

На правах рукописи

Галактионова Любовь Викторовна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ Ni и Al И ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ
КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ**

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук**

Томск – 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Томский государственный университет»

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор
Курина Лариса Николаевна

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор
Савельев Геннадий Гаврилович

Кандидат химических наук, доцент
Курзина Ирина Александровна

Ведущая организация: Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН,
г. Уфа

Защита состоится « 11 » июня 2009 г. в 14.00 в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина 36, факс (3822) 53-48-45.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Томский государственный университет».

Автореферат разослан « » 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.267.06,
кандидат химических наук

Изаак Т.И.

Актуальность работы. Углекислотная конверсия метана (УКМ) в синтез-газ является перспективным способом получения исходных реагентов для производства углеводородов по методу Фишера-Тропша, формальдегида, диметилового эфира и многих других ценных органических соединений. В настоящее время в промышленности для получения синтез-газа используют процесс паровой конверсии метана, однако этот вид конверсии имеет ряд существенных недостатков, таких как высокая эндотермичность процесса, необходимость низких объемных скоростей, высокое соотношение H_2/CO в получаемом синтез-газе.

Использование процесса конверсии метана с углекислым газом является перспективным. Данная реакция позволяет получать синтез-газ с эквимоллярным соотношением H_2/CO , что подходит для синтеза диметилового эфира, являющегося экологически чистым заменителем современного дизельного топлива. Кроме того, осуществление процесса сухого риформинга метана может служить эффективным способом утилизации сразу двух газов, вызывающих парниковый эффект - метана и углекислого газа. К тому же метан с месторождений, содержащих большое количество углекислого газа, можно использовать в процессе УКМ без его предварительной очистки.

Научные коллективы ряда стран занимаются проблемой разработки активного и стабильного катализатора для процесса углекислотной конверсии метана. Среди исследуемых систем преобладают нанесенные катализаторы, в которых в качестве активного компонента присутствуют элементы подгруппы железа (чаще всего никель) либо платиновые металлы (менее предпочтительные с экономической точки зрения). Образование углеродных отложений в термодинамически благоприятных для этого условиях является основной причиной дезактивации контактов, сдерживающей реализацию процесса УКМ в промышленности.

В связи с этим **целью** данной работы явилось установление влияния добавок переходных металлов на структуру, химический и фазовый состав, а также каталитическую активность модифицированных интерметаллидов на основе Ni и Al для создания высокоэффективного катализатора процесса углекислотной конверсии метана.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Синтезировать образцы на основе двухкомпонентной системы Ni-Al с различным содержанием никеля методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).
2. Установить влияние фазового состава и структуры катализаторов на основе Ni_3Al на активность и стабильность в реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ.
3. Выявить влияние добавления переходных металлов: Co, Cr, Mo, W, Nb, Ti на каталитическую активность и структуру системы Ni_3Al методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, термического анализа.

4. Изучить процесс углеобразования, сопровождающий реакцию углекислотной конверсии метана, на катализаторах $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{M}$ (где $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) и предложить пути регенерации наиболее активного из исследуемых катализаторов.

Научная новизна работы.

Впервые для процесса углекислотной конверсии метана изучены катализаторы-интерметаллиды на основе Ni_3Al , синтезированные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Показано, что каталитическая активность в процессе «сухого» риформинга метана связана с образованием многофазной системы на основе Ni_3Al , содержащей в своем составе наряду с Ni_3Al фазы Ni и NiAl .

Показано, что активными центрами катализатора на основе интерметаллида Ni_3Al является металлический никель, в то время как фаза интерметаллида Ni_3Al выполняет роль прочного каркаса.

Проведено модифицирование системы на основе Ni_3Al различными количествами переходных металлов: Co , Nb , Ti , Cr , Mo , W . Комплексом физико-химических методов установлено, что наибольшей каталитической активностью и стабильностью в реакции УКМ обладает система $\text{Ni}_3\text{Al} + 5\% \text{Mo}$, тогда как остальные образцы не являются активными в реакции УКМ вследствие значительного зауглероживания, что подтверждается образованием фаз карбидов переходных металлов.

Установлено, что система $\text{Ni}_3\text{Al} + 5\% \text{Mo}$ менее других образцов склонна к углеотложению, образование карбида Mo_2C на поверхности образца в ходе реакции УКМ не снижает её каталитической активности, а напротив способствует его стабильной работе в течение долгого времени.

Практическая значимость работы.

Полученные результаты представляют интерес для промышленных предприятий, реализующих процессы переработки природного газа в синтез-газ и другие ценные органические продукты. Исследованные в работе каталитические системы могут быть использованы в качестве прототипов для промышленных катализаторов реакции УКМ, открывая тем самым принципиальную возможность промышленной реализации данного процесса в России.

На катализатор и способ получения синтез-газа углекислотной конверсией метана с использованием разработанных катализаторов получен патент РФ № 2349380 (опубликовано 20.03.2009 Бюл. №8), а также получено положительное решение по заявке на патент РФ, заявка № 2007133780 от 10.09.2007.

В работе защищаются следующие положения:

1. роль многофазности системы на основе Ni_3Al в процессе углекислотной конверсии метана: фазы никеля, как активного центра, фазы интерметаллида Ni_3Al , как упрочняющего инертного каркаса;
2. установление причины потери активности каталитических систем на основе интерметаллидов Ni и Al в ходе процесса

углекислотной конверсии метана, связанной с экранированием активных центров катализатора (частиц никеля) соединениями углерода, в основном карбидами переходных металлов;

- увеличение каталитической активности и стабильности каталитической системы на основе Ni_3Al , модифицированной молибденом, в процессе УКМ за счет образования карбида молибдена - Mo_2C под действием реакционной среды.

Личный вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в общей постановке задач, активном участии в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, написании статей.

Апробация работы:

Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: Международной научно-технической конференции «Композиты – в народное хозяйство» (Барнаул, 2005); 12-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (Новосибирск, 2006); XXI Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам (Москва, 2006); VII Всероссийской конференции «Механизмы каталитических реакций» (Санкт-Петербург, 2006); Общероссийской с международным участием научной конференции, посвященной 75-летию ХФ ТГУ (Томск, 2007); III, IV Международной конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» (Томск, 2007, 2008); III International Conference «Catalysis: Fundamentals and applications» (Новосибирск, 2007); IX International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (Dijon, France, 2007); EUROPACAT VIII Congress (Turku, Finland, 2007); 14-th International Congress on Catalysis (Seoul, S. Korea, 2008), 1st International Combinatorial Catalysis Symposium (Daejeon, S. Korea, 2008), 10-th International Symposium on Heterogeneous Catalysis (Varna, Bulgaria, 2008), V Всероссийской конференции «Проблемы дезактивации катализаторов» (г. Туапсе, 2008), 18-th International Conference on Chemical Reactors “ChemReactor-18” (Malta, 2008)

Работа выполнялась в рамках тематического плана ТГУ № 01200610032; при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (грант ФЦНТП ГК № 02.442.11.749 от 6.03.2006, грант ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России 2007-2012 гг.» ГК № 02.523.12.3023); гранта НОЦ ТГУ «Физика и химия высокоэнергетических систем», в рамках (BRHE) «Фундаментальные исследования и высшее образование» и Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF) на 2007-2008гг.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 9 статей (в том числе 5 в журналах списка ВАК), 10 материалов и тезисов докладов, получен 1 патент, относительно одной патентной заявки получено положительное заключение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет

116 страниц, в том числе 53 рисунка, 8 таблиц и библиография из 160 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты и методы исследования

Для проведения экспериментов в работе синтезированы образцы интерметаллидов на основе Ni и Al, а также образцы Ni_3Al , модифицированные различными количествами переходных металлов: Co, Nb, Ti, Cr, Mo, W. Все системы получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в Отделе структурной макрокинетики Томского научного центра Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН (г. Томск) *.

Перед проведением СВС образцы порошков Ni и Al в необходимых соотношениях смешивали, просушивали в вакууме при температуре 100 °С в течение 2-3 часов и прессовали методом двустороннего прессования. После чего спрессованный образец помещали в бомбу постоянного давления, заполненную инертным газом – аргоном, затем проводили синтез. Модифицирование интерметаллида Ni_3Al переходными металлами: Co, Nb, Ti, Cr, Mo, W в количествах 2, 5 и 10 массовых % осуществляли на стадии синтеза образцов.

Каталитическую активность полученных систем в процессе углекислотной конверсии метана изучали на проточной каталитической установке с хроматографическим анализом продуктов реакции в интервале температур 600-950 °С.

Фазовый состав образцов до и после проведения каталитических экспериментов исследовали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с излучением CoK_α , $\lambda=1,789010 \text{ \AA}$ в диапазоне углов (2θ) 0-130°. Полученные рентгенограммы расшифровывали по картотеке ASTM с использованием программного продукта Match (Phase Identification from Powder Diffraction Version 2.1). Изучение морфологических особенностей катализаторов как исходных, так и отработанных проводили на растровом электронном микроскопе *Philips 515* с энергией первичного электронного пучка 30 кВ. Термический анализ образцов проводили на приборе марки *Derivatograph Q 1050*, нагревая образец в атмосфере воздуха со скоростью 10 град/мин. Для исследования процесса углетождения в условиях углекислотной конверсии метана использована проточная каталитическая установка с весами Мак-Бена (спроектированная в лаборатории Р.А. Буянова Института катализа СО РАН, г. Новосибирск).

* Автор работы выражает благодарность сотрудникам ОСМ ТНЦ СО РАН Найбороденко Ю.С., Касацкому Н.Г., Голобокову Н.Н. за помощь в проведении СВС и исследовании образцов методом РФА, а также к.х.н., докторанту ХФ ТГУ Аркатовой Л.А. за помощь в получении и обсуждении результатов работы.

Влияние фазового состава интерметаллидов Ni-Al на каталитическую активность в процессе углекислотной конверсии метана (УКМ)

Исследованию в реакции УКМ подвергались системы: Ni_2Al_3 , NiAl , Ni_3Al синтезированные методом СВС, согласно диаграмме состояния двойной металлической системы Ni-Al [1]. Рентгенофазовый анализ свежеприготовленных катализаторов показал, что образцы Ni_2Al_3 и NiAl являются однофазными, тогда как образец Ni_3Al является многофазным, наряду с основной фазой Ni_3Al имеет в своем составе также фазы NiAl и металлического никеля (Рис.1а). Это объясняется узкой областью гомогенного существования фазы Ni_3Al , а также неравновесностью протекания процесса СВС. Кроме того, образование фазы NiAl выгодно с термодинамической точки зрения в системе, содержащей Ni и Al.

Показано, что конверсии исходных реагентов и выходы целевых продуктов реакции увеличиваются с ростом температуры для всех исследуемых систем, достигая наибольшего значения при максимальной исследуемой температуре - 950 °С, что связано с высокой прочностью связи C–H в молекуле CH_4 . Многофазная система на основе Ni_3Al проявила себя как активный катализатор реакции УКМ, тогда как однофазные Ni_2Al_3 , NiAl не проявили заметной каталитической активности в процессе (конверсии исходных реагентов не превышают 5%).

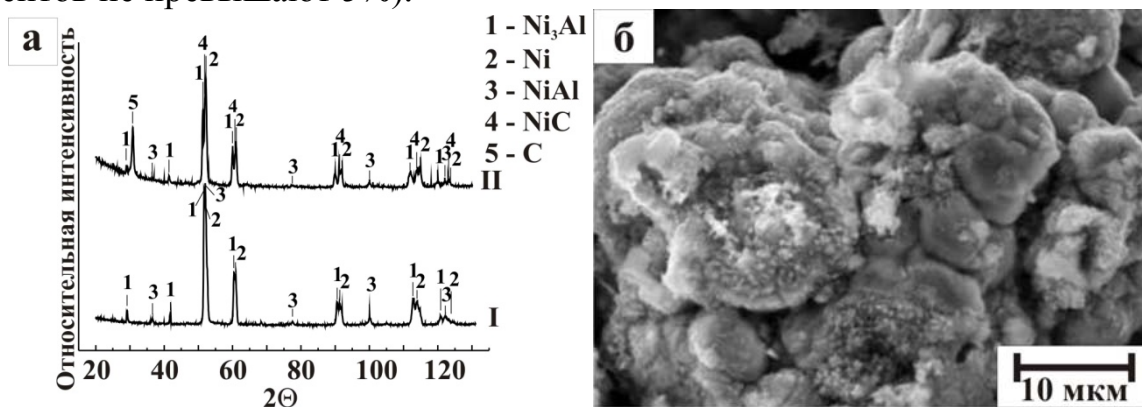


Рис. 1. а - данные РФА интерметаллида Ni_3Al многофазный до (I) и после (II) испытания в реакции УКМ; б - электронномикроскопический снимок интерметаллида Ni_3Al многофазный после катализа.

Для установления фазы, ответственной за каталитическую активность изучена активность всех фаз многофазной системы в отдельности.

После длительной высокотемпературной обработки образца Ni_3Al в среде Ag получена однофазная систем Ni_3Al , что было подтверждено данными рентгенофазового анализа. Активность полученного катализатора в реакции конверсии метана с углекислым газом значительно уступает активности многофазной системы (конверсия метана составила 28 %). Исследование металлического никеля в виде мелкодисперсного порошка Ni марки ПНЭ-1, показало, что его активность соизмерима с активностью многофазного Ni_3Al . Результаты каталитических экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Данные каталитических экспериментов в процессе УКМ для систем состава Ni-Al.

Образец	Конверсия исходных реагентов, %	
	CH ₄	CO ₂
Ni ₃ Al _{многофазный} (=Ni ₃ Al, NiAl, Ni)	80	95
Ni ₂ Al ₃	2	3
NiAl	2	4
Ni ₃ Al _{однофазный}	27	32
Ni	77	90

Таким образом, соизмеримую с Ni₃Al_{многофазный} активность в реакции УКМ проявил металлический никель, однако использование его как катализатора в процессе УКМ не является обоснованным ввиду его высокой склонности к зауглероживанию, и, как следствие, быстрой дезактивации.

Из данных РФА для Ni₃Al_{многофазный} были рассчитаны количество каждой из фаз в образце (n, %), а также размеры фазовых кристаллитов (l, нм), результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Характеристика фазового состава интерметаллида Ni₃Al_{многофазный} до и после проведения реакции УКМ.

Фаза	До проведения каталитических экспериментов в реакции УКМ		После проведения каталитических экспериментов в реакции УКМ	
	l, нм	n, %	l, нм	n, %
Ni	> 500	9	13	20
Ni ₃ Al	85	83	13	64
NiAl	30	8	20	16

Таким образом, система на основе Ni₃Al до проведения реакции УКМ состоит из крупных частиц металлического никеля, включенных в матрицу интерметаллида Ni₃Al, содержащую небольшие количества фазы NiAl. После проведения процесса УКМ в системе происходит уменьшение размеров кристаллитов никелевой фазы, что может быть связано с образованием углеродных соединений, приводящим к разрушению крупных агломератов Ni, так называемое «карбидное растрескивание». Образование фаз NiC и углерода С подтверждается данными РФА (Рис. 1а), зачехление поверхности образца этими фазами хорошо видно на микрофотографии (Рис. 1б), где после проведения реакции УКМ произошло разрыхление исходной однородной глобулярной структуры катализатора.

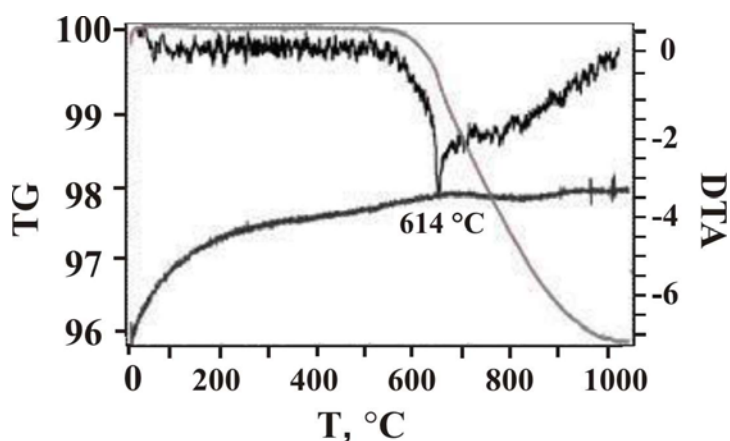


Рис. 2. Данные термического анализа для системы Ni_3Al после проведения каталитических исследований.

Образование углеродных отложений на поверхности Ni_3Al подтверждается данными дериватографического анализа, согласно которому (Рис. 2) потеря массы катализатора сопровождается экзоэффектом при температуре 614 °С, обусловленным сгоранием аморфного углерода, который среди других форм углерода окисляется в первую очередь.

Таким образом, можно заключить, что активным

центром катализа реакции УКМ в исследуемой системе является фаза Ni , включенная в ходе синтеза в матрицу интерметаллида Ni_3Al , обладающего высокими прочностными и жаростойкими характеристиками, а также стойкостью к окислению. Однако вследствие закоксования активность системы со временем уменьшается. Для увеличения стабильности работы катализатора в условиях процесса УКМ проведено модифицирование исходного интерметаллида Ni_3Al переходными металлами: Co , Nb , Ti , Cr , Mo , W .

Влияние модифицирования Ni_3Al кобальтом

Модифицирование интерметаллида Ni_3Al кобальтом в количествах 2,5 и 10 массовых % показало, что наиболее активным в процессе УКМ является катализатор, содержащий 5% кобальта. однако даже на нем каталитическая активность значительно ниже термодинамически возможной при данной температуре (значения конверсий исходных реагентов не превышают 50 %). Ранее проведенные в лаборатории каталитических исследований эксперименты по изучению активности металлического кобальта в процессе УКМ показали его высокую активность: конверсия углекислого газа достигает значения – 97 %, а метана – 80 %. Однако данная система не является перспективной ввиду большого количества образующегося углерода на поверхности, а также спекания катализатора при рабочей температуре процесса – 950 °С.

Модифицированный кобальтом образец также подвергся зауглероживанию о чем свидетельствуют данные растровой электронной микроскопии (Рис. 3). Видно, что после проведения реакции УКМ на поверхности происходит образование углеродных нитей, выносящих частички металла из катализатора.

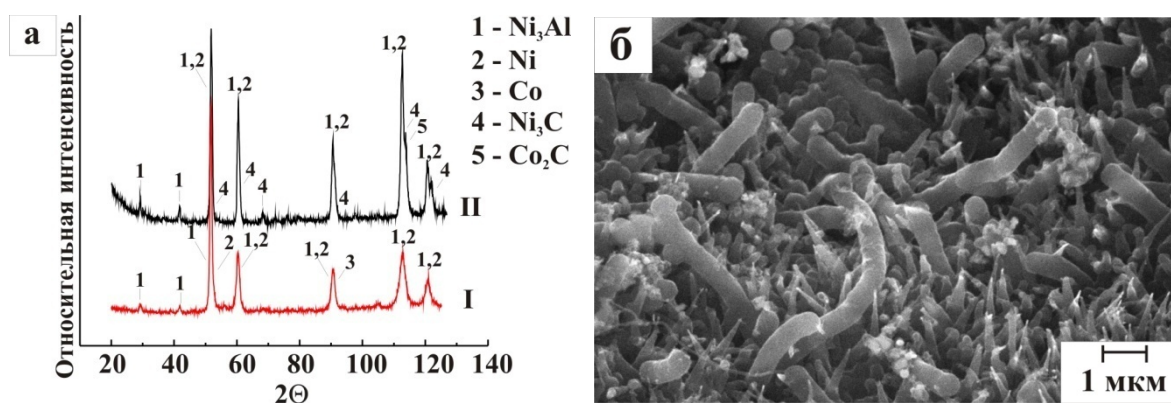


Рис. 3. а - Данные РФА образца $\text{Ni}_3\text{Al}+5\%\text{Co}$ до (I) и после (II) проведения каталитических исследований; б- микрофотография образца после катализа.

Рентгенофазовый анализ показал образование фаз карбидов металлов Ni_3C и Co_2C на поверхности отработанных катализаторов. Учитывая этот факт, а также то, что активность даже самого эффективного модифицированного кобальтом интерметаллида сильно уступает термодинамически возможной при температуре 950°C , можно сделать вывод о том, что промотирование кобальтом не решает проблему увеличения активности и стабильности интерметаллида Ni_3Al .

Влияние модифицирования Ni_3Al титаном

Введение 2, 5, 10 мас. % Ti показало, что активности всех модифицированных систем близки (конверсия метана $\approx 70\%$, конверсия углекислого газа $\approx 80\%$) и уступают активности непромотированной системы Ni_3Al . Рентгенофазовый анализ наиболее активного из модифицированных титаном катализаторов реакции УКМ $\text{Ni}_3\text{Al}+5\%\text{Ti}$ показал, что в исходном образце присутствуют фазы Ni_3Al , Ni , Ti_3O_5 (Рис. 4а). После проведения каталитического эксперимента, кроме уже имеющихся фаз появилась фаза карбида никеля Ni_3C . Наличие карбидов, как и в случае других образцов на основе интерметаллида Ni_3Al является следствием образования углерода на поверхности катализатора, которое происходит при протекании реакций диссоциативной адсорбции реагентов.

На снимках, сделанных методом растровой электронной микроскопии, видно, что после проведения каталитических экспериментов (Рис. 4б) образец представляет собой совокупность агломератов неправильной формы, размером до нескольких десятков мкм. Подобная картина может быть следствием спекания образца под действием высокой температуры процесса. На поверхности вновь образованных агломератов видны зародыши новой фазы, которую, учитывая данные рентгенофазового анализа, можно отнести к углеродным отложениям (карбидам) на поверхности, образованных в термодинамически благоприятных для этого процесса условиях процесса УКМ.

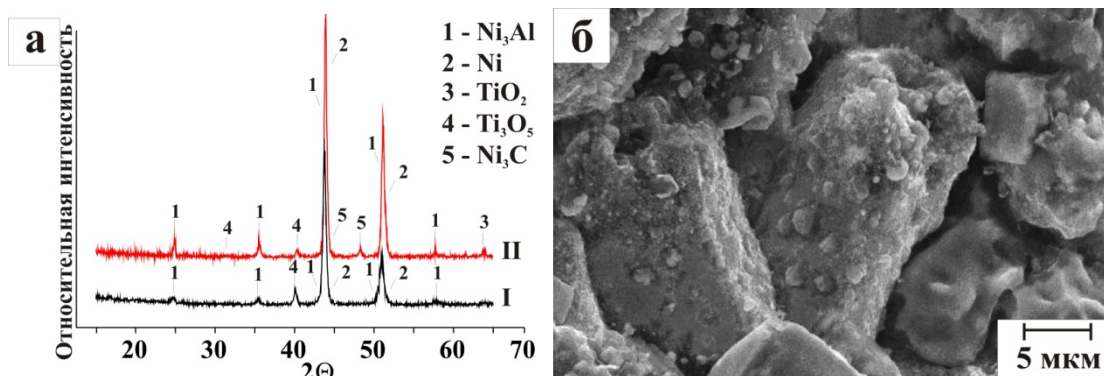


Рис. 4. а. – данные РФА образца $\text{Ni}_3\text{Al}+5\% \text{Ti}$ до (I) и после (II) проведения каталитических исследований; б – микрофотография образца после катализа.

Таким образом, можно заключить, что введение в систему Ni_3Al титана не способствует увеличению каталитической активности интерметаллида Ni_3Al и снижению углеотложения.

Влияние модифицирования Ni_3Al ниобием

В качестве промотирующей добавки в Ni_3Al был введен ниобий в количестве 2,5 и 10 мас. %. Для всех промотированных систем не происходит увеличения каталитической активности Ni_3Al по сравнению с непромотированным образцом, более того активность образца снижается по мере увеличения количества добавляемого ниобия. После проведения реакции УКМ присутствующая изначально в образце фаза металлического никеля исчезает, образуется карбид никеля Ni_3C и углерод С. При увеличении количества вводимой добавки Nb наблюдается относительное увеличение количества карбида никеля в образце, что подтверждается данными РФА (Рис. 5 а).

Морфология наиболее активного промотированного Nb образца $\text{Ni}_3\text{Al}+2\%\text{Nb}$ в ходе реакции претерпевает значительные изменения: происходит зачехление поверхности системы новой фазой, предположительно карбидом никеля и графитоподобным углеродом (Рис. 5 б).

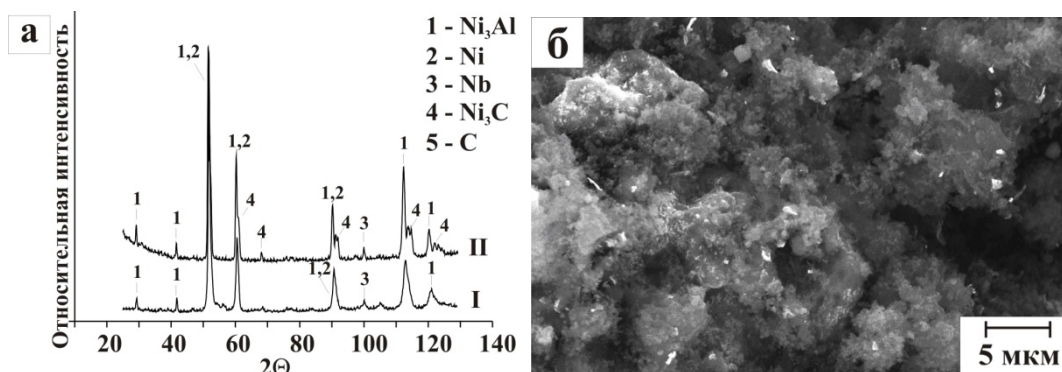


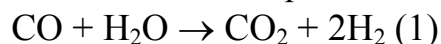
Рис. 5. а. – данные РФА образца $\text{Ni}_3\text{Al}+2\% \text{Nb}$ до (I) и после (II) проведения каталитических исследований; б – микрофотография образца после катализа.

Таким образом, введение в систему ниобия способствует понижению каталитической активности интерметаллида Ni_3Al , образованию значительных количеств углерода и ведет к быстрой дезактивации системы.

Влияние модифицирования Ni_3Al металлами подгруппы хрома Модифицирование Ni_3Al хромом

При модифицировании хромом интерметаллида Ni_3Al конверсии исходных веществ – углекислого газа и метана имеют наибольшее значение на катализаторе, с содержанием Cr 2 мас.%. Однако выходы целевых продуктов CO и H_2 выше для системы, содержащей 5 мас. % хрома (Рис. 6). Подобное поведение может быть объяснено протеканием побочных реакций - паровой

конверсии CO:



и диспропорционирования CO:

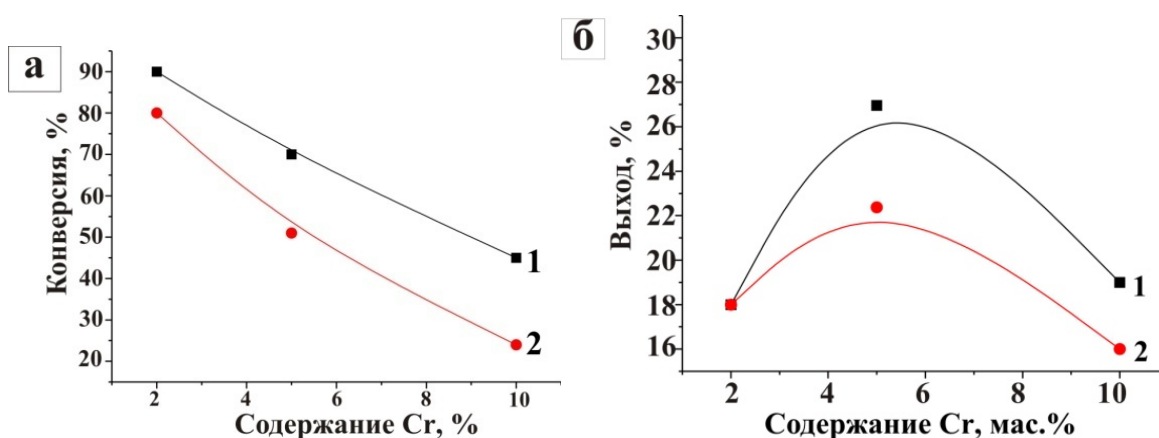


Рис. 6. Влияние содержание Cr на конверсию исходных реагентов (а): CO_2 – 1; CH_4 – 2, а также выходы целевых продуктов (б): CO – 1; H_2 – 2 в реакции УКМ при $T=950^\circ\text{C}$.

Согласно рентгенофазовому анализу (Рис. 7а) в ходе процесса УКМ катализатор, модифицированный хромом, изменяет фазовый состав: происходит образование карбида никеля Ni_3C в результате взаимодействия катализатора с реакционной средой, а также окисление металлического хрома до оксида Cr_2O_3 . На катализаторе с содержанием хрома 10 мас.% наблюдается образование карбида хрома Cr_3C_2 . Снижение температуры образования карбида кобальта с 1500°C до температуры процесса 950°C может быть связано с каталитическим действием интерметаллида.

На снимках, сделанных методом растровой электронной микроскопии, отчетливо видно образование новой фазы: в виде небольших кристаллитов (0,1-0,3 мкм), а также более крупных структур близких к глобулярным (1-4 мкм). Кроме того, поверхность отработанного катализатора на отдельных участках покрыта новообразованиями неправильной формы с гладкой структурой и размерами 5-15 мкм. Учитывая данные рентгенофазового анализа можно отнести их к фазе карбида Ni_3C и оксида хрома Cr_2O_3 .

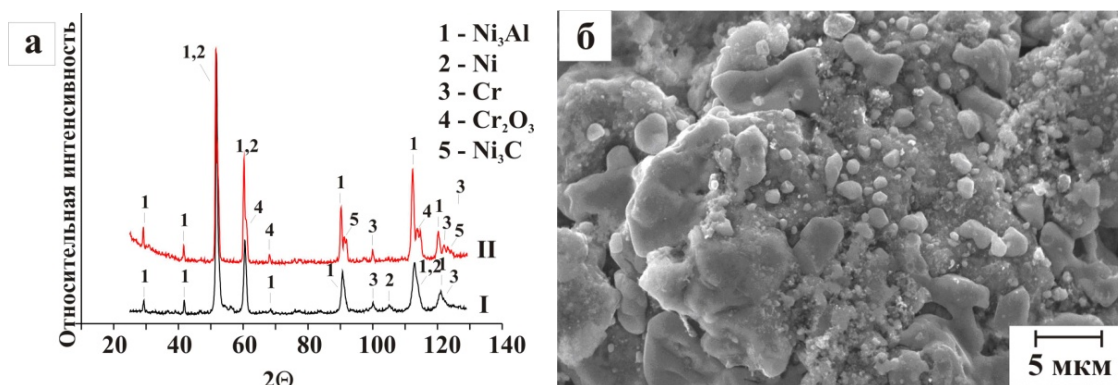


Рис. 7. а. – данные РФА образца $\text{Ni}_3\text{Al}+2\% \text{Cr}$ до (I) и после (II) проведения каталитических исследований в реакции УКМ; б – микрофотография $\text{Ni}_3\text{Al}+2\% \text{Cr}$ после контакта его с реакционной средой.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что промотирование хромом интерметаллида Ni_3Al не приводит к увеличению каталитической активности и снижению зауглероживания катализатора процесса УКМ.

Модифицирование вольфрамом

Использование в качестве модифицирующей добавки вольфрама показало, что наиболее активным является катализатор, содержащий в своем составе 5 % вольфрама, однако даже на нем конверсии исходных реагентов и выходы целевых продуктов далеки от равновесных при соответствующих температурах, максимальные значения выходов CO и водорода не превышают 20 % даже при максимальной в исследуемом интервале температуре 950 °С.

По данным РФА свежеприготовленный образец, модифицированный вольфрамом, представляет собой фазу интерметаллида Ni_3Al с незначительным содержанием NiAl и металлического W . После проведения каталитических экспериментов (рисунок 8 а) произошла карбидизация образца с образованием фазы карбида вольфрама WC . Как известно из литературных данных [2], активным в реакции УКМ является карбид вольфрама W_2C , а образовавшийся в ходе взаимодействия образца $\text{Ni}_3\text{Al}+5\%\text{W}$ с реакционной средой карбид WC , вероятнее всего является малоактивным в реакции УКМ.

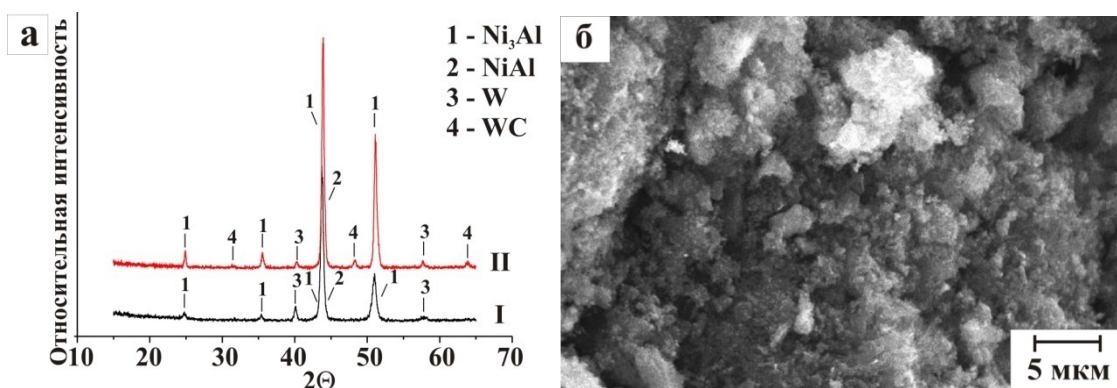


Рис. 8. а. – данные РФА образца $\text{Ni}_3\text{Al}+5\% \text{W}$ до (I) и после (II) проведения каталитических исследований в реакции УКМ; б – микрофотография $\text{Ni}_3\text{Al}+5\% \text{W}$ после контакта его с реакционной средой.

На микрофотографии наиболее активного из модифицированных вольфрамом образцов, содержащего 5% W, видно, что исходный катализатор имеет структуру типичной металлической системы, гладкую со сколами (Рис. 8 б), после проведения реакции поверхность катализатора оказывается зачехленной новой фазой, по-видимому, карбида вольфрама. Это может служить объяснением более низкой каталитической активности промотированных W систем по сравнению с непромотированной.

Таким образом, промотирование вольфрамом не решает вопроса увеличения каталитической активности интерметаллида Ni_3Al и его стабильности в реакции конверсии метана с углекислым газом.

Модифицирование молибденом

Каталитические эксперименты по изучению активности интерметаллида Ni_3Al , модифицированного 2, 5 и 10 массовыми % молибдена, в реакции углекислотной конверсии метана, показали значительное увеличение активности такой системы по сравнению с непромотированной. Максимальную каталитическую активность проявил образец, содержащий 5 мас. % молибдена. Конверсии исходных веществ на нем при $T=950^\circ\text{C}$ составили: CO_2 – 99%, CH_4 – 83 %; выходы целевых продуктов: CO – 45 %, H_2 – 46 %. Синтез-газ, образующийся на этом катализаторе имеет эквимолярное соотношение компонентов CO/H_2 . При работе катализатора $\text{Ni}_3\text{Al}+5\%\text{Mo}$ в изотермическом режиме не наблюдалось падения каталитической активности системы в течение длительного времени (рисунок 9):

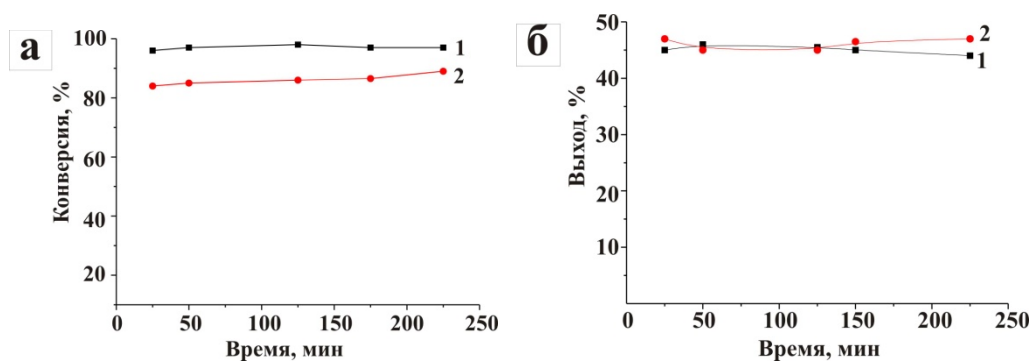


Рис. 9. Изменение конверсий исходных реагентов: 1 – CO_2 , 2 – CH_4 - (а) и выходов целевых продуктов 1 – CO , 2 – H_2 - (б) со временем на катализаторе $\text{Ni}_3\text{Al}+5\%\text{Mo}$.

Согласно данным рентгенофазового анализа (Рис. 10 а) все исследуемые образцы до проведения каталитических экспериментов содержали фазу интерметаллида Ni_3Al , а также в небольших количествах металлические Ni и Mo . При увеличении концентрации молибдена с 2 до 10% мас. наблюдается увеличение интенсивностей рефлексов, характерных для молибдена, что подтверждает его присутствие в металлическом состоянии. После контакта катализаторов с реакционной средой происходит изменение их фазового состава. В каждом из исследованных образцов образуется оксид никеля NiO ,

карбид Ni_3C и карбиды молибдена различного стехиометрического состава ($\text{Mo}_{0,42}\text{C}_{0,58}$ и Mo_2C). При увеличении содержания молибдена в системе относительное количество Mo_2C возрастает, т.е. углерод связывается молибденом в карбид. Кроме того, на всех рентгенограммах отчетливо видны рефлексы графита в области малых углов рассеяния ($2\theta = 31^\circ$). По мере увеличения содержания молибдена происходит рост количества MoO_3 .

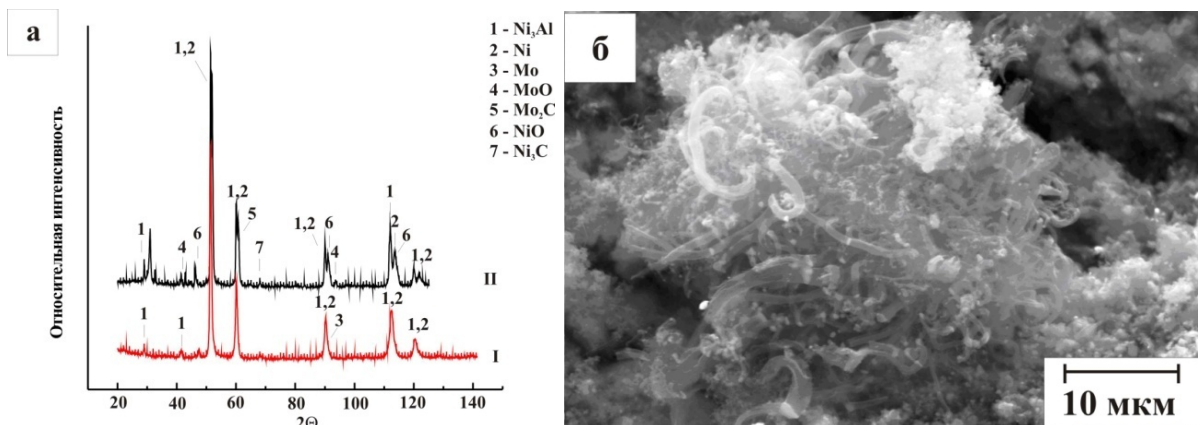


Рис. 10. а. – данные РФА образца $\text{Ni}_3\text{Al}+5\% \text{ Mo}$ до (I) и после (II) проведения каталитических исследований в реакции УКМ; б – микрофотография $\text{Ni}_3\text{Al}+5\% \text{ Mo}$ после контакта с реакционной средой.

Высокая каталитическая активность образцов, модифицированных молибденом, может быть объяснена разработкой катализатора в ходе процесса УКМ с образованием Mo_2C , который, по имеющимся данным [3], является катализатором данного процесса.

Исследование морфологических особенностей наиболее активного катализатора, содержащего 5 мас.% Mo (Рис. 10б) показало, что после проведения каталитических экспериментов поверхность почти полностью зачехлена новой фазой со структурой, напоминающей глобулы, на отдельных участках видны образования в виде нитей. Можно предположить, что вновь образованная фаза является продуктом взаимодействия углерода и молибдена, т.е. карбидом Mo_2C .

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что введение в систему Ni_3Al молибдена в количестве 5 мас.% способствует значительному увеличению каталитической активности интерметаллида, а также его стабильности во времени вследствие образования карбида Mo_2C в ходе процесса.

Термический анализ катализатора $\text{Ni}_3\text{Al}+5\% \text{ Mo}$

Проведено исследование процесса выгорания продуктов уплотнения, образовавшихся в ходе процесса, на катализаторе $\text{Ni}_3\text{Al}+5\% \text{ Mo}$. На дериватограмме исходного образца (Рис. 11) отчетливо виден прирост массы в диапазоне температур от 500 до 1000°C на 5% масс, что, по-видимому, связано с образованием оксида MoO_3 вследствие окисления металлического молибдена.

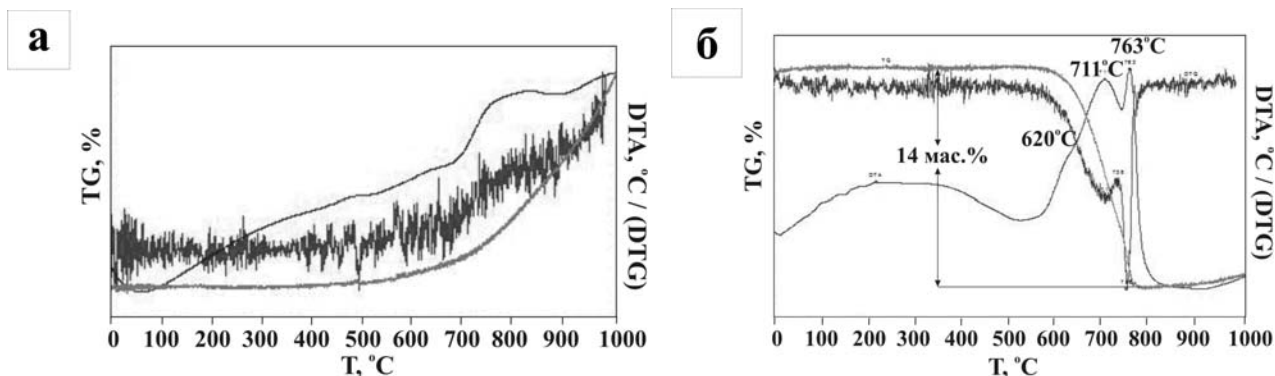


Рис. 11. Дериватограмма образца $\text{Ni}_3\text{Al} + 5\%\text{Mo}$ до (а) и после (б) каталитических исследований в процессе УКМ.

Закономерности выгорания образовавшихся в ходе процесса УКМ продуктов уплотнения представлены на рисунке 11. В системе с содержанием молибдена 5 мас. % наблюдаются три экзоэффекта при температурах: 1 - 620 $^{\circ}\text{C}$, 2 - 711 $^{\circ}\text{C}$, 3 - 763 $^{\circ}\text{C}$. При этом потеря веса составляет 14% масс, что соответствует выгоранию ПУ до температуры около 790 $^{\circ}\text{C}$. Далее происходит приращение массы, связанное с окислением металлического молибдена и никеля, что подтверждается данными рентгеновской дифракции.

Зауглероживание катализаторов, модифицированных Cr, Mo, W, в процессе углекислотной конверсии метана

На рисунке 13 показаны результаты исследования изменения массы катализаторов на основе Ni_3Al , модифицированного металлами подгруппы хрома. Увеличение массы катализатора в начальный период времени наблюдается для всех исследуемых систем, затем рост массы прекращается, принимая постоянную значение.

Наибольший прирост массы наблюдается для непромотированной системы $\text{Ni}_3\text{Al} - 10,5\%$ (кривая 1), а наименьший для $\text{Ni}_3\text{Al} + 5\%\text{Mo} - 6,6\%$ (кривая 4). Увеличение массы катализатора с температурой показаны на рисунке 13.

Видно, что величина прироста массы катализатора растет с температурой, максимальное её значение наблюдается при 900 $^{\circ}\text{C}$. Это может быть следствием протекания в системе побочной реакции образования углерода путем термического разложения метана.

Образование углеродных отложений в виде карбидов металлов и аморфного углерода зафиксировано на всех исследуемых образцах и подтверждается данными РФА. Наиболее подвержен коксообразованию немодифицированный Ni_3Al , который содержит наибольшее количество никеля в своем составе. образованию карбида молибдена - Mo_2C , который, как упоминалось ранее, является высокоактивным катализатором процесса УКМ.

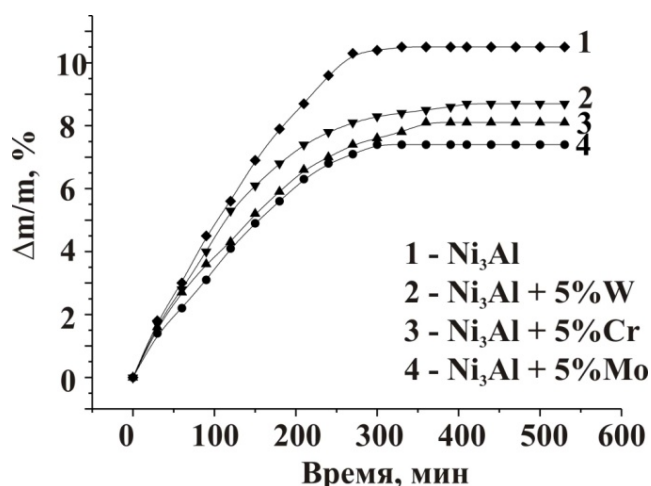


Рис. 12. Изменение массы катализатора в процессе углекислотной конверсии метана при температуре 900 °С.

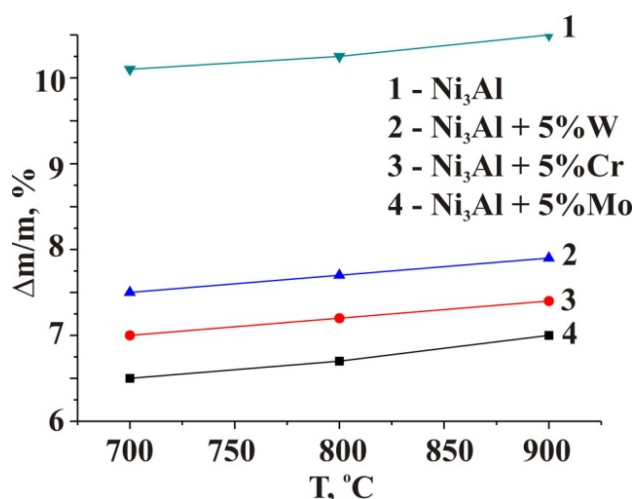


Рис. 13. Изменение массы катализатора в процессе углекислотной конверсии метана при различных температурах 700-900 °С.

Введение добавки переходных металлов подгруппы хрома уменьшает углеотложение, однако наиболее ярко подобный эффект выражен для системы Ni₃Al+ 5%Mo. Отложение углерода на поверхности этого образца ведет к Исследование катализатора Ni₃Al+ 5%Mo на растровом электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой Tescan VEGA показало, что на поверхности исходного образца находятся глобулы, главным образом представляющие собой частицы никеля. Можно заключить, что введение молибдена в систему способствует диспергированию активного компонента катализатора – никеля. После реакции поверхность катализатора покрыта новой фазой, имеющей состав 74% углерода и 24% никеля, что позволяет сделать предположение о незначительной блокировке активных центров соединениями углерода, особенно учитывая, что активность такой системы остается постоянной в течение длительного времени.

ВЫВОДЫ

1. Проведен синтез методом СВС и физико-химическое изучение системы состава Ni₃Al+5% Mo, показавшей высокие конверсии исходных реагентов: CH₄ – 83 %, CO₂ – 99 %, стабильную работу в течение долгого времени, а также образование на поверхности катализатора в ходе взаимодействия с реакционной средой карбида молибдена – Mo₂C, являющегося катализатором реакции УКМ.
2. Изучены образцы состава Ni₂Al₃, NiAl, Ni₃Al, синтезированные методом СВС согласно диаграмме состояния двухкомпонентной системы Ni-Al. Показано, что наибольшей каталитической активностью обладает Ni₃Al, который, по данным РФА, представляет многофазную систему, включающую Ni₃Al, Ni и NiAl. Активность такой системы определяется присутствием фазы металлического никеля, интерметаллид Ni₃Al выполняет роль каркаса.

Однофазные системы Ni_2Al_3 , NiAl являются неактивными в процессе конверсии метана с углекислым газом.

3. Проведено физико-химическое изучение системы Ni_3Al , модифицированной Co , Ti , Nb , Cr , Mo , W при различных соотношениях модификатора. Методом РФА установлен фазовый состав систем, проведено детальное изучение их каталитических характеристик в процессе УКМ, методом электронной микроскопии исследованы морфологические особенности системы до и после каталитического эксперимента. Показано, что введение таких переходных металлов, как Co , Ti , Nb , Cr , W снижает каталитическую активность Ni_3Al за счет образования углеродных отложений на поверхности катализатора. Зафиксировано изменение морфологии каталитических систем, выражающееся в полном или частичном экранировании активных центров соединениями углерода.

4. Изучен процесс углеотложения на поверхности Ni_3Al , а также Ni_3Al , модифицированного Cr , Mo , W . Обнаружено, что наибольшее снижение углеотложения наблюдается на катализаторе $\text{Ni}_3\text{Al}+5\%\text{Mo}$, показано образование в системе, согласно данным РФА, карбидов – Ni_3C , Mo_2C . Карбид молибдена, являясь активным в каталитическом процессе, легко подвергается окислению до оксида MoO_3 в условиях реакции, что способствует общему снижению углеотложения. Регенерацию полученных катализаторов нужно проводить при температуре порядка 800°C в окислительной атмосфере.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 2-х т. / Под ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. С. 183-184.
2. Claridge J.B., York A.P.E., Brungs A.J. etc New catalysts for the conversion of methane to synthesis gas: molybdenum and tungsten carbides // Journal of catalysis. 1998. Vol. 180. №1. P. 85-100.
3. Sehested J., Jacobsen C.J.H., Rokni S., Rostrup-Nielsen J.R. Activity and stability of molybdenum carbide as a catalyst for CO_2 reforming // Catalysis letters. 2001. Vol.201. P. 206-212.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ

1. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Курина Л.Н., Галактионова Л.В., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. CO_2 риформинг метана на катализаторах интерметаллидах, полученных методом СВС // Современные наукоёмкие технологии. 2005. №11. С.23–27. (5/3)
2. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В. Углекислотная конверсия метана на алюминиды никеля // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. №8. С. 1231–1234. (3/2)
3. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Курина Л.Н., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. Катализаторы на основе никеля и

- кобальта для процесса углекислотной конверсии метана // Известия вузов. Физика. 2006. Т. 49. №3. Приложение. С. 14–15. (3/2)
4. Горбунова Е.И., Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В. Селективное окисление метана диоксидом углерода с использованием катализатора интерметаллида Co-Al // Материалы XXI Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов–2006». Москва. 2006. С. 64–65. (5/2)
 5. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Курина Л.Н., Галактионова Л.В., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. Влияние содержания никеля в составе Ni-Al интерметаллидов – катализаторов углекислотной конверсии метана // Материалы VII Всероссийской конференции «Механизмы каталитических реакций». Санкт-Петербург. 2006. С. 77-79. (5/2)
 6. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Курина Л.Н., Галактионова Л.В., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. CO₂-риформинг метана на интерметаллидах //Успехи современного естествознания. 2006. №4. С.50–51. (3/2)
 7. Аркатова Л.А., Галактионова Л.В., Курина Л.Н. Модифицированные катализаторы для процесса углекислотного риформинга метана // Фундаментальные исследования. 2006. №10. С. 71–72. (5/2)
 8. Аркатова Л.А., Галактионова Л.В., Курина Л.Н. Каталитическая переработка природного газа для получения ценных продуктов органического синтеза // Современные наукоёмкие технологии. 2007. №1. С.57–58. (5/3)
 9. Галактионова Л.В., Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Курина Л.Н., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. Высокоэффективные катализаторы процесса УКМ // Материалы III общероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». Томск. 2007. С. 301-302. (4/3)
 10. Arkatova L.A., Kurina L.N., Galaktionova L.V. SHS-intermetallides as the Catalysts for Carbon Dioxide reforming of Methane // Proceedings of III International Conference «Catalysis: Fundamentals and applications». Новосибирск. 2007. С. 123-125. (3/2)
 11. Галактионова Л.В., Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Курина Л.Н., , Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. Образование продуктов уплотнения в процессе углекислотной конверсии метана на Ni-содержащем катализаторе // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. №10. С.1917–1920. (3/2)
 12. Галактионова Л.В., Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Курина Л.Н., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. Fe-содержащие интерметаллиды как катализаторы углекислотной конверсии метана // Журнал физической химии. 2008. Т.82. №2. С.271–275. (3/2)
 13. Arkatova L.A., Kurina L.N., Galaktionova L.V., Naiborodenko Yu.S., Golobokov N.N., Kasatskiy N.G. Activity and stability of Ni₃Al as a catalyst

- for CO₂ reforming of CH₄ // Proceedings of XL Annual Polish Conference on catalysis. Krakow. Poland, 2008. – С. 201-203. (5/2)
14. Arkatova L.A., Kurina L.N., Galaktionova L.V., Naiborodenko Yu.S., Golobokov N.N., Kasatskiy N.G. Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Intermetallides Containing Ni // Proceedings of the 14-th International Congress on Catalysis. Seoul. Korea. 2008. С. 260-261. (5/2)
15. Arkatova L.A., Kurina L.N., Galaktionova L.V., Naiborodenko Yu.S., Golobokov N.N., Kasatskiy N.G. Conversion of methane to synthesis gas over intermetallides // Proceedings of the 1st International Combinatorial Catalysis Symposium. Daejeon. Korea. 2008. – С. 87-89. (5/2)
16. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Курина Л.Н., Галактионова Л.В., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. Углеотложение при углекислотной конверсии метана // Материалы V Всероссийской конференции «Проблемы дезактивации катализаторов». Туапсе. 2008. С. 167–169. (3/2).
17. Arkatova L.A., Kurina L.N., Galaktionova L.V., Kosova N.I. Selective oxidation of methane to syngas for dimethyl ether production // Proceedings of XVIII International congress on chemical reactor. Malta. 2008. С. 256. (5/2)
18. Аркатова Л.А., Галактионова Л.В., Курина Л.Н., Косова Н.И., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. Переработка природного газа для получения ценных продуктов органического синтеза // Тез. докл. VIII специальной выставки-конгресса «Нефть. Газ. Геология - 2008». г. Томск. С. 17–19. (5/2)
19. Arkatova L.A., Kurina L.N., Galaktionova L.V. The influence of modifying admixtures on the catalytic properties of the Ni₃Al intermetallic compound in the conversion of methane with carbon dioxide // Russian journal of physical chemistry A. 2009. Vol.83. №4. P. 624–629. (5/2)
20. Катализатор и способ получения синтез-газа углекислотной конверсией метана: пат. 2349380 Рос. Федерация № 2007133862/04(036984); заявл. 10.09.2007; опубл. 20.03.2009, Бюл. №8. с. 6. (5/2)
21. Катализатор и способ конверсии легких углеводородов: заяв. на пат. РФ № 2007133780 от 10.09.2007