

# КАТАЛИЗАТОРЫ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ НА НОСИТЕЛЕ $TiB_2-Al_2O_3$ С КОБАЛЬТОВОЙ АКТИВНОЙ ФАЗОЙ

Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Щербаков В.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
[\\*help@ism.ac.ru](mailto:*help@ism.ac.ru)

В настоящее время большинство применяемых в промышленности катализаторов представляют собой сложные системы, состоящие из носителя, обеспечивающего в основном физико-механические свойства катализатора, и нанесенной каталитически активной фазы (АФ). Производство таких катализаторов является многостадийным и сложным процессом. Задача поиска более простых методов получения высокоактивных каталитических блоков является актуальной.

В данной работе предложен метод получения пористых блоков на основе матрицы  $TiB_2-Al_2O_3$  с распределенным в ней интерметаллидным прекурсором АФ в ходе одностадийного метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), и катализаторы на их основе. Формирование АФ через интерметаллидный прекурсор было основано на результатах наших предыдущих работ [1-2]. Основная идея заключалась в том, что в силу высоких физико-механических свойств носителя, в том числе температуры плавления, после высокотемпературного процесса уже сформировавшийся и затвердевший пористый блок пропитывался еще жидким интерметаллидом, что и нашло свое подтверждение в данной работе.

Процесс получения боридов титана методом СВС известен давно и хорошо изучен. При добавлении в исходную шихту кобальта и алюминия легко получить пористый композитный боридно – оксидный носитель с распределенным в нем интерметаллидом.

Интерметаллидный прекурсор активной фазы по данной схеме получается элементарным синтезом.

Синтез пористых керамических блоков проводился по следующей реакции:



Предложенный способ включает следующие стадии. Порошки исходных реагентов смешивали и прессовали в таблетки диаметром 12 мм и массой 3 г. Начальную относительную плотность варьировали в интервале 60-70%. Реакцию синтеза инициировали на воздухе с помощью раскаленной электрическим током вольфрамовой спирали. Зона реакции распространялась по образцу во фронтальном режиме за счет сильно экзотермического взаимодействия исходных реагентов. Остывший СВС-продукт

представляет собой практически готовый каталитический блок с радиальными хорошо проницаемыми каналами диаметром порядка 1 мм, с пористой внутренней поверхностью, покрытой алюминидом Со. Рентгенофазовый анализ (РФА) состава керамического блока с распределенной интерметаллидной фазой показал, что в образце формируются следующие фазы:  $TiB_2$ ,  $TiO_2$ ,  $TiCo$ ,  $Al_2O_3$  куб,  $Al_2O_3$  ромб,  $CoAl$ . Более интенсивны пики  $TiB_2$  и  $Al_2O_3$ , так как именно эти соединения являются основной матрицей каталитического блока. В процессе синтеза часть кобальта уходит в нецелевую фазу  $TiCo$ , однако это не оказывает значительного влияния на активность получаемого катализатора. Микрофотография участка блока с выходящей на поверхность порой, полученная на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), приводится на рис.1.

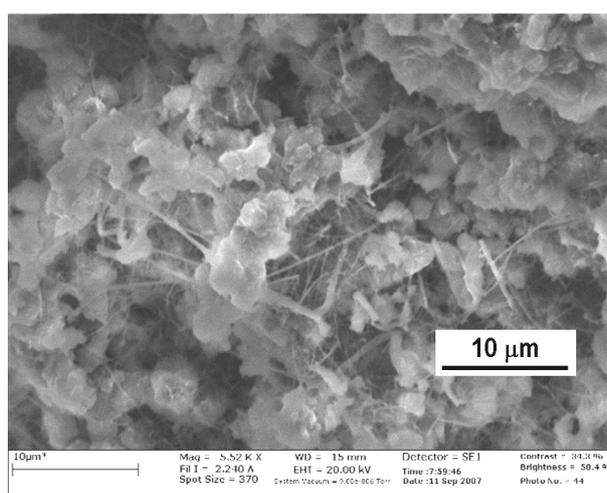


Рис.1 Морфология поверхности керамического блока после синтеза.

Как можно видеть на рис.1, структура блока представляет собой разупорядоченный высокопористый спек с выросшими на поверхности поры волосками субмикронного диаметра. Вероятно, это вискеры  $Al_2O_3$ , образовавшиеся в результате окисления паров алюминия в газовой фазе.

Этот блок в дальнейшем подвергали щелочному травлению и стабилизации раствором  $H_2O_2$  для формирования на его поверхности оксо-металлической активной фазы на основе кобальта. После выщелачивания из исходного блока практически полностью удаляется алюминий, входящий в состав фазы  $CoAl$ . Об этом свидетельствует потеря веса при выщелачивании, а так же результаты РФА (рис.2). Образец содержит значительное количество рентгеноаморфной фазы, что говорит о высокодефектной структуре и наличии мелкодисперсных частиц. Основные фазы, присутствующие в катализаторе соответствуют фазам исходного блока:  $TiB_2$ ,  $TiCo$ ,  $Al_2O_3$  куб,  $Al_2O_3$  ромб. Фазу металлического кобальта не удается идентифицировать, так как его количество не велико, а размер зерен мал.

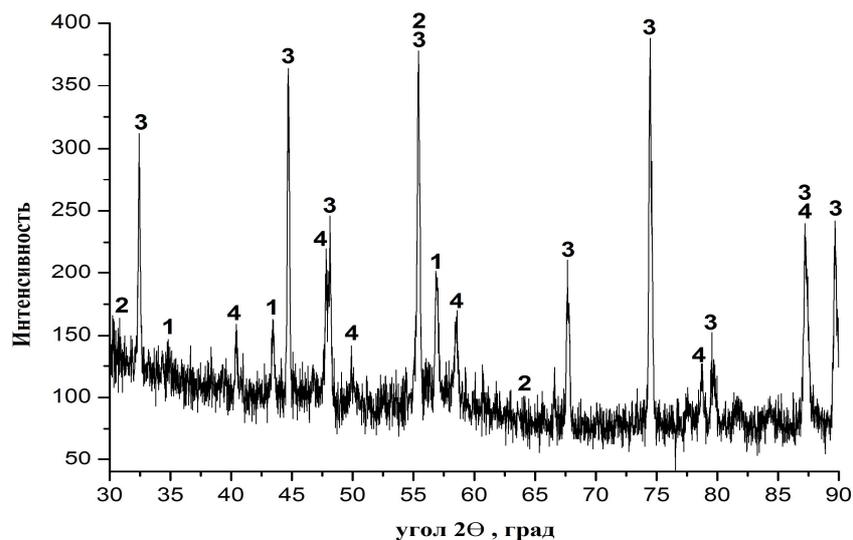


Рис. 2. Спектр РФА готового катализатора. 1 –  $TiB_2$ , 2 –  $TiCo$ , 3 –  $Al_2O_3$  ромб, 4 –  $Al_2O_3$  куб

Поверхность катализатора имеет сложную морфологию с двухуровневой структурой, наблюдаемую на рис.3.

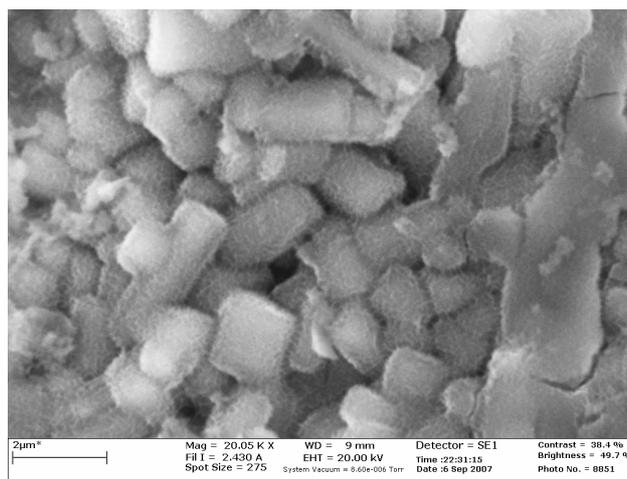


Рис.3. Микроструктура поверхности (СЭМ) готового катализатора

Основными элементами высшего уровня являются прямоугольные гранулы со сглаженными краями. Низший уровень представлен покрывающими эти гранулы наноразмерными волосками или расположенными перпендикулярно поверхности пластинами, толщина которых порядка 40-50 нм. Тонкая структура АФ является причиной значительного (до  $8 \text{ м}^2/\text{г}$ ) повышения удельной поверхности катализатора, так как удельная поверхность самого носителя очень низкая (доли  $\text{м}^2/\text{г}$ ).

Была исследована активность полученного катализатора в реакциях глубокого окисления СО и пропана. Активность в реакции окисления СО достаточно высока (рис.4).

CO сгорает полностью уже при температуре 250<sup>0</sup>C. 100% конверсии пропана в исследованном диапазоне температур не достигается.

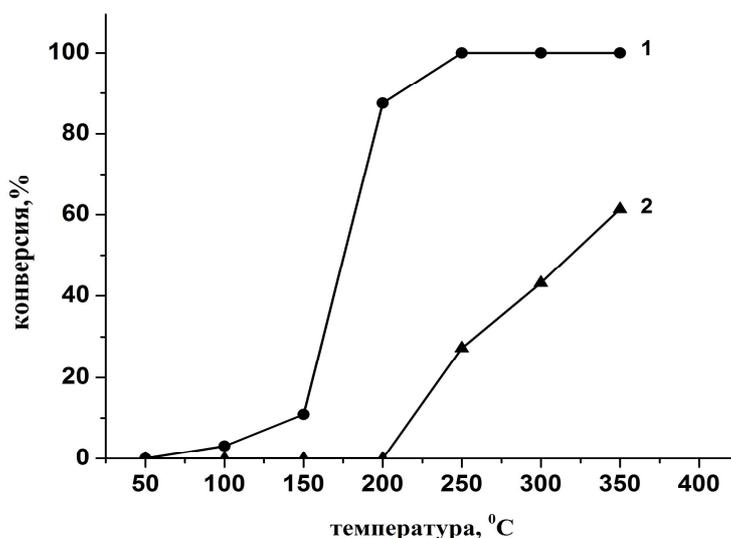


Рис. 4. Зависимости конверсии CO (1) и пропана (2) от температуры в процессе глубокого окисления. Объемная скорость газа 500 мл/мин.

Катализатор был также испытан в реакции гидрирования CO<sub>2</sub>. Основными продуктами процесса являются CO, метан и вода. Как следует из рис.5, выход метана проходит через максимум при температуре 300<sup>0</sup>C, после чего начинается рост выхода побочного продукта - CO. Конверсия CO<sub>2</sub> при 300<sup>0</sup>C составляет 72,7% при 100% селективности по метану.

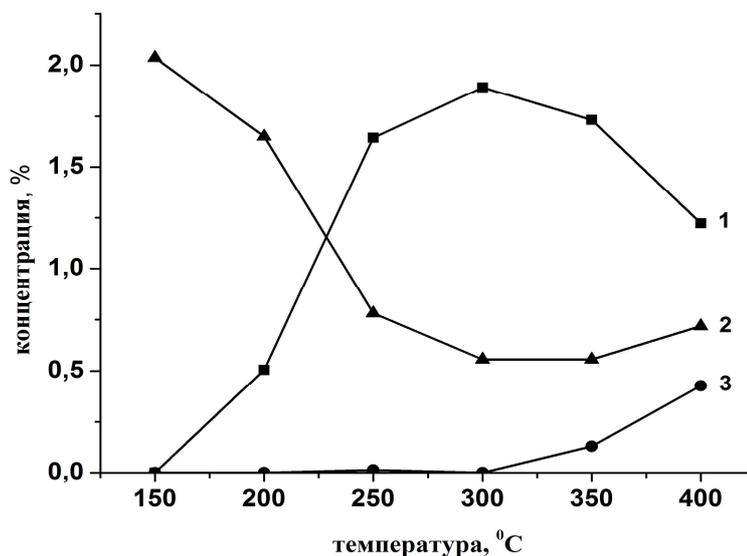


Рис. 5. Зависимости концентраций CO<sub>2</sub>, CO и метана от температуры в процессе гидрирования CO<sub>2</sub>. Объемная скорость газа 50 мл/мин. 1 – метан, 2 – CO<sub>2</sub>, 3 – CO.

Полученные катализаторы имеют хорошо сформированную пористую структуру, высокую прочность, достаточно высокую удельную поверхность. Непосредственно после

синтеза представляют собой продукт, требующий минимальной доработки для дальнейшего использования.

Таким образом, одностадийный метод СВС является перспективным подходом для синтеза нанесенных высокоактивных катализаторов с активной фазой, распределенной в высокопористой керамической матрице с высокими физико-механическими характеристиками.

### **Литература**

- [1] В.Н. Борщ, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, В.И. Юхвид, ДАН, 419 (2008) 775–777.
- [2] V. N. Borshch, E. V. Pugacheva, S. Ya. Zhuk, V. N. Sanin, D. E. Andreev, and V. I. Yukhvid, Intern. Journal of SHS, 26(2017) 124–128.