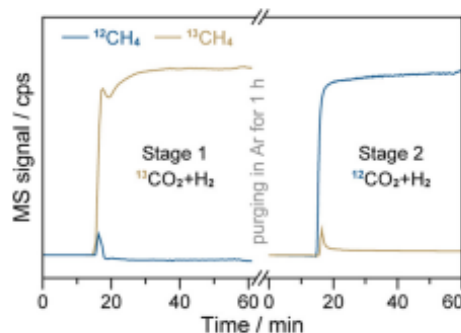


Fig. 9. Production of ¹²CH₄ and ¹³CH₄ over Ni/Zr-La₂O₂CO₃ catalyst in CO₂ methanation reaction with feeding ¹²CO₂ or ¹³CO₂ gas by stages.



CO₂ methanation over γ -Al₂O₃ nanosheets-stabilized Ni catalysts: Effects of MnO_x and MoO_x additives on catalytic performance and reaction pathway

Jiahui Chen^{a,1}, Xuqiang Shen^{a,1}, Qiaojuan Wang^a, Jianyue Wang^a, Dan Yang^a,
Tungalagtamir Bold^b, Yihu Dai^{a,*}, Yongming Tang^a, Yanhui Yang^{a,3}

^a Institute of Advanced Synthesis, School of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China

^b School of Applied Sciences, Mongolian University of Science and Technology, Ulaanbaatar 14191, Mongolia

ARTICLE INFO

Keywords:
Heterogeneous catalysis
CO₂ methanation
Ni catalyst
 γ -Al₂O₃ nanosheet
In-situ DRIFTS

ABSTRACT

With 5 nm Ni nanoparticles anchored by the nanosheet-shaped γ -Al₂O₃ supports, a ~10 wt% Ni/Al₂O₃ catalyst displayed ca. 45% conversion and >98% CH₄ selectivity in CO₂ methanation reaction at 300 °C for 450 h. Benefited from stable interfaces between Ni sites and highly dispersed MnO_x promoters on Al₂O₃, a modified Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst exhibited 93–88% conversions, >99.9% selectivity and great stability in 1100 h reaction. As a contrast, a Mo-modified Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst showed severe deactivation with declined conversions from >80 to 50% within initial 20 h. The high-dispersion MoO_x species in the fresh catalyst occurred aggregation and reduction during the reaction, reconstructing the Ni-support interfaces. As clarified by in-situ DRIFT spectra, the CO_{ads}-mediated hydrogenation reaction pathway was followed on these Ni catalysts via sequential steps, CO₂ → bicarbonates → bidentate carbonates → bidentate formates → CO_{ads} → CH₄. Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst exhibited significantly high and well-matched reaction rates in overall steps, whereas Ni/Al₂O₃ catalyst showed low activities in key steps of formate decomposition and CO_{ads} methanation. Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst displayed superior ability for CO₂ dissociation into bicarbonates, and nonetheless, it could not steadily achieve the formation and hydrogenation of CO_{ads} species, allowing the inactive surface species to be accumulated and to induce the catalyst structural change for deactivation.

1. Introduction

Methanation (Sabatier) reaction converts carbon dioxide (CO₂) into methane (CH₄), serving as one of the efficient routes to recycle the CI feedstocks [1–3]. The produced synthetic natural gas (SNG) with a relatively high energy density can be interconnected with the existing gas network, acting as fuel directly or as energy source to generate electricity in power plants. Methanation is the most favorable process in the thermodynamics for CO₂ hydrogenation in comparison with the processes to produce other hydrocarbons, alcohols or acids [4]. Therefore, unremitting efforts have been focused on the development of the CO₂ methanation catalysts with high intrinsic activity and long-term stability from academic and industrial communities. Among the investigated transition metals-based catalysts, the noble metal catalysts (such as Ru, Rh and Ir) exhibit the greatest low-temperature activity, and

nonetheless, the relatively high cost limits their large-scale application [5–10]. The non-noble metal Ni-based catalysts are the more cost-effective candidates suitable for the industrial application [11–20]. The active Ni sites highly dispersed on the supports afford comparable catalytic activity, whereas they prefer to occur self-sintering irreversibly as well as to induce the deposition of coke species, causing the deactivation issue of the Ni catalysts.

The Al₂O₃-based supports have been widely adopted in the Ni-based methanation catalysts due to their advanced structure features as well as the good adjustability [21–26]. By optimizing the synthesis methods, the morphology, pore structure and surface basicity of Al₂O₃ supports can be well regulated, and therefore improve the dispersion degree of Ni atoms and the anti-sintering stability. For instance, the γ -Al₂O₃ surfaces with coordinatively unsaturated pentacoordinate Al³⁺ sites can anchor the metallic atoms by strong interaction, allowing the metals to be

* Corresponding author.

E-mail address: iayhdai@njtech.edu.cn (Y. Dai).

¹ These authors contributed equally.

² 0000-0002-1223-5144

³ 0000-0001-6470-6983

<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102113>

Received 9 May 2022; Received in revised form 14 June 2022; Accepted 21 June 2022
2212-9820/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Table 1
Texture and composition information of three Al₂O₃-supported Ni catalysts.

Catalyst	^a S _{BET} (m ² /g)	^b V _p (cm ³ /g)	^c W _{metal} (wt%)			^d d _{Ni} (nm)	^e S _{Ni} (m ² /g _{Ni})	^f D _{Ni} (%)	^g d _{Ni} (nm)
			Ni	Mn	Mo				
Ni/Al ₂ O ₃	129	0.064	9.4	–	–	4.9 ± 2.2	11.1	13.8	5.7
Ni-Mn/Al ₂ O ₃	109	0.055	8.8	3.6	–	5.3 ± 2.1	12.9	15.3	4.7
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	128	0.064	9.6	–	1.8	4.7 ± 1.7	12.2	15.0	5.0

^a S_{BET} = BET surface area, V_p = pore volume, calculated based on the N₂ adsorption-desorption isotherm results.

^b W_{metal} = Metal content, measured by the ICP-OES experiments.

^c d_{Ni} = statistical average size of Ni nanoparticles by counting > 100 nanoparticles from the TEM images.

^d S_{Ni} = active surface area of Ni, D_{Ni} = dispersion degree of Ni, d_{Ni} = average size of Ni nanoparticles, which were calculated by the pulse titration data of hydrogen.

$$d_{Ni} \text{ (nm)} = \frac{6 \times W_{Ni} \times 1000}{S_{Ni} \times \rho_{Ni}} \quad (3)$$

2.3. Catalytic CO₂ methanation reaction

The reaction was performed in a fixed-bed reactor with a quartz tube (8 mm in inner diameter). The catalyst and quartz sand (20–50 mesh) were pre-reduced in 50 mL/min of 15 vol% H₂/N₂ flow at 500 °C for 1 h and then cooled to the set temperature. The co-feeding gas was 3/12/5 CO₂/H₂/Ar at 50 mL/min (gas hourly space velocity (GHSV) = 9400 h⁻¹, 1 atm). For the programmed temperature reactions, the temperature range was from 200 to 450 °C. The long-term reactions were performed at 300 °C and identical GHSV. The effluent gases from the reactor were analyzed by an online gas chromatograph (GC) equipped with both a methanizer-connected flame ionization detector (FID) and a thermal conductivity detector (TCD). The CO₂ conversion, the selectivities of CO and CH₄ were determined from the following equations:

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{[F_{in}(\text{CO}_2) - F_{out}(\text{CO}_2)]}{F_{in}(\text{CO}_2)} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{[F_{out}(i)]}{[F_{in}(\text{CO}_2) - F_{out}(\text{CO}_2)]} \times 100\% \quad (5)$$

where i represented the hydrogenation product (CO or CH₄), and F(i) is the corresponding flow rate.

The deactivation rate constant (k_d), defined by assuming a first order kinetics, was derived from the following integrated formula:

$$\ln \left[\frac{(1 - X_{final})}{X_{final}} \right] = k_d \times t + \ln \left[\frac{(1 - X_{initial})}{X_{initial}} \right] \quad (6)$$

where X represented the CO₂ conversion at the time t.

2.4. In situ DRIFT spectral characterization

In situ diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectra were recorded on a Thermal is10 spectrometer equipped with a HATRack cell and an MCT/A detector cooled by liquid nitrogen. The temperature

was controlled by an Omega programmable temperature controller. Prior to each experiment, the sample was pre-treated in H₂ at 500 °C for 60 min, followed by Ar purge (20 mL/min) for 30 min. The background spectrum at each set temperature was collected in steady state with flowing Ar. The feeding gas in the reaction was 80 % H₂ and 20 % CO₂ with total flow rate of 20 mL/min. All spectra were recorded by accumulating 100 scans with a resolution of 4 cm⁻¹.

3. Results and discussion

3.1. Catalytic performance

The atmospheric CO₂ hydrogenation reactions were performed on Ni/Al₂O₃ and the modified Ni-M/Al₂O₃ (M=Fe, W, Mo and Mn) catalysts. Their catalytic performances as a function of the reaction temperature were shown in Fig. 1. A moderate activity was obtained on the monometallic Ni/Al₂O₃ catalyst. Specifically, the T₁₀ temperature (corresponding to 10 % conversion) was approximately 260 °C, while the T₅₀ value (at 50% conversion) was about 320 °C (Fig. 1A). The conversion raised up to ca. 83 % at 400 °C, reaching the equilibrium (the dash line), while further increased reaction temperature caused decline of the conversion due to the thermodynamic limitation. The CH₄ selectivity of Ni/Al₂O₃ catalyst in the temperature range of 250–400 °C could maintain at a relatively high level (99.1–99.4%, Fig. 1B). The modification with W or Fe additives played negative role on both the catalytic activity and CH₄ selectivity. The significantly increased light-off temperatures were obtained on Ni-W/Al₂O₃ and Ni-Fe/Al₂O₃ catalysts in comparison with Ni/Al₂O₃ catalyst. Their T₁₀ values were 310 and 380 °C, while the T₅₀ values were 400 and 430 °C, respectively. These two catalysts also exhibited lower CH₄ selectivity of 95–97 % at the temperatures >325 °C. As a striking contrast, the modification with Mo or Mn additives promoted the catalytic performances with respect to the temperature-programmed activity and CH₄ selectivity. The T₅₀ values of Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts were as low as ca. 265 °C, while their 90% conversions (close to the equilibrium) were

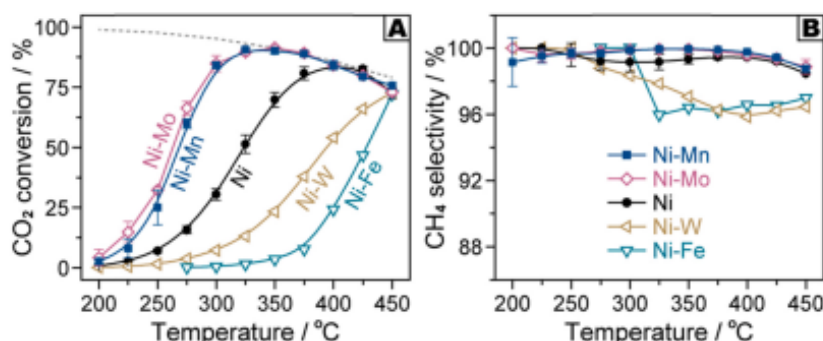


Fig. 1. Catalytic CO₂ methanation performances of various Al₂O₃-supported Ni catalysts as a function of the reaction temperature: (A) conversion (dash line: equilibrium value) and (B) CH₄ selectivity.

achieved at 325 °C. Furthermore, over 99.9 % CH₄ selectivity could be maintained at the high-conversion levels (275–375 °C) over these two catalysts.

The catalytic stability of Ni/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts were further evaluated in the long-term CO₂ methanation reactions at 300 °C. For Ni/Al₂O₃ catalyst, the relatively stable values of 42–47% CO₂ conversions were observed within 450 h time on stream, while the CH₄ selectivity slightly dropped from >99 to 98%, as shown in Fig. 2. In the reaction over Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst for 1100 h, the CH₄ selectivity could be maintained over 99.9%, and the conversion was decreased from 93 % to 88 % at a deactivation rate (k_d) as significantly low as $7.6 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$. Although Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst showed high initial activities and stable CH₄ selectivities over 99.7%, severe deactivation was observed in 135 h reaction. A remarkable decline of the CO₂ conversion was obtained from >80% to ca. 50% in the initial 20 h, and the conversion further slowly decreased to 42% in the next 115 h duration. The corresponding k_d values for these two deactivation stages were 1.4×10^{-2} and $8.1 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, respectively. Therefore, in comparison with the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst in the CO₂ methanation reaction, the promotion effects of Mn additives on the activity and CH₄ selectivity as well as long-term stability were highlighted on the Mn-modified Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst, whereas a high initial activity but an unsatisfactory stability were observed on the Mo-modified Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst. For unveiling the catalytic roles of the Mn and Mo additive species in the Ni-catalyzed CO₂ methanation, careful structural characterizations of the catalysts before and after the reactions as well as the in-situ DRIFT spectral experiments were performed, as discussed in the following sections.

3.2. Catalyst structure

The XRD patterns of the fresh and spent catalysts were shown in Fig. 3. The typical characteristic diffractions of γ -Al₂O₃ phase (JCPDS 29-0063), including the peaks at 19.6°, 31.9°, 37.6°, 39.5°, 45.8°, 60.4° and 66.8°, were observed on all catalysts. The peaks at 51.8° and 76.3° were barely distinguished, which were corresponded to the characteristics of (200) and (220) plane of metallic Ni⁰ phase for the small-size nanoparticles (JCPDS 04-0850), respectively. The signals corresponding to the Mo- or Mn-related phases were absent over Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts, suggesting that the Mo and Mn species existed in highly dispersion states on the γ -Al₂O₃ supports without obvious aggregation to over-large particles in both fresh and spent catalysts. Furthermore, for the spent Ni/Al₂O₃ (450 h), Ni-Mo/Al₂O₃ (135 h) and Ni-Mn/Al₂O₃ (1100 h) catalysts, their diffraction peaks did not show significant shift in peak position or variation in half-peak breadth, indicating that the Ni, Mo and Mn species might not insert into the γ -Al₂O₃ matrix for changing the lattice parameters. It was also worth to state that the main diffraction peaks of graphite phase were not emerged

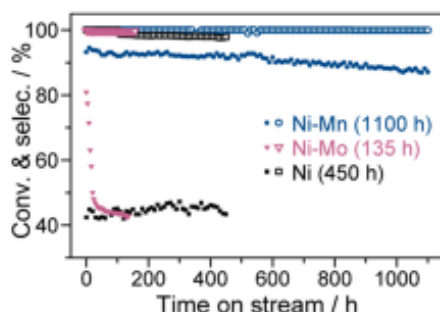


Fig. 2. Catalytic stability of conversion (solid points) and CH₄ selectivity (hollow points) over Ni/Al₂O₃ (square), Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mn/Al₂O₃ (circle) catalysts in long-term CO₂ methanation reactions at 300 °C.

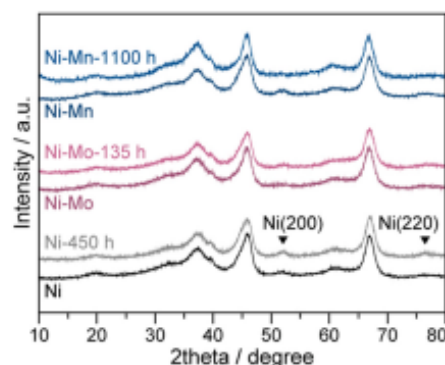


Fig. 3. XRD patterns of the fresh and spent Ni catalysts.

in the patterns of the spent catalysts, illustrating that no large amount of highly graphitized coke species was produced during the Ni-catalyzed CO₂ methanation reactions. The TGA curves were also measured on three spent catalysts, as shown in Fig. 4. The weight losses at below 100 °C were attributed to the desorption of water species physically adsorbed on the catalysts, while the slightly increased weights at approximately 300 °C were ascribed to the oxidation of metallic Ni species [43,44]. Less than 1 wt% weight losses were obtained at the further increased temperatures (300–800 °C), indicating that there was no large amount of coke species deposited on these spent catalysts.

The EDX elemental mapping images further illustrated the dispersion of the individual elements in the fresh and spent catalysts, as shown in Fig. 5 and Fig. S1. The Mo and Mn species were homogeneously distributed on the Al₂O₃ supports in nano scale, while the assembled Ni nanoparticles with small sizes were anchored by the supports. The TEM images in Fig. 6A-C confirmed the γ -Al₂O₃ nanosheet morphology for these catalysts. The dispersed nanoparticle average sizes were 4.9 ± 2.2 , 4.7 ± 1.7 and 5.3 ± 2.1 nm for Ni/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst, respectively. In the high-resolution HR-TEM images as shown in Fig. 6D-F, the clear lattice fringes with d value of 0.203 nm were observed on these three catalysts, which were attributed to the Ni (111) planes. Based on the H₂ pulse titration data as summarized in Table 1, the dispersion degrees and corresponding nanoparticle sizes of these three catalysts were approximately 15% and 5 nm, respectively. Above characterization results indicated the uniform dispersion of the metallic Ni nanoparticles on the bare or modified γ -Al₂O₃ nanosheet supports.

The Raman spectra of these supported Ni catalysts were shown in

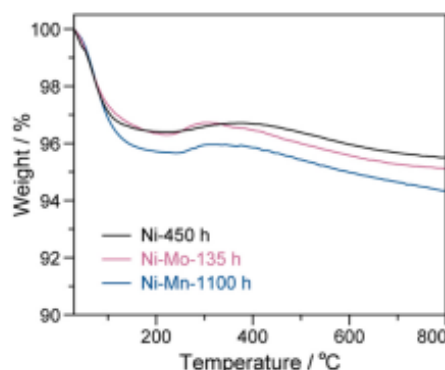


Fig. 4. TGA curves of the spent Ni catalysts after long-term methanation reactions.

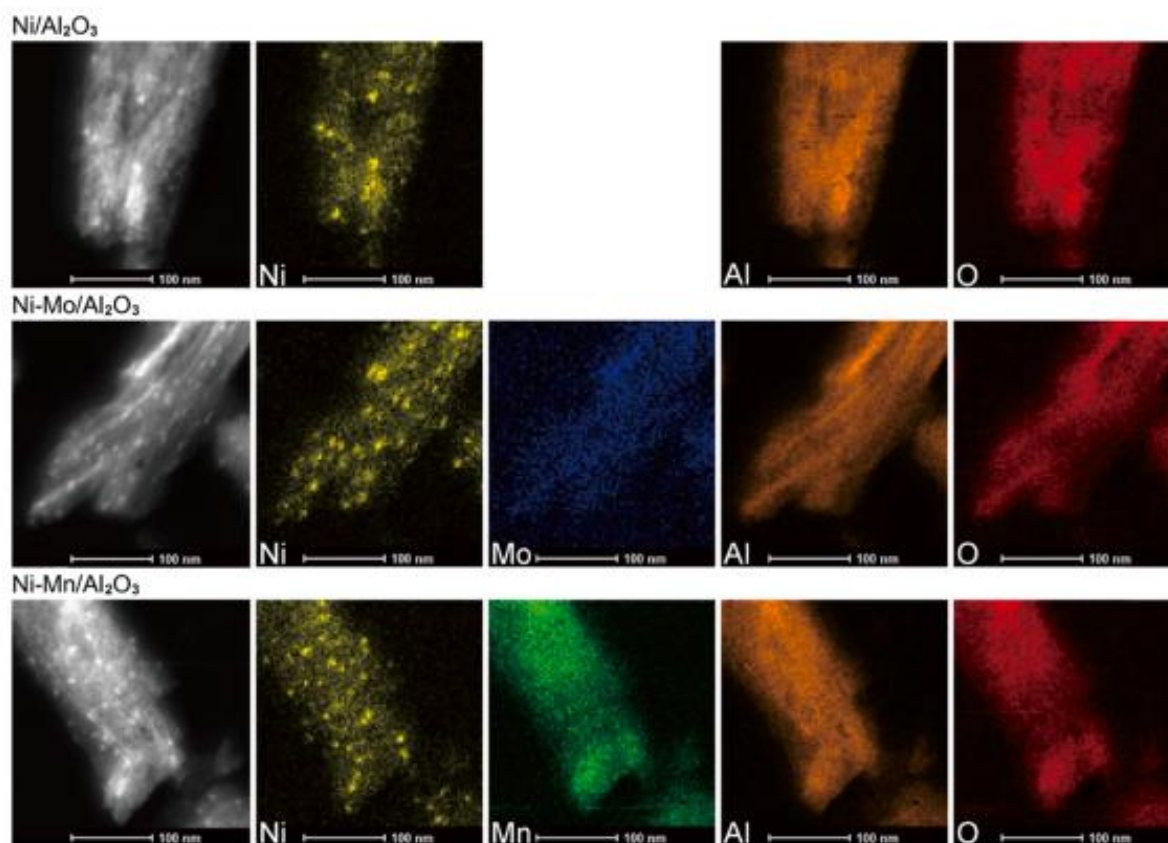


Fig. 5. EDX elemental mapping images of Ni/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts.

Fig. 7, providing the state of the Ni-, Mo- and Mn-relevant species on the catalyst surfaces. For the fresh and spent Ni/Al₂O₃ catalysts, a weak band at -540 cm^{-1} was observed, which was attributed to the longitudinal optical (LO) mode of NiO-like phase that was possibly attached on the Al₂O₃ support through Ni-O-Al bond [45]. A relatively strong band centered at -580 cm^{-1} was observed on the fresh Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst, which was associated with the fingerprint of the Mn-O stretching vibration along the chains in the MnO_x framework, and this broad band might cover the weak signal of NiO phase [46,47]. For the spent Ni-Mn/Al₂O₃ (1100 h) catalyst, two split bands with the frequencies of -570 cm^{-1} and above 605 cm^{-1} were obtained, suggesting that the strain and relaxation process of MnO_x lattices might occur during the long-term reaction for inducing the symmetric stretching vibrations of the MnO₆ octahedra with the A_g phonon species [47]. A broad band located at ca. 575 cm^{-1} was obtained on the fresh Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst, which was assigned to the Al-O stretching mode of Mo-O-Al bond, indicating the formation of the high-density interfaces between the Mo species and Al₂O₃ supports [48,49]. As a contrast, the spectrum of the spent Ni-Mo/Al₂O₃ (135 h) catalyst showed not only the band of NiO species at ca. 540 cm^{-1} but also the band of the orthorhombic MoO₃ or Mo₄O₁₁ species with the A_g/B_{1g} symmetric stretch mode of O=Mo=O at about 820 cm^{-1} [50,51]. Such change in the spectral bands suggested that the Mo species in Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst were evolved from the highly dispersed Mo-O-Al interfacial sites to the aggregated MoO_x species during the CO₂ methanation reaction. Such unstable structure of the Mo/Al₂O₃ support for the active Ni sites could partially explain the reason of its rapid deactivation phenomenon. Furthermore, the characteristic feature of the graphite species with G and D bands at ca. 1600

and 1300 cm^{-1} was absent in the spectra of all the spent catalysts, suggesting again that the mass cokes species could not be produced in the Ni-catalyzed CO₂ methanation reactions.

The H₂-TPR profiles (50–750 °C) in Fig. 8 showed different reduction patterns of the monometallic Ni, Mn and Mo (as references) as well as the bimetallic Ni-Mn, Ni-Mo catalysts, providing the information about the nature and strength of the interactions between Ni species and Mn- or Mo-modified Al₂O₃ nanosheet supports. For Ni/Al₂O₃ catalyst, the maximum H₂ consumption was obtained at above 500 °C temperatures with a remarkable peak centered at ca. 650 °C, suggesting that the NiO_x species in a strong interaction with Al₂O₃ supports dominated over the catalyst [52,53]. There were also two low-temperature reduction peaks at about 170 and 400 °C. The former peak was due to the reduction of the adsorbed oxygen species on the NiO_x-Al₂O₃ surfaces, while the latter peak indicated the co-existence of small amounts of Ni species possessing relatively weaker NiO_x-Al₂O₃ interaction. The impregnated bulk Mn/Al₂O₃ reference sample displayed an asymmetric reduction peak in the temperature range from 350 to 500 °C, corresponding to the successive reduction processes of MnO₂-to-Mn₂O₄ (or Mn₂O₃) at -400 °C and Mn₃O₄ (Mn₂O₃)-to-MnO at ca. 460 °C [54]. For Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst, a two-stage reduction feature was observed. The main peak at around 340 °C was due to the moderate interaction between the Ni and Mn oxidic phases for most of the Ni species [55]. The remarkably weak peak at 650 °C was associated with the contribution of the small amount of the NiO_x species with a strong interaction with Al₂O₃ supports, which was similar to that for Ni/Al₂O₃ catalyst. The impregnated Mo/Al₂O₃ reference showed a single peak at ca. 520 °C, which was attributed to the reduction of MoO₃ to MoO₂ or Mo₄O₁₁ species [56]. For the fresh

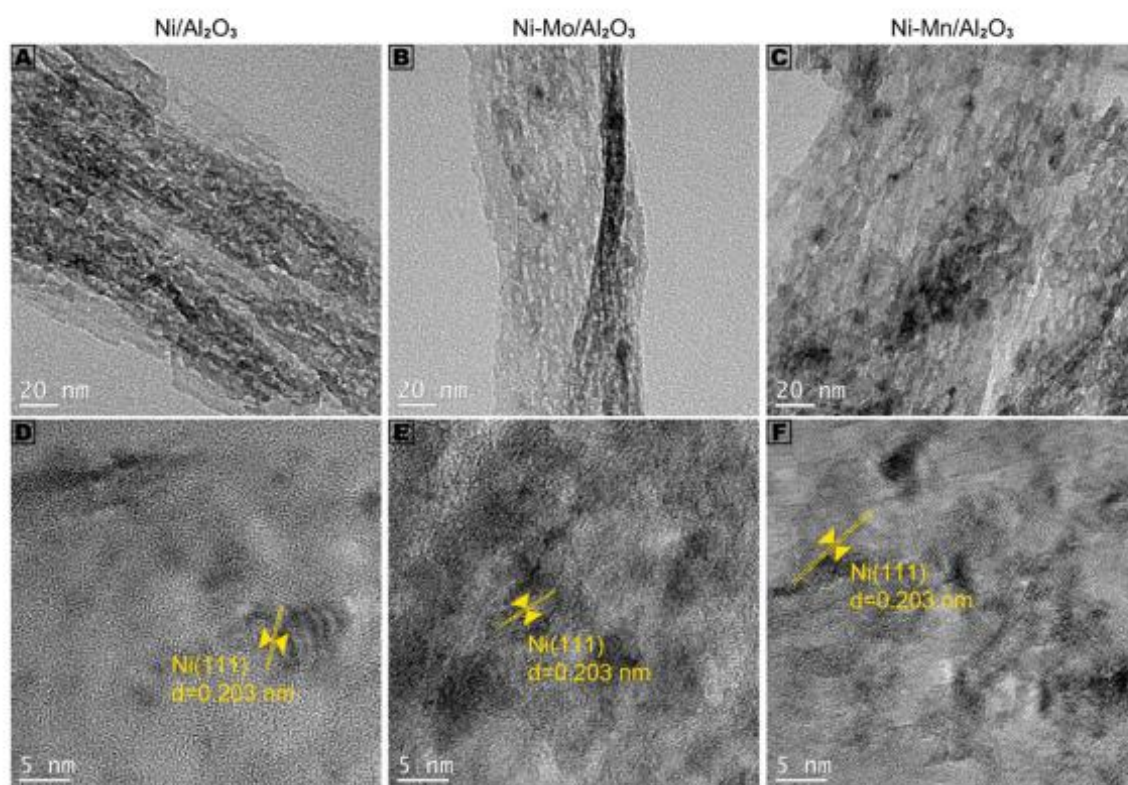


Fig. 6. TEM images of (A, D) Ni/Al₂O₃, (B, E) Ni-Mo/Al₂O₃ and (C, F) Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts.

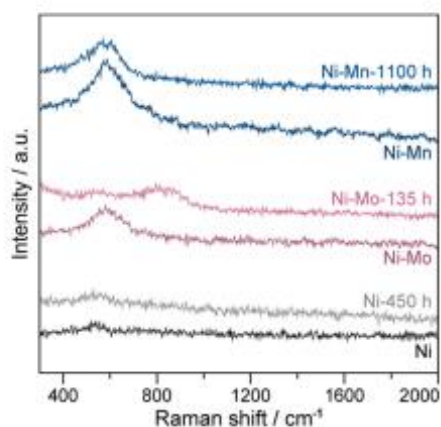


Fig. 7. Raman spectra of the fresh and spent Ni catalysts.

Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst, two kinds of the Ni species were co-existed. One possessed a strong interaction with Al₂O₃ supports, leading to a high-temperature reduction peak at ca. 630 °C. Another one showed a broad reduction peak at below 400 °C, indicating a relatively weak interaction between the NiO_x species and MoO_x substances on Al₂O₃ supports. For the spent Ni-Mo/Al₂O₃ (135 h) catalyst, only low-temperature reduction feature could be maintained, and the high-temperature peak was disappeared. Such variation in the

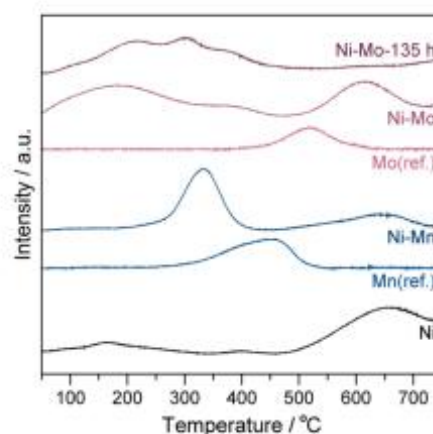


Fig. 8. H₂-TPR profiles of various supported Ni catalysts and references of MnO_x/Al₂O₃ (Mn) and MoO_x/Al₂O₃ (Mo).

NiO_x-related reduction nature between the fresh and spent Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts might be related to the structural transformation for the Mo species from highly dispersive Mo-O-Al to assembled MoO₃ phase during the CO₂ methanation reaction for causing the catalytic deactivation, which was also evidenced by the Raman spectral results (Fig. 7).

The XPS spectra were further collected on the fresh and spent catalysts, attaining the insight into the chemical state of the metal species on

the catalyst surfaces. The summarized relative proportions of the surface metal species for these catalysts were summarized in Table S2. In the fitted spectra at Ni 2p_{3/2} orbit, as shown in Fig. 9, the binding energies at 852.5, 856.0 and 862.2 eV were assigned to the metallic Ni⁰, oxidative Ni²⁺ and satellite peak, respectively [53,57]. The similar peak area ratios of Ni⁰/Ni²⁺ were obtained on three fresh catalysts, which were 9/91, 10/90 and 10/90 for Ni/Al₂O₃, Ni-Mn/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst, respectively. For the spent Ni/Al₂O₃ (450 h), Ni-Mn/Al₂O₃ (1100 h) and Ni-Mo/Al₂O₃ (135 h) catalysts, their Ni⁰/Ni²⁺ ratio did not significantly vary, which was 6/94, 5/95 and 9/91, respectively. The spectra of Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts at Mn 2p_{3/2} orbit were shown in Fig. 10A. The binding energies at 645.3, 641.6 and 639.7 eV were attributed to the Mn⁴⁺, Mn³⁺ and Mn²⁺ state, respectively [58]. The Mn⁴⁺/Mn³⁺/Mn²⁺ ratios for the fresh and spent catalysts were 26/36/38 and 29/37/34, respectively. The Mn species were co-existed with mixed oxidation states on the Al₂O₃ support surfaces, and these MnO_x species were stable against the reductive atmosphere of the methanation reaction. The spectra of Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts at Mo 3d orbit were shown in Fig. 10B. For the fresh catalyst, the binding energies at 235.9, 234.7 and 232.9 eV were ascribed to MoO₃, Mo₄O₁₁ and MoO₂ species at Mo 3d_{3/2} orbit, respectively, while that at 232.8, 231.6 and 229.8 eV were corresponded to their signals at Mo 3d_{5/2} orbit [59]. The MoO₃/Mo₄O₁₁/MoO₂ ratio was 53/42/5 for the fresh Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst. For the spent Ni-Mo/Al₂O₃ (135 h) catalyst, in addition to the above three oxidative species, the peaks of the metallic Mo⁰ species at Mo 3d_{5/2} and 3d_{3/2} orbits were also observed at 231.9 and 228.7 eV, respectively. The MoO₃/Mo₄O₁₁/MoO₂/Mo⁰ ratio was found to be 36/48/5/11. The declined amount of MoO₃ species and the formation of the metallic Mo⁰ species via reduction suggested the structural evolution of the unstable MoO_x species at the MoO_x-Ni-Al₂O₃ interfaces during the reaction, which resulted in the deactivation issue.

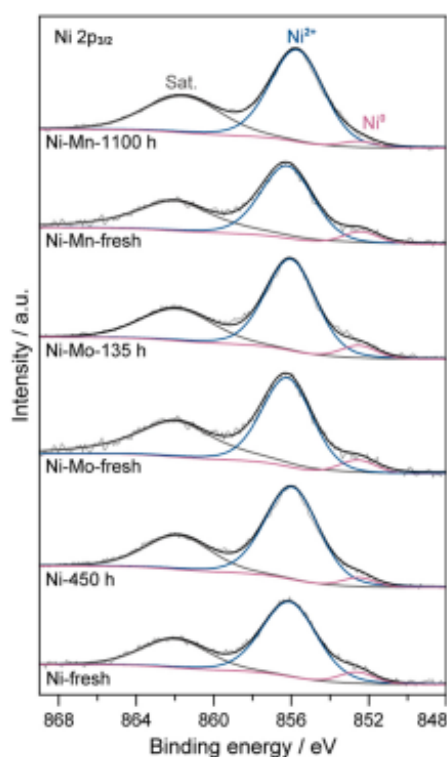


Fig. 9. XPS spectra of the fresh and spent Ni catalysts at Ni 2p_{3/2} orbit.

Stable structure of Ni/Al₂O₃ and Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts against the reaction conditions was strongly clarified by the comprehensive characterization results, which benefited to their satisfactory long-term catalyst life in CO₂ methanation. For Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst, the oxidative MnO_x promoter species were highly dispersed on the nanosheet-shaped γ -Al₂O₃ supports, and the Ni nanoparticles with approximately 5 nm average size were anchored by the MnO_x-modified Al₂O₃ supports. In comparison with Ni/Al₂O₃ catalyst consisting of 5 nm Ni nanoparticles located on the unmodified Al₂O₃ nanosheets, Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst exhibited moderate reducibility of NiO_x species due to the tuned interaction between Ni species and MnO_x-Al₂O₃ supports. As a sharp contrast, remarkably unstable structure of Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst during the reaction was evidenced, causing a critical deactivation problem with a high k_d value within a short period. In the fresh Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst, similarly sized Ni nanoparticles were stabilized by the supports that were modified with the homogeneously dispersed MoO_x species. However, with the proceeding reaction, the high-dispersion MoO_x species eventually evolved into the aggregated MoO_x species co-existed with the metallic Mo⁰ species for the spent Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst, and the MoO_x reduction was evidenced by the significantly changed H₂-TPR patterns. The original Ni-MoO_x interfaces on the Al₂O₃ supports might reconstruct under the influence of the surface intermediates (reductive hydrogen or CO) formed in the reaction [59,60]. It was reported that the defective MoO_{3-x} overlayer with oxygen vacancies could be in-situ generated in the Ru-MoO₃-catalyzed CO₂ hydrogenation with the aid of the metallic Ru sites [6]. The deactivated Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst (within 20–135 h) showed same conversion levels with Ni/Al₂O₃ catalyst (0–450 h) in the long-term methanation reactions.

3.3. CO₂ adsorption and hydrogenation: Intermediates and pathways

The formation of the CO₂-derived adsorbates and hydrogenation reaction intermediate species would be explored in this section. The CO₂-TPD-MS profiles of the Ni, Ni-Mn and Ni-Mo catalysts were shown in Fig. 11, providing the capability and strength of the CO₂ chemisorption on the catalyst surfaces. The moderate-strength chemisorption was achieved on Ni/Al₂O₃ and Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts. A peak at approximately 230 °C was observed on Ni/Al₂O₃ catalyst. Two-stage CO₂ desorption occurred on Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst, corresponding to a broad peak at < 230 °C temperatures and a peak at ca. 350 °C. For the modified Ni-Mn catalyst, a shift of the maximum desorption peak position from 230 to 350 °C suggested that the Ni-Mn catalyst possessed relatively stronger CO₂ chemisorption strength in comparison with the monometallic Ni catalyst. In addition, the modification with Mn species in Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst could also increase the CO₂ chemisorption content in view of the larger desorption peak area relative to Ni/Al₂O₃ catalyst. Such enhanced CO₂ chemisorption property of Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst was related to the contribution of the surface basic sites with a medium strength, leading to the promoted activity in the CO₂ methanation reaction [61]. For Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst, the low strength but high content CO₂ adsorption corresponding to the strong peak at 120 °C was obtained, indicating that the weak basic sites dominated over the Mo-modified catalyst surface. The profile also showed a broad desorption peak at 300–400 °C and a weak peak at 460 °C, revealing that a small amount of CO₂ molecules was adsorbed on the medium-strength and strong-strength basic sites.

By combining with the in-situ DRIFT spectral characterization, the surface adsorbate and intermediate species were further identified in the steady-state CO₂ hydrogenation reactions over three pre-reduced Ni catalysts at 300 °C for 30 min. The collected spectra and the corresponding species assignments were presented in Fig. 12 and Table 2, respectively. In a case of Ni/Al₂O₃ catalyst (Fig. 12A), the sharp peaks at 3014 and 1304 cm⁻¹ were observed, indicating the production of gaseous CH₄. The methyl peak was observed at 2903 cm⁻¹. The peaks located at 1630 and 1429 cm⁻¹ were owing to the formation of bicarbonate species. The peaks at 1597, 1372 and 1392 cm⁻¹ were attributed

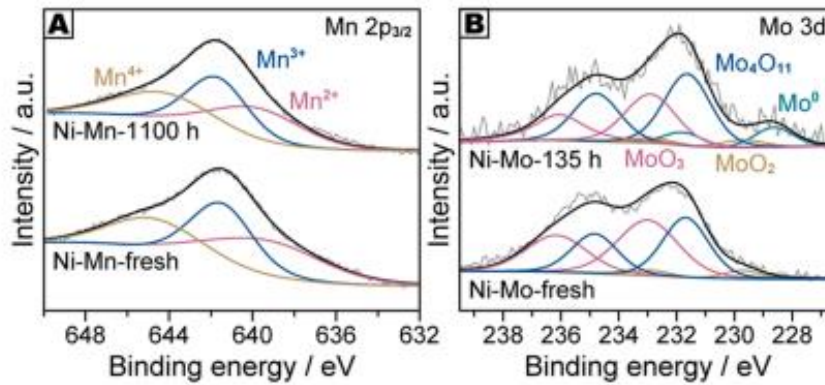


Fig. 10. XPS spectra of (A) the fresh and spent Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts at Mn 2p_{3/2} orbitals and (B) Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts at Mo 3d orbitals.

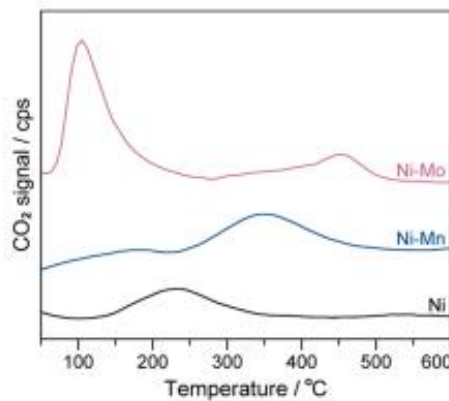


Fig. 11. CO₂-TPD profiles of three Ni catalysts.

to bidentate formate species, while the peaks at 1559 and 1324 cm⁻¹ were assigned to bidentate carbonate species. The peaks at 2011, 1914 and 1856 cm⁻¹ in the range from 2100 to 1750 cm⁻¹ were assigned to the adsorbed CO_{ads} species in linear, bridged and three-fold bridged configurations on the Ni sites, respectively [62].

The facile activation and transformation of CO₂ could be evidenced by not only the observation of bicarbonates through the reaction of CO₂ and hydroxyl groups on supports as the weakly basic sites, but also the detection of bidentate carbonates via CO₂ dissociation on the mildly

basic sites [63]. The absence of the characteristic peaks of monodentate carbonates and monodentate formates (as hydrogenation product of monodentate carbonates) suggested the lack of the surface adsorbed O²⁻ sites with strong basicity, which well agreed with the CO₂-TPD-MS result. With the aid of the spillover hydrogen species dissociated on the Ni sites, the bidentate formates could be produced via the hydrogenation of these (bi)carbonate-relevant adsorbates and further split into CO_{ads} intermediate species [64–66]. The CH₄ production was finally achieved by the CO_{ads} methanation process on the Ni surfaces. The above typical spectral features demonstrated that the Ni/Al₂O₃-catalyzed CO₂

Table 2
Infrared spectral assignment of surface species on the Ni catalysts in CO₂ methanation reactions.

Species	Assignment	Frequencies (cm ⁻¹)		
		Ni/ Al ₂ O ₃	Ni-Mo/ Al ₂ O ₃	Ni-Mn/ Al ₂ O ₃
Methane	ν(CH)	3014	3014	3014
	δ(CH)	1304	1304	1304
Methyl	ν(CH)	2903	2903	2903
	ν(CO ₂)	2011	2021	2038
CO _{ads}	bridged	1914	1920	1931
	3-fold bridged	1856	1865	1867
	ν _{as} (CO ₂)	1630	1631	1628
Bicarbonate	ν _s (CO ₂)	1429	1433	1435
	ν _{as} (CO ₂)	1597	1592	1592
Bidentate formate	ν _s (CO ₂)	1373	1374	1375
	δ(CH)	1392	1392	1392
Bidentate carbonate	ν _{as} (CO ₂)	1559	1555	1552
	ν _s (CO ₂)	1324	1326	1325

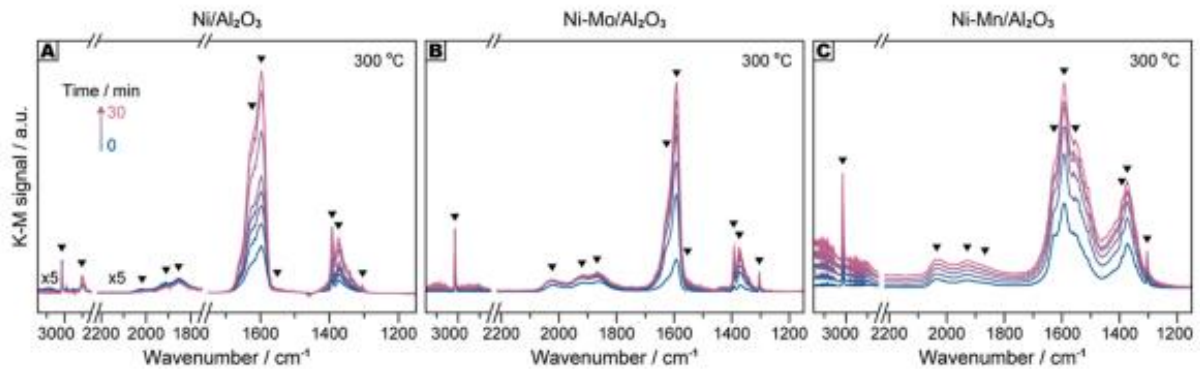


Fig. 12. In-situ DRIFT spectra recorded in the CO₂ methanation reactions at 300 °C for 30 min over (A) Ni/Al₂O₃, (B) Ni-Mo/Al₂O₃ and (C) Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts.

methanation followed the reaction pathway with CO_{ads} species as the key intermediates, as shown in Scheme 1.

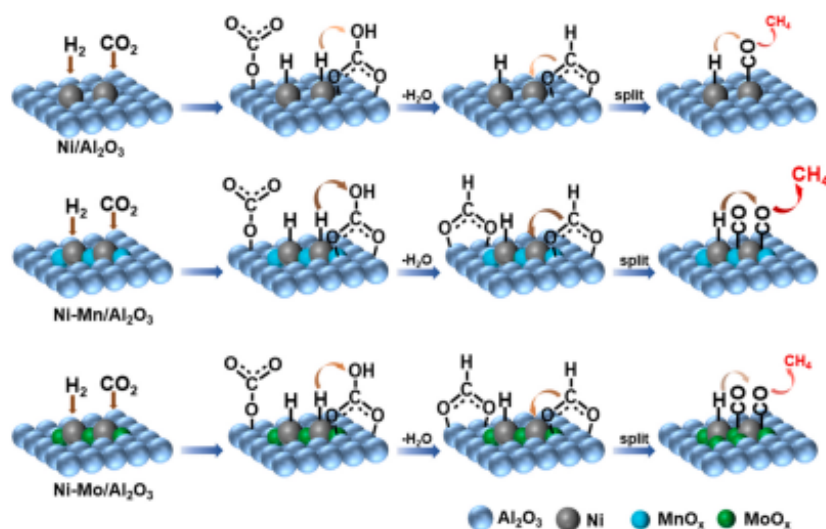
Among three kinds of the formed CO_{ads} species, the three-fold bridged species (1856 cm⁻¹) and bridged species (1914 cm⁻¹) showed both superior chemisorption strengths and larger proportions in comparison with the linear CO_{ads} species (2011 cm⁻¹), indicating that the planar metallic Ni⁰ sites (e.g., Ni(111) plane) dominated the Ni surfaces in Ni/Al₂O₃ catalyst for providing intense Ni-CO_{ads} interaction [57]. In addition, the peaks of CH₄ product, CO_{ads} species and methyl species (as the intermediate in CO_{ads}-to-CH₄ hydrogenation process) revealed remarkably weak intensities in comparison with the signals of the formate- and bicarbonate-relevant intermediate species, which clearly clarified that the dissociation of CO₂ into carbonates and formates could proceed favorably, and nonetheless, the formation of CO_{ads} species from formates decomposition was inefficient. In the key step of dissociative hydrogenation of CO_{ads} species, the relatively low activity to convert the over-stable CO_{ads} species could limit the complete CO₂ methanation cycle, causing an unsatisfactory activity of the monometallic Ni/Al₂O₃ catalyst. Furthermore, gaseous CO was not detected as the by-product in both the catalytic reactions and DRIFT spectral characterizations, highlighting again the high stability of the formed CO_{ads} species that could prefer neither desorption as the product nor further hydrogenation into CH₄. The Ni(CO)_x supersaturation, which usually led to agglomeration of Ni atoms for poisoning the active sites, might not be happened on Ni/Al₂O₃ catalyst, in view of its high catalytic stability in the long-term CO₂ methanation reaction for 450 h [40].

In the spectra of the modified catalysts of Ni-Mo/Al₂O₃ (Fig. 12B) and Ni-Mn/Al₂O₃ (Fig. 12C), in addition to CH₄ product, the typical surface species, including bicarbonates, bidentate carbonates, bidentate formates, linear and bridged CO_{ads} species, etc., were captured during the steady-state reactions at 300 °C, indicating that both two modified catalysts also followed the CO_{ads}-mediated hydrogenation reaction pathway (Scheme 1). Specifically, signals of CH₄ product and CO_{ads} species as the key intermediates over the Ni-Mo and Ni-Mn catalysts were remarkably enhanced in comparison with that over the monometallic Ni catalyst, which was consistent with their superior catalytic activities. Slight shifts in the peak positions with few wavenumbers were also observed on the Mo- and Mn-modified catalysts relative to the Ni catalyst, as summarized in Table 2. For instance, for the linear CO_{ads} species, the peak position was 2011, 2021 and 2038 cm⁻¹ for Ni, Ni-Mo and Ni-Mn catalyst, respectively. The modification of Mo and Mn also

allowed the peak of the bridged CO_{ads} species to blue shift (from 1914 to 1920/1931, from 1856 to 1865/1867, cm⁻¹). Such substantial differences for CO_{ads} species evidenced the electronic modification effects of the MoO_x or MnO_x additives on the Ni sites. These oxides served as the electron acceptor for the d-π electron transfer of the Ni-CO bonding, leading to the high-wavenumber peak shifts. Furthermore, the distributions of the CO_{ads} species were distinctly different over these three Ni catalysts. The relative proportion of the linear CO_{ads} species compared with two bridged species was significantly increased over the Ni-Mo and Ni-Mn catalyst than the Ni catalyst, suggesting that the Mo and Mn promoters played a role in the geometric modification on the Ni surfaces. In particular, the increased proportion of the linear CO_{ads} species confirmed the formation of the high-density Ni-MoO_x or Ni-MnO_x interface sites rather than the large-size Ni particles with more planar sites. Therefore, the geometric and electronic modification effects of the Mo and Mn additives on the Ni sites were verified by the above spectral results.

By analyzing the variation trends of the relevant surface intermediate species and CH₄ product during the reactions over the Ni-Mo and Ni-Mn catalysts, the relative peak intensities of CH₄, bicarbonates, bidentate formates and linear CO_{ads} species (at ca. 3014, 1630, 1592 and 2030 cm⁻¹, respectively) were drawn as a function of the reaction time on stream, as shown in Fig. 13. The maximum peak intensity for each species was set as a reference with 100% relativity. For Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst, all four species were monotonically increased with the increasing reaction time from 0 to 30 min, revealing that each sequential key step, CO₂ → bicarbonates → bidentate formates → CO_{ads} → CH₄, could proceed at high reaction rate, and these reaction rates could achieve well matching. Therefore, the satisfactory catalytic activity and long-term stability could be achieved on Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst for 1100 h.

As a contrast, mismatched rates in these steps were observed on Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst. The formation of bicarbonates rapidly reached the maximum intensity within initial 5 min and maintained high level in the further 25 min (Fig. 13A). Bidentate formates could be steadily produced with the increasing time (Fig. 13B). The intensities of the formed CO_{ads} species and CH₄ product were raised up to the maximum at 7 min and declined in the following duration, and the decline rate for later step of CH₄ formation was relatively higher than that for CO_{ads} formation (Fig. 13C-D). Above intensity-time relationships for the key species suggested that CO₂ activation and dissociation could occur easily to



Scheme 1. Proposed CO_{ads}-mediated reaction pathway for CO₂ methanation over Ni/Al₂O₃, Ni-Mn/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts.

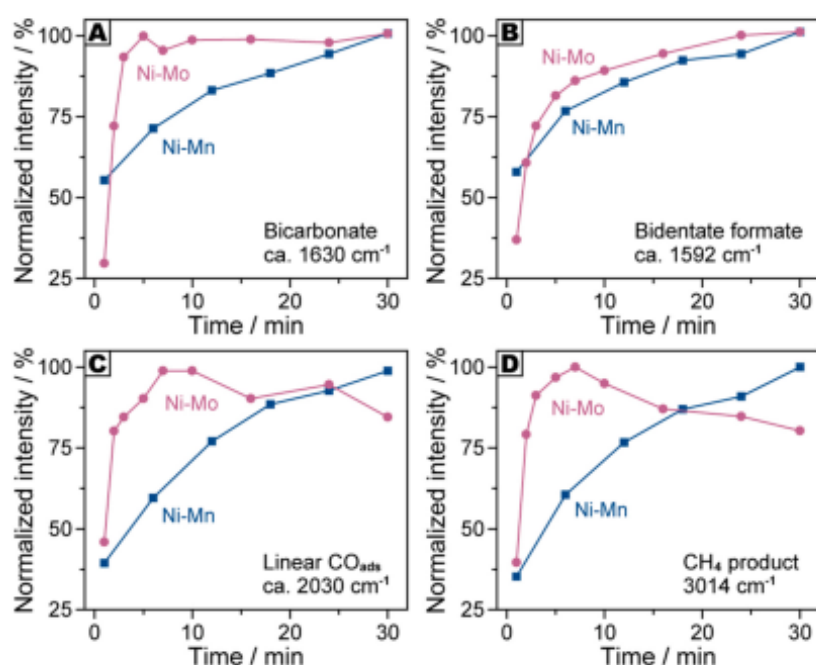


Fig. 13. Variation of relative peak intensities of (A) bicarbonates (1630 cm⁻¹), (B) bidentate formates (1592 cm⁻¹), (C) linear CO_{ads} species (2030 cm⁻¹) and (D) CH₄ (3014 cm⁻¹) in CO₂ methanation DRIFT spectra (from Fig. 12) over Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts.

produce bicarbonates, which was in well agreement with the great CO₂ chemisorption property of Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst, as evidenced by the strong CO₂ desorption peak at low temperature in the CO₂-TPD-MS profile. The transformation from bicarbonates to bidentate formates could also efficiently accomplished. However, as the downstream steps, the formation of CO_{ads} species via decomposition of bidentate formates and the CO_{ads}-to-CH₄ step both exhibited remarkably low reaction rates, causing the accumulation of bidentate formates and the deceleration of CH₄ production. Therefore, these results could be expected to explain the great initial activity and the severe deactivation issue of Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst.

4. Conclusions

Ni/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts with ~10 wt% Ni loadings were prepared and applied in CO₂ methanation reactions. The monometallic Ni catalyst displayed ca. 45% conversion and >98% CH₄ selectivity in the reaction at 300 °C for 450 h. Under the identical conditions, the modified Ni-Mn catalyst exhibited 93–88% conversion and >99.9% selectivity in 1100 h reaction, whereas the Ni-Mo catalyst showed severe deactivation with rapidly dropped conversions from >80 to 50% within initial 20 h.

As revealed by the characterization results, Ni/Al₂O₃ catalyst was consisted of Ni nanoparticles with 5 nm size stabilized by the nanosheet-shaped γ -Al₂O₃ supports. For Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts, the 5 nm sized Ni nanoparticles were anchored by the highly dispersed MoO_x or MnO_x species on the γ -Al₂O₃ nanosheets. In comparison with Ni/Al₂O₃ catalyst with the Ni-Al₂O₃ interfaces, the distinctly different reduction degrees of Ni and structural stabilities were observed on Ni-Mo/Al₂O₃ or Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts due to the specific interfaces constructed between the Ni sites and the MoO_x- or MnO_x-modified supports. Both Ni/Al₂O₃ and Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts could maintain the Ni-support interface structures during the reactions, contributing to their extremely high catalytic stability. As a contrast, the MoO_x species in Ni-Mo/Al₂O₃

catalyst could evolve from the high dispersion state into the aggregation state along with the reduction into the metallic Mo⁰ species, causing the variation in the structure and property of the interfaces between active Ni sites and Mo-modified supports, and therefore leading to the dramatic deactivation issue.

By monitoring the surface intermediate species formed during the CO₂ methanation reactions, the in-situ DRIFT spectral observations demonstrated that these Ni catalysts followed the CO_{ads}-mediated hydrogenation reaction pathway. The complete catalytic reaction cycle included CO₂ → bicarbonates → bidentate carbonates → bidentate formates → CO_{ads} → CH_x → CH₄, with the assistance of the dissociated hydrogen species. The significantly high and well-matched reaction rates in these sequential steps over Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst benefited to its satisfactory catalytic activity as well as great long-term stability. However, the low activities of Ni/Al₂O₃ catalyst in the key steps of formate decomposition and CO_{ads} methanation (as the rate-limiting step) seriously limit the whole hydrogenation processes, causing its relatively low CO₂ conversions. Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst exhibited superior ability for CO₂ chemisorption and dissociation into bicarbonates, which might be related to its high initial activity. Nonetheless, the formation and hydrogenation of CO_{ads} species could not be steadily proceeded, and therefore, the accumulation of the inactive surface species might induce the structural change of the Ni-MoO_x interfaces and the deactivation phenomenon.

CRediT authorship contribution statement

Jiahui Chen: Methodology, Investigation, Formal analysis. **Xuqiang Shen:** Methodology, Investigation, Writing – original draft, Visualization. **Qiaojuan Wang:** Data curation, Visualization. **Jianyue Wang:** Investigation. **Dan Yang:** Validation. **Tungalagtamir Bold:** Project administration. **Yihu Dai:** Conceptualization, Supervision, Writing – review & editing, Funding acquisition. **Yongming Tang:** Supervision. **Yanhui Yang:** Supervision, Funding acquisition.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of CO₂ Utilizationjournal homepage: www.elsevier.com/locate/jcou

Cerium-promoted nickel catalysts supported on yttrium-doped γ -alumina for carbon dioxide methanation

Nyamsuren Battumur^a, Nomuunaa Sergelenbaatar^a, Tungalagtamir Bold^b,
Enkhsaruul Byambajav^{a,*}

^a Department of Chemistry, School of Arts & Sciences, National University of Mongolia, Ulaanbaatar 14201, Mongolia

^b Department of Chemical Engineering, School of Applied Sciences, Mongolian University of Science and Technology, Ulaanbaatar 14201, Mongolia

ARTICLE INFO

Keywords:
CO₂ hydrogenation
Nickel-based catalysts
Yttrium oxide
Oxygen vacancy
Basicity

ABSTRACT

The catalytic performance of the Ni/Al, Y-doped Ni/Al-xY, and Ce-promoted Ni-yCe/Al-15Y catalysts for CO₂ methanation was examined. The CO₂ conversion and CH₄ yield increased in the order of Ni/Al < Ni/Al-5Y < Ni/Al-25Y < Ni/Al-15Y at temperatures below 350 °C. The reduction degree, H₂ uptake, and total CO₂ adsorption uptake increased in this order for the Ni/Al-xY catalysts, suggesting that doping γ -Al₂O₃ with a moderate amount of Y improved the interaction between the nickel and the support. When the Ni/Al-15Y catalyst was promoted by Ce with different contents (0–5 wt%), the catalyst with 2 wt% Ce exhibited the highest CO₂ conversion (92.5%) and CH₄ yield (92.2%) at \leq 350 °C. As evidenced by catalyst characterization, cerium promoter results in a synergistic Ni–Ce interaction over the combined Al-15Y support, leading to the formation of finely dispersed metal species and numerous active sites for splitting of the stable C–O bond.

1. Introduction

Large amounts of carbon dioxide (CO₂) are emitted by the burning of fossil fuels, the world's main energy resource, which has led to global warming and climate change. Thus, the development of methods for CO₂ utilization is important to mitigate the impact of CO₂ on the environment. Significant progress has been achieved in CO₂ conversion to various high-value synthetic fuels and chemicals [1–8]. In particular, the hydrogenation of CO₂ to methane (CH₄) is considered promising for renewable energy processes due to its potential application in Power to Gas system (P2G). CH₄ usage as an energy carrier, in addition, has some advantages in comparison to “green” H₂, namely, possibilities to distribute, store and transport using the facilities already available for natural gas [9].

CO₂ methanation, also called the Sabatier reaction ($\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$; $\Delta H_{298 \text{ K}} = -165 \text{ kJ/mol}$), is an exothermic process, making this reaction thermodynamically favorable at relatively low temperatures and high pressures. Owing to their cost-effectiveness and high selectivity toward the main product, Ni catalysts have been widely investigated for CO₂ methanation [1,3,7,8]. However, Ni catalysts typically exhibit poor activity at lower temperatures and insufficient stability at higher reaction temperatures. Furthermore, CO₂ molecules

are fully oxidized, inert, and quite stable [5,6]. To overcome these drawbacks, various research efforts have been directed toward improving Ni-based catalyst activity for CO₂ methanation. In particular, upon the addition of another metal to the main active phase or support, suitable interactions between the metals and the support can enhance CO₂ adsorption and activation on the modified surface of methanation catalyst [10–27].

The effects of various promoters (Fe, Co, Zr, V, Cu, La, Ce, Sm, and Pr) on the catalytic performance of Ni-based catalysts have been investigated with the aim of developing efficient catalysts for industrial CO₂ methanation processes. Both CO₂ conversion and CH₄ selectivity have been demonstrated to be affected by different metal promoters [11–16]. Świrski et al. [15] reported that when V promoted hydrotalcite-derived nickel catalysts were tested in CO₂ methanation, the promotion with an appropriate amount of vanadium promoter (2 wt %) could enhance interactions between Ni and the support, and improve textural features and proper basicity for this catalyst. Doping of rare earth metals into Ni catalysts supported on mesoporous materials could increase the surface basicity, and play as the electron modifiers for the intensified CO₂ chemisorption, consequently enhanced the low temperature methanation activity [14]. In particular, cerium has high oxygen storage capability and unique redox property, therefore it shows

* Corresponding author.

E-mail address: enkhsaruul_b@num.edu.mn (E. Byambajav).

<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102380>

Received 19 August 2022; Received in revised form 15 December 2022; Accepted 20 December 2022

Available online 26 December 2022

2212-9820/© 2022 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

detected using an Agilent Micro GC 3000 A gas chromatograph equipped with a PLOT U capillary column and a thermal conductivity detector (TCD).

2.3. Catalytic activity test

The catalytic reaction was performed under atmospheric pressure in a fixed-bed reactor with an inner diameter of 10 mm. The catalyst was pressed into pellets and sieved to 40–60 mesh. Before the catalytic test, 1 g of the calcined catalyst mixed with SiC as inert material was placed in the reactor and dried in a flow of Ar (200 mL/min) at 110 °C for 2 h. Then, the catalyst was reduced at 400 °C for 2 h under a flow of pure H₂ (13 mL/min) using a H₂ mass flow controller and then cooled to ambient temperature. The activity of the catalyst was measured in the temperature range of 100–350 °C. A feed gas mixture of pure H₂ and CO₂ (without diluent) was introduced into the reactor, controlled by two sets of mass flow controllers at a molar ratio of H₂/CO₂ = 4. A gas hourly space velocity (GHSV) was 3000 mL/gcat·h. Further, the methanation activity was determined at 350 °C for 1 h under the same reaction conditions. The outflow gases were analyzed using a YL-GC6100 gas chromatograph equipped with a Carboxen packed column and a TCD. The CO₂ conversion (X_{CO₂}), CH₄ selectivity (S_{CH₄}), and CH₄ yield (Y_{CH₄}) were calculated using the following equations:

$$X_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{V_{\text{CO}_2, \text{inlet}} - V_{\text{CO}_2, \text{outlet}}}{V_{\text{CO}_2, \text{inlet}}} \cdot 100$$

$$S_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{V_{\text{CH}_4, \text{outlet}}}{V_{\text{CO}_2, \text{inlet}} - V_{\text{CO}_2, \text{outlet}}} \cdot 100$$

$$Y_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{X_{\text{CO}_2} \cdot S_{\text{CH}_4}}{100}$$

where V_{CO₂} and V_{CH₄} are respectively the volume concentrations (%) of CO₂ and CH₄ gas components, and the subscripts inlet and outlet refer to, respectively, the inlet and outlet of the reactor.

3. Results and discussion

3.1. Catalyst characterization

3.1.1. BET and XRD analysis

The compositions and physicochemical properties of the Ni/Al, Y-doped Ni/Al-xY, and cerium-promoted Ni-yCe/Al-15Y catalysts are summarized in Table 1. The actual catalyst compositions determined by ICP analysis revealed that the Ni, Y, and Ce promoter contents agreed well with the nominal values used during preparation. Thus, the impregnation–coprecipitation preparation method did not greatly influence the catalyst composition. As shown in Table 1, the NiO crystalline size was the largest (14.1 nm) for the unmodified Ni/Al catalyst. However, doping of the γ-Al₂O₃ support with Y₂O₃ decreased the NiO

crystallite size remarkably from 14.1 to 5.43 nm. This change has been attributed to the improved dispersion of Ni species over the combined oxide support. For the Ni-yCe/Al-15Y catalysts (y = 1, 2, and 5 wt% Ce), the NiO crystallite sizes (5.29, 4.36, and 4.79 nm, respectively) were smaller than those of Ni/Al-xY catalysts without a promoter. Furthermore, in the presence of 2 wt% Ce, a NiO crystallite size of 4.36 nm was the smallest among the as-synthesized catalysts in the present research. Thus, the Ce promoter improved Ni dispersion, indicating that the interaction between Ni and Ce was significant.

As shown in Table 1, doping with Y₂O₃ also led to an increase in surface area (145–165 m²/g for the Ni/Al-xY catalysts), which was consistent with results for Ni/Y₂O₃-Al₂O₃ catalysts reported by Li et al. [30] and Y₂O₃-Al₂O₃ mixed oxides reported by Sugunan et al. [32]. Thus, Y₂O₃ doped in the Al₂O₃ support acted as an excellent structural promoter and increased the porous structure of the catalyst. The addition of Ce promoter decreased the surface area of the corresponding Ni/Al-15Y catalyst by blocking the porous structure of the support material. Nevertheless, among the Ni-yCe/Al-15Y catalysts, the surface area of the 2 wt% Ce-promoted catalyst was the largest (128 m²/g), and thus the loss in surface area was smaller.

The XRD patterns of the Ni/Al, Ni/Al-xY, and Ni-yCe/Al-15Y catalysts are shown in Fig. 1. Peaks corresponding to NiO (2θ = 37.38°, 43.45°, and 63.11°; JCPDS 75-0197) and γ-Al₂O₃ (2θ = 37.74°, 39.81°,

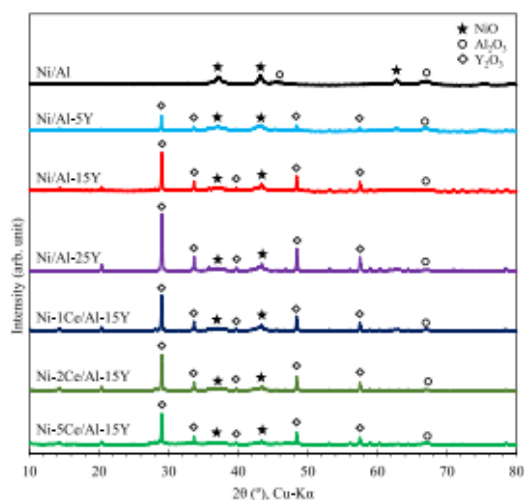


Fig. 1. XRD patterns of fresh Ni/Al-xY catalysts doped with Y₂O₃ (x = 0, 5, 15, or 25 wt%) and Ce-promoted Ni-yCe/Al-15Y catalysts (y = 1, 2, or 5 wt%).

Table 1
Compositions and physicochemical properties of Ni/Al, Ni/Al-xY, and Ni-yCe/Al-15Y catalysts.

Sample	Ni content (%)		Y doping content (x, %)		Ce promoter content (y, %)		S _{BET} (m ² /g)	NiO crystallite size (nm) ^a
	nominal	actual ^b	nominal	actual ^b	nominal	actual ^b		
Ni/Al	15.0	12.9	–	–	–	–	103	14.1
Ni/Al-5Y	15.0	13.6	5.00	4.29	–	–	145	6.13
Ni/Al-15Y	15.0	13.4	15.0	14.0	–	–	165	5.80
Ni/Al-25Y	15.0	12.9	25.0	23.3	–	–	157	5.43
Ni-1Ce/Al-15Y	14.0	12.4	15.0	15.1	1.00	1.11	118	5.29
Ni-2Ce/Al-15Y	13.0	12.9	15.0	14.4	2.00	2.21	129	4.36
Ni-5Ce/Al-15Y	10.0	8.94	15.0	15.6	5.00	5.64	112	4.79

^a calculated using the Scherrer equation

^b determined by ICP-OES analysis

^c determined by ICP-MS analysis

45.90°, and 67.28°; JCPDS 49-0134) were observed for all the catalysts. In addition, peaks corresponding to Y₂O₃ (2θ = 29.20°, 33.74°, 39.81°, 48.48°, and 57.57°; JCPDS 82-2415) were observed for the Ni/Al-xY and Ni-yCe/Al-15Y catalysts. The diffraction peaks for Y₂O₃ and γ-Al₂O₃ at 39.81° and for NiO and γ-Al₂O₃ at 37.38° overlapped.

The XRD patterns of the Y-modified catalysts (Fig. 1) showed that as the amount of Y₂O₃ doping increased, the γ-Al₂O₃ peak intensities decreased and even disappeared in the case of Ni/Al-25Y. Thus, even though the nominal Ni content was 15 wt% for the Ni/Al and the Ni/Al-xY catalysts (Table 1), the NiO crystallite sizes became smaller in the presence of Y doping. No diffraction peaks corresponding to Ce promoter were observed in the XRD patterns of the Ni-yCe/Al-15Y catalysts owing to their low contents (1–2 wt%), good dispersion, and crystalline characteristics. Even when the loading amount of Ce was 5 wt% (Ni-5Ce/Al-15Y), no diffraction peaks related to cerium oxide were observed (Fig. 1).

3.1.2. H₂-TPR analysis

The reduction properties of the Ni/Al, Ni/Al-xY, and Ni-yCe/Al-15Y catalysts as well as Ce/Al-15Y and the Al-15Y support (as references) were analyzed using H₂-TPR. Three types of nickel oxide on Al₂O₃ supports have been identified using TPR analysis: α-type (surface amorphous NiO or bulk NiO), β-type (moderately interacting with the support or a Ni-rich phase), and γ-type (poorly reducible, strongly interacting with the support or a Al-rich phase) [22,30,33]. As shown in Fig. 2, Gaussian fitting of the H₂-TPR curves for the as-synthesized catalysts revealed three types of reduction peaks in the temperature range of 200–800 °C. In the temperature range for the reduction of β-type NiO (400–700 °C), deconvolution gave peaks corresponding to β₁- and β₂-type Ni species on the combined oxide support. Both the Al-15Y support and 2Ce/Al-15Y exhibited a weak broad band from 550° to 750° owing to the partial reduction of the lattice oxygen on Y₂O₃. This result was consistent with the findings of Li et al., who observed a broad TPR band with a weak intensity at 400–700 °C for pure Y₂O₃ [30]. The TPR peak positions and integrated areas derived from the peak fitting are summarized in Table 2.

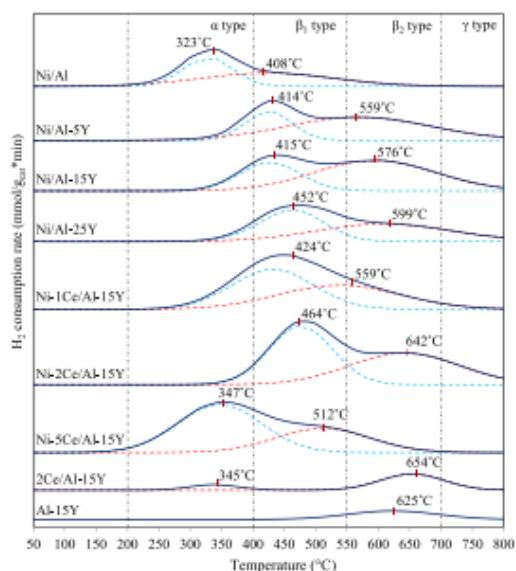


Fig. 2. H₂-TPR profiles of fresh Ni/Al-xY catalysts doped with Y₂O₃ (x = 0, 5, 15, or 25 wt%) and Ce-promoted Ni-yCe/Al-15Y catalysts (y = 1, 2, or 5 wt%).

Table 2
Quantitative H₂-TPR data for Ni-yCe/Al-xY catalysts with different Y₂O₃ doping and Ce promoter contents.

Sample	H ₂ uptake, mmol/g _{cat} (reduction peak T, °C)				Reduction degree ^a , %
	α type	β ₁ type	β ₂ type	Total	
Ni/Al	0.433 (323)	0.551 (408)	–	0.984	39
Ni/Al-5Y	–	0.301 (414)	0.759 (559)	1.060	41
Ni/Al-15Y	–	0.373 (415)	0.794 (576)	1.167	46
Ni/Al-25Y	–	0.532 (452)	0.578 (599)	1.110	43
Ni-1Ce/Al-15Y	–	0.850 (424)	0.696 (559)	1.546	60
Ni-2Ce/Al-15Y	–	0.917 (464)	0.846 (642)	1.763	69
Ni-5Ce/Al-15Y	0.971 (347)	0.523 (512)	–	1.494	58

^a Calculated by the amount of H₂ consumed during TPR measurements divided by that consumed theoretically

According to Fig. 2 and Table 2, the α peak only appeared during the reduction of the Ni/Al and the Ni-5Ce/Al-15Y catalysts at temperatures of 323 and 347 °C, respectively. With Y doping, the intensity of the β peak increased, with deconvolution clearly revealing β₁- and β₂-type Ni species on the combined oxide supports. These data indicated that Y doping of the Ni/Al catalyst strengthened the interaction between the Ni species and the combined support, improving the dispersion of NiO species and enhancing the reduction degree from 39% to 46%. Furthermore, with Y doping, the temperatures corresponding to the β₁ and β₂ peaks gradually increased from 414 °C (β₁) and 559 °C (β₂) for Ni/Al-5Y to 452 °C (β₁) and 599 °C (β₂) for Ni/Al-25Y, suggesting a stronger interaction between the Ni and the support material. However, among the Ni/Al-xY catalysts, the highest total H₂ uptake was observed for Ni/Al-15Y (1.167 mmol/g_{cat}; Table 2). This observation recommended that there was an optimal Y doping amount for Ni/Al catalysts to increase Ni dispersion and create more β₁ type- Ni formation on the surface of the combined Y₂O₃-γ-Al₂O₃ support. Fig. 2 also shows the changes in the reducibility of the Ni-yCe/Al-15Y catalysts (y = 1–5 wt %). The addition of Ce as a promoter further increased the reducibility of Ni. In particular, for Ni-2Ce/Al-15Y, the reduction temperatures of the β-type Ni species shifted to higher values and the corresponding peak intensities increased significantly. However, the TPR profile of Ni-5Ce/Al-15Y mainly exhibited an α-type peak, similar to that of the unmodified Ni/Al catalyst, suggesting the formation of bulk NiO in the presence of large amounts of Ce promoter. As shown in Table 2, both the total H₂ uptake and reduction degree increased in the following order: Ni/Al-15Y < Ni-5Ce/Al-15Y < Ni-1Ce/Al-15Y < Ni-2Ce/Al-15Y. In addition to a small NiO crystallite size of 4.36 nm (Table 1), the Ni-2Ce/Al-15Y catalyst exhibited the highest H₂ uptake (1.763 mmol/g_{cat}) and greatest reduction degree (69%), confirming the superior dispersion of NiO and the formation of Ni-Ce interactions over the combined oxide support.

3.1.3. CO₂-TPD analysis

To investigate the basicity and CO₂ adsorption ability of the Ni/Al, Ni/Al-xY, and Ni-yCe/Al-15Y catalysts, CO₂-TPD experiments were performed after first reducing the samples at 400 °C for 1 h. The CO₂-TPD profiles are illustrated in Fig. 3 and the CO₂ uptake amounts calculated for sites with different basicities are summarized in Table 3. Generally, for Y-modified catalysts, there are three CO₂ desorption peaks located at approximately 100, 200, and 300 °C, representing weak, medium, and strong basic sites, respectively. The weak sites are considered to correspond to surface OH, the medium sites to metal-oxygen pairs, and the strong sites to low-coordination surface O²⁻ [27, 30].

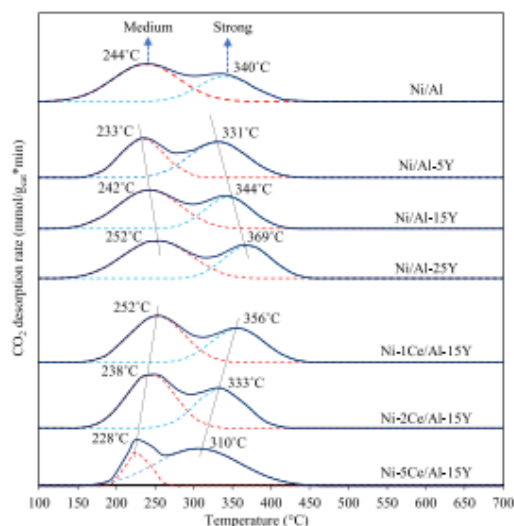


Fig. 3. CO₂-TPD profiles of Ni/Al-xY catalysts doped with Y₂O₃ (x = 0, 5, 15, or 25 wt%) and Ce-promoted Ni-yCe/Al-15Y catalysts (y = 1, 2, or 5 wt%).

Table 3
Quantitative CO₂-TPD data for Ni-yCe/Al-xY catalysts with different Y₂O₃ doping and Ce promoter contents.

Sample	CO ₂ adsorption uptake, mmol/g _{cat} (desorption peak T, °C)		Total CO ₂ adsorption uptake, mmol/g _{cat}
	Medium basic sites	Strong basic sites	
Ni/Al	0.083 (244)	0.047 (340)	0.130
Ni/Al-5Y	0.064 (233)	0.078 (331)	0.142
Ni/Al-15Y	0.091 (242)	0.056 (344)	0.147
Ni/Al-25Y	0.088 (252)	0.058 (369)	0.146
Ni-1Ce/Al-15Y	0.086 (252)	0.063 (356)	0.149
Ni-2Ce/Al-15Y	0.088 (238)	0.064 (333)	0.152
Ni-5Ce/Al-15Y	0.031 (228)	0.114 (310)	0.145

As shown in Fig. 3, CO₂ desorption peaks corresponding to medium and strong sites were observed for all the investigated catalysts. Table 3 shows that Y doping increased the total basicity from 0.130 to 0.147 mmol/g_{cat}, demonstrating a moderate improvement in the surface basicity of the catalysts. Sugunan et al. reported that both basicity and surface area increased as the concentration of Y₂O₃ increased from 5 to 20 wt% in mixed oxides of Y₂O₃ and Al₂O₃ after calcination at 500 °C; however, the surface area was maximized when the mixed oxide contained 15 wt% Y₂O₃ [32].

As illustrated in Fig. 3, when the Y content in the Ni/Al-xY catalysts increased from 5 to 20 wt%, the desorption peaks of the medium and strong basic sites shifted slightly to higher temperatures, likely representing an increase in the stability of CO₂ adsorbed on the catalyst surface. Among the Ni/Al-xY catalysts, the CO₂ adsorption uptake for the medium basic sites was maximized at a Y content of 15 wt%. It has been proposed that CO₂ adsorption on strong basic sites is not beneficial for CO₂ hydrogenation, whereas medium basic sites influence the desorption and activation of CO₂ molecules on the catalyst surface during the initial step of methanation [18,30]. Therefore, the Ni catalyst supported on γ-Al₂O₃ doped with 15 wt% Y has the most suitable

composition owing to its large surface area (Table 1) and high CO₂ adsorption uptake amount on medium basic sites (Table 3).

As shown in Table 3, the Ce promoter slightly increased the total basicity of the Ni-yCe/Al-15Y catalysts. For Ni-2Ce/Al-15Y, the CO₂ adsorption uptake on medium basic sites and the total CO₂ adsorption uptake were 0.088 and 0.152 mmol/g_{cat}, respectively. However, among all the investigated catalysts, the highest CO₂ adsorption uptake on strong basic site was observed for Ni-5Ce/Al-15Y. As illustrated in Fig. 3, contrary to the tendency observed for Y doping, the addition of Ce as a promoter lowered the temperatures of the CO₂ desorption peaks for medium and strong basic sites. CeO₂ contains both basic sites and oxygen vacancies, and previous studies on CO₂ methanation have proposed that the stability of adsorbed CO₂ is decreased by the addition of CeO₂ owing to its redox properties and oxygen vacancies [34]. When Ce is added to Ni catalysts as a promoter, oxygen vacancies on Ce³⁺, which are produced to compensate for the charge imbalance between Ni²⁺ and Ce⁴⁺ cations, generate metal-oxygen pairs that can become active sites for the dissociation of CO₂ molecules [19,20,33,35,36]. Thus, the addition of Ce as a promoter may facilitate greatly CO₂ desorption from the catalyst by changing the Ni surface through Ce redox properties. It is also reported that oxygen vacancies in CeO₂ act as basic sites [18]. Therefore, the Ni-2Ce/Al-15Y catalyst which provided the largest uptake at medium basic sites for CO₂ adsorption had the superior NiO dispersion owing to appropriate interactions between Ni and Ce active metals over the combined support.

3.2. Catalytic activity for CO₂ methanation

3.2.1. Influence of Y₂O₃ doping on activity of Ni/γ-Al₂O₃ catalysts

To investigate the influence of the Y content on the methanation activity of Ni/γ-Al₂O₃ catalysts, CO₂ methanation was performed at 100–350 °C in a fixed-bed reactor at atmospheric pressure using a feed gas with a GHSV of 3000 mL/g_{cat}-h and a H₂/CO₂ ratio of 4. Fig. 4a and b show the CO₂ conversion and CH₄ yield, respectively, versus reaction temperature, including the thermodynamic equilibrium [37] of CO₂ methanation. The low-temperature catalytic activity (<350 °C) for CO₂ methanation was found to increase in the order of Ni/Al < Ni/Al-5Y < Ni/Al-25Y < Ni/Al-15Y. The catalytic activities of all the Ni/Al-xY catalysts were higher than that of the unmodified Ni/Al catalyst, with Ni/Al-15Y giving the highest CO₂ conversion and CH₄ yield below 350 °C. However, the maximum CH₄ yield of 91.9% was obtained over Ni/Al-25Y at 350 °C, which is the equilibrium temperature of the present reaction.

The catalytic performance of supported catalysts depends on the nature and properties of the support material. Generally, the support influences the catalytic activity by modifying the dispersion of the active phase and the catalyst reducibility, which depend on the interaction between the active phase and the support [22]. Based on the CO₂ methanation tests (Fig. 4) and the characterization results of TPR and CO₂-TPD (Figs. 2 and 3), Y doping of the γ-Al₂O₃ support evidently improved the catalyst surface properties. First, the surface area of the catalyst increased after doping the alumina support with Y (Table 1), especially for the Ni/Al-15Y catalyst, which is beneficial for the surface reaction. Second, the addition of Y increased the number of basic sites on the surface of γ-Al₂O₃ and provided favorable CO₂ adsorption sites. As shown in Table 3, total CO₂ adsorption uptake increased from 0.130 mmol/g_{cat} to 0.147 mmol/g_{cat} by Y doping into the support. Third, a moderate amount of Y doping in γ-Al₂O₃, as in Ni/Al-15Y, which gave the highest H₂ uptake (1.763 mmol/g_{cat}; Table 2), was suggested to enhance the interaction between the Ni phase and the combined oxide support, generating additional β-type NiO species. Although several studies have reported activity differences between β₁- and β₂-type Ni species for CO hydrogenation [38–40], such variation in catalytic performance has not yet been reported for CO₂ methanation.

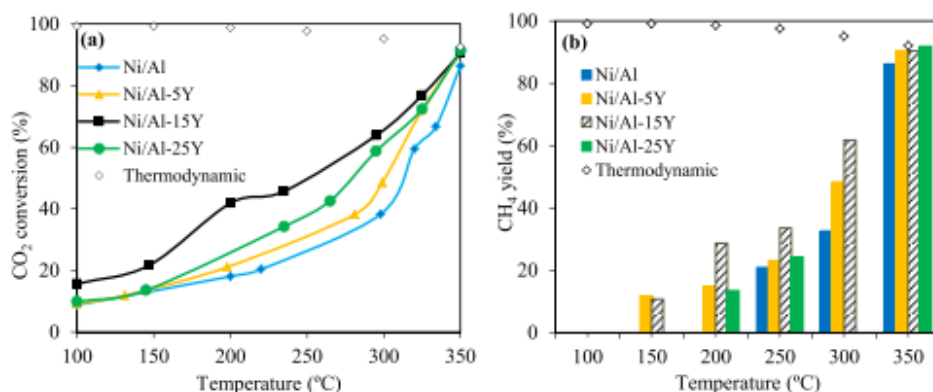


Fig. 4. CO₂ conversion (a) and CH₄ yield (b) over Ni/Al-xY catalysts (x = 0, 5, 15, or 25 wt%) as a function of the reaction temperature for CO₂ methanation (GHSV = 3000 mL/g_{cat}·h, H₂/CO₂ ratio = 4, P = 1 atm).

3.2.2. Influence of Ce promoter on activity of Y doped Ni/γ-Al₂O₃ catalysts

To further improve the CO₂ methanation activity of the Ni/Al-15Y catalyst, which had the highest activity in the low-temperature region, at the equilibrium reaction temperature of the present reaction, 2 wt% Ce promoter was investigated. As shown in Fig. 5a and b, the activity of the Ni/Al-15Y catalyst was improved by Ce addition. The CH₄ yields of Ni/Al, Ni/Al-15Y and Ni-2Ce/Al-15Y catalysts are compared in Fig. 5b. The CH₄ yield decreased in the following order: Ni-2Ce/Al-15Y > Ni/Al-15Y > Ni/Al. This trend shows that the Ni-2Ce/Al-15Y catalyst produced the largest yield of CH₄ among the previous catalysts, tested in this work, throughout the low-temperature region (<350 °C), and this order was still maintained when the catalysts were evaluated at 350 °C for 1 h. This improvement indicated that the interaction between Ni and Ce over the combined oxide support effectively changed the catalyst surface characteristics of Ni/Al-15Y, with the synergistic effect between these metals leading to a more active catalyst. M. Zhu et al. proposed that the NiCeY catalyst possessed the largest amount of oxygen defects, leading to the highest CO₂ adsorption capacity compared to those of NiY and NiCe catalysts [36]. When F. Hu et al. studied an effect of ceria promoter on CO₂ methanation of Ni-based catalysts supported on γ-Al₂O₃, graphene and activated carbon, Ce promoted the Ni dispersion on the supports as well as accelerate the positive reaction due to the oxygen vacancies of ceria [19]. In our study, the CO₂-TPD analysis (Table 3) proved that the Ni-Ce/Al-15Y catalyst gave the highest CO₂

adsorption uptake (0.152 mmol/g_{cat}) among all the catalysts. It was also known from Table 1 that the NiO crystal size calculated from XRD peak intensity using by the Scherrer equation for the Ni-2Ce/Al-15Y, Ni/Al-15Y, and Ni/Al catalysts were 4.36 nm, 5.80 nm, and 14.1 nm, respectively. The result advised also that the smallest particle sizes of active metal could provide the fine dispersion over the combined support of Ni-2Ce/Al-15Y.

To determine the optimal loading amount for the Ce promoter, the CO₂ methanation activities of the Ni-yCe/Al-15Y catalysts (y = 1, 2, or 5 wt%) were evaluated. Fig. 6a and b show the catalytic performance of the Ni-yCe/Al-15Y catalysts as functions of reaction temperature and Ce content, respectively.

For the Ni-yCe/Al-15Y catalysts, the CH₄ yields increased with increasing temperature and were maximized at 350 °C. In addition, as shown in Fig. 6b, the CH₄ selectivity at 350 °C was almost 100% for all the catalysts, confirming the significant influence Ce as a promoter on CO₂ methanation. However, compared with Ni-2Ce/Al-15Y, reducing the Ce content to 1 wt% decreased both the CH₄ yield and CO₂ conversion (90.5% and 91.1%, respectively) at 350 °C. Furthermore, increasing the Ce content to 5 wt% resulted in the lowest CH₄ yield and CO₂ conversion (86.3% and 86.4%, respectively) among all the Ni-yCe/Al-15Y catalysts and unpromoted Ni/Al-15Y catalysts. As showing in the results of H₂-TPR and CO₂-TPD analysis, as the Ce loading increased from 2 wt% to 5 wt%, the catalyst active surface was altered

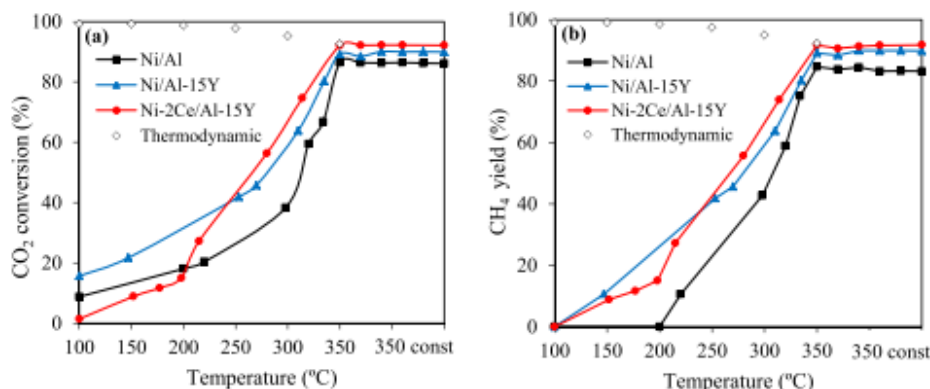


Fig. 5. CO₂ conversion (a) and CH₄ yield (b) over Ni/Al, Ni/Al-15Y, and Ni-2Ce/Al-15Y catalysts as a function of the reaction temperature for CO₂ methanation (GHSV = 3000 mL/g_{cat}·h, H₂/CO₂ ratio = 4, P = 1 atm).

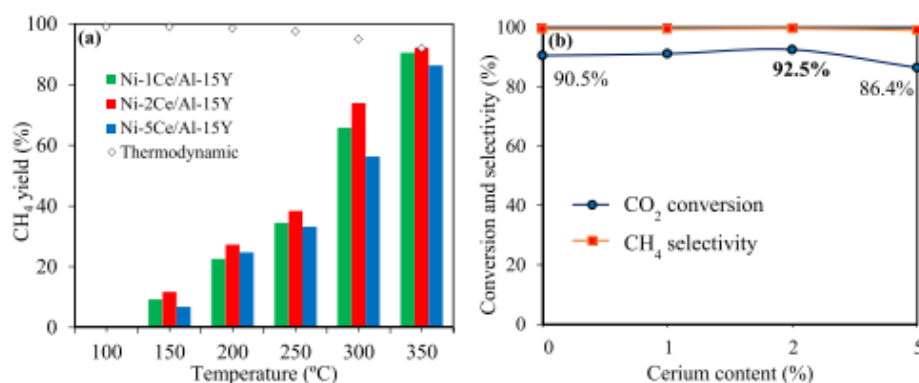


Fig. 6. CH₄ yield (a) and CO₂ conversion and CH₄ selectivity (b) over Ni- γ Ce/Al-15Y catalysts (γ = 1, 2, or 5%) for CO₂ methanation (GHSV = 3000 mL/g_{cat}·h, H₂/CO₂ ratio = 4, P = 1 atm).

significantly. For the Ni-5Ce/Al-15Y catalyst, a reduction peak at 347 °C was generated newly to the reduction of relatively free NiO species, which interacted weakly with the γ -Al₂O₃ support, and H₂ uptake of the β -type NiO species decreased from 0.917 mmol/g_{cat} to 0.523 mmol/g_{cat}. Concurrently with that data, as the Ce loading increased from 2 wt% to 5 wt%, the number of medium basic sites decreased from 0.088 mmol/g_{cat} to 0.031 mmol/g_{cat}. It has been explained by some researchers that the metal-oxygen bond (Ce-O), which was responsible for the increase of medium basic sites, on the catalyst surface could be partially broken under high Ce loading, leading to a lower number of medium basic sites [18,41,42]. Another study performed by H. Liu et al. demonstrated that large amount of Ce promoter for the Ni-CeO₂/Al₂O₃ catalysts generally decreased catalytic activity for CO₂ methanation due to the coverage of CeO₂ on the surface of NiO crystallite [17]. Therefore, based on the results of catalyst characterization and reaction performance, 2 wt% Ce as a promoter in Ni/Al-15Y was optimal for CO₂ methanation. The superior performance of the Ni-2Ce/Al-15Y was attributed to the presence of a large number of active sites for CO₂ adsorption with the medium basic sites and the superior dispersion of NiO owing to the synergistic interaction between Ni and Ce on the combined oxide support.

Catalyst stability was tested for the best sample, subjecting the Ni-2Ce/Al-15Y catalyst to long on-stream periods at reaction conditions (3000 mL/g_{cat}·h, 350 °C, 24 h). During the tested period, the CO₂

conversion and CH₄ selectivity were constant at ca. 92.0% and 99.4% respectively. As shown in Fig. 7, CO₂ and CH₄ selectivity remain constant over this catalyst, exhibiting high stability during the 24 h time on stream.

4. Conclusion

The CO₂ methanation activities of Ni/Al, Y-doped Ni/Al- α Y, and Ce-promoted Ni- γ Ce/Al-15Y catalysts prepared using an impregnation-coprecipitation method were investigated. The catalytic activities increased in the order of Ni/Al < Ni/Al-5Y < Ni/Al-25Y < Ni/Al-15Y. Characterization of the catalysts by BET, XRD, H₂-TPR, and CO₂-TPD analyses revealed that Y doping of the γ -Al₂O₃ support increased the surface area of the catalyst as well as the number of basic sites on the surface of γ -Al₂O₃. Furthermore, for the Ni/Al-15Y catalyst, the moderate amount of Y doping in γ -Al₂O₃ improved the interaction between the Ni phase and the combined oxide support, generating large amounts of β -type NiO species, which were an active Ni-rich phase that interacted with the support. While the Ni- γ Ce/Al-15Y catalysts with Ce contents of 1, 2, or 5 wt% were investigated for CO₂ methanation, the catalyst with 2 wt% Ce exhibited the highest CO₂ conversion (92.5%) and CH₄ yield (92.2%) at \leq 350 °C and maintained the highest activity at 350 °C for 1 h. The H₂-TPR results indicated that the Ni-2Ce/Al-15Y catalyst also exhibited the highest H₂ uptake (1.763 mmol/g_{cat}) and reduction degree (69%), demonstrating the superior dispersion of NiO (4.36 nm) and the formation of Ni-Ce interactions over the combined oxide support. In addition, the CO₂-TPD results suggested that the best performance for CO₂ methanation was obtained with 2 wt% Ce as the promoter because the CO₂ desorption peak for medium basic sites was shifted to a lower temperature. Thereby, CO₂ desorption from the medium basic sites, and thus CO₂ methanation, was facilitated by changes to the Ni surface caused by the oxygen vacancies of Ce.

CRedit authorship contribution statement

Nyamsuren Battumur: Investigation, Data curation, Nomuunaa Sergelenbaatar: Formal analysis, Tungalagtamir Bold: Conceptualization, Resources, Enkhsaruul Byambajav: Supervision, Writing – Original draft preparation.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

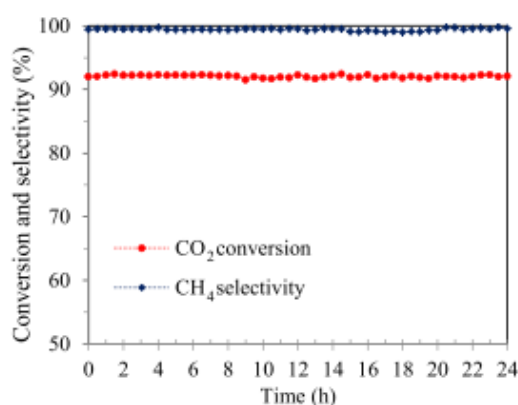


Fig. 7. CO₂ conversion and CH₄ selectivity versus time on stream over the Ni-2Ce/Al-15Y catalyst (350 °C, 3000 mL/g_{cat}·h).



Study on Ni/ZrO₂ catalyst preparation

Uyanga Dashnamjil^{1,*} Tungalagtamir Bold¹, Enkhtsetseg Erdenee¹

¹Department of Chemical Engineering, School of Applied Science, Mongolian University of Science and Technology, Ulaanbaatar, Mongolia

*Corresponding author: d.uyangal225@gmail.com

Abstract. In this work, the influence of catalyst preparation temperature on its structure was investigated. We have synthesized 12 different Ni/ZrO₂ catalysts by varying the calcination temperature, time, and active metal content, and these catalysts will be further used in the carbon dioxide methanation reaction. Structure and properties of the catalysts were determined using XRD and SEM analysis. Therefore, Ni content of the catalysts were measured by ICP-OES.

Regarding to the crystal size calculation using XRD data by Scherer equation, when calcination time was increased the average crystal size of nickel oxide was decreased from 42.38 nm to 38.93 nm whereas it decreased to 39.23 nm when the calcination temperature was increased. This shows that the distribution of active metals in the catalyst increases when the heat treatment parameters are increased. In addition, it can be assumed that the activity of the catalyst can be enhanced when the calcination temperature and time were increases.

Keywords: catalyst calcination time and temperature, x-ray diffraction, crystal size, impregnation.

1 Introduction

Coal makes 24 percent of resources consumed in world energy production and almost 40 percent of total electricity production is solely based on coal [1]. Even though world economy strongly depends on coal, its utilization is considered to be one of the main source of environmental pollution

Due to human activities such as industrialization and urbanization, the concentration of CO₂ released into the atmosphere has exceeded the limit that could cause the global warming, i.e. it has reached more than 440 ppm [2], [3]. Therefore, the carbon capture and storage (CCS) process has been developing rapidly in recent years to mitigate carbon dioxide emissions [3]–[7].

The main reaction used in the process is the CO₂ methanation reaction discovered by Sabatier, which is also being developed for use in combination with renewable energy

Received: 19 October 2022;

Revised: 12 December 2022;

Accepted: 04 January 2023.

production [2]–[6], [8]–[10]. CO₂ methanation is a catalytic reaction. Noble metals such as Ru, Rh, Pd and Ni are the most suitable and widely studied for this reaction, and among them, Ni is drawing much attention due to its high activity, low cost and high abundance [4], [5], [7]–[13]. The only problem with Ni-based catalysts is deactivation due to carbon deposition. Therefore, in order to solve this problem and improve the activity and stability of Ni catalysts, researchers have studied various support materials such as Al₂O₃, SiO₂, CeO₂, ZrO₂, TiO₂ and hydrotalcite. Among these supports, ZrO₂ reduced the carbon deposition by hydrogen spillover phenomenon, and thus increased the activity and stability of the catalyst, so ZrO₂ support was widely studied [2], [4], [5], [9]–[11], [14].

Ni/ZrO₂ catalyst has a high degree of CO₂ conversion and nearly 100% selectivity to methane, thus a number of work has been done on this catalyst. For instance, adding promoters, varying precursor salts, comparing preparation methods and varying reaction parameters, etc. [2], [5], [6], [8], [11], [15]–[17].

The activity, structure, and properties of a catalyst depend greatly on the conditions under which it was synthesized, especially the calcination process. In order to synthesize a catalyst suitable for implementation to industrial scale, it is necessary to establish suitable parameters for its preparation. The calcination temperature of a catalyst is one of the main factors determining its activity, and the activity of supported metal catalysts strongly depends on the temperature and time of heat treatment [12], [18]. Therefore, in this work, we aimed to determine the effect of calcination temperature and time of Ni/ZrO₂ catalyst to its structure and properties.

2 Experimental

Following preparation parameters were varied in catalyst synthesis. Herein:

1. Nickel content: 5%, 20% and 50%
2. Calcination temperature: 400°C and 600°C
3. Calcination time: 4 and 6 hours

Metal concentration of the catalyst were analyzed by inductively coupled with plasma–optical emission spectrometer (ICP-OES, iCAP6500, Thermo Scientific). X-ray diffraction of the samples were performed by X-ray diffractometer (MAXima X XRD-7000, Shimadzu Scientific Instruments) with Cu-K α radiation ($\lambda=1.541874 \text{ \AA}$). The operating voltage and current were 40kV and 30mA, respectively. SEM images were taken by Scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy TM-1000 at Field Research laboratory of Mongolian University of Science and Technology associated with Nagoya University of Japan.

2.1 Ni/ZrO₂ catalyst preparation by impregnation method

Catalysts were developed by the well-known impregnation method [5], [6], [13], [19], [20]. Nickel nitrate (Ni(NO₃)₂·6H₂O, 99.9%, Tianjin Factory No.3 of Chemicals and reagents, China) and zirconium dioxide (ZrO₂, 99.9%, China) were used as received. Calculated amount of Ni(NO₃)₂·6H₂O was dissolved in a small amount of

deionized water. After 30 minutes, measured amount of zirconium dioxide was added to the solution gradually with continuous stirring. The mixture were stirred in mortar and pestle until the solution containing active metal has completely deposited in the pores of support. Formerly the mixture was dried at 110°C for 12 hours and calcined at different temperatures and times. The lower and upper limits of calcination temperature and duration were chosen based on previous literature [2], [5], [7]–[9], [13], [14], [16] and heat treatment conditions were illustrated in Table 1.

Totally 12 different catalysts were prepared with nominal nickel contents of 5%, 20% and 50%, and at calcination temperatures of 400°C and 600°C for 4 and 6 hours.

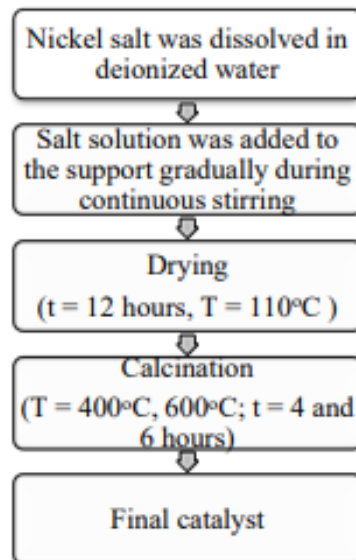


Figure 1. Impregnation method scheme of catalyst preparation.

Name of the catalysts corresponding to the preparation conditions are shown below.

Table 1. Catalyst name and corresponding preparation parameter

No.	Name	Metal content, %	Calcination temperature, °C	Calcination time, hr
1	Cat – 1	5	400	4
2	Cat – 2	20	400	4
3	Cat – 3	5	400	6
4	Cat – 4	20	400	6
5	Cat – 5	5	600	4
6	Cat – 6	20	600	4
7	Cat – 7	5	600	6
8	Cat – 8	20	600	6
9	Cat – 9	50	400	4
10	Cat – 10	50	400	6
11	Cat – 11	50	600	4
12	Cat – 12	50	600	6

3 Results and discussion

Ni/ZrO₂ catalysts were synthesized by impregnation method at different preparation conditions mentioned above. Synthesized catalysts were in a form of grey powder and the color was changed from light to dark grey as the nickel content increases.

3.1 XRD result of Ni/ZrO₂ catalyst

Phase identification analysis were carried for the catalysts using XRD-7000 X-ray diffractometer at Instrumental Analysis Center of Institute of Physics and Technology in Mongolian Academy of Science.

3.1.1. X-ray diffractogram of Ni/ZrO₂ catalysts with different Ni contents

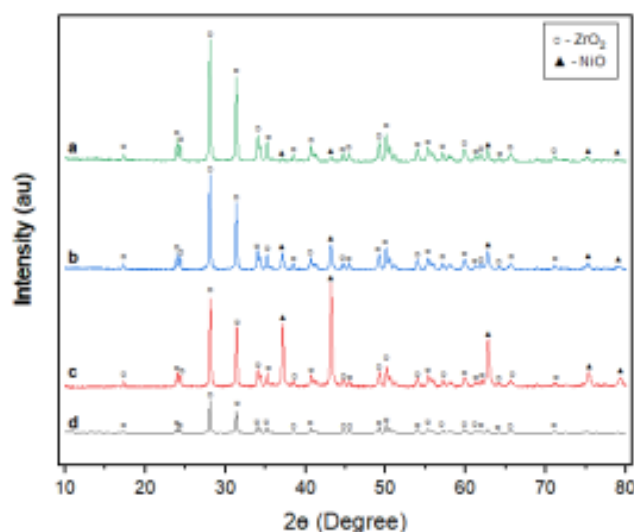


Figure 2. XRD patterns of catalysts: a. 5% Ni/ZrO₂ (Cat-1), b. 20% Ni/ZrO₂ (Cat-2), c. 50% Ni/ZrO₂ (Cat-9), d. Support (ZrO₂).

XRD patterns of 5% Ni/ZrO₂, 20% Ni/ZrO₂ and 50% Ni/ZrO₂ catalysts were shown in Fig. 2. The reflections at $2\theta = 37.26^\circ$, 43.34° , 62.83° , 75.45° and 79° are assigned to NiO phase while the signals at $2\theta = 17.44^\circ$, 24.06° , 24.47° , 28.20° , 31.47° , 34.13° , 34.44° , 38.63° , 40.75° , 44.79° , 49.27° , 50.18° , 50.58° , 54.06° , 55.35° , 57.26° , 59.89° , 61.87° , 65.68° , 71.17° , 72.46° and 78.98° are ascribed to ZrO₂. The diffraction peaks were in agreement with the previous literature's results [2], [4], [16], [21], [5]–[9], [11], [13], [15].

It can be seen that peak intensity corresponding to NiO phase increased with the Ni content.

3.1.2. X-ray diffractogram of Ni/ZrO₂ catalysts processed at different calcination temperatures

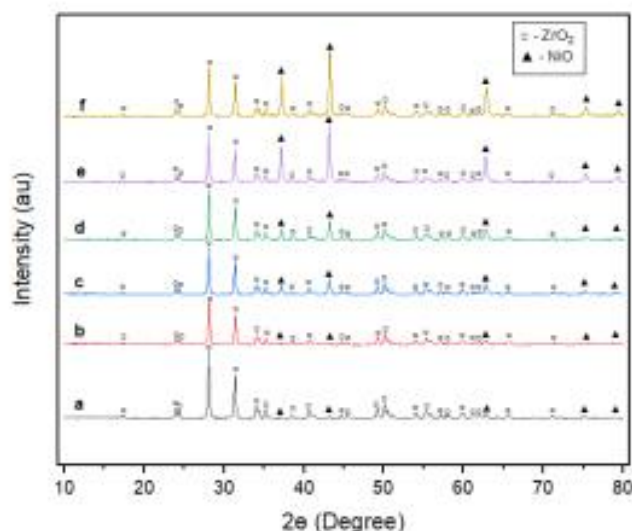


Figure 3. XRD patterns of catalysts: a. 5% Ni/ZrO₂ /400°C/ (Cat-3), b. 5% Ni/ZrO₂ /600°C/ (Cat-4), c. 20% Ni/ZrO₂ /400°C/ (Cat-7), d. 20% Ni/ZrO₂ /600°C/ (Cat-8), e. 50% Ni/ZrO₂ /400°C/ (Cat-10), f. 50% Ni/ZrO₂ /600°C/ (Cat-12).

XRD patterns for 5%Ni/ZrO₂ catalysts calcined at 400°C and 600°C temperatures for 6 hours were shown in (a) and (b), for 20%Ni/ZrO₂ catalysts calcined at 400°C and 600°C temperatures for 6 hours were shown in (c) and (d), and for 50%Ni/ZrO₂ catalysts calcined at 400°C and 600°C temperatures for 6 hours were shown in (e) and (f) of Fig.3, respectively.

From the diffractogram, it can be seen that the diffractogram peaks became sharper when the calcination temperature increases. It might indicate that the crystallinity of the phases were enhanced when increasing the parameter.

3.1.3. X-ray diffractogram of Ni/ZrO₂ catalysts processed for different calcination time

XRD patterns of 5%Ni/ZrO₂ catalysts calcined at 600°C for 4 and 6 hours were shown in (a) and (b), for 20%Ni/ZrO₂ catalysts calcined at 600°C for 4 and 6 hours were shown in (c) and (d), and for 50%Ni/ZrO₂ catalysts calcined at 600°C for 4 and 6 hours were shown in (e) and (f) of Fig.4, respectively.

It can be seen that, the diffractogram peaks were also sharpened when increasing the calcination time which also may indicate that the phase crystallinity was increased when increasing the duration of heat treatment.

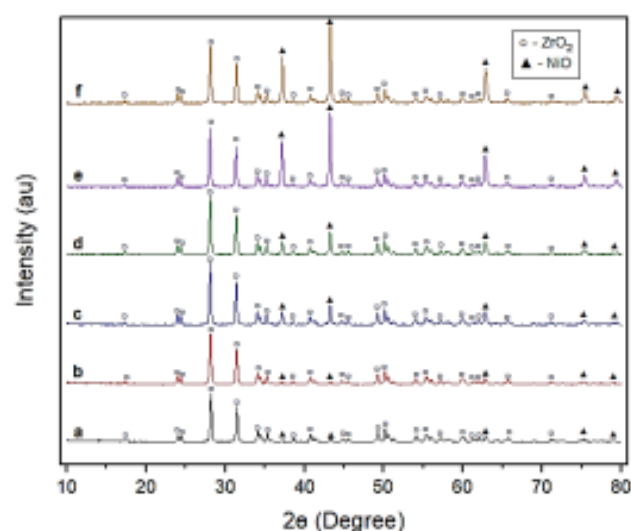


Figure 4. XRD patterns of catalysts: a. 5% Ni/ZrO₂ /4 hours/ (Cat-5), b. 5% Ni/ZrO₂ /6 hours/ (Cat-6), c. 20% Ni/ZrO₂ /4 hours/ (Cat-7), d. 20% Ni/ZrO₂ /6 hours/(Cat-8), e. 50% Ni/ZrO₂ /4 hours/ (Cat-11), f. 50% Ni/ZrO₂ /6 hours/ (Cat-12).

Crystal sizes of NiO and ZrO₂ phases were calculated using FWHM values from XRD result by Scherer equation and it's shown in Table 2.

Table 2. Average crystal size of phases

No.	Sample name	Crystal size, nm	
		NiO	ZrO ₂
1	Support	-	40.50
2	Cat - 1	42.38	43.73
3	Cat - 2	42.08	34.53
4	Cat - 3	38.93	26.83
5	Cat - 4	41.08	30.88
6	Cat - 5	39.23	29.31
7	Cat - 6	34.96	33.26
8	Cat - 7	35.88	28.21
9	Cat - 8	39.26	31.67
10	Cat - 9	38.21	32.62
11	Cat - 10	42.28	35.17
12	Cat - 11	44.76	33.80
13	Cat - 12	37.13	34.34

According to the table, the crystal size of NiO and ZrO₂ phases were decreased when calcination temperature and time are increased. For instance, the crystal size of NiO of Cat-1 (5% Ni, calcined at 400°C for 4 hours) was 42.38 nm whereas the crystal size of Cat-3 (5% Ni, calcined at 400°C for 6 hours) were 38.93 nm. Similarly, the crystal size was decreased when increasing the calcination temperature to 600°C (Cat-5) to 39.23 nm. Same trend was observed for catalysts with 20% of nickel content and interestingly

the opposite trend was observed for catalysts with 50% nickel content. This corresponds to the fact that, as mentioned in the literature [4], high metal loading reduces its dispersion when preparing catalysts by impregnation method.

It was reported that in few studies, the calcination temperature had shown significant impact on the crystallite sizes of the active metal as well as its dispersion and therefore it has positively affected on the catalyst activity and stability [12], [18]. Moreover, it has been noted that the activity of the catalyst depends on particle size of the nickel oxide [15]. Summing up from this, it can be considered that the distribution of metals in our synthesized catalyst were increased when the calcination temperature and time were increased. In addition, further research will be held to determine the effect of the change in crystal size to the catalyst activity.

3.2 SEM analysis result of Ni/ZrO₂ catalyst

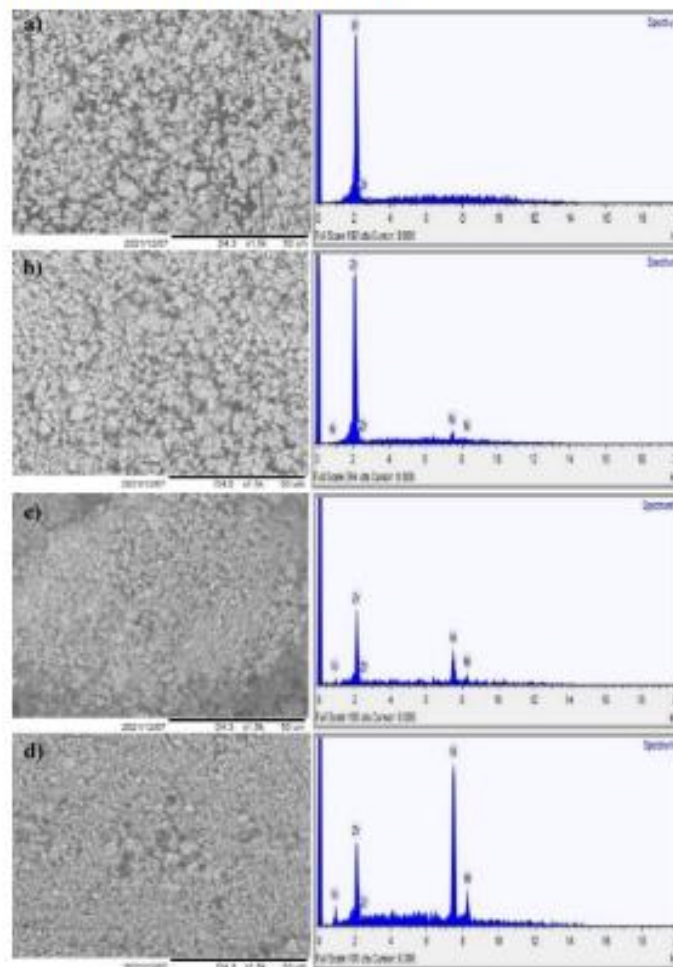


Figure 5. SEM image and EDS spectra: a. Support b. Ni/ZrO₂, c. 20% Ni/ZrO₂ d. 50% Ni/ZrO₂.

SEM-EDS analysis were conducted for synthesized catalysts at Field research center of Mongolian University of Science and Technology in association with Nagoya University. Analysis results are illustrated in following figures.

Regarding to the figure, no other elements were observed other than nickel and zirconium, which means that the final catalysts doesn't have any impurities. Therefore, as the nickel content increases the corresponding peak intensity were shown to be increased.

Elemental composition of catalysts determined by SEM-EDS was shown in the following table.

Table 3. Elemental composition

Element	Content, %			
	Support	Cat - 7	Cat - 8	Cat - 12
Ni	-	14.8	58.9	87.0
Zr	100.0	85.2	41.1	13.0

In the figure below, SEM images and SEM-EDS spectra of catalysts with same nickel content and prepared at 400°C for 4 hours and 600°C for 6 hours, were compared.

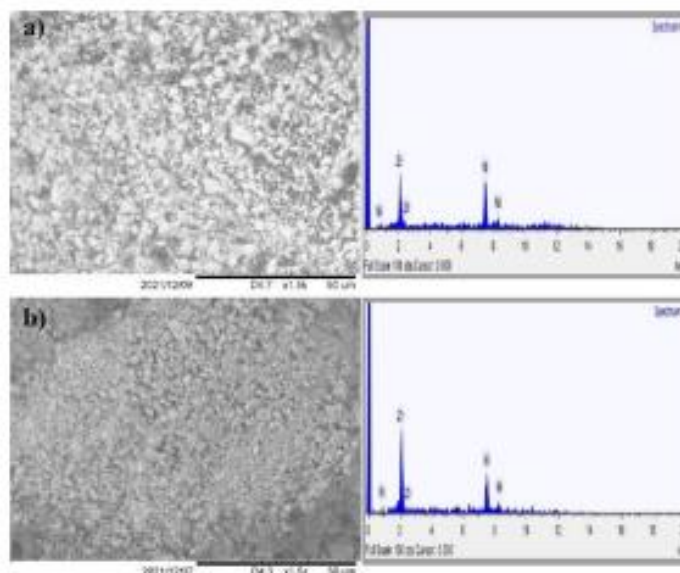


Figure 6. SEM image and EDS spectra: a. 20% Ni/ZrO₂ (400°C, 4 hours) b. 20% Ni/ZrO₂ (600°C, 6 hours).

According to the image, the catalyst prepared under high temperature for long period of time has more homogenous structure and smaller particles than the catalyst prepared at lower temperature for a short period of time. Therefore, it's in agreement with the XRD result and crystal size calculation.

3.3 ICP-OES analysis result of Ni/ZrO₂ catalyst

The nominal nickel contents of catalysts were estimated to be 5%, 20% and 50%, and its content were determined using ICAP-6500 ICP-OES at Central Geological Laboratory.

Table 4. Nickel content of catalysts

No.	Sample name	Ni content, %	
		Nominal value	Experimental value
1	Cat – 1	5	3.86
2	Cat – 7	5	3.90
3	Cat – 8	20	17.81
4	Cat – 12	50	41.76

The experimental value of nickel content usually tends to be less than the nominal value [6]. According to the result of ICP-OES measurement in Table 4, the experimental value of nickel content was less than the calculated value for this work. However, the difference between experimental and nominal value was not that big meaning that the active metal has deposited on the support successfully.

4 Conclusion

According to the results of XRD, SEM and ICP-OES analysis, the catalysts we intend to obtain were formed free of any impurities and have metal content close to the nominal value.

From the X-ray diffractogram and crystal size calculation results of the catalysts, increasing the calcination temperature and time have led to a rise in crystallinity of the phases and a decrease in the crystal size. This indicates an increase in active metal dispersion, and it has been mentioned in previous works that increased dispersion has a positive effect on catalyst activity. Therefore, in our next research work, we will continue this work and investigate the effect of calcination temperature, time, and further crystallite size on the catalytic activity.

Acknowledgments

This research was conducted with the support of Mongolian-Chinese joint project (ShuGkh/China/2019/30) funded by Mongolian Foundation for Science and Technology.

References

1. Narangerel, J, Basics of Coal Chemical Technology. 2011.
2. J. Martínez et al., High selectivity and stability of nickel catalysts for CO₂ Methanation: Support effects, Catalysts, 9-1 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9010024>

Оюуны өмчийн баталгаажуулалт

1. Пропаныг дегидрогенжүүлэх процесст ашиглах СО суурьтай катализатор үйлдвэрлэх арга, хэрэглээ, 2022, CN111589449B.
2. Нүүрстөрөгчийн нано хоолой бэлтгэхэд цахиурын хаягдлыг ашиглах, 2021, CN110526230B.
3. Кобальт суурьтай катализатор бэлтгэх арга ба түүний хэрэглээ, 2020, CN111229302A.
4. Ni суурьтай катализатор бэлтгэх арга ба түүний хэрэглээ, 2020, CN111589462A.
5. α , β -ханаагүй альдегид, кетоныг гидрогенжүүлэх процесст цагаан алт суурьтай катализатор бэлтгэх арга ба түүний хэрэглээ, 2020, CN111266119A.
6. 5-гидроксиметилфурфуралыг манган-зэс суурьтай катализаторт сонгомол исэлдүүлэх замаар 2,5-фурандикарбоксилын хүчил бэлтгэх арга, 2020, CN111362892A.
7. 5-гидроксиметилфурфуралыг манган суурьтай катализаторт сонгон исэлдүүлэх замаар 2,5-фурандикарбальдегид бэлтгэх арга, 2020, CN111548330A.
8. Нэг төрлийн сүвэрхэг Si керамик мембран бэлтгэх арга ба түүний хэрэглээ, 2021, CN 112876254A



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111229302 A

(43)申请公布日 2020.06.05

(21)申请号 202010114607.8

(22)申请日 2020.02.25

(71)申请人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市新模范马路5号

(72)发明人 戴翼虎 杨艳辉 田素阳 吴月
代华 靳玉广 周春梅 万晓月

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所
(普通合伙) 32204

代理人 冒艳

(51)Int. Cl.

B01J 29/46(2006.01)

B01J 29/76(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

C07C 5/333(2006.01)

C07C 11/06(2006.01)

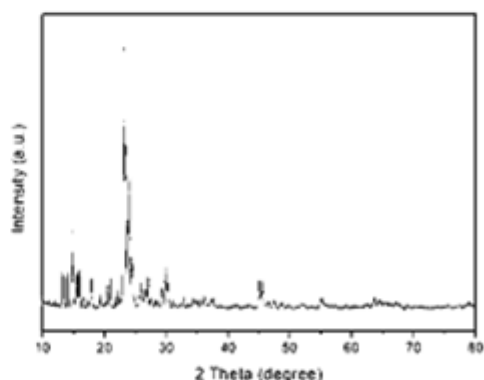
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种钴基催化剂及其用途

(57)摘要

本发明公开了一种钴基催化剂及其用途,该催化剂包括活性组分金属Co和载体,载体为纯硅片状ZSM-5或经过脱铝处理Beta($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim60$)分子筛得到的高硅Beta分子筛。本发明催化剂具有较高的脱氢活性和稳定性,制备工艺简单,成本较低,对环境友好,具有很好的工业应用前景。



1. 一种钴基催化剂,其特征在于:包括活性组分金属Co和载体,载体为纯硅片状ZSM-5或经过脱铝处理Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim60$) 分子筛得到的高硅Beta分子筛。

2. 根据权利要求1所述的钴基催化剂,其特征在于:当载体为纯硅片状ZSM-5时,催化剂中Co的百分含量为0.5~1.5%。

3. 根据权利要求1所述的钴基催化剂,其特征在于:当载体为纯硅片状ZSM-5时,催化剂的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将TPAOH水溶液加入到去离子水中,加入尿素,搅拌1~2h;

(2) 将TEOS及 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液分别加入到上述溶液中,室温下搅拌24~48h,得到凝胶,再在180℃下晶化24~48h;

(3) 将上述得到的产物过滤、洗涤、干燥、焙烧,去除模板剂,研磨即可。

4. 根据权利要求3所述的钴基催化剂,其特征在于:所述步骤(1)中TPAOH、去离子水与尿素的用量比为6~8:10~15:1~3;所述步骤(2)中TEOS及 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液的用量为6~10g、2~15g。

5. 根据权利要求1所述的钴基催化剂,其特征在于:当载体为经过脱铝处理Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim60$) 分子筛得到的高硅Beta分子筛时,催化剂中Co的百分含量为0.40~0.80%。

6. 根据权利要求1所述的钴基催化剂,其特征在于:当载体为经过脱铝处理Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim60$) 分子筛得到的高硅Beta分子筛时,催化剂的制备方法包括如下步骤:采用真空浸渍的方法将Co负载于高硅Beta分子筛上,

(1) 载体的预处理:向硝酸中加入Beta分子筛进行脱铝处理,冷却后过滤洗涤至中性,干燥,记作DeAl~Beta;

(2) 催化剂的制备:取所得DeAl-Beta于容器中,在搅拌下用真空泵持续抽真空,将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液注入容器中,继续在搅拌下抽真空,最后将所得物质干燥、煅烧,即可。

7. 根据权利要求6所述的钴基催化剂,其特征在于:所述步骤(1)中Beta分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim60$ 。

8. 一种钴基催化剂的用途,其特征在于:用于丙烷催化脱氢制丙烯。

一种钴基催化剂及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂和用途,特别涉及一种钴基催化剂及其用途。

背景技术

[0002] 以丙烯为代表的低碳烯烃应用极为广泛,是工业上多种化工产品进一步生产的基础原料。目前我国对丙烯的需求量的增长速度已经远超过乙烯。丙烯是生产聚丙烯的主要原料,另外丙烯还可用于生产丙烯酸及其脂类、异丙醇、苯酚和丙酮、丁醇和辛醇等,丙烯制成品其良好的性能,在现代石油和化学工业中占据着重要的地位。目前,丙烯主要来源于石脑油裂解和石油催化裂化。随着石油资源的日益枯竭,丙烯的生产途径也从化石燃料裂化向低碳烷烃转化转变。由于我国天然气的开发,使得获得廉价丙烷成为可能,因此近年来我国已有多套丙烷脱氢装置在建以满足市场逐年递增的丙烯的需求。

[0003] 丙烷催化脱氢反应受限于热力学平衡,须在高温、低压的苛刻反应条件下进行。同时丙烷脱氢过程中还伴随发生脱氢、裂化、氢解和积碳等复杂过程。当前,丙烷脱氢制丙烯主要采用UOP公司的Oleflex、Lummus Technology公司的Catofin工艺以及其他生产丙烯的方法。上述丙烷脱氢的工艺主要区别在于催化剂的制备方法,反应器的设计和催化剂的再生方法。UOP公司的Oleflex工艺采用Pt-Al₂O₃为催化剂,Lummus Technology公司的Catofin工艺采用Cr-Al₂O₃为催化剂。由于Cr会对环境造成污染,限制了工业使用。Pt基催化剂是被广泛应用的丙烷脱氢制丙烯催化剂。虽然在550℃常压条件下负载Pt基催化剂经过15min具有46%的丙烷转化率和93%的丙烯选择性,但由于高温条件下积碳比较严重,10h后催化剂已失活,稳定性较差,使用寿命较短。另外贵金属催化剂成本也较高。为了改善丙烷脱氢催化剂的反应性能,研究人员做了很多工作,例如周钰明等考察了Pt催化剂上的丙烷脱氢反应,其使用了多类载体,包括常规氧化铝、ZSM-5、SBA-15、介孔氧化铝等,发现分子筛具有最高的稳定性。采用分子筛替代传统的γ-Al₂O₃载体,有利于活性组分在载体表面充分分散,降低活性组分在催化剂表面的团聚,提高催化效果;其次,分子筛较短的孔道和众多的窗口,不利于积碳在催化剂表面上的沉积,从而抑制催化剂的快速失活;相比于硅铝分子筛,纯硅的分子筛具有较低的载体表面酸性,抑制裂解等优点,因此开发工艺简单且成本经济的合成方法,制备具有多级孔结构的分子筛具有重要意义。

[0004] 中国专利201510833517.3研发了一种以三氧化二铝为载体,Pt为活性中心,Sn为第一助剂,在载体前驱体制备过程中引入La、Ce组分,制成改性的载体,然后再使用初湿浸渍的方法,将Pt、Sn浸渍到改性的载体上,干燥焙烧后再浸渍K、Na碱性金属。该专利公开的催化剂在丙烷脱氢中有较好的选择性,但转化率仍有待改善。

[0005] 中国专利CN201110283358公开了一种用于丙烷脱氢的负载型Pt基催化剂,该催化剂的载体为介孔MCM-41分子筛,活性组分为Pt,负载量为0.1-1.0%,助剂为Sn、Sn-Ce或Sn-Ce-Ca。该催化剂具有较高的催化活性,反应2h后转化率下降10%。专利USP5192728报道了以ZSM或硼硅酸盐为载体,通过负载Pt、Sn、Mg,用于低碳烷烃脱氢的反应。专利101066532公开了一种以骨架含Sn的ZSM-5分子筛为载体的丙烷脱氢的催化剂,骨架中Sn的含量为0.1~

6wt%，主要活性组分为Pt、Pd、Ir、Rh等中的至少一种，含量为0.01~2wt%，碱性金属助剂为IA或IIA族金属，含量为0.01~5wt%。Sn也可以负载在ZSM-5分子筛上，Sn的含量为0.01~10wt%。该催化剂具有较高的催化活性和抗积碳的能力。Pt系催化剂对丙烷脱氢制丙烯有显著地催化作用，能够显著地提高丙烷的转化率，提高丙烯的选择性，但是催化剂中以Pt为活性中心，有时还需要加入其它的一些助催化剂和碱金属，使得催化剂的制备流程长，催化剂的成本较高。上述催化脱氢的催化剂很难同时满足高活性、高选择性和高稳定性。因此需要提供一种同时满足达到“三高”的催化剂。

[0006] 现有技术中的丙烷脱氢催化剂通常以Pt、Cr为主要金属活性组分，以 γ -Al₂O₃为载体，活性组分分散程度、催化活性及稳定性仍需提升。本发明的目的是克服催化剂丙烷转化率和丙烯选择性不高且易于失活等缺陷，提供一种丙烷脱氢催化剂及其制备方法以及丙烷脱氢制丙烯的方法。

发明内容

[0007] 发明目的：本发明目的是提供一种钴基催化剂。

[0008] 本发明的另一目的是提供所述钴基催化剂的用途。

[0009] 技术方案：本发明提供一种钴基催化剂，包括活性组分金属Co和载体，载体为纯硅片状ZSM-5或经过脱铝处理Beta (SiO₂/Al₂O₃=10~60) 分子筛得到的高硅Beta分子筛。

[0010] 进一步地，当载体为纯硅片状ZSM-5时，催化剂中Co的百分含量为0.5~1.5%。

[0011] 进一步地，当载体为纯硅片状ZSM-5时，催化剂的制备方法，包括如下步骤：

[0012] (1) 将TPAOH水溶液加入到去离子水中，加入尿素，搅拌1~2h；

[0013] (2) 将TEOS及Co(NO₃)₂·6H₂O的水溶液分别加入到上述溶液中，室温下搅拌24~48h，得到凝胶，再在180℃下晶化24~48h；

[0014] (3) 将上述得到的产物过滤、洗涤、干燥、焙烧，去除模板剂，研磨即可。

[0015] 进一步地，所述步骤(1)中TPAOH、去离子水与尿素的用量比为6~8:10~15:1~3；所述步骤(2)中TEOS及Co(NO₃)₂·6H₂O的水溶液的用量为6~10g、2~15g。

[0016] 进一步地，当载体为经过脱铝处理Beta (SiO₂/Al₂O₃=10~60) 分子筛得到的高硅Beta分子筛时，催化剂的制备方法包括如下步骤：采用真空浸渍的方法将Co负载于高硅Beta分子筛上，

[0017] (1) 载体的预处理：向硝酸中加入Beta分子筛进行脱铝处理，冷却后过滤洗涤至中性，干燥，记作DeAl~Beta；

[0018] (2) 催化剂的制备：取所得DeAl~Beta于容器中，在搅拌下用真空泵持续抽真空，将Co(NO₃)₂·6H₂O水溶液注入容器中，继续在搅拌下抽真空，最后将所得物质干燥、煅烧，即可。

[0019] 进一步地，所述步骤(1)中Beta分子筛的SiO₂/Al₂O₃=10~60。

[0020] 一种钴基催化剂的用途，用于丙烷催化脱氢制丙烯。

[0021] 有益效果：本发明的Co-ZSM-5、Co-Beta催化剂用于丙烷脱氢制丙烯具有较高的脱氢活性和稳定性，而且制备催化剂的工艺简单，成本较低，对环境友好，具有很好的工业应用前景。本发明分别以纯硅的ZSM-5分子筛、Beta分子筛为载体，以Co为活性组分的催化剂。合成的Co-ZSM-5催化剂，Co的含量在1%左右，在丙烷脱氢中，丙烯的选择性在94%左右，在

反应50h的过程中,转化率达36%;合成的Co-Beta催化剂,Co的负载量仅约为0.5%,但在丙烷脱氢反应中的转化率达23%。

附图说明

- [0022] 图1为Co-ZSM-5催化剂的XRD图;
- [0023] 图2为Co-ZSM-5催化剂的BET图;
- [0024] 图3为Co-ZSM-5催化剂的SEM图和TEM图;
- [0025] 图4为Co-ZSM-5催化剂催化丙烷脱氢的活性图;
- [0026] 图5为Co-Beta催化剂的XRD图;
- [0027] 图6为Co-Beta催化剂催化丙烷脱氢的活性图。

具体实施方式

[0028] 实施例1

[0029] 本实施例的催化剂包括以纯硅片状ZSM-5作为载体,以金属Co为活性组分,采用水热的方法制备Co-ZSM-5催化剂,催化剂中Co的百分含量为1%,步骤如下:

[0030] (1) 将8g浓度为2M的TPAOH水溶液加入到15g的去离子水中,然后加入3g分析纯的尿素,在磁力搅拌器下搅拌2h;

[0031] (2) 将10g试剂纯的TEOS加入到上述溶液中,在搅拌下滴入10g的浓度为0.7mol/L的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液在室温下搅拌48h,得到凝胶,将溶液转移到50mL的水热釜中,在180℃下晶化48h;

[0032] (3) 将上述得到的产物过滤、用去离子水洗涤3次,然后在80℃的烘箱中干燥12h,最后在600℃空气下焙烧3h,升温速率为3℃/min,用研钵研磨后即可得到片状的Co的含量为1%的Co-ZSM-5催化剂。

[0033] 此产品的XRD谱图示于图1,可以看到,XRD谱图上在 2θ 为 23.0° 、 23.9° 、 24.4° 处分别有3个衍射峰,为ZSM-5分子筛的特征衍射峰。此产品的BET图示于图2,该产品有较大的比表面积 $434\text{m}^2/\text{g}$ 。此产品的SEM和TEM电镜图示于图3,可以看出晶化较好的尺寸在 $1.2\mu\text{m}$ 左右。此产品的催化丙烷脱氢的催化性能图示于图4,丙烯的选择性在94%左右,在反应50h的过程中,转化率从38%降至36%左右,该催化剂具有高活性、高选择性和高稳定性的特点。

[0034] 实施例2

[0035] 本实施例的催化剂包括以纯硅片状ZSM-5作为载体,以金属Co为活性组分,采用水热的方法制备Co-ZSM-5催化剂,催化剂中Co的百分含量为0.5%,步骤如下:

[0036] (1) 将6g浓度为2M的TPAOH水溶液加入到10g的去离子水中,然后加入1g分析纯的尿素,在磁力搅拌器下搅拌1h;

[0037] (2) 将6g试剂纯的TEOS加入到上述溶液中,在搅拌下滴入2g的浓度为0.5mol/L的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液在室温下搅拌24h,得到凝胶,将溶液转移到50mL的水热釜中,在180℃下晶化48h;

[0038] (3) 将上述得到的产物过滤,用去离子水洗涤3次,然后在80℃的烘箱中干燥12h,最后在600℃空气下焙烧3h,升温速率为3℃/min,用研钵研磨后即可得到片状的Co的含量为0.8%的Co-ZSM-5催化剂。

[0039] 实施例3

[0040] 本实施例的催化剂包括以纯硅片状ZSM-5作为载体,以金属Co为活性组分,采用水热的方法制备Co-ZSM-5催化剂,催化剂中Co的百分含量为1.5%,步骤如下:

[0041] (1) 将7g浓度为2M的TPAOH水溶液加入到12g的去离子水中,然后加入2g分析纯的尿素,在磁力搅拌器下搅拌1-2h;

[0042] (2) 将8g试剂纯的TEOS加入到上述溶液中,在搅拌下滴入15g的浓度为0.6mol/L的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液在室温下搅拌33h,得到凝胶,将溶液转移到50mL的水热釜中,在180℃下晶化48h;

[0043] (3) 将上述得到的产物过滤、用去离子水洗涤3次,然后在80℃的烘箱中干燥12h,最后在600℃空气下焙烧3h,升温速率为3℃/min,用研钵研磨后即可得到片状的Co的含量为0.9%的Co-ZSM-5催化剂。

[0044] 实施例4

[0045] 本实施例的催化剂包括包括活性组分和载体。活性组分为Co,在催化剂中所占的质量百分比为0.55%;载体为经过脱铝处理商用Beta($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$)分子筛得到的高硅Beta分子筛。采用真空浸渍的方法将Co负载于Beta分子筛上,具体步骤如下:

[0046] (1) 载体的预处理:取20mL 10~15M的 HNO_3 于50mL圆底烧瓶中,在搅拌条件下加入1g商用Beta($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$)分子筛,于100℃下进行12h脱铝处理。冷却后,过滤洗涤至中性、100℃干燥20h,命名为DeAl-Beta;

[0047] (2) 催化剂的制备:取500mg DeAl-Beta于三口烧瓶中,在搅拌下用真空泵持续抽真空5h;取0.3mL,浓度为0.4mol/L的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液注入三口烧瓶中的DeAl-Beta中,继续在搅拌下抽真空5h;将上述所得物质于80℃干燥3h、在马弗炉中以3℃/min的升温速率升温至550℃,保持3h,即为Co-beta催化剂。

[0048] 此产品的XRD谱图示于图5,可以看到,XRD谱图上在 2θ 为7.9°、13.6°、14.7°、21.7°、22.6°、25.5°、27.2°、28.6°、29.8°处的衍射峰,为Beta分子筛的特征衍射峰,表明脱铝处理并没有破坏Beta分子筛的骨架结构。此产品的催化丙烷脱氢的催化性能图示于图6,丙烯的选择性在89%左右,在反应12h的过程中,转化率从23%将至21%左右,该催化剂具有高活性和较好的稳定性的特点。

[0049] 实施例5

[0050] 本实施例的催化剂包括包括活性组分和载体。活性组分为Co,在催化剂中所占的质量百分比为0.4%;载体为经过脱铝处理的商用Beta($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$)分子筛。采用真空浸渍的方法将Co负载于Beta分子筛上,具体步骤如下:

[0051] (1) 载体的预处理:取20mL 10M的 HNO_3 于50mL圆底烧瓶中,在搅拌条件下加入1g商用Beta($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$)分子筛,于80℃下进行12h脱铝处理。冷却后,过滤洗涤至中性、100℃干燥10h,命名为DeAl-Beta;

[0052] (2) 催化剂的制备:取500mg DeAl-Beta于三口烧瓶中,在搅拌下用真空泵持续抽真空5h;取0.3mL,浓度为0.3mol/L的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液注入三口烧瓶中的DeAl-Beta中,继续在搅拌下抽真空5h;将上述所得物质于80℃干燥3h、在马弗炉中以3℃/min的升温速率升温至550℃,保持3h,即为Co-beta催化剂。

[0053] 实施例6

[0054] 本实施例的催化剂包括包括活性组分和载体。活性组分为Co,在催化剂中所占的质量百分比为0.8%;载体为经过脱铝处理的商用Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60$) 分子筛。采用真空浸渍的方法将Co负载于Beta分子筛上,具体步骤如下:

[0055] (1) 载体的预处理:取20mL 13M的 HNO_3 于50mL圆底烧瓶中,在搅拌条件下加入1g商用Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=26$) 分子筛,于90℃下进行12h脱铝处理。冷却后,过滤洗涤至中性,100℃干燥10~20h,命名为DeAl-Beta;

[0056] (2) 催化剂的制备:取500mg DeAl-Beta于三口烧瓶中,在搅拌下用真空泵持续抽真空5h;取0.3mL,浓度为0.35mol/L的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液注入三口烧瓶中的DeAl-Beta中,继续在搅拌下抽真空5h;将上述所得物质于80℃干燥3h,在马弗炉中以3℃/min的升温速率升温至550℃,保持3h,即为Co-beta催化剂。

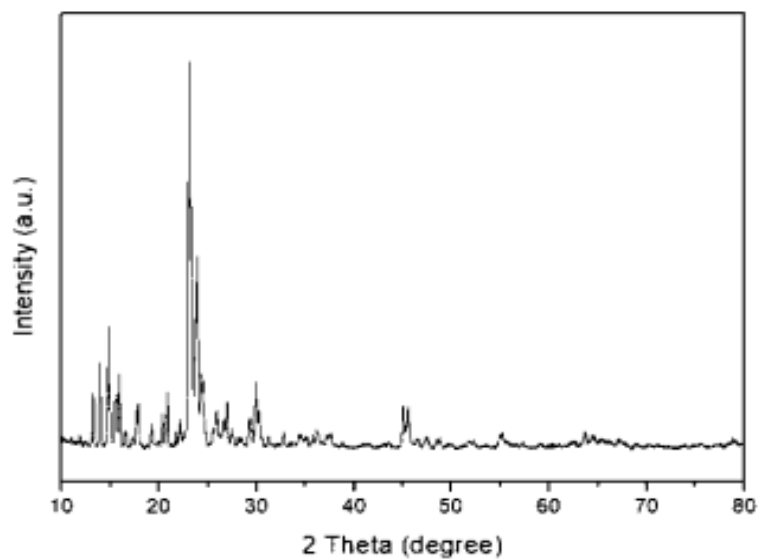


图1

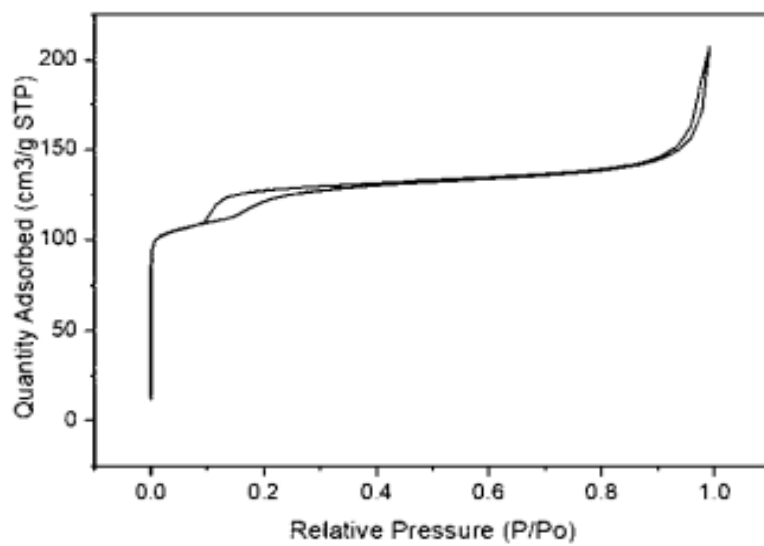


图2

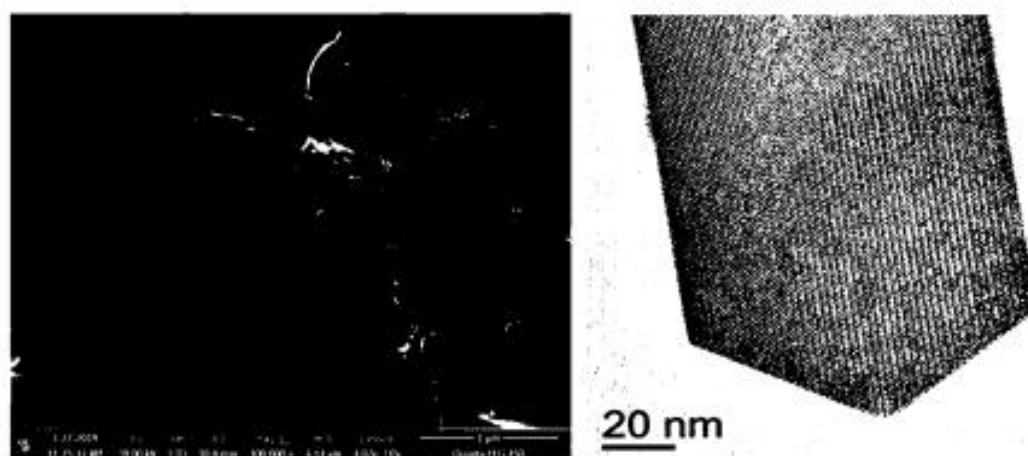


图3

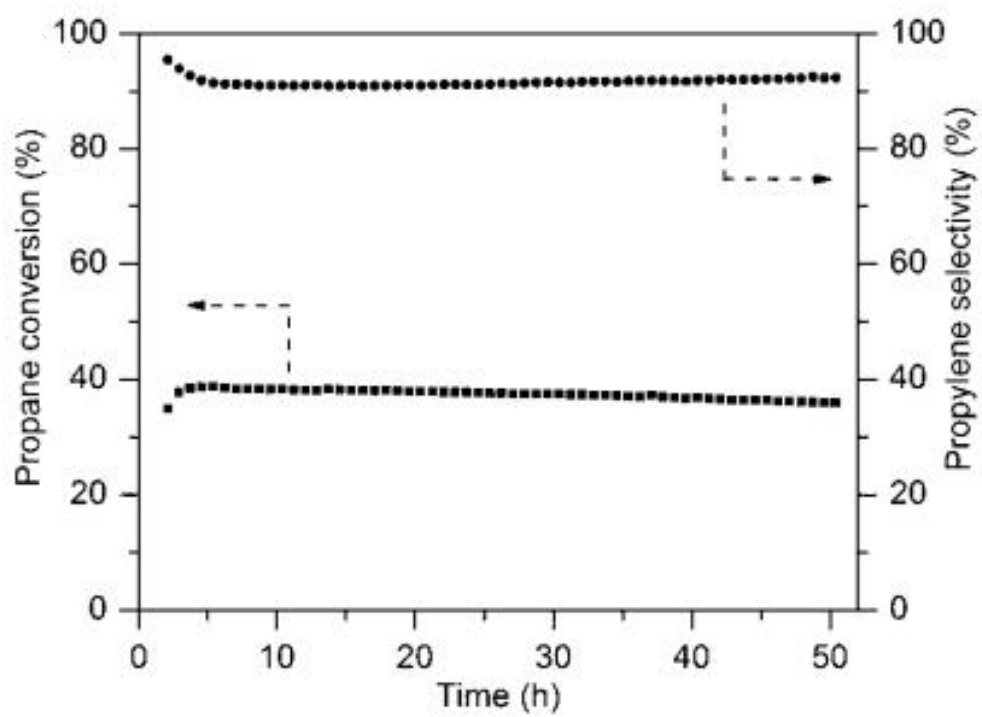


图4

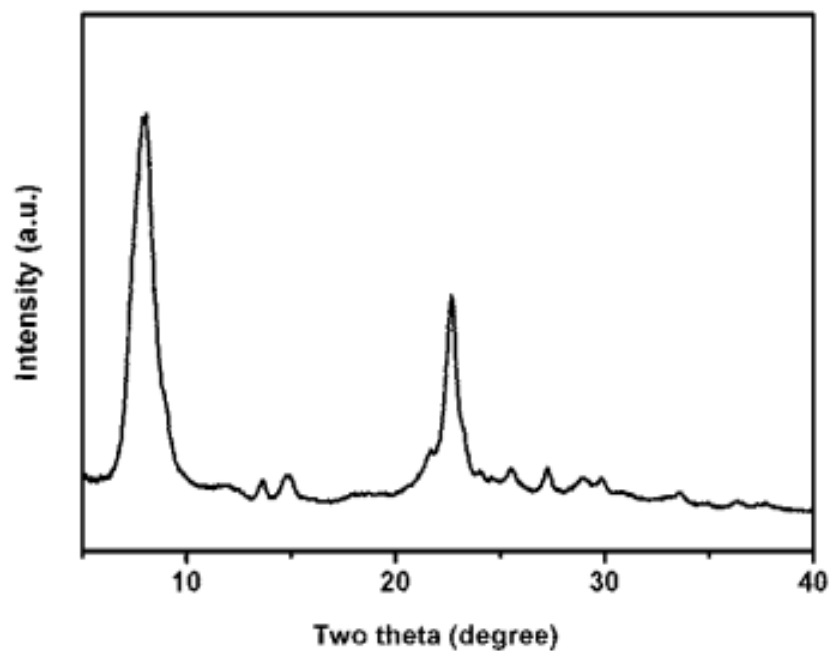


图5

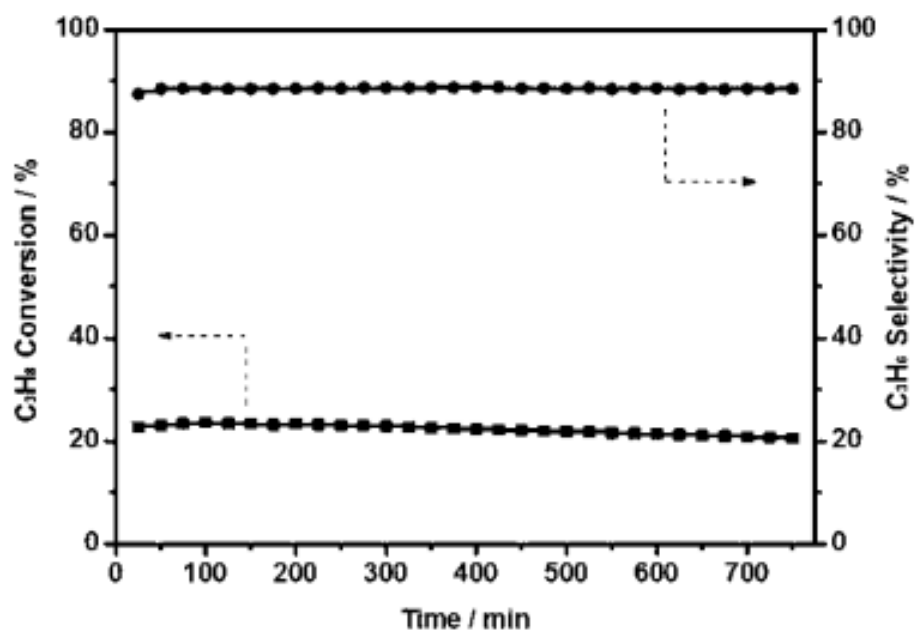


图6



(21)申请号 202010563376.9

(22)申请日 2020.06.18

(71)申请人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市鼓楼区新模范
马路5号

(72)发明人 戴翼虎 杨艳辉 吴月 徐敏

王巧娟 高兴

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

代理人 冒艳

(51)Int. Cl.

B01J 27/20(2006.01)

G07C 1/12(2006.01)

G07C 9/04(2006.01)

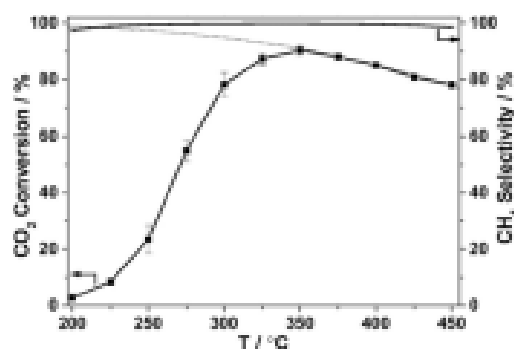
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

镍基催化剂、制备方法及应用

(57)摘要

本发明公开了镍基催化剂、制备方法及应用,该催化剂包括活性组分金属Ni和载体,载体为纯相 $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ 或金属掺杂的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ 。该催化剂选取含有大量中等碱性位点的碳酸氧镧为载体,并负载Ni基催化剂应用于 CO_2 甲烷化反应,通过Ni- $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ 协同作用,调变相关反应物活化路径、稳定活性金属状态,从而显著促进了 CO_2 催化加氢反应的热稳定性、活性及选择性。



1. 一种镍基催化剂,其特征在于:包括活性组分金属Ni和载体,载体为纯相 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 或金属掺杂的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 。
2. 根据权利要求1所述的镍基催化剂,其特征在于:当载体为纯相 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 时,催化剂中Ni的百分含量为3-15%。
3. 根据权利要求1所述的镍基催化剂,其特征在于:当载体为金属掺杂的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 时,催化剂中Ni的百分含量为3-15%。
4. 权利要求1所述的镍基催化剂的制备方法,其特征在于:
当载体为纯相 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 时,包括如下步骤:
 - (1) 取硝酸铜和尿素混合水溶液,进行水热处理;
 - (2) 将上述步骤(1)所得水热产物进行洗涤、过滤、干燥、焙烧即得到 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 载体;
 - (3) 将硝酸镍超声分散于无水乙醇中形成前驱体溶液,混合步骤(2)制得的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 载体,研磨、陈化、干燥;
 - (4) 将步骤(3)制得的样品进行焙烧;
 - (5) 将步骤(4)制得的样品进行还原处理,即得到 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 负载Ni基催化剂,当载体为金属掺杂 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 时,包括如下步骤:
 - (1) M- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (M=Ce, Y, Zr) 载体的制备:取金属盐加入无水乙醇超声分散,与 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 混合,研磨并放置,将所得产物干燥、焙烧,即得载体M- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$;
 - (2) 将硝酸镍超声分散于无水乙醇中形成前驱体溶液,与M- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 载体混合,研磨、陈化、干燥;
 - (3) 将步骤(2)制得的样品焙烧;
 - (4) 将步骤(3)制得的样品进行还原处理,即得到M- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 负载Ni基催化剂。
5. 权利要求1所述的镍基催化剂在催化 CO_2 加氢甲烷化反应过程中的用途。

镍基催化剂、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂、制备方法及应用,特别涉及镍基催化剂、制备方法及应用。

背景技术

[0002] 工业革命以来,化石能源大量使用使得CO₂排放量逐年增加,CO₂作为温室气体,其过量排放必然加剧温室效应,引发一系列环境问题。近年来,CO₂有效利用受到很多人重视,其中二氧化碳催化加氢可以产生很多高附加值化学品,例如,CO₂直接制烯烃、甲醇、甲酸、CO₂甲烷化等,因此被认为是CO₂利用最有效的方式之一。而CO₂甲烷化以其反应成本低、速度快、副产物少、生成的甲烷作为燃料广泛应用于工业和民用中等优势在CO₂转化中占据重要地位。从动力学角度出发,CO₂位于能量阶梯底部,其化学惰性很大程度上提高了反应能垒从而阻碍反应进行。所以活性催化剂是加快CO₂反应进行的先决条件,而此类催化剂必须具备活化CO₂的能力。目前用于CO₂甲烷化反应的催化剂通常都是金属基催化剂,其中活性组分包括贵金属(Ru、Rh等)和非贵金属(Ni、Co),从工业生产来看,贵金属基催化剂虽具有较高的催化活性、稳定性以及抗氧化性,但其成本较高不适用于商业化生产,而非贵金属Ni基催化剂由于较高活性、甲烷选择性及低成本受到了人们广泛关注。然而Ni基催化剂在CO₂甲烷化反应过程中存在热稳定性差,易烧结现象,导致催化活性显著降低而不利于工业化应用。因此,改善Ni基催化剂热稳定性迫在眉睫。

[0003] 除了活性金属组分外,选用的载体及其表面性质也会显著影响催化性能及稳定性。Karelavic A、Karim W等人发现,由载体主导的金属-载体界面处的结构与性质决定着催化剂的稳定性、活性及选择性。助剂及载体特性借助金属-载体界面调控催化性能。例如同是Ni基催化剂,当负载在SiO₂载体上CO₂加氢活性较低,但在CeO₂以及MgO这些载体上则展现出较高的CO₂甲烷化反应活性,这是因为CeO₂等碱性氧化物含有中等碱性位点,而解离H₂的金属Ni位点需要与临近界面的、负责活化CO₂的载体碱性位点产生协同作用,凸显金属-载体界面的必要性。但这些氧化物催化剂并不能同时满足高活性、选择性及稳定性。近年来也公开发表过许多相关专利。中国专利CN101733104A公开了一种含CO₂合成气进行甲烷化反应的催化剂及制备方法,选用Ni、Mo、Ru中的一种或几种作为活性组分,以Al₂O₃、MgO、TiO₂或ZrO₂为载体,同时加入金属助剂Be或Ca。但其未提供稳定性结果,且催化剂制备工艺繁琐,使用多种金属及贵金属元素增加了制备成本。中国专利CN104148065A公开了一种用于CO₂甲烷化催化剂制备方法及应用,该催化剂以贵金属Ru或Rh为活性组分、以碱性金属为助剂、CeO₂、ZrO₂等为载体,合成的催化剂使用贵金属及多种金属助剂和载体,导致生产成本过高,制备流程复杂,不适合大批量合成应用。

发明内容

[0004] 发明目的:本发明目的是提供一种高活性、选择性及稳定性的催化剂。

[0005] 本发明另一目的是提供所述高活性、选择性及稳定性的催化剂的制备方法。

[0006] 本发明最后一目的是提供所述高活性、选择性及稳定性的催化剂的用途。

- [0007] 技术方案:本发明提供一种镍基催化剂,包括活性组分金属Ni和载体,载体为纯相 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 或金属掺杂的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 。
- [0008] 进一步地,当载体为纯相 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 时,催化剂中Ni的百分含量为3-15%。
- [0009] 进一步地,当载体为金属掺杂的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 时,催化剂中Ni的百分含量为3-15%。
- [0010] 所述的镍基催化剂的制备方法,
- [0011] 当载体为纯相 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 时,包括如下步骤:
- [0012] (1)取硝酸镧和尿素混合水溶液,进行水处理;
- [0013] (2)将上述步骤(1)所得水热产物进行洗涤、过滤、干燥、焙烧即得到 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 载体;
- [0014] (3)将硝酸镍超声分散于无水乙醇中形成前驱体溶液,混合步骤(2)制得的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 载体,研磨、陈化、干燥;
- [0015] (4)将步骤(3)制得的样品进行焙烧;
- [0016] (5)将步骤(4)制得的样品进行还原处理,即得到 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 负载Ni基催化剂,当载体为金属掺杂 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 时,包括如下步骤:
- [0017] (1) $\text{M-L}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Y}, \text{Zr}$)载体的制备:取金属盐加入无水乙醇超声分散,与 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 混合,研磨并放置,将所得产物干燥、焙烧,即得载体 $\text{M-L}_2\text{O}_2\text{CO}_3$;
- [0018] (2)将硝酸镍超声分散于无水乙醇中形成前驱体溶液,与 $\text{M-L}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 载体混合,研磨、陈化、干燥;
- [0019] (3)将步骤(2)制得的样品焙烧;
- [0020] (4)将步骤(3)制得的样品进行还原处理,即得到 $\text{M-L}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 负载Ni基催化剂。
- [0021] 所述的镍基催化剂在催化 CO_2 加氢甲烷化反应过程中的用途。
- [0022] 有益效果:本发明选取含有大量中等碱性位点的碳酸氧镧为载体,并负载Ni基催化剂应用于 CO_2 甲烷化反应,制备工艺简单,通过Ni- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 协同作用,调变相关反应物活化路径、稳定活性金属状态,从而显著促进了 CO_2 催化加氢反应的热稳定性、活性及选择性。本发明采用水热和初湿浸渍的方法分别制备出性能稳定的载体和Ni基催化剂。载体 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 在反应中对于Ni的分散和状态起到了积极的调控作用,从而抑制Ni的烧结。本发明制备工艺简单、成本低,重复性好,适用于工业大规模生产。

附图说明

- [0023] 图1为Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 催化剂的活性图;
- [0024] 图2为Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 催化剂的稳定性图;
- [0025] 图3为Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 催化剂的XRD图;
- [0026] 图4为Ni/ $\text{M-L}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的XRD图。

具体实施方式

- [0027] 实施例1
- [0028] 本实施例的催化剂包括以 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 作为载体,以金属Ni为活性组分,采用初湿浸渍的方法制备Ni/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 催化剂,催化剂中Ni的百分含量为10%,步骤如下:
- [0029] 称取495.5mg硝酸镍加入无水乙醇并超声分散形成溶液,将已称好的900mg $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 置于研钵中并加入硝酸镍的乙醇溶液,研磨20min,静置2h后放入70℃烘箱干燥

10h,将干燥的样品放于马弗炉中300℃焙烧4h,最后在 H_2-N_2 还原气中300℃还原3h,即得10%Ni/La₂O₂CO₃催化剂。

[0030] 此产品的CO₂甲烷化催化性能如图1所示,反应空速(GHSV)为20000h⁻¹,反应温度在200-450℃,每隔25℃记录反应结果。在所有反应条件下,甲烷选择性始终保持在99.8%左右;温度高于300℃,CO₂转化率接近热力学平衡转化。反应稳定性图如2所示,在300℃反应120h的过程中,转化率无明显下降,该催化剂具有高稳定性、高活性、高选择性的特点。此产品的XRD谱图示于图3,可以看到XRD谱图上特征峰位于11.1°、22.3°、25.9°、27.7°、30.4°和33.8°与La₂O₂CO₃相的晶面(002)、(004)、(101)、(102)、(103)和(006)很好地匹配,反应120h之后催化剂的结构并无明显变化。

[0031] 实施例2

[0032] 本实施例的催化剂包括以La₂O₂CO₃作为载体,以金属Ni为活性组分,采用初湿浸渍的方法制备Ni/La₂O₂CO₃催化剂,催化剂中Ni的百分含量为3%,步骤如下:

[0033] 称取137.9mg硝酸镍加入无水乙醇并超声分散形成溶液。将已称好的900mg La₂O₂CO₃置于研钵中并加入硝酸镍的乙醇溶液,研磨20min,静置2h后放入70℃烘箱干燥10h,将干燥的样品放于马弗炉中300℃焙烧4h,最后在 H_2-N_2 还原气中300℃还原3h,即得3%Ni/La₂O₂CO₃催化剂。

[0034] 实施例3

[0035] 本实施例的催化剂包括以La₂O₂CO₃作为载体,以金属Ni为活性组分,采用初湿浸渍的方法制备Ni/La₂O₂CO₃催化剂,催化剂中Ni的百分含量为5%,步骤如下:

[0036] 称取234.7mg硝酸镍加入无水乙醇并超声分散形成溶液。将已称好的900mg La₂O₂CO₃置于研钵中并加入硝酸镍的乙醇溶液,研磨20min,静置2h后放入70℃烘箱干燥10h,将干燥的样品放于马弗炉中300℃焙烧4h,最后在 H_2-N_2 还原气中300℃还原3h,即制得5%Ni/La₂O₂CO₃催化剂。

[0037] 实施例4

[0038] 本实施例的催化剂包括以La₂O₂CO₃作为载体,以金属Ni为活性组分,采用初湿浸渍的方法制备Ni/La₂O₂CO₃催化剂,催化剂中Ni的百分含量为7%,步骤如下:

[0039] 称取335.7mg硝酸镍加入无水乙醇并超声分散形成溶液。将已称好的900mg La₂O₂CO₃置于研钵中并加入硝酸镍的乙醇溶液,研磨20min,静置2h后放入70℃烘箱干燥10h,将干燥的样品放于马弗炉中300℃焙烧4h,最后在 H_2-N_2 还原气中300℃还原3h,即制得7%Ni/La₂O₂CO₃催化剂。

[0040] 实施例5

[0041] 本实施例的催化剂包括以La₂O₂CO₃作为载体,以金属Ni为活性组分,采用初湿浸渍的方法制备Ni/La₂O₂CO₃催化剂,催化剂中Ni的百分含量为15%,步骤如下:

[0042] 称取787.0mg硝酸镍加入无水乙醇并超声分散形成溶液。将已称好的900mg La₂O₂CO₃置于研钵中并加入硝酸镍的乙醇溶液,研磨20min,静置2h后放入70℃烘箱干燥10h,将干燥的样品放于马弗炉中300℃焙烧4h,最后在 H_2-N_2 还原气中300℃还原3h,即制得15%Ni/La₂O₂CO₃催化剂。

[0043] 实施例6

[0044] 本实施例的催化剂包括以Zr-La₂O₂CO₃作为载体,以金属Ni为活性组分,采用初湿

浸渍的方法制备Ni/Zr-La₂O₂CO₃催化剂,催化剂中Ni的百分含量为10%,步骤如下:

[0045] 称取330.3mg硝酸镍加入无水乙醇并超声分散形成溶液,将称好的600mg Zr-La₂O₂CO₃置于研钵中并加入硝酸镍的乙醇溶液,研磨20min,静置2h后放入70℃烘箱干燥10h,将干燥的样品放于马弗炉中300℃焙烧4h,最后在H₂-N₂还原气中300℃还原3h,即制得10%Ni/Zr-La₂O₂CO₃催化剂。

[0046] 此产品的CO₂甲烷化催化性能如表1所示,反应温度为300℃、350℃,空速(GHSV)为40000h⁻¹,300℃甲烷选择性为99.5%,CO₂转化率为67.8%;350℃甲烷选择性达到99.9%左右,CO₂转化率达到85.6%。此产品的XRD谱图示于图4,可以看到XRD谱图上特征峰位于11.1°、22.3°、25.9°、27.7°、30.4°和33.8°与La₂O₂CO₃相的晶面(002)、(004)、(101)、(102)、(103)和(006)很好地匹配。

[0047] 实施例7

[0048] 本实施例的催化剂包括以Y-La₂O₂CO₃作为载体,以金属Ni为活性组分,采用初湿浸渍的方法制备Ni/Y-La₂O₂CO₃催化剂,催化剂中Ni的百分含量为10%,步骤如下:

[0049] 称取330.3mg硝酸镍加入无水乙醇并超声分散形成溶液,将称好的600mg Y-La₂O₂CO₃置于研钵中并加入硝酸镍的乙醇溶液,研磨20min,静置2h后放入70℃烘箱干燥10h,将干燥的样品放于马弗炉中300℃焙烧4h,最后在H₂-N₂还原气中300℃还原3h,即制得10%Ni/Y-La₂O₂CO₃催化剂。

[0050] 此产品的CO₂甲烷化催化性能如表1所示,反应温度为300℃、350℃,空速(GHSV)为40000h⁻¹,300℃甲烷选择性为99.4%,CO₂转化率为70.5%;350℃甲烷选择性达到99.7%,CO₂转化率达到85.9%。此产品的XRD谱图示于图4,可以看到XRD谱图上特征峰位于11.1°、22.3°、25.9°、27.7°、30.4°和33.8°与La₂O₂CO₃相的晶面(002)、(004)、(101)、(102)、(103)和(006)很好地匹配。

[0051] 实施例8

[0052] 本实施例的催化剂包括以Ce-La₂O₂CO₃作为载体,以金属Ni为活性组分,采用初湿浸渍的方法制备Ni/Ce-La₂O₂CO₃催化剂,催化剂中Ni的百分含量为10%,步骤如下:

[0053] 称取330.3mg硝酸镍加入无水乙醇并超声分散形成溶液,将称好的600mg Ce-La₂O₂CO₃置于研钵中并加入硝酸镍的乙醇溶液,研磨20min,静置2h后放入70℃烘箱干燥10h,将干燥的样品放于马弗炉中300℃焙烧4h,最后在H₂-N₂还原气中300℃还原3h,即制得10%Ni/Ce-La₂O₂CO₃催化剂。

[0054] 此产品的CO₂甲烷化催化性能如表1所示,反应温度为300℃、350℃,空速(GHSV)为40000h⁻¹,300℃甲烷选择性为99.1%,CO₂转化率为57.4%;350℃甲烷选择性达到99.6%;CO₂转化率达到85.8%。此产品的XRD谱图示于图4,可以看到XRD谱图上特征峰位于11.1°、22.3°、25.9°、27.7°、30.4°和33.8°与La₂O₂CO₃相的晶面(002)、(004)、(101)、(102)、(103)和(006)很好地匹配。

[0055] 表1实施例6-8产品的性能测试数据

反应温度	反应结果	Ni/Y-La ₂ O ₃ CO ₃	Ni/Zr-La ₂ O ₃ CO ₃	Ni/Ce-La ₂ O ₃ CO ₃
300°C	CO ₂ Conversion(%)	70.5	67.8	57.4
	CH ₄ Selectivity(%)	99.4	99.5	99.1
350°C	CO ₂ Conversion(%)	85.9	85.6	85.8
	CH ₄ Selectivity(%)	99.7	99.9	99.6

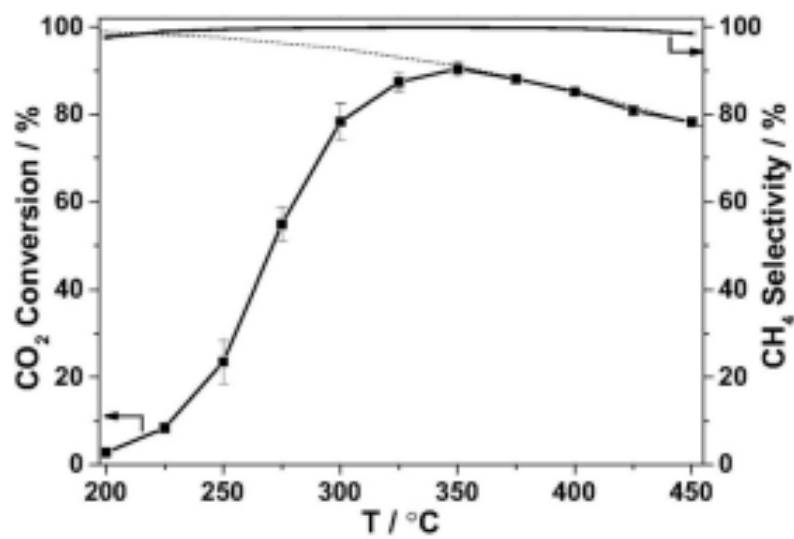


图1

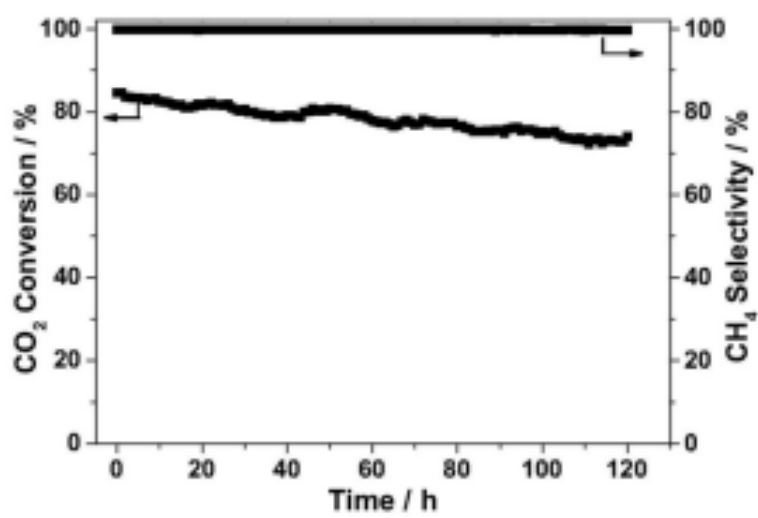


图2

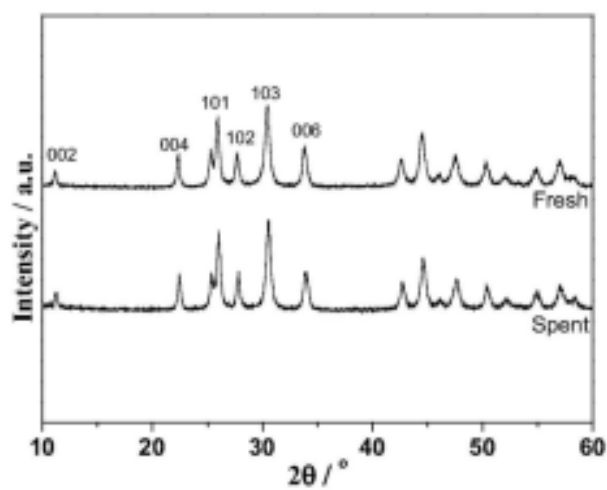


图3

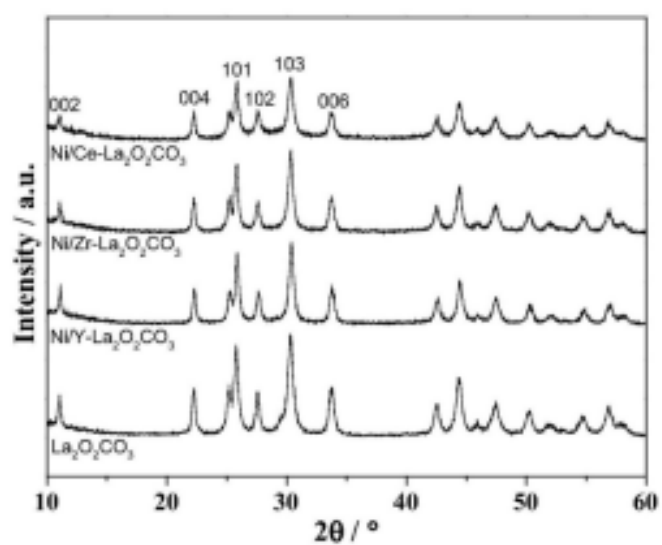


图4

Ахисан түвшинд бэлтгэсэн оюутнууд



МОНГОЛ УЛСЫН ШИНЖЛЭХ УХААН ТЕХНОЛОГИЙН
ИХ СУРГУУЛЬ
ХЭРЭГЛЭЭНИЙ ШИНЖЛЭХ УХААНЫ СУРГУУЛЬ

ХИМИЙН ИНЖЕНЕРЧЛЭЛИЙН САЛБАР

Мэргэжлийн индекс : E0711020200020015

Мэргэжлийн нэр : Нүүрсний боловсруулалтын химийн технологи

МАГИСТРЫН ТӨГСӨЛТИЙН АЖИЛ

Ni/ZrO₂ КАТАЛИЗАТОРЫГ ГАРГАН АВАХ СУДАЛГАА

Д. Уянга /F.СТ20E101/

УЛААНБААТАР ХОТ
2022 ОН