

Б.П. Середа, зав. кафедрой, д.т.н., профессор
К.В. Белоконь, аспирант
Г.Б. Кожемякин, зав. кафедрой, к.т.н., доцент
Ю.А. Белоконь, к.т.н., доцент

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Запорожская государственная инженерная академия

Методом рентгенофазового анализа досліджено процес фазоутворення під час одержання багатоконпонентних каталізаторів на основі інтерметаліду $NiAl_3$. Встановлено, що додавання марганцю дозволяє підвищити не тільки активність, але й значною мірою стабільність одержуваних каталізаторів.

Методом рентгенофазового анализа исследован процесс фазообразования при получении многокомпонентных катализаторов на основе интерметаллида $NiAl_3$. Установлено, что добавка марганца позволяет повысить не только активность, но и в значительной мере стабильность получаемых катализаторов.

Введение. Скелетные катализаторы на никелевой основе находят широкое применение в различных отраслях промышленности, энергетике и на транспорте для эффективной очистки отходящих газовых выбросов, а также в процессе беспламенного сжигания топлива. Оптимизация характеристик активного металла достигается различными путями: изменением природы и концентрации удаляемого компонента исходного сплава, способов получения катализаторов, режима их термообработки, варьированием условий выщелачивания. Наиболее распространенным способом повышения активности катализаторов является модифицирование бинарного $Ni-Al$ сплава добавками переходных и непереходных металлов. Однако выбор оптимальных катализаторов до сих пор производится, в основном, эмпирическим путем. Происходит это из-за отсутствия полной ясности в характере взаимосвязи между фазовым составом исходных сплавов, структурой и физико-химическими свойствами получаемых из них катализаторов. Сейчас можно считать установленным, что при модифицировании добавки оказывают влияние на целую гамму микро- и макрофакторов. В связи с этим все выводы о механизме промотирования, а также подбор оптимальных катализаторов должны основываться на результатах комплексного исследования, позволяющего изучить роль отдельных факторов и установить их вклад в суммарные характеристики катализаторов.

Анализ последних достижений и публикаций. Состав и природа поверхности катализаторов зависят от исходной системы сплавов и составляющих их компонентов, а также их количественного соотношения. Известно [1], что в составе двухкомпонентных ($Ni - 50\% Al$) сплавов содержатся фазы, в основном, алюминиды двухструктурного типа: $NiAl_3$ (ромбическое), Ni_2Al_3 (триклинное) и обнаружено частично присутствие свободного металлического алюминия. Испытание данных алюминидов ($NiAl_3$ и Ni_2Al_3) в индивидуальном чистом виде в активационном процессе показало [2,3], что на поверхности катализаторов из $NiAl_3$ полностью преобладает чистый металлический никель. Поверхности катализатора из Ni_2Al_3 оказались значительно сложнее в отношении химических и фазовых составов.

На практике в качестве катализаторов часто применяют модифицированные тройные системы $Ni-M-Al$ сплавов с добавкой dM -переходных металлов периодической

системы элементов. Добавки до 20 % мас. переходных *d*-металлов в систему *Ni* – 50 % *Al* смещают перитектическое равновесие между алюминиды: $Ni_2Al_3 + 3Al \Rightarrow 2NiAl_3$ в области температур 600...800 °С и обогащают фазами ромбическую структуру $NiAl_3$ [4].

С учетом вышеизложенного представляет интерес детальное исследование фазового состава и его изменение при добавлении в исходный сплав возрастающего количества переходных *d*-металлов с привлечением для этой цели современных методов исследования.

Постановка задачи. Целью настоящей работы является исследование фазового состава интерметаллида $NiAl_3$ при добавлении в исходный сплав кобальта и марганца.

Методика проведения исследований. Для исследования фазового состава катализаторов использовали рентгеновские установки «ДРОН-3» и «ДРОН-2» в CuK_{α} -излучении с применением никелевого фильтра, работающие совместно с вычислительным комплексом по программе «АРФА». Рентгенографирование проводили в автоматическом режиме записи дифракционных линий на диаграммную ленту со скоростью перемещения счетчика 1 град/мин в диапазоне углов $2\theta = 20...163^\circ$.

Основная часть исследований. Шихту для синтеза прекурсоров рассчитывали с целью получения интерметаллидных фаз $NiAl_3$, $MnAl_3$, $CoAl_3$. Однако особенности процесса горения, особенно малое время его протекания, приводят к тому, что в продуктах, кроме целевых (высших), также образуется набор промежуточных (низших) фаз интерметаллидов. По данным рентгенофазового анализа прекурсор *Ni-Mn-Al* состоит из пяти основных фаз: $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , Mn_4Al_{11} , Mn_5Al_8 , Mn_6Al . Для *Ni-Co-Mn-Al* (рис. 1), кроме вышеуказанных, наблюдается также фаза $CoAl_3$.

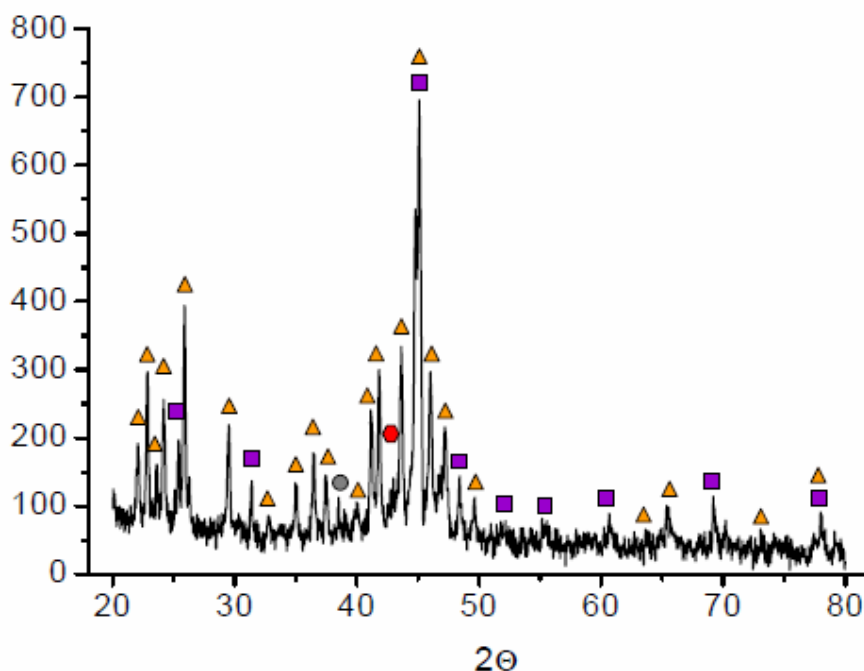


Рисунок 1 – Фазовый состав сплава *Ni-Co-Mn-Al*
 ▲ - $Al_3(Ni, Co)$, ■ - $Al_3(Ni, Co)_2$, ● - *Al*, ● - Al_8Mn_5

Сами интерметаллиды имеют четко сформированную кристаллическую структуру, о чем свидетельствует наличие небольшого количества шумов на рентгенограмме.

В табл. 1 приведены данные по фазовому составу прекурсоров с различным содержанием кобальта. Видно, что с увеличением в три раза содержания кобальта фазовый

состав прекурсора не изменяется. Кобальт образует легковывецачиваемый алюминид $CoAl_3$.

Таблица 1 – Зависимость фазового состава прекурсоров от содержания Co (фиксированное содержание $Mn = 5\%$, замещение за счет Ni) по данным рентгенофазового анализа

Расчетный состав прекурсора, % мас.	Фазовый состав
$NiAl_3 - CoAl_3 - MnAl_3$ 90 % 5 % 5 %	$NiAl_3, Ni_2Al_3, CoAl_3, Mn_5Al_8$
$NiAl_3 - CoAl_3 - MnAl_3$ 85 % 10 % 5 %	$NiAl_3, Ni_2Al_3, CoAl_3, Mn_5Al_8$
$NiAl_3 - CoAl_3 - MnAl_3$ 80 % 15 % 5 %	$NiAl_3, Ni_2Al_3, CoAl_3, Mn_5Al_8$

В табл. 2 приведен фазовый состав прекурсоров в зависимости от увеличения содержания марганца. Несмотря на относительно небольшое увеличение количества марганец, в отличие от кобальта, существенно влияет на фазовый состав прекурсора. Причем изменяется не только состав фаз, образуемых марганцем, но также и состав кобальтсодержащей фазы. Так, при содержании марганца порядка 20 % кобальт образует фазу Co_2Al_5 , которая выщелачивается более длительное время. Однако при рентгенофазовом исследовании катализатора, полученного из этого прекурсора, указанная фаза не обнаруживается, что свидетельствует об ее разложении щелочью.

При увеличении содержания марганца в шихте в прекурсор образуется фаза чистого марганца, не прореагировавшего с алюминием. Состав фазы алюминида также претерпевает значительные изменения. При увеличении содержания марганца с 5 до 10 %, наряду с фазой Mn_5Al_8 , образуется также и фаза Mn_3Al_{10} , а при содержании марганца более 10 % образуется фаза Mn_3Al_2 с меньшим содержанием алюминия.

Таблица 2 – Зависимость фазового состава прекурсоров от содержания Mn (фиксированное содержание $Co = 10\%$, замещение за счет Ni) по данным рентгенофазового анализа

Расчетный состав прекурсора, % мас.	Фазовый состав
$NiAl_3 - CoAl_3 - MnAl_3$ 85 % 10 % 5 %	$NiAl_3, Ni_2Al_3, CoAl_3, Mn_5Al_8$
$NiAl_3 - CoAl_3 - MnAl_3$ 80 % 10 % 10 %	$NiAl_3, Ni_2Al_3, CoAl_3, Mn_5Al_8, Mn_3Al_{10}, Mn$
$NiAl_3 - CoAl_3 - MnAl_3$ 75 % 10 % 15 %	$NiAl_3, Ni_2Al_3, CoAl_3, Mn_3Al_2, Mn$
$NiAl_3 - CoAl_3 - MnAl_3$ 70 % 10 % 20 %	$NiAl_3, Ni_2Al_3, CoAl_3, Mn_3Al_2, Mn$

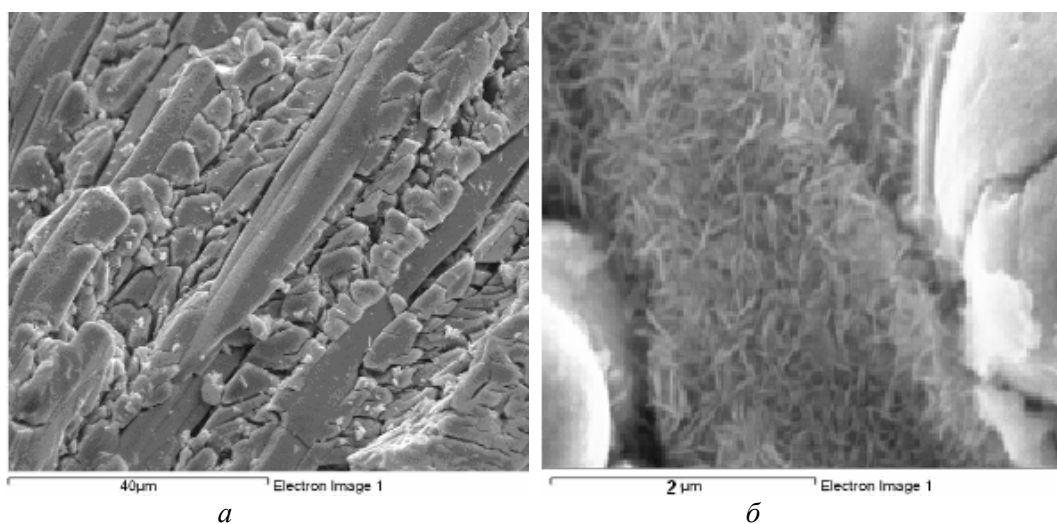
Была также синтезирована серия прекурсоров с увеличенным количеством алюминия по сравнению со стехиометрическим. В табл. 3 приведен рентгенофазовый состав этих прекурсоров. Видно, что независимо от количества алюминия фаза Ni_2Al_3 сохраняется и увеличение его содержания приводит не к формированию единственной фазы $NiAl_3$, а к образованию фазы чистого алюминия, а при большом его избытке так же и фазы диспергированного в интерметаллиде Al_2O_3 , не полностью отделившегося в слой оксидов.

Таблица 3 – Зависимость фазового состава прекурсоров от содержания избыточного по отношению к стехиометрии алюминия ($Ni = 85\%$, $Co = 10\%$ и $Mn = 5\%$) по данным рентгенофазового анализа

Расчетное содержание избыточного	Фазовый состав
----------------------------------	----------------

алюминия, % мас.	
62	$NiAl_3, Ni_2Al_3, CoAl_3, Al, Mn_5Al_8$
66	$NiAl_3, Ni_2Al_3, CoAl_3, Al, Mn_5Al_8$
70	$NiAl_3, Ni_2Al_3, CoAl_3, Al, Mn_5Al_8$
74	$NiAl_3, Ni_2Al_3, CoAl_3, Al, Mn_5Al_8, Al_2O_3$

Катализаторы, состоящие из чистого никеля, а также с добавками кобальта, обладают не очень высокой удельной поверхностью ($< 10 \text{ м}^2/\text{г}$). Добавка марганца приводит к повышению удельной поверхности, которая достигает величин порядка $60 \text{ м}^2/\text{г}$. Исследования на сканирующем электронном микроскопе показали, что это связано с образованием на поверхности наноструктур различной морфологии (волокнисто-игольчатой и в форме тонких шестиугольных дисков) с диаметром или толщиной около $50 \dots 100 \text{ нм}$ (рис. 2).



а – Ni-Co катализатор; б – Ni-Co-Mn катализатор

Рисунок 2 – Микроструктура поверхности.

Электронно-зондовый микроанализ показал, что эти nanoобразования содержат преимущественно марганец и кислород, то есть являются металлоксидными структурами.

Исследование активности катализаторов в процессе глубокого окисления проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора, который обогревали потоком горячего газа. Газовая смесь состояла из пропана ($0,2 \dots 0,3 \text{ \% об.}$), оксида углерода ($0,7 \dots 1,0 \text{ \% об.}$), кислорода с коэффициентом избытка от стехиометрии $\alpha = 1,0 \dots 1,1$, остальное – азот.

Уже *Ni-Co* катализаторы с содержанием $5 \dots 10 \text{ \%}$ кобальта показали высокую активность. Так, температура 50 \% -ой конверсии оксида углерода составила $175 \text{ }^\circ\text{C}$, а для пропана – $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Основным недостатком данных катализаторов является низкая стабильность. Добавка марганца приводит к существенному повышению как стабильности, так и активности, особенно при окислении пропана.

Этот факт можно связать с появлением на поверхности катализаторов, как отмечалось выше, наноразмерных образований. Такие структуры, по-видимому, обладают как повышенной активностью, вследствие высокой удельной поверхности, так и большей стабильностью.

Выводы

1. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав системы $NiAl_3$, модифицированной кобальтом и марганцем, при различных соотношениях модификатора.

Показано, что прекурсор содержит набор различных по составу фаз, в том числе фазы с низким содержанием алюминия. Их наличие является предпосылкой устойчивости структуры получаемых из них катализаторов, так как после выщелачивания они не разрушаются.

2. Добавка марганца позволяет повысить не только активность, но и в значительной мере стабильность получаемых катализаторов. На поверхности марганецсодержащих катализаторов обнаружены наноразмерные образования. Показано, что катализаторы с наноструктурой на поверхности характеризуются более высокой удельной поверхностью, активностью и стабильностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование влияния фазового состава Ni-Al сплавов на физико-химические свойства скелетных никелевых катализаторов / *Б. П. Середя, Г. Б. Кожемякин, К. В. Савела [и др.]* // *Металургія: наук. праці ЗДІА.* – Запоріжжя: ЗДІА, 2009. – Вип. 20. – С. 112-117.
2. Влияние состава никель-алюминиевого сплава с добавками Со, Мп и Си на структуру и удельную активность катализатора на их основе / *Б. П. Середя, Г. Б. Кожемякин, В. Г. Рыжков [и др.]* // *Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. трудов.* – Днепропетровск: ПГАСА, 2009. – Вып. 48. – С. 101-104.
3. *Налибаев Т. Н.* Роль поверхностного состояния активированных твердых тел в каталитических процессах / *Т. Н. Налибаев, А. С. Жакупова, М. К. Малыбаева* // *Труды КарГТУ.* – 2002. – № 4. – С. 73-75.
4. *Григорян Э. А.* Катализаторы XXI века / *Э. А. Григорян, А. Г. Мержанов* // *Наука – производству.* – 1998. – № 3 (5). – С. 30-41.

Стаття надійшла до редакції 23.12.2010 р.
Рецензент, проф. Т.В. Критська