

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В РАЗЛОЖЕНИИ МЕТАНА

Г.Е. Ергазиева^{1,2*}, М.М. Анисова¹, Н. Макаева², Ж. Шаймерден²

¹Институт проблем горения, ул. Боегнбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Исследована активность нанесенных на носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ низкопроцентных монометаллических и биметаллического катализаторов в разложении метана. Определено, что биметаллический ($\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) катализатор более активен, чем монометаллические ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Наибольшая конверсия метана, и наибольшее количество нитевидного углерода наблюдались на биметаллическом катализаторе. Комплексом методов сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, термопрограммируемого восстановления водородом установлено, что добавление оксида кобальта в состав $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к образованию поверхностных биметаллических сплавов Ni-Co. Образование сплавов способствуют облегчению восстанавливаемости катализатора, обеспечивает рост концентрации активных центров. Данные изменения положительно влияют на активность биметаллического катализатора.

Ключевые слова: метан, разложение, водород, углерод, катализатор, оксид никеля, оксид кобальта.

1. Введение

Наиболее часто используемые катализаторы в каталитическом разложении метана это переходные металлы, включая Ni, Co и Fe, на носителях, включая Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO, CeO_2 , углерод и цеолиты [1-3]. Катализаторы на основе железа являются более стабильными к зауглероживанию однако обладают низкой активностью в разложении метана [4]. Оксидные катализаторы, нанесенные на углерод, дают более низкую конверсию метана, чем металлические катализаторы [5]. Среди этих катализаторов никелевые катализаторы на носителе широко исследовались из-за их благоприятной активности в рабочих условиях пиролиза. Катализаторы на основе никеля обладают высокой активностью в разложении метана, однако они чувствительны к рабочей температуре и быстро дезактивируются при высокой температуре [6]. Содержание окси-

да никеля на носителе варьируется от 0.5-60 мас.% [7]. Предполагается, что катализаторы с содержанием оксида никеля в интервале 0,5-5 мас.% менее подвержены зауглероживанию [8]. Добавление модифицирующих добавок (благородные металлы, оксиды кобальта, церия и др) в катализаторы на основе никеля может улучшить активность и стабильность катализатора в разложении метана [9].

Никель-кобальтовые системы широко применяются как катализаторы сухого риформинга метана [10]. Отдельные исследования показывают, что монометаллический Ni или Co катализаторы наиболее активны в сухом риформинге метана, чем биметаллические Ni-Co, тогда как другие обнаружили, что биметаллические образцы были более активными [11-13].

Целью данной работы является сравнительное исследование активности низкопроцентных монометаллических и биметаллических

*Ответственный автор
E-mail: ergazieva_g@mail.ru(Г. Ергазиева)

никель, кобальт содержащих катализаторов в разложении метана. Изучение физико-химических характеристик катализаторов, влияющих на их активность в изучаемой реакции.

2. Экспериментальная часть

Монометаллические катализаторы $x\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $y\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (где x -содержание оксидов в катализаторе, мас.%) были приготовлены методом капиллярной пропитки по влагоемкости носителя Al_2O_3 , гамма модификации, водными растворами солей никеля или кобальта. Содержание оксидов никеля или кобальта в составе катализатора составляло 3 мас.%

Биметаллический $x\text{Ni}-y\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (где x и y – содержание оксидов металла в катализаторе, мас.%, соотношение Ni:Co (1:2)) катализаторы также получали методом капиллярной пропитки по влагоемкости носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) водными растворами смеси солей Ni и Co. Термообработка всех образцов осуществлялась на воздухе при 300 °C в течение 2 ч, затем при 500 °C в течение 3 ч.

Разложение метана было проведено на проточной лабораторной установке. Условия проведения процесса, анализа продуктов реакции и схема установки описаны в работе [13].

Физико-химические характеристики катализаторов исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), Брунауэра-Эметта-Тейлора (БЭТ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ- H_2).

3. Результаты и обсуждение

3.1 Характеристика носителя и нанесенных катализаторов

Результаты текстурных характеристик свежих образцов представлены в таблице 1.

Из результатов таблицы 1 видно, что удельная поверхность монометаллических катали-

заторов $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ниже чем у биметаллического $\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образца.

Исследование катализаторов методом РФА показало, что на рентгенограмме свежего монометаллического катализатора $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют рефлексы оксида кобальта (Co_3O_4). В составе образца $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазу оксида никеля (NiO) зафиксировать не удается, вероятно, из-за ее высокой дисперсности (менее 4 нм). В составе свежего биметаллического $\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образца присутствует фаза носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), фаза оксида кобальта и оксида никеля не фиксируется. Кроме того на рентгенограмме $\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ регистрируется металлическая фаза с кубической гранцентрированной решеткой, параметр кристаллической ячейки данной фазы 3,535-3,540 Å, судя по величине параметра, формируется твердый раствор Co-Ni с ГЦК решеткой. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) металлической фазы ~ 23 нм (рис. 1).

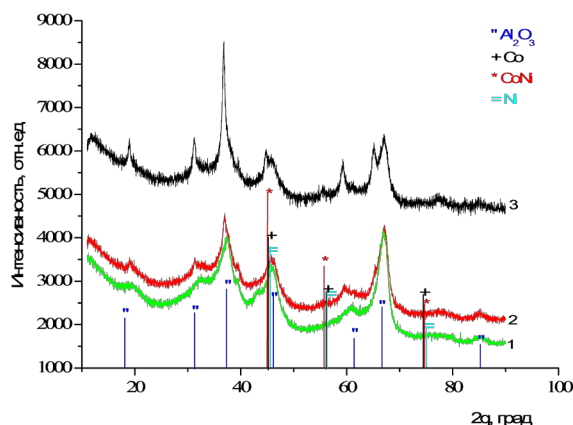


Рис. 1. Дифрактограммы исследуемых катализаторов: 1 – $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13].

В окислительно-восстановительных реакциях каталитическую активность оксидных катализаторов объясняют энергией связи кислород-металл, качественными характеристиками которой являются температуры начала

Таблица 1. Текстурные характеристики свежих образцов

Образец, содержание оксидов на носителе, мас.%	Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	Удельный объем пор, $\text{cm}^3/\text{г}$
$\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	212,6	0,098
$\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	210,6	0,090
$\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	224,4	0,096

процесса восстановления водородом, а также температуры максимумов на кривых ТПВ-Н₂ [14]. Результаты исследования монометаллических и биметаллических образцов приведены на рис. 2.

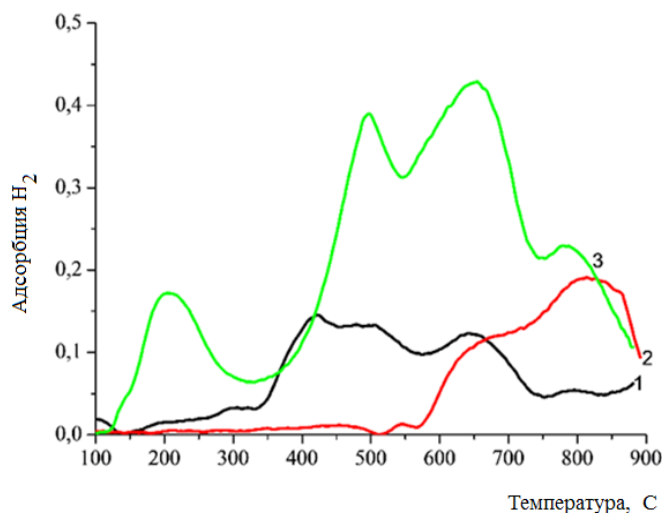


Рис. 2. ТПВ-Н₂ профили катализаторов: 1 – Co/ γ -Al₂O₃; 2 – Ni/ γ -Al₂O₃; 3 – Ni-Co/ γ -Al₂O₃ [13].

На кривых ТПВ-Н₂ для Ni/ γ -Al₂O₃ катализатора наблюдаются четыре пика с максимумами температур поглощения водорода $T_{\max}^1 = 458$ °C (количество водорода $A = 5$ мкмоль/гКт), $T_{\max}^2 = 545$ °C ($A = 1$ мкмоль/гКт), $T_{\max}^3 = 655$ °C ($A = 55$ мкмоль/гКт) и $T_{\max}^4 = 814$ °C ($A = 99$ мкмоль/гКт). Согласно литературе [15] пик при T_{\max}^1 относится к восстановлению катионов никеля в составе частиц NiO, не связанных с носителем. Пики T_{\max}^2 и T_{\max}^3 относятся к восстановлению частиц оксида никеля, которые характеризуются, “слабым” и “сильным” взаимодействием металл-носитель [16]. Интенсивный пик при $T_{\max}^4 = 814$ °C обусловлен присутствием в составе образца дисперсных шпинелеподобных форм NiAl₂O₄. ТПВ профиль Co/ γ -Al₂O₃ образца более сложный по сравнению с Ni/ γ -Al₂O₃. На кривых ТПВ-Н₂ для Co/ γ -Al₂O₃ катализатора наблюдаются 5 пиков с максимумами при $T_{\max}^1 = 306$ °C, ($A = 3$ мкмоль/гКт), $T_{\max}^2 = 424$ °C, ($A = 58$ мкмоль/гКт), $T_{\max}^3 = 441$ °C, ($A = 58$ мкмоль/гКт), $T_{\max}^4 = 639$ °C, ($A = 63$ мкмоль/гКт) и $T_{\max}^5 = 796$ °C, ($A = 2$ мкмоль/гКт).

Низкотемпературный пик при 306 °C, связан с восстановлением поверхностного Co³⁺ до Co²⁺, второй широкий пик при более высоких температурах (максимумы около 424 °C, 441 °C и 639 °C), связанный с восстановлением видов

Co²⁺ до металлического кобальта в зависимости от взаимодействия с носителем [17]. Пик с максимумом при температуре около 796 °C соответствует процессу восстановления соединения типа смешанных оксидов CoAl₂O₄.

Биметаллический катализатор показал сложный профиль восстановления. Появляется новый пик при $T_{\max}^1 = 205$ °C ($A = 80$ мкмоль/гКт) который ранее не наблюдался для монометаллических катализаторов. Согласно литературе [18] появление нового низкотемпературного пика связано с образованием никель-кобальтового соединения – NiCo₂O₄. Восстановление шпинели NiCo₂O₄ было предметом исследования Klissurski и Uzunova [19], которые, проводя анализ ТПВ этого соединения в диапазоне температур 27–727 °C, наблюдали три пика восстановления, которые приписывались постепенному восстановлению катионов Ni²⁺, Co³⁺ и Co²⁺ статистически распределенных в тетраэдрических и октаэдрических позициях шпинели. Пики с максимумом при температурах 315 °C и 367 °C, по мнению авторов, соответствуют постепенному восстановлению Co³⁺→Co²⁺ и Co²⁺→Co⁰. Пик с максимумом при 257 °C приписан восстановлению катионов Ni²⁺.

Из-за возможности существования нескольких возможных форм активной фазы в свежих кобальт-никелевых катализаторах, то есть NiO, Co₃O₄ и NiCo₂O₄, трудно однозначно определить, какие пики, видимые на профилях ТПВ, можно отнести к восстановлению определенной оксидной формы. На основании доступной литературы мы можем только предположить, какой пик соответствует восстановлению данной фазы.

В нашем случае новый низкотемпературный пик при $T_{\max}^1 = 205$ °C может быть связан с восстановлением катионов Ni²⁺ в составе NiCo₂O₄. Считается [20] что электронная проводимость никель-кобальтовых соединений более высокая, чем у самих оксидов NiO или Co₃O₄.

Увеличение содержания кобальта в составе биметаллического катализатора привело к смещению температуры восстановления их активных фаз в сторону более высоких температур (441, 458→497 °C). Это явление наблюдалось и в других работах [21, 22].

Пики при $T_{\max}^2 = 497$ °C ($A = 167$ мкмоль/гКт) и $T_{\max}^3 = 655$ °C ($A = 307$ мкмоль/гКт) могут быть связаны с перекрытием пиков восстановления как никеля, так и кобальта. Увеличение количества поглощенного водорода

можно связать с повышением содержания оксида кобальта в составе биметаллического катализатора ($\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) по сравнению с монометаллическим катализатором $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Модифицирование оксида никеля оксидом кобальта приводит к снижению доли никеля в составе NiAl_2O_4 о чем свидетельствует понижение количество поглощенного водорода от 99 до 77 мкмоль/гКт и температуры восстановления от 814 до 779 °С в биметаллическом катализаторе по сравнению с монометаллическим образцом $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. За счет снижения доли никеля в составе алюмината часть никеля сохраняется свободным на поверхности катализатора, что может способствовать образованию никель-кобальтового соединения во время процесса восстановления. Образование никель-кобальтового соединения подтверждается также результатами РФА.

Каталитические свойства синтезированных образцов ($\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) были исследованы в реакции разложения метана в интервале температур 550–800 °С. Полученные результаты представлены на рис. 3.

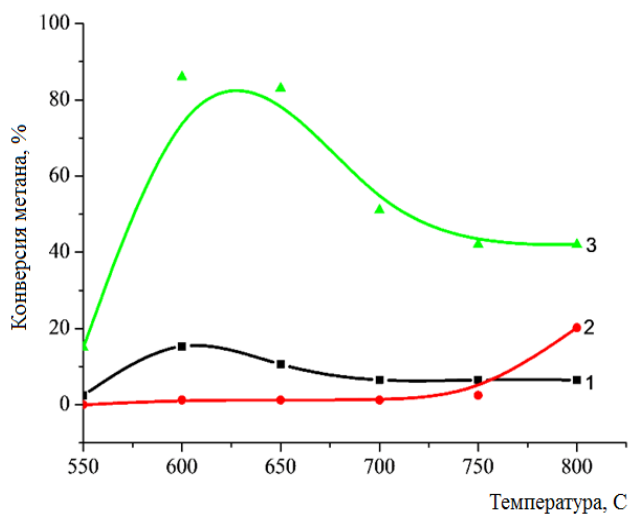


Рис. 3. Влияние температуры реакции на конверсию метана на катализаторах: 1 – $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13].

Из рисунка видно, что в начальных температурах активность монометаллического $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора выше по сравнению с $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. С повышением температуры реакции активность никелевого образца снижается, что возможно связано с дезактивацией никеля при высоких температурах. В интервале 550–750 °С образец $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет низкую

активность по сравнению с $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, однако при температуре реакции 800 °С конверсия метана достигает 20%. Хотя $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве катализатора имеет более низкую активность, чем монометаллический $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор, его добавка способствует улучшению активности биметаллического катализатора в разложении метана.

Влияние продолжительности реакции на активность образцов ($\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) исследовано при температуре реакции 600 °С (рис. 4).

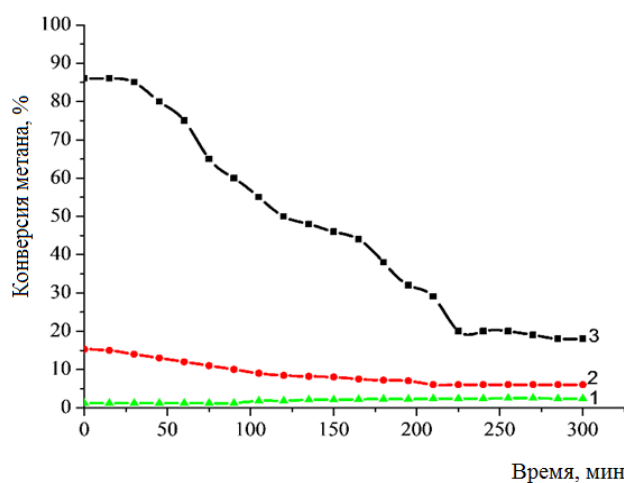


Рис. 4. Влияние продолжительности реакции на конверсию метана на катализаторах при 600 °С: 1 – $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13].

Из результатов видно, что каталитическая активность монометаллического $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора начинает снижаться после 30 мин. Модифицирование $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидом кобальта увеличивает его активность. Каталитическая активность биметаллического $\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образца снижалась после 60 мин. Причиной повышения активности биметаллического катализатора, может быть образование никель-кобальтового сплава. Из полученных данных результатов следует, что оксид кобальта не следует рассматривать, как активный центр разложения метана, а как модифицирующая добавка для повышения активности никелевого катализатора.

После тестирования в разложении метана в течение 300 мин, катализаторы были исследованы методом СЭМ. Результаты СЭМ подтверждают присутствие углерода в нитевидной форме (рис. 5).

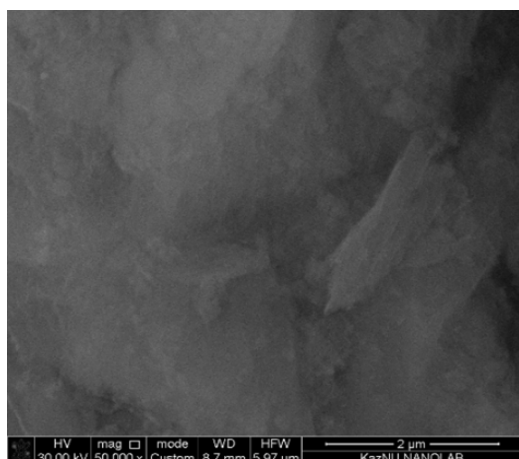
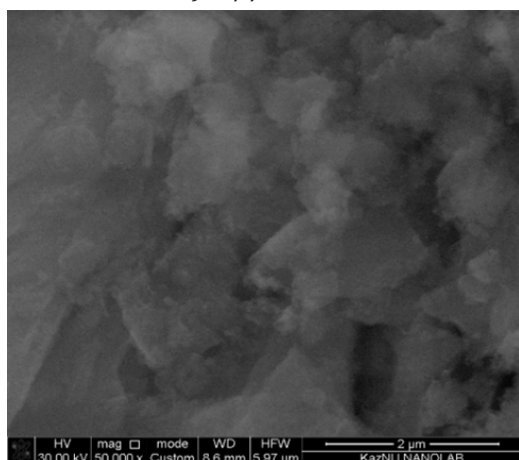
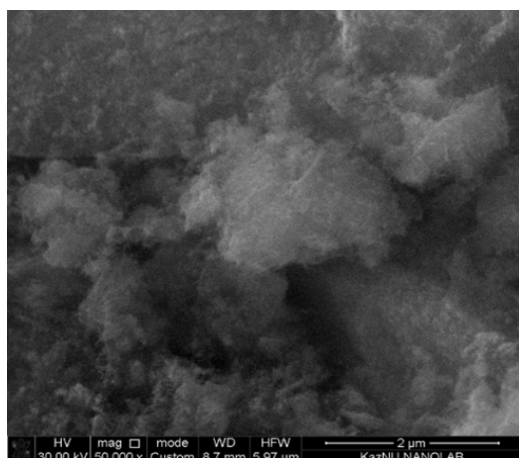
а) Ni/γ-Al₂O₃б) Co/γ-Al₂O₃в) Ni-Co/γ-Al₂O₃

Рис. 5. СЭМ микрофотографии образцов после испытания их в разложении метана в течение 300 мин [13].

4. Заключение

Таким образом, установлено, что по сравнению с монометаллическими катализаторами Co/γ-Al₂O₃, Ni/γ-Al₂O₃ биметаллический образец Ni-Co/γ-Al₂O₃ проявляет более высокую активность в реакции разложения метана. Моно-

металлический Ni/γ-Al₂O₃ катализатор более активный по сравнению с Co/γ-Al₂O₃. Оксид кобальта не следует рассматривать, как активный центр разложения метана, а как модифицирующую добавку. Наибольшая конверсия метана, и наибольшее количество нитевидного углерода наблюдались на биметаллическом катализаторе Ni-Co/γ-Al₂O₃. По данным СЭМ модифицирование Ni/γ-Al₂O₃ оксидом кобальта приводит к равномерному распределению наноразмерных частиц активной фазы на поверхности гранул носителя в виде однородной дисперсии. В присутствии биметаллического Ni-Co/γ-Al₂O₃ катализатора наблюдается синергический эффект, обусловленный формированием сплава Ni₂CoO₄. При этом происходит облегчение восстанавливаемости катализатора, которое обеспечивает рост концентрации металлических частиц – активных центров, что и может быть причиной повышения каталитических свойств. Сделано предположение, что увеличение активности биметаллического катализатора в разложении метана по сравнению с монометаллическими катализаторами обусловлено с увеличением дисперсности активных фаз катализатора, а также образованием никель-кобальтового сплава.

Благодарность

Работа финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08855564).

Литература

- [1]. Karimi S., Bibak F., Meshkani F., Rastegarpanah A., Deng J., Liu Y., Dai H. Promotional roles of second metals in catalyzing methane decomposition over the Ni-based catalysts for hydrogen production: A critical review // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol.46, №39. – P.20435–20480.
- [2]. Torres D., Pinilla J.L., Suelves I. Cobalt doping of α-Fe/Al₂O₃ catalysts for the production of hydrogen and high-quality carbon nanotubes by thermal decomposition of methane // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45, №38. – P.19313–19323.
- [3]. Silva R.R.C.M., Oliveira A.H., Guarino A.C.P.F., Toledo B.B., Moura M.B.T., Oliveira B.T.M., Passos F.B. Effect of support on methane decomposition for hydrogen production over cobalt catalysts // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol.41, №16. – P.6763–6772.

- [4]. Fan Z., Weng W., Zhou J., Gu D., Xiao W. Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review // *Journal of Energy Chemistry*. – 2021. – Vol.58. – P.415–430.
- [5]. Liu F., Xuan G., Ai L., Liu Q., Yang L. Key factors that affect catalytic activity of activated carbon-based catalyst in chemical looping methane decomposition for H₂ production // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Vol.215. – P. 106745.
- [6]. Soloviev S.O. Catalysis in Industry Oxidative Reforming of Methane on Structured Ni–Al₂O₃/Cordierite Catalysts. *Catal Ind.* – 2012. – Vol.4. – P.1–10.
- [7]. Syed Muhammad A.F., Awad A., Saidur R., Masiran N., Salam A., & Abdullah B. Recent advances in cleaner hydrogen productions via thermo-catalytic decomposition of methane: Admixture with hydrocarbon // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol.43, №41. – P.18713–18734.
- [8]. Makvandi S., Alavi S.M. CO_x Free Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane Over Porous Ni/Al₂O₃ Catalysts. *Iranian Journal of Chemical Engineering*. – 2011. – Vol.8, №4. – P.24–33.
- [9]. Qian J.X., Chen T.W., Enakonda L.R., Liu D.B., Mignani G., Basset J.-M., Zhou L. Methane decomposition to produce CO-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol.45, №15. – P.7981–8001.
- [10]. Ergazieva G.E, Telbayeva M.M, Popova A.N, Ismagilov Z.R, Dossumov K. Effect of preparation method on the activity of bimetallic Ni-Co/Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane. *Chemical Papers*. – 2021. – Vol.75. – P.2765–2774.
- [11]. Takanabe K., Nagaoka K., Nariai K., Aika K. Titani-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *Journal of Catalysis*. – 2005. – Vol.232, №2 – P.268–275.
- [12]. Shao H., Kugler E.L., Ma W., Dadyburjor D.B. Effect of temperature on structure and performance of in-house cobalt-tungsten carbide catalyst for dry reforming of methane // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. – Vol.44. – P.4914–4921.
- [13]. Yergaziyeva G.Y., Makayeva N., Shaimerden Zh., Soloviev S.O., Telbayeva M.M., Akkazin E.A., Ahmetova F. Catalytic Decomposition of Methane over Al₂O₃ Supported Mono- and Bimetallic Catalysts // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* – 2022. – Vol.17, №1 – P.1–12.
- [14]. Wan C., Shi Z., Huang M., Pan J., Luo R., Li D. & Jiang L. Influence of alloying on the catalytic performance of Ni–Al catalyst prepared from hydrotalcite-like compounds for methane decomposition // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol.46, №5. – P.3833–3846.
- [15]. Dossumov K., Yergazieva G.Y., Mylytkbaieva L.K., Asanov N.A. Effect of Co, Ce, and La oxides as modifying additives on the activity of an NiO/γ-Al₂O₃ catalyst in the oxidation of methane to give synthesis gas // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2016. – Vol.52. – P.119–122.
- [16]. Lisboa J. S., Terra L. E., Silva P. R. J., Saitovitch H., Passos F. B. Investigation of Ni/Ce–ZrO₂ catalysts in the autothermal reforming of methane // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – Vol.92. – P.2075–2082.
- [17]. Reynoso A.J., Ayastuy J.L., Iriarte-Velasco U., Gutierrez-Ortiz M.A. Cobalt aluminate spinel-derived catalysts for glycerol aqueous phase reforming // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol.239. – P.86–101.
- [18]. Ay H., Üner D. Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni–Co catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – Vol.179. – P.128–138.
- [19]. Klissurski D.G., Uzunova E.L. Synthesis of nickel cobaltite spinel from coprecipitated nickel-cobalt hydroxide carbonate // *Chemistry of Materials*. – 1991. – Vol.3. – P.1060–1063.
- [20]. Fang A. et al. NiCo₂O₄ nanoparticles: an efficient and magnetic catalyst for Knoevenagel condensation / *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*. – 2020. – Vol.21, №1. – P.74–84.
- [21]. Ashokkumar S., Ganesan V., Ramaswamy K.K., Balasubramanian V. Bimetallic Co–Ni/TiO₂ catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde // *Research on Chemical Intermediates*. – 2018. – Vol.44. – P.6703–6720.
- [22]. Li L., Lu P., Yao Y., Ji W. Silica-encapsulated bimetallic Co–Ni nanoparticles as novel catalysts for partial oxidation of methane to syngas // *Catalysis Communications*. – 2012. – Vol.26. – P.72–77.
- [23].

References

- [1]. Karimi S, Bibak F, Meshkani F, Rastegarpanah A, Deng J, Liu Y, Dai H (2021) *International Journal of Hydrogen Energy* 46(39):20435–20480. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.03.160
- [2]. Torres D, Pinilla JL, Suelves I (2020) *International Journal of Hydrogen Energy* 45(38):19313–19323. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.05.104
- [3]. Silva RRCM, Oliveira AH, Guarino ACPF, Toledo BB, Moura MBT, Oliveira BTM, Passos FB (2016) *International Journal of Hydrogen Energy* 41(16):6763–6772. DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.02.101

- [4]. Fan Z, Weng W, Zhou J, Gu D, Xiao W (2021) Journal of Energy Chemistry 58:415–430. DOI:10.1016/j.jechem.2020.10.049
- [5]. Liu F, Xuan G, Ai L, Liu Q, Yang L (2021) Fuel Processing Technology 215:106745. DOI:10.1016/j.fuproc.2021.106745
- [6]. Soloviev SO (2012) Cordierite Catalysts Catal Ind 4:1–10. DOI:10.1134/S2070050412010114
- [7]. Syed Muhammad AF, Awad A, Saidur R, Masiran N, Salam A, Abdullah B (2018) International Journal of Hydrogen Energy 43(41):18713–18734. DOI:10.1016/j.ijhydene.2018.08.091
- [8]. Makvandi S, Alavi SM (2011) Iranian Journal of Chemical Engineering 8(4):24–33.
- [9]. Qian JX, Chen TW, Enakonda LR, Liu D B, Mignani G, Basset JM, Zhou L (2020) International Journal of Hydrogen Energy 45(15):7981–8001. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.01.052
- [10]. Ergazieva GE, Telbayeva MM, Popova AN, Ismagilov ZR, Dossumov K, Myltykbaeva LK, Dodonov VG, Sozinov SA, Niyazbayeva AI (2021) Chemical Papers 75:2765–2774. DOI: 10.1007/s11696-021-01516-y
- [11]. Takanabe K, Nagaoka K, Nariai K, Aika K (2005) Journal of Catalysis 232(2):268–275. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.03.011
- [12]. Shao H, Kugler EL, Ma W, Dadyburjor DB (2005) Industrial & Engineering Chemistry Research 44:4914–4921. DOI:10.1021/ie049186r
- [13]. Yergaziyeva GY, Makayeva N, Shaimerden Zh, Soloviev SO, Telbayeva MM, Akkazin EA, Ahmetova F (2022) Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis 17(1):1–12 DOI:10.9767/bcrec.17.1.12174.1-12
- [14]. Wan C, Shi Z, Huang M, Pan J, Luo R, Li D, Jiang L (2020) International Journal of Hydrogen Energy 46(5):3833–3846. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.10.186
- [15]. Dossumov K, Yergazieva GY, Myltykbaeva LK, Asanov NA (2016) Theoretical and Experimental Chemistry 52:119–122. DOI: 10.1007/s11237-016-9459-5
- [16]. Lisboa JS, Terra LE, Silva PRJ, Saitovitch H, Passos FB (2011) Fuel Processing Technology 92:2075–2082. DOI:10.1016/j.fuproc.2011.06.011
- [17]. Reynoso AJ, Ayastuy JL, Iriarte-Velasco U, Gutierrez-Ortiz MA (2018) Applied Catalysis B: Environmental 239:86–101. DOI:10.1016/j.apcatb.2018.08.001 2018
- [18]. Ay H, Üner D (2015) Applied Catalysis B: Environmental 179:128–138. DOI:10.1016/j.apcatb.2015.05.013
- [19]. Klissurski DG, Uzunova EL (1991) Chemistry of Materials 3:1060–1063
- [20]. Fang YY, Wang XZ, Chen Y-q, Dai L-y (2020) Journal of Zhejiang University-SCIENCE A 21(1):74–84. DOI:10.1631/jzus.A1900535
- [21]. Ashokkumar S, Ganesan V, Ramaswamy KK, Balasubramanian V (2018) Research

on Chemical Intermediates 44:6703–6720. DOI:10.1007/s11164-018-3517-7,

- [22]. Li L, Lu P, Yao Y, Ji W (2012) Catalysis Communications 26:72–77. DOI:10.1016/j.catcom.2012.05.005

Influence of interactions of components in nickel-cobalt catalysts on their activity in methane decomposition

G.E. Ergazieva^{1,2*}, M.M. Anissova¹, N. Makaeva², J. Shaimerden²

¹Institute of Combustion Problems, Bogenbay Batyr str. 172, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

Abstract

The activity of low-percentage monometallic and bimetallic catalysts supported on a γ -Al₂O₃ support in the decomposition of methane has been studied. It was determined that bimetallic (Ni-Co/ γ -Al₂O₃) catalyst is more active than monometallic (Ni/ γ -Al₂O₃, Co/ γ -Al₂O₃). The highest methane conversion and the highest amount of filamentous carbon were observed on the bimetallic catalyst. A complex of methods of scanning electron microscopy, X-ray phase analysis, temperature-programmed reduction by hydrogen has established that the addition of cobalt oxide to the composition of Ni/ γ -Al₂O₃ leads to the formation of surface bimetallic Ni-Co alloys. The formation of alloys facilitates the reduction of the catalyst and provides an increase in the concentration of active centers. These changes have a positive effect on the activity of the bimetallic catalyst.

Keywords: methane, decomposition, hydrogen, carbon, catalyst, nickel oxide, cobalt oxide

Никель-кобальтты катализаторлардағы компоненттердің өзара әрекеттесуінің олардың метанның ыдырауындағы белсенділігіне әсері

Г.Е. Ергазиева^{1,2*}, М.М. Анисова¹, Н. Макаева², Ж. Шаймерден²

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі, 172, Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

γ - Al_2O_3 тасымалдағышына отырылғызылған төмен пайыздық монометалды және биметалды катализаторлардың белсенділігі метанның ыдырауында зерттелді. Биметалды ($\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) катализатор монометалдыға ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) қарағанда белсенді екендігі анықталды. Метанның ең жоғары конверсиясы мен жіп тәрізді көміртектің ең көп мөлшері биметалдық катализаторда байқалды. Сканерлеуші электрондық микроскопия, рентген фазалық талдау, температуралық

бағдарламаланған сутегімен тотықсыздану әдістерінің кешенімен $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ құрамына кобальт оксидінің қосылуы беттік биметалдық Ni-Co қорытпаларының пайда болуына алып келетіні анықтады. Осы кезде катализатордың тотықсыздануы жеңілдейді, белсенді орталықтардың концентрациясының жоғарылауын қамтамасыз етеді. Бұл өзгерістер биметалдық катализатордың белсенділігіне оң әсер етеді.

Кілт сөздер: метан, ыдырау, сутек, көміртек, катализатор, никель оксиді, кобальт оксиді