

3. Мещеряков Г.В., Комиссаров Ю.А. Конверсия природного газа для совместных производств метанол-водород, метанол-аммиак. *Вестник МИТХТ*, 2011. т. 6. № 4. С.72-76.
4. Инструкция по рабочему месту аппаратчика конверсии 6 разряда. АО «ДНЕПРАЗОТ». Каменское, 2017. 173с.
5. Инструкция по рабочему месту аппаратчика очистки газа 6 разряда. АО «ДНЕПРАЗОТ». Каменское, 2017. 105с.
6. Инструкция по рабочему месту аппаратчика синтеза 6 разряда. АО «ДНЕПРАЗОТ». Каменское, 2017. 99с.

Надійшла до редколегії 10.03.2020.

УДК 66.074:66.097

DOI 10.31319/2519-2884.36.2020.22

БЄЛОКОНЬ К.В., к.т.н., доцент
МАНІДІНА Є.А., к.т.н., доцент
ТРОЇЦЬКА О.О., к.б.н., доцент
РИЖКОВ В.Г., к.т.н., доцент

Запорізький національний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИРОДИ КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ СИСТЕМИ Ni-AL В РЕАКЦІЯХ ОКИСНЕННЯ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ І ВУГЛЕВОДНІВ

Вступ. З великої кількості проблем охорони навколишнього середовища захист повітряного басейну від викидів промислових установок є однією з найбільш складних і актуальних. Найбільш поширеними забруднюючими речовинами, які надходять в атмосферне повітря від промислових установок, є оксид вуглецю (СО) та вуглеводні (C_mH_n). Викиди СО та C_mH_n утворюються при випалюванні вогнетривів, графітуванні електродів в агломераційному і коксохімічному виробництвах.

Одним із перспективних напрямків знешкодження СО та C_mH_n є каталітичний метод. У даний час для проведення каталітичних процесів використовують такі благородні метали, як платина, родій і паладій. Як правило, дані метали наносяться на підкладки з діоксиду алюмінію різними методами, які є екологічно шкідливими та небезпечними [1]. Однак для багатьох каталітичних реакцій можливе використання більш дешевих матеріалів і методів їх отримання. До них можна віднести каталізатори на основі інтерметалідів системи „нікель-алюміній” зі структурою Ренея (структура Ренея утворюється в результаті вилуговування алюмінію з інтерметаліду, в якому залишається тільки нікель, що має розгалужену структуру) [2]. У зв'язку з цим актуальним є дослідження природи каталітичної активності інтерметалідів системи Ni-Al в реакціях окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів.

Постановка задачі. Метою роботи є детальне дослідження природи каталітичної активності та структури інтерметалідів системи Ni-Al в реакціях окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів та визначення оптимального фазового складу для підвищення їх ефективності при легуванні добавками перехідних або неперехідних металів.

Методика проведення досліджень. У якості вихідних компонентів використовували порошки нікелю та алюмінію. Дисперсність порошків становила 100-150 мкм. Схема приготування шихти включала дозування, змішування, заповнення форми, пре-

сування, термічну обробку і вилуговування. Зусилля пресування змінювали у діапазоні 25-50 кН. Скелетний катализатор нікелю одержували шляхом вилуговування 1 г отриманого інтерметаліду при 60°C 20%-им водним розчином гідроксиду натрію (100 мл) протягом 2 год. Отриманий катализатор завантажували в установку з реактором проточного типу. Крізь установку пропускали газову суміш: 1,0% C₃H₈; 1,5% CO; 5,8% O₂; 91,7% N₂, з об'ємною швидкістю до 120000 год⁻¹ при температурі від 100 до 400-500°C з інтервалом 50-100°C.

Аналіз продуктів окиснення проводився методом хроматографії за допомогою приладу „Кристал 2000 М”, а також на газоаналізаторі „Паладій-3”. Питома поверхня зразків визначалася за допомогою приладу СОРБІ-М. Мікроструктуру катализаторів досліджували з поперечних шліфів на мікроскопі „Neophot-21”. Аналіз фазового складу здійснювали на рентгенівському дифрактометрі „ДРОН-3” та на мікроаналізаторі MS-46 „Самеса” з локальністю 1 мкм. Мікротвердість катализаторів визначали на приладі ПМТ-3.

Результати роботи. При дослідженні природи каталітичної активності інтерметалідних систем особливий інтерес представляє вивчення сплавів на основі інтерметаліду NiAl₃. Подібний вибір пов'язаний з тим, що висока активність нікелю в реакціях окиснення CO та C_mH_n підтверджена численними публікаціями як у вітчизняній, так і зарубіжній літературі [3-6]. Проведені раніше дослідження показали, що активним в реакціях окиснення CO та C_mH_n виявився лише багатофазний інтерметалід NiAl₃, тоді як однофазні NiAl і Ni₂Al₃ виявили настільки низьку активність у досліджуваному процесі, що використання їх як катализаторів окиснення CO та C_mH_n недоцільне. У зв'язку з цим питання про природу каталітичної активності багатофазної системи NiAl₃ (що містить також Ni₂Al₃ і металевий Ni) потребує детальнішого розгляду.

Відправною точкою наших уявлень є *d*-характеристика перехідного металу. Під нею розуміється ступінь перекривання *d*-орбіталей перехідного металу й утворення на поверхні рельєфу електронної щільності. Причиною його виникнення є розрив зв'язків Ni-Al з подальшим утворенням субчастинок із зв'язком Ni-Ni. Утворення на поверхні зерен скелетного нікелю „лучностей” і „западин” електронної щільності визначає каталітичну здатність скелетного нікелю [1, 4]. Ступінь дисперсності та величина *d*-характеристики взаємно конкурують: чим вища дисперсність, тим менша *d*-характеристика. Тому необхідно створювати скелетний метал, у якому б існувало оптимальне співвідношення величин дисперсності і *d*-характеристики та максимальна каталітична здатність.

Скелетні нікелеві катализатори, отримані з інтерметалідних фаз сплаву Ni-Al, є зручними та відповідними об'єктами для отримання одного й того ж перехідного металу – скелетного нікелю з різною *d*-характеристикою. Оскільки процеси вилуговування вказаних фаз проходять з різною швидкістю, то умови утворення кристалічних зародків скелетного нікелю і умови їх зростання мають бути різними [6]. У результаті *d*-характеристика скелетного нікелю, отриманого вилуговуванням з інтерметалідних фаз, має бути різною. Сильний вплив на *d*-характеристику матимуть також домішки невилужених фаз. Для проведення досліджень були підготовлені фази NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl при використанні стехіометричних співвідношень компонентів і подальшою гомогенізацією. Мікрорентгеноспектральний аналіз підтвердив наявність двох фаз постійного складу у перехідній зоні: на концентраційних кривих є два чітко виражених плато. Стрибокподібна зміна вмісту нікелю та алюмінію у перехідному шарі вказує на той факт, що фази утворюються у результаті реактивної дифузії, а їх взаємна розчинність обмежена. Мікротвердість фази з боку нікелю складала 6900-9500 МПа, з боку алюмінію – 5300-5800 МПа, що є близьким до мікротвердості фаз Ni₂Al₃ і NiAl₃ відповідно.

З метою встановлення фазового складу отриманих систем проведено рентгенофазовий аналіз [7]. Зразки Ni_2Al_3 і NiAl виявилися однофазними, містять тільки фази Ni_2Al_3 і NiAl відповідно, причому фазовий склад їх залишався постійним навіть після контакту з реакційним середовищем.

Рентгенографічні дослідження отриманих сплавів збігаються з даними роботи [8]. Абсолютно інша картина спостерігалася при дослідженні системи NiAl_3 : початковий зразок містив разом з фазами NiAl_3 також фази Ni_2Al_3 і металевого Ni , що пояснюється вузькою областю гомогенного існування фази NiAl_3 , а також нерівномірністю процесу горіння. Крім того, згідно з термодинамічними розрахунками в системі Ni-Al утворення інтерметаліду Ni_2Al_3 найвигідніше з термодинамічної точки зору, коли зміна теплоти утворення фази має мінімальне значення. Після проведення реакції окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів фазовий склад каталізатора зазнав значних змін: крім вихідних фаз на рентгенограмі з'явилися рефлекси карбіду нікелю NiC і графітоподібного вуглецю C . Утворення вуглецю на поверхні каталізатора може бути непрямим доказом участі системи у каталітичному процесі.

Дифрактометричні дослідження вилужених зразків дозволили визначити дисперсність скелетного нікелю і постійну кристалічної решітки. Дані обчислення наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Дифрактометричні дослідження вилужених зразків

Початкові фази	Постійна решітки	Ефективні перерізи частинок, Å
NiAl_3	3,512	50
Ni_2Al_3	3,484	100
Нікель карбон	3,512	280

Завдяки різним швидкостям вилуговування алюмінію з фаз NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl отримувані скелетні каталізатори суттєво відрізняються своєю дисперсністю. Скелетний нікель, отриманий з фаз, утворює кубічну гранецентровану решітку, тобто процес вилуговування завжди супроводжується процесом перебудови кристалічної решітки фази, яка вилуговується, з утворенням кристалічної решітки металевого нікелю, що має велику дисперсність. Проте разом з процесом перебудови кристалічної решітки нікелю одночасно може відбуватися також вбудовування алюмінію в решітку нікелю, що призводить до зменшення постійних решітки ($a_{\text{Ni}} = 3,484 \text{ Å}$). Для утворення зв'язку можуть бути використані $3d$ -орбіти нікелю і $3p$ -орбіти алюмінію. Це повинно призвести до збільшення d -характеристики і, отже, до стискування кристала та збільшення каталітичної активності.

Згідно з наведеними даними, скелетний нікель, отриманий з NiAl_3 , володіє великою дисперсністю, отже, малою поверхневою інтегральною d -характеристикою. Тому він повинен мати найбільшу поверхневу щільність хемосорбційних центрів. Проте внаслідок малої d -характеристики тільки невелика частина цих центрів є каталітично активною. При хемосорбції водню частина хемосорбційних центрів повинна блокуватися і не брати участі у процесі каталізу. Скелетний нікель, отриманий з Ni_2Al_3 , характеризується не тільки меншою дисперсністю, але і меншою величиною постійної кристалічної решітки, обумовленою хімічною неоднорідністю. Завдяки цим двом чинникам d -характеристика цього скелетного нікелю має бути значно більшою, ніж для скелетного нікелю, отриманого з NiAl_3 . У цьому випадку, хоча питома поверхня і поверхнева щільність хемосорбційних центрів має бути меншою, проте завдяки більшій d -характеристиці частка участі хемосорбційних центрів у каталітичному процесі має бути значно більшою, а кількість блокованих центрів при хемосорбції – меншою. Що ж стосується вилуженої фази NiAl , то її питома поверхня і поверхнева щільність центрів хе-

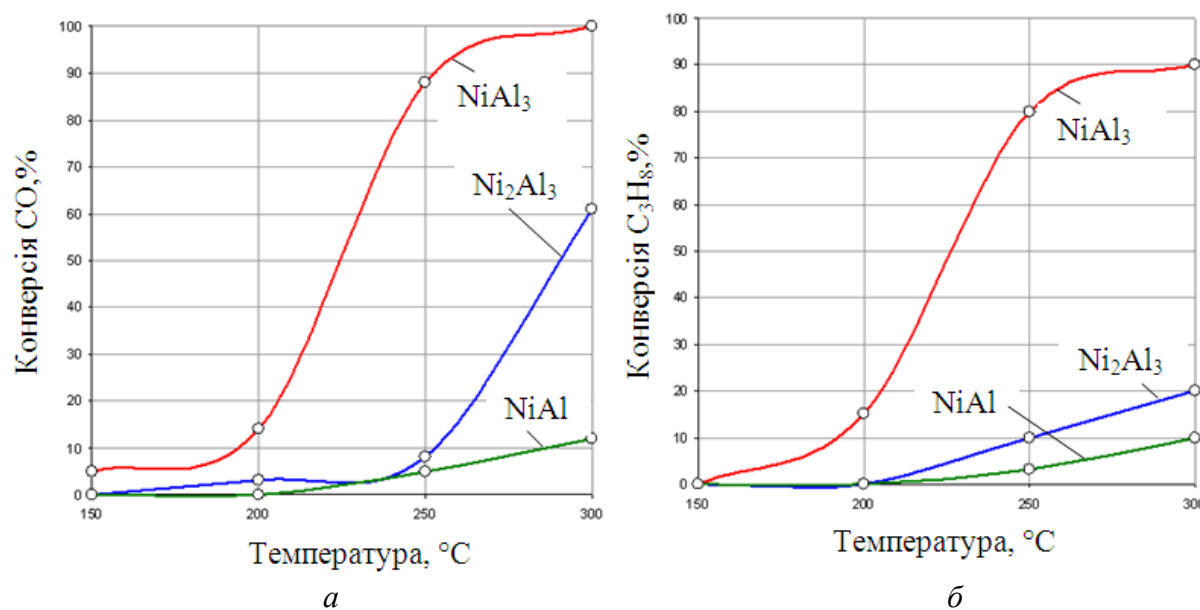
мосорбції настільки мала, що тут повинна виявлятися інша крайність, тобто ця система не повинна мати значну каталітичну активність.

Для підтвердження висунутого припущення досліджено каталітичну активність інтерметалідів NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl в умовах процесу окиснення оксиду вуглецю і пропану (C_3H_8) (табл.2).

З табл.2 випливає, що найбільшу активність у процесі конверсії оксиду вуглецю і пропану проявив зразок складу NiAl_3 : конверсія початкових речовин на даному катализаторі монотонно зростає у всьому інтервалі досліджуваних температур, максимальне значення досягається при $T = 300^\circ\text{C}$: конверсія CO складає 100% і конверсія пропану – 90%, що є близьким до термодинамічно можливих при даній температурі [9, 10]. Системи складу Ni_2Al_3 і NiAl не проявили помітної каталітичної активності в реакціях окиснення оксиду вуглецю і пропану: конверсії початкових речовин не перевищують 15% навіть при температурі 250°C (рис.1, а, б). Отже, використання сполук складу Ni_2Al_3 і NiAl як катализаторів процесу окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів недоцільне.

Таблиця 2 – Вплив температури реакції на ступінь перетворення початкових речовин у реакціях конверсії оксиду вуглецю і пропану

Катализатор	T, °C	Конверсія, %	
		CO	C_3H_8
NiAl_3	150	5	0
	200	14	15
	250	88	80
	300	100	90
Ni_2Al_3	200	3	0
	250	8	10
	300	61	20
NiAl	200	0	0
	250	5	3
	300	12	10



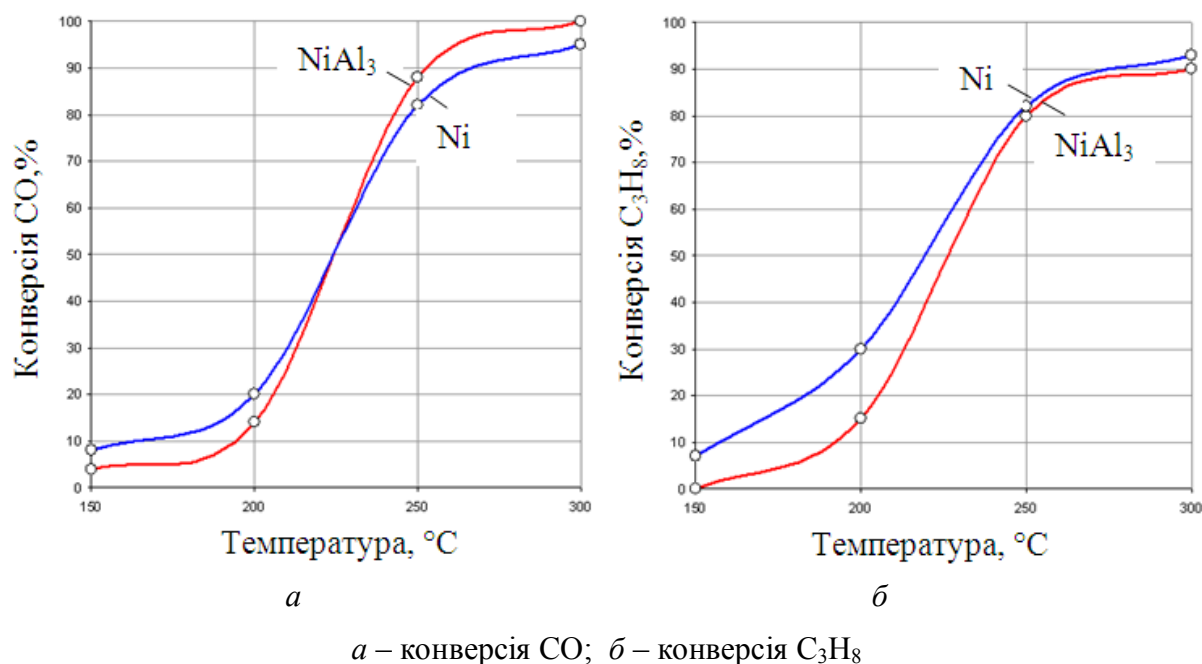
а – конверсія CO ; б – конверсія C_3H_8

Рисунок 1 – Результати каталітичних експериментів для системи Ni-Al

Далі досліджено каталітичну активність масивного нікелевого зразка, що є порошком нікелю з розміром частинок 100-150 мкм. Показано, що каталітична активність його близька до активності багатофазної системи на основі NiAl_3 (рис.2).

Металевий нікель проявляє велику каталітичну активність вже у початковий період часу, активність його плавно зростає з підвищенням температури, досягаючи максимального значення в дослідженому температурному інтервалі при $T = 300^\circ\text{C}$. Конверсія оксиду вуглецю і пропану на металевому нікелі у початковий період окиснення перевищує аналогічну на NiAl_3 в 1,3-1,5 рази.

Проте використання металевого нікелю як каталізатора у процесах окиснення оксиду вуглецю і пропану недоцільне з огляду на те, що він піддаватиметься закоксуванню в набагато більшій мірі, ніж інтерметалід на основі нікелю, внаслідок чого його дезактивація буде відбуватися набагато швидше.



a – конверсія CO ; *б* – конверсія C_3H_8

Рисунок 2 – Результати каталітичних експериментів для NiAl_3 і металевого нікелю

Таким чином, пропонуємо механізм утворення каталітичної системи. При дробленні отриманого зразка інтерметаліду, що містить фази Ni , NiAl_3 , Ni_2Al_3 , лінія розлому найбільш ймовірно проходить по межах розділу основної фази NiAl_3 і великих кристалітів нікелю, тому весь металевий нікель після подрібнення зливка знаходиться на поверхні гранули. Іншими словами, активні центри реакції окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів розташовуються в доступних для реагентів місцях у поверхневому, а не об'ємному стані. Роль фази Ni_2Al_3 зводиться до зміцнення структури каталізатора з утворенням твердого і достатньо інертного каркасу [11].

З метою детальнішого дослідження морфологічних особливостей синтезованих інтерметалідів проведено дослідження зразків методом растрової електронної мікроскопії. Відомо, що форма пор відповідає формі первинних частинок. Тоді, оскільки нікель з NiAl_3 має витягнуті еліпсоїдні частинки, то і проміжки між ними повинні мати близьку до циліндрової форму. У разі Ni_2Al_3 пори, утворені щілинами між сферами, є порожнинами з вузькими шийками.

Початковий багатофазний зразок NiAl_3 має макропористу губчасту структуру, розмір окремих пор складає 30-50 мкм. Мікропори займають біля $\frac{1}{4}$ порового простору. У продукті вилуговування Ni_2Al_3 пори мають витягнуту форму, а максимальний радіус

їх широкої частини складає 15-20 мкм. Пористість цього каталізатора, величина середнього радіуса пор і частка перехідних пор у ньому також значно нижча, ніж у приготовленому з NiAl_3 . Продукти вилуговування двофазних сплавів за характером їх пористої структури займають проміжне положення.

Висновки. Для дослідження природи каталітичної активності підготовлено фази NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl з використанням стехіометричних співвідношень компонентів і подальшою гомогенізацією. Завдяки різним швидкостям вилуговування алюмінію з фаз NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl , одержувані скелетні каталізатори суттєво відрізнялися своєю дисперсністю.

Найбільшу активність у процесах конверсії оксиду вуглецю і вуглеводнів виявив зразок складу NiAl_3 . Системи складу Ni_2Al_3 і NiAl не проявили помітної каталітичної активності в реакціях окиснення CO та C_mH_n . Для збільшення каталітичної активності, підвищення резистентності каталізатора до вуглецю пропонується модифікування NiAl_3 різними перехідними металами.

ЛІТЕРАТУРА

1. Григорян Э.А., Мержанов А.Г. Катализаторы XXI века. *Наука-производству*. 1998. №3 (5). С.30-41.
2. Каричев В.Р., Тарасевич М.Р., Ефремов Б.Н. Изучение структурных характеристик никеля Ренея, промотированного смесью платины и рутения. *Электрохимия*. 2005. № 12. С.1422-1430.
3. Николаев Б.В., Тягунов Г.В., Баум Б.А. Влияние подготовки расплава на структуру и свойства интерметаллидного сплава на основе Ni_3Al . *Известия АН СССР*. Металлы. 1991. №1. С.104-200.
4. Санин В.Н., Андреев Д.Е., Пугачева Е.В. Получение интерметаллических катализаторов глубокого окисления CO и углеводородов. *Неорганические материалы*. 2009. № 45(7). С.1-8.
5. Белоконь Ю.О. Технологічні основи одержання інтерметалідних каталізаторів на основі алюмінідів нікелю. *Металургія*. 2019. Вип. 1. С.51-55.
6. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Курина Л.Н. Влияние содержания никеля в составе Ni-Al интерметаллидов – катализаторов углекислотной конверсии метана. *Механизмы каталитических реакций*: материалы VII Всерос. конф. Санкт-Петербург, 2006. С.77-79.
7. Серeda Б.П., Кожемякин Г.Б., Белоконь Ю.А., Белоконь К.В. Рентгенографическое исследование многокомпонентных интерметаллидных катализаторов глубокого окисления. *Металлургия*. 2011. Вып. 23. С.109-113.
8. Подергин В.А., Неронов В.А., Яровой В.Д., Маланов М.Д. Синтез алюминидов некоторых переходных металлов. *Процессы горения в химической технологии и металлургии*. 1975. С.118-127.
9. Кожемякин Г.Б., Белоконь Ю.А., Белоконь К.В. Влияние фазового состава интерметаллидных сплавов на их активность при каталитической очистке агломерационных газов. 41-я Международная научно-техническая конференция молодежи. Запорожье, 2014. С.157-159.
10. Belokon K., Belokon Y. The study of catalysts based on intermetallic NiAl alloys. *Ceramic Transactions*. 2017. Vol. 262. P.219-225.
11. Серeda Б.П., Кожемякин Г.Б., Савела К.В., Белоконь Ю.А., Рыжков В.Г. Исследование влияния фазового состава Ni-Al сплавов на физико-химические свойства скелетных никелевых катализаторов. *Металлургия*. 2009. Вып. 20. С.112-117.

Надійшла до редколегії 30.03.2020.