

ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ, КАК ПРЕКУРСОРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

В.Н. Борщ^{*1}, В.А. Артюх², С.Я. Жук¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

^{*}borsch@ism.ac.ru

Нами ранее был разработан новый класс полиметаллических катализаторов, прекурсорами которых являлись сложные интерметаллиды (алюминиды), получаемые в жидкофазном процессе СВС. В качестве основы этих катализаторов использовались металлы группы железа (Fe, Co, Ni) в различных сочетаниях с добавками промоторов (Mn, Ce, V, Zr, La и др.). Катализаторы представляют собой сложные системы из зерен низших интерметаллидов базовых металлов, на поверхности которых высажен разупорядоченный, в значительной мере аморфный, активный оксо-металлический слой, содержащий специфические наноструктуры. Эти системы проявили высокую активность и селективность как в окислительных, так и в восстановительных процессах [1–2]. Представляло интерес использовать в качестве прекурсоров интерметаллиды этих же металлов, полученные с применением иных подходов.

В настоящей работе были синтезированы высшие интерметаллиды состава MA_3 , где $M = Fe, Co, Fe+Co, Ti$. Для получения катализаторов был взят интерметаллид $CoAl_3$, предположительно наиболее активный как в реакциях глубокого окисления, так и гидрирования. Синтез включал два этапа. На первом этапе порошки металлов (99.5%, 40 мкм) и алюминия (99.4%, 160 мкм) смешивались и подвергались механической активации в планетарной мельнице при 200–300 об/мин в течение 20–40 мин. На рисунке 1 приведена фотография шлифа смеси порошков $Co+Al$. Можно видеть довольно равномерное волокнистое распределение кобальта в алюминиевой матрице.

На следующем этапе активированная смесь порошков была подвергнута термообработке под вакуумом при температуре $580 \pm 20^\circ C$ в течение 3–4 часов (в случае смеси $Ti+Al$ при нагреве до $1100 \pm 20^\circ C$ в течение 10 мин инициировалась активная реакция).

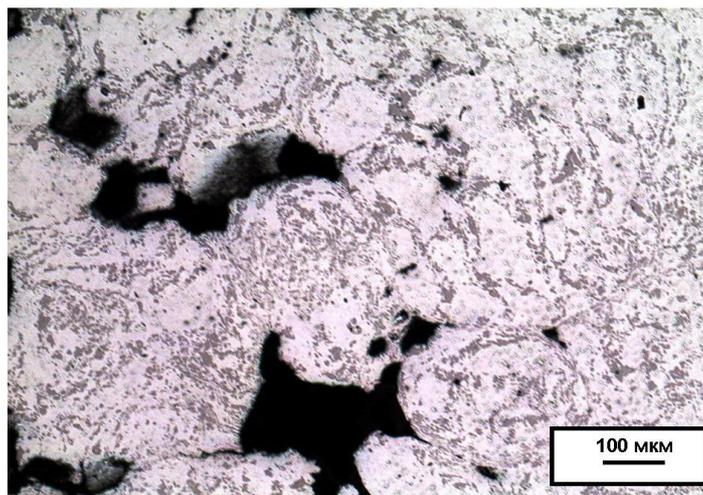


Рис. 1. Шлиф мехактивированной смеси порошков Co+Al. Белый цвет – Al, серый – Co, черный – раковины.

Микрофотография шлифа отожженной смеси Co+Al представлена на рисунке 2.

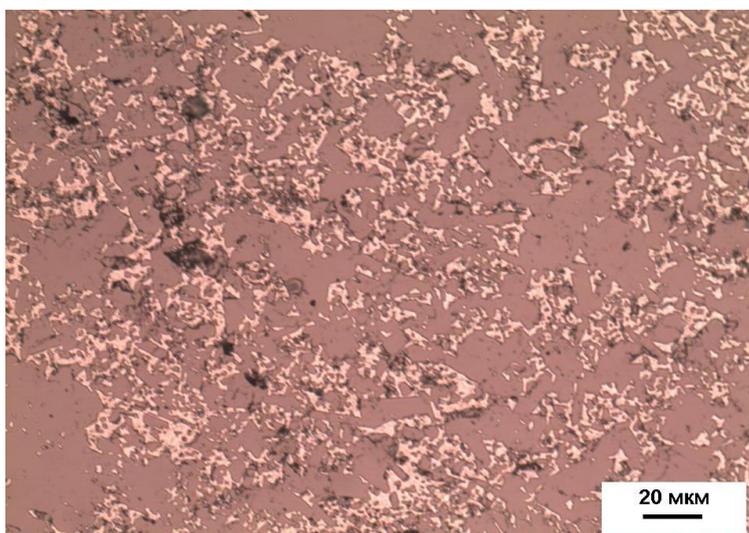


Рис. 2. Шлиф активированной смеси порошков Co+Al после термообработки. Белый цвет – остаточный алюминий, серый – интерметаллид.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) полученного продукта приведены на рисунке 3. Основной фазой является интерметаллид CoAl_3 с небольшими примесями низших интерметаллидов и непрореагировавшего кобальта.

Раздробленный интерметаллид фракции 0.1–0.5 мм был подвергнут выщелачиванию и стабилизации по стандартной методике [1, 2]. Величина удельной поверхности полученного катализатора составила $16.5 \text{ м}^2/\text{г}$, что близко к типичным значениям для кобальтовых катализаторов, полученных из СВС-интерметаллидов. Тем не менее, результаты рентгенофазового анализа катализатора показали заметные отличия (рис. 4).

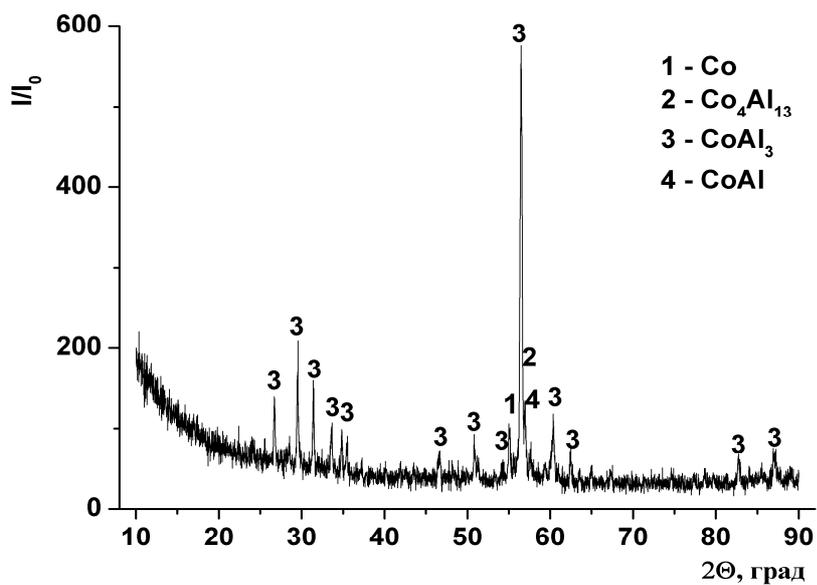


Рис. 3. Спектр РФА полученного интерметаллида с расчетным составом CoAl_3 .

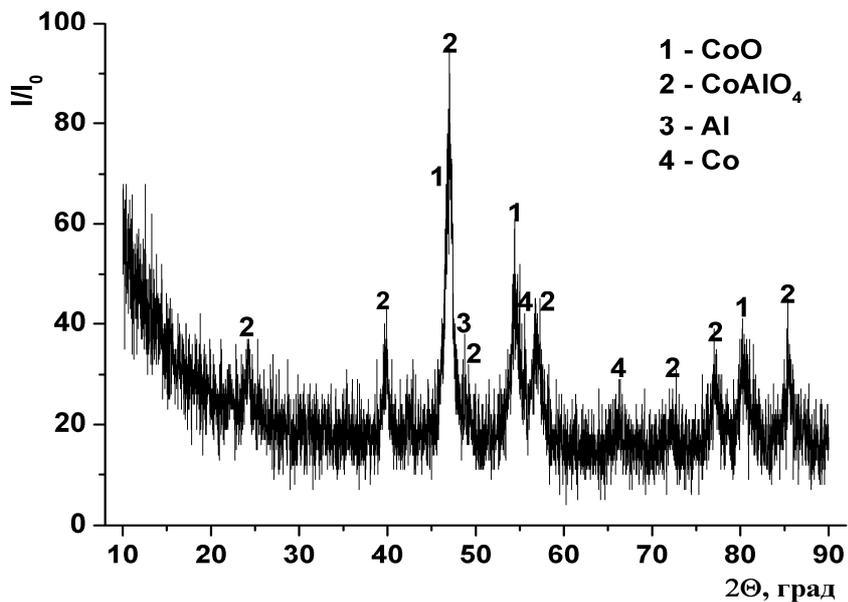


Рис. 4. Спектр РФА образца Co катализатора.

На рисунке 4 можно видеть, что основными фазами являются алюминат и оксид кобальта, а металлическая фаза содержится в меньшем количестве. В то же время в составе чисто кобальтового СВС-катализатора практически нет оксидных фаз.

Синтезированный катализатор был испытан в двух процессах – глубокого окисления CO и пропана, и гидрирования CO₂.

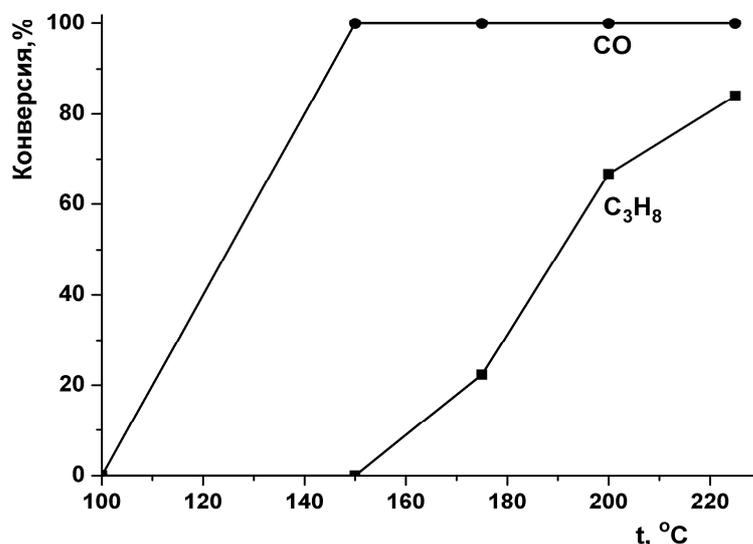


Рис. 5. Зависимость конверсии CO и пропана от температуры в процессе глубокого окисления на 1 см³ катализатора. Объемная скорость газа 120 000 ч⁻¹, состав газовой смеси: 0.2 % об. C₃H₈, 0.7 % об. CO, 1.5 % об. O₂, остальное – азот.

В первом опыте по глубокому окислению катализатор продемонстрировал очень высокую активность – CO сгорел до 150°C, пропан – до 200°C, нам не удалось даже снять полную кривую активности. На рисунке 5 приведены результаты второго эксперимента. На третьем эксперименте он оказался практически неактивен вплоть до 400°C, т.е. в процессе окисления он очень быстро теряет активность. Этот результат также согласуется с данными по испытаниям СВС-катализаторов, согласно которым монометаллические катализаторы обладают низкой стабильностью.

В процессе гидрирования CO₂ при атмосферном давлении на этом же катализаторе, как показано на рисунке 6, основным продуктом (за исключением H₂O) является метан с примесью CO. Оптимальной температурой для данного процесса является 350°C. Дальнейшего повышения выхода полезных продуктов, в частности, метана, можно добиться путем увеличения содержания водорода в исходной смеси, повышения давления в реакторе и усложнения состава катализатора.

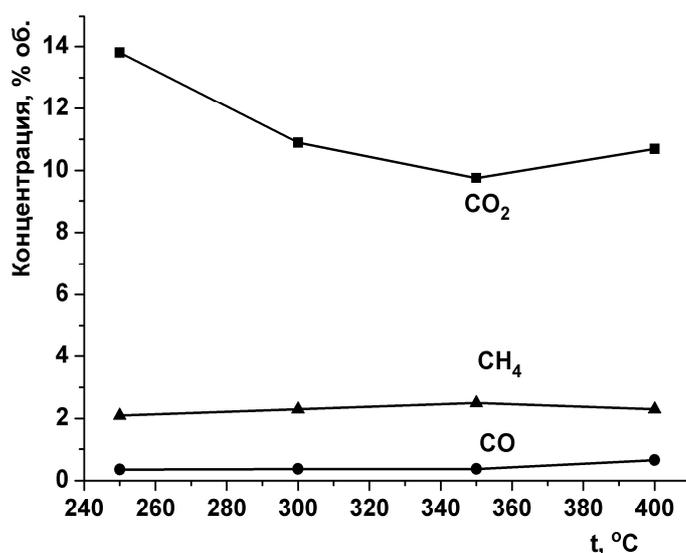


Рис. 6. Зависимости концентраций CO₂ и продуктов его гидрирования от температуры на Co катализаторе. Состав исходной газовой смеси: 14 % об. CO₂ + 34 % об. H₂ + 52 % об. He, объемная скорость газа равна 6000 ч⁻¹.

Из полученных результатов следует, что высшие интерметаллиды металлов группы железа, в частности кобальта, полученные методом печного синтеза из активированных порошков, могут являться основой для получения активных катализаторов как процесса окисления, так и восстановления.

Литература

1. Е.В. Пугачева, В.Н. Борщ, С.Я. Жук, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид. *Российские нанотехнологии*, 10, 2015, стр. 12–17.
2. В.Н. Борщ, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, В.Н. Санин, Д. Е. Андреев, В.И. Юхвид, О.Л. Елисеев, Р.В. Казанцев, С.И. Колесников, И.М. Колесников, А.Л. Лapidус. *Кинетика и катализ*, 56, 2015, стр. 690–697.