

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

В.Н. Борщ<sup>\*1</sup>, В.А. Артюх<sup>2</sup>, С.Я. Жук<sup>1</sup>

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

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

[\\*borsch@ism.ac.ru](mailto: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).

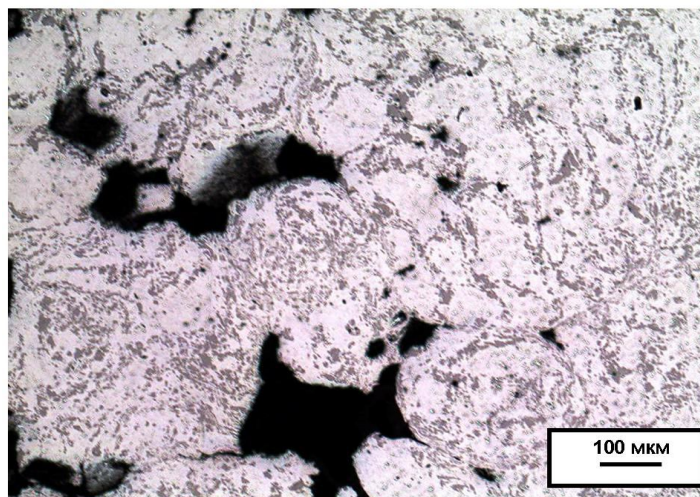


Рис. 1. Шлиф мехактивированной смеси порошков Co+Al. Белый цвет – Al, серый – Co, черный – раковины.

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

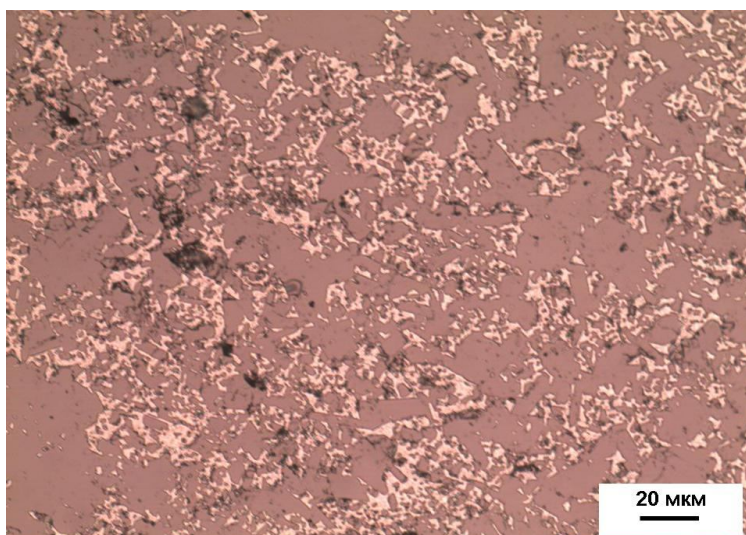


Рис. 2. Шлиф активированной смеси порошков Co+Al после термообработки. Белый цвет – остаточный алюминий, серый – интерметаллид.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) полученного продукта приведены на рисунке 3. Основной фазой является интерметаллид  $\text{CoAl}_3$  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).

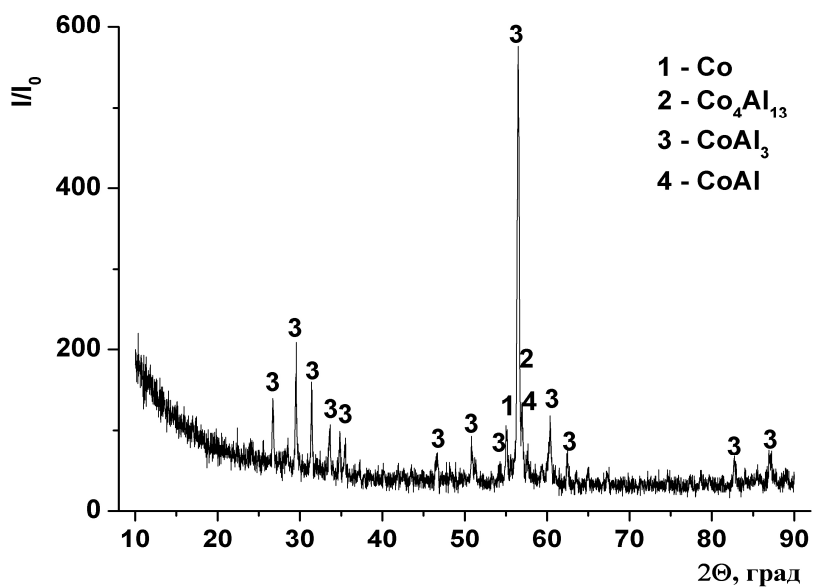


Рис. 3. Спектр РФА полученного интерметаллида с расчетным составом  $\text{CoAl}_3$ .

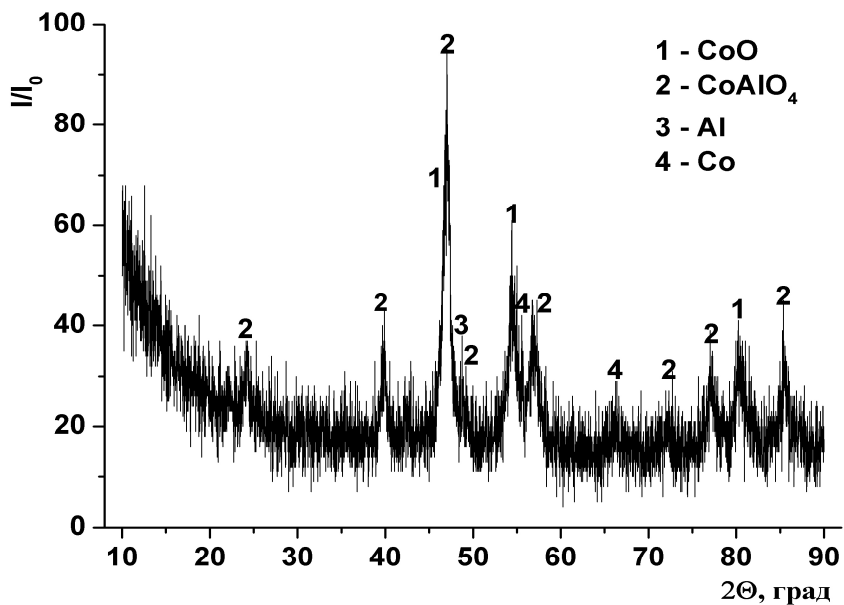


Рис. 4. Спектр РФА образца Co катализатора.

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 CO<sub>2</sub>.

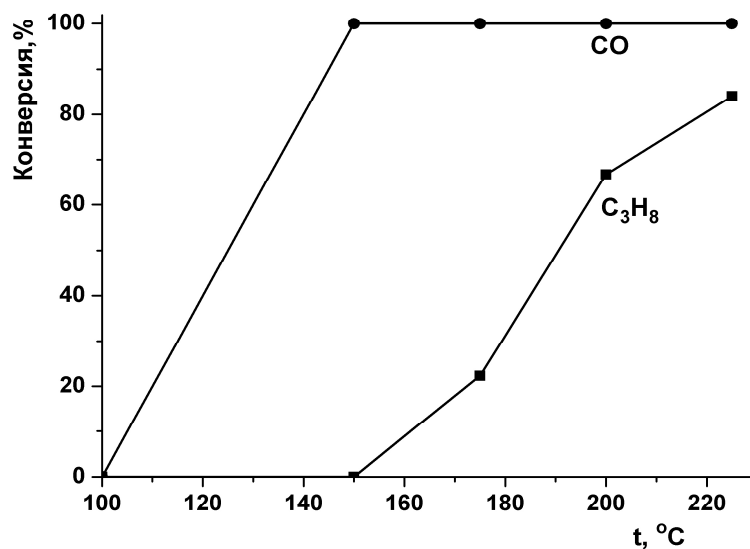


Рис. 5. Зависимость конверсии CO и пропана от температуры в процессе глубокого окисления на 1 см<sup>3</sup> катализатора. Объемная скорость газа 120 000 ч<sup>-1</sup>, состав газовой смеси: 0.2 % об. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 0.7 % об. CO, 1.5 % об. O<sub>2</sub>, остальное – азот.

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 CO<sub>2</sub> при атмосферном давлении на этом же катализаторе, как показано на рисунке 6, основным продуктом (за исключением H<sub>2</sub>O) 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.

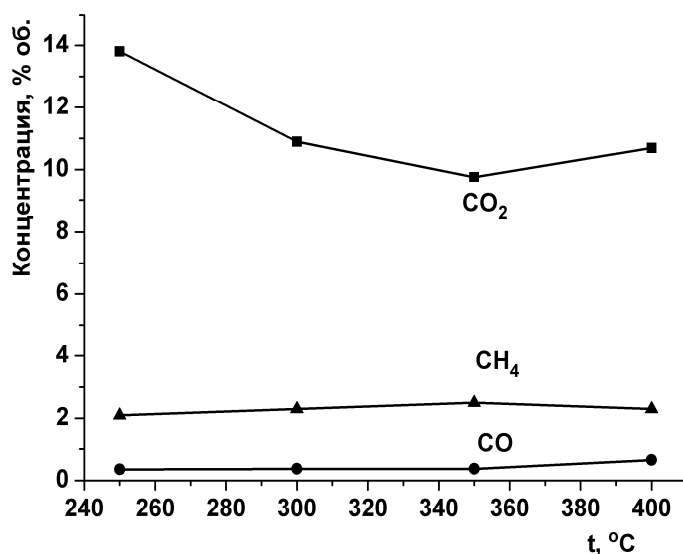


Рис. 6. Зависимости концентраций CO<sub>2</sub> и продуктов его гидрирования от температуры на Co катализаторе. Состав исходной газовой смеси: 14 % об. CO<sub>2</sub> + 34 % об. H<sub>2</sub> + 52 % об. He, объемная скорость газа равна 6000 ч<sup>-1</sup>.

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.