

---

**СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО**

---

УДК 543.544.25+519.242.5

**Новые высокоактивные катализаторы на основе интерметаллидов для процесса риформинга метана углекислым газом**

Л. А. АРКАТОВА

*Томский государственный университет,  
проспект Ленина, 36, Томск 634050 (Россия)**E-mail: larisa-arkatova@yandex.ru*

(Поступила 09.02.10)

**Аннотация**

Исследованы высокоэффективные катализаторы на основе интерметаллида  $Ni_3Al$ , полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Каталитические испытания в процессе углекислотного риформинга метана проведены при атмосферном давлении в температурном интервале 600–950 °С. Установлено, что активность интерметаллидов возрастает с увеличением содержания никеля в системе. Методами SEM, EDX, HRTEM, EDAX, XRD, DSC доказано, что в результате воздействия высоких температур и жесткой окислительно-восстановительной среды в ходе реакции катализаторы подвергаются незначительному разрушению первоначальной структуры с образованием углеродистых отложений с упорядоченной структурой и волокнистой морфологией, что не препятствует протеканию конверсии метана в синтез-газ.

**Ключевые слова:** углекислотный риформинг метана, синтез-газ, интерметаллиды, самораспространяющийся высокотемпературный синтез

**ВВЕДЕНИЕ**

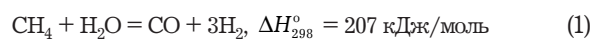
Рост цен на нефть и бензин, а также проблемы экологического плана обусловили возрастающий интерес представителей науки, производства и бизнеса к использованию природного газа не только в качестве газового топлива в традиционных способах его сжигания, но и как топлива в двигателях внутреннего сгорания. В последнем десятилетии XX века австрийские, датские и американские исследователи предложили использовать в качестве альтернативного дизельного топлива для двигателей внутреннего сгорания диметилэфир (ДМЭ), который может соста-

вить реальную конкуренцию дизельному топливу. Благоприятные физико-химические показатели ДМЭ способствуют полному устранению дымности выхлопных газов и снижению их токсичности (а также шумности), а содержание в нем токсичных компонентов (без применения каталитической обработки выхлопных газов) удовлетворяет экологическим требованиям европейских норм “Евро-3” и “Евро-4” [1].

На сегодняшний день технология получения ДМЭ непосредственно из синтез-газа считается более эффективной и перспективной по сравнению с традиционной (дегидратацией метанола), так как не требует капитальных и эксплуатационных затрат. В качестве

первой стадии данной технологической схемы предложен процесс углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Исследование взаимодействия  $\text{CH}_4$  с  $\text{CO}_2$  представляет интерес также в плане возможного практического использования такого неисчерпаемого сырья, как  $\text{CO}_2$ . По данным [1, 2], запасы диоксида углерода в атмосфере составляют  $7 \cdot 10^{11}$  т, а в литосфере –  $5 \cdot 10^{16}$  т. Окислительные свойства  $\text{CO}_2$  перспективно использовать, например, в реакции с метаном: оба компонента реакции  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  являются парниковыми газами, дешевы, и на их основе возможно создание многотоннажных процессов.

В промышленном масштабе в России применяется только один способ получения синтез-газа – паровая конверсия метана (ПКМ) [1, 2]:



которая протекает на нанесенных никелевых катализаторах. Однако данный метод имеет следующие недостатки: 1) высокая стоимость перегретого водяного пара; 2) образование значительных избыточных количеств  $\text{CO}_2$ ; 3) получаемый синтез-газ состава  $\text{H}_2 : \text{CO} = 3 : 1$  пригоден для синтеза аммиака, но не может использоваться для получения жидких углеводородов по методу Фишера–Тропша и других ценных продуктов химической и нефтехимической промышленности, поскольку требует дополнительного обогащения смеси монооксидом углерода.

В этой связи целесообразно применять метод, позволяющий получать синтез-газ с требуемым соотношением компонентов  $\text{H}_2 : \text{CO}$ , – углекислотную конверсию метана (УКМ):



Катализаторами данной реакции могут служить системы, аналогичные используемым для ускорения реакции паровой конверсии, что обусловлено схожестью механизмов их протекания. Наиболее активны в качестве катализаторов системы на основе никеля и благородных металлов [3–5]. Благодаря высокой активности и относительно низкой стоимости, наиболее перспективным компонентом для промышленной реализации процесса представляется Ni.

Повышенный интерес к УКМ проявляют зарубежные исследователи [6–12], что свя-

зано с перспективой создания новых энерго- и ресурсосберегающих процессов получения из синтез-газа других ценных химических соединений: метанола, ацетальдегида, уксусной кислоты, метилметакрилата и др.

Достоинство метода УКМ как способа получения синтез-газа заключается в следующем: вследствие значительной эндотермичности УКМ (аналогично паровой конверсии) требуется предварительный нагрев реактора до высоких температур (~900–950 °С), что в настоящее время на промышленных нефтехимических предприятиях (с паровой конверсией метана) осуществляется с использованием метана. Как следствие, стоимость готового синтез-газа значительно возрастает. Однако при сгорании того же метана образуется  $\text{CO}_2$ , который можно не выбрасывать в атмосферу, усиливая парниковый эффект, а возвращать его в цикл и использовать в качестве сырья именно в процессе УКМ. Таким образом, с экономической точки зрения реализация процесса УКМ оправдана.

В связи с этим актуальна проблема поиска оптимального и стабильно работающего катализатора для процесса УКМ как первой стадии синтеза ДМЭ. Ранее нами были разработаны катализаторы на основе интерметаллидов [13], проявляющие высокую каталитическую активность в процессе риформинга метана углекислым газом. Однако в связи с тем, что катализаторы УКМ работают в исключительно жестких условиях (температура 800–950 °С, окислительно-восстановительная среда ( $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ )), к ним предъявляется ряд требований. Так, помимо высокой активности они должны обладать высокой термостойкостью, теплопроводностью для исключения градиента температуры по слою, селективностью, необходимой механической прочностью и устойчивостью структуры в рабочих условиях.

Цель данной работы – создание высокоактивных каталитических систем на основе интерметаллидов никеля с применением нестандартных технологий их приготовления, в частности, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), для обеспечения стабильной работы катализатора во времени.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез каталитических систем осуществлен методом СВС в режиме послойного горения с учетом фазовой диаграммы Ni–Al [14]. В качестве исходных материалов использованы порошки никеля (ПНЭ-1), алюминия (АСД-4), которые предварительно просушивались в вакууме при 100 °С в течение 4 ч, далее тщательно перемешивались и прессовались в заготовки цилиндрической формы для получения оптимальной плотности, влияющей на протекание процесса СВС [15]. Пористость образцов, характеризующую плотность смеси, рассчитывали по формуле

$$\eta = (d_k - d_n)/d_k \cdot 100 \%$$

где  $\eta$  – исходная пористость образца, %;  $d_k$  – плотность компактного материала, г/см<sup>3</sup>;  $d_n$  – плотность прессованного образца, г/см<sup>3</sup>.

В среде инертного газа (аргона) в спецбункере производилось инициирование горения спрессованной заготовки путем подведения теплового импульса от вольфрамовой спирали. Далее фронт волны распространялся вдоль оси заготовки. Система Ni<sub>3</sub>Al характеризуется высокими значениями теплоты образования интерметаллида, поэтому высокотемпературный синтез осуществлялся без предварительного нагрева в печи. Для каталитических исследований отбиралась фракция с размером частиц в пределах 1000–600 мкм для каждой из полученных систем.

Фазовый состав образцов до и после каталитических испытаний определен методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000, CuK<sub>α</sub>-излучение,  $\lambda = 0.154187$  нм. База данных: PCPDFWIN and Powder Cell 2.4.

Активность и стабильность катализаторов проверялась на проточно-каталитической установке с кварцевым трубчатым реактором диаметром 5 мм. Хроматографический анализ исходных веществ и продуктов реакции проведен с использованием прибора “Хромос GX 1000.1”. В схеме анализа использованы металлические спиральные насадочные колонки с Carbosieve S II для определения CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO. Условия хроматографирования: скорость газоносителя гелия 30 мл/мин, колонка стальная длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм,

время анализа – 20 мин при программированном нагреве от 40 до 225 °С. Для расчета концентраций газообразных продуктов реакции использован метод абсолютной градуировки.

Электронно-микроскопические исследования каталитических систем проводились на растровом электронном микроскопе VEGAII LMU (Чехия) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, интегрированного с VEGAII LMU, Oxford INCA Energy 350. Все микрофотографии сняты при высоком вакууме, с энергией первичного электронного пучка 20 кВ, с использованием детекторов вторичных и отраженных электронов в режиме “разрешения”.

Дифференциальный термический анализ проведен на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 409 (Германия), сочетающем одновременно термогравиметрию и дифференциально-сканирующую калориметрию (ДТА/ДСК). Прибор интегрирован с масс-спектрометром QMS 403 (Германия). Диапазон температур окислительной обработки катализаторов 25–1100 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин в потоке воздуха.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) проведено на электронном микроскопе JEM-2010: ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 1.4 Å. Частицы катализаторов нанесены диспергированием взвеси образца в спирте на медную подложку с использованием ультразвукового диспергатора. Локальный анализ элементного состава образцов проводили с использованием энергодисперсионного EDAX спектрометра Phoenix с Si(Li)-детектором и разрешением по энергии не более 130 эВ. Параметры решетки и межплоскостные расстояния определяли методом быстрого Фурье-преобразования с использованием программы Gatan DigitalMicrograph 3.3.1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Каталитическая активность и фазовый состав образцов*

Среди интерметаллидов никеля различного состава (NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>) максималь-

ную каталитическую активность в процессе углекислотной конверсии метана проявила единственная система на основе  $Ni_3Al$ , содержащая малые количества фазы металлического никеля. Степень конверсии метана и углекислого газа достигала 86–95 % при температурах 800–950 °С, как было показано нами ранее в работе [13]. Монофазный образец  $Ni_3Al$  оказался малоактивным. Логично предположить, что каталитически активными центрами являются именно кластеры металлического никеля. Согласно диаграмме состояния Ni–Al [14], область гомогенности интерметаллида  $Ni_3Al$  имеет относительно широкий диапазон содержаний компонентов, т. е. для образования интерметаллида можно варьировать соотношением масс исходных компонентов в пределах поля гомогенности. Однако в данном случае, учитывая неравновесность процесса СВС, в готовом продукте может выделяться различное количество фазы металлического никеля либо твердого раствора алюминия в никеле. В связи с этим нами синтезированы три катализатора на основе  $Ni_3Al$  с различным содержанием никеля и, соответственно, алюминия. Для простоты и удобства катализаторы обозначены как  $Ni_3Al(xAl)$ , где  $x$  – массовая доля алюминия на момент приготовления, т.е. непосредственно перед СВС.

Каталитические эксперименты показали (рис. 1), что среди исследованных интерметаллидов в реакции углекислотной конверсии метана наиболее активна система со сверхстехиометрическим содержанием никеля (92.5 мас. % Ni, 7.5 мас. % Al) относительно фазы  $Ni_3Al$  (обозначена как  $Ni_3Al(7.5\% Al)$ ), представляющая собой, согласно данным РФА (табл. 1), многофазный образец. Наряду с фазой интерметаллида  $Ni_3Al$ , отвечающей заданному соотношению компонентов, она содержит фазы NiAl и металлического Ni, что обусловлено особенностями фазовых переходов в процессе синтеза и экстремальностью условий последнего [15].

Система стехиометрического состава  $Ni_3Al$  (10 % Al) проявила меньшую активность в процессе конверсии метана в синтез-газ, а система строго стехиометрического состава  $Ni_3Al$  (13.4 % Al) оказалась малоактивной. Очевидно, это связано с однофазностью образца по все-

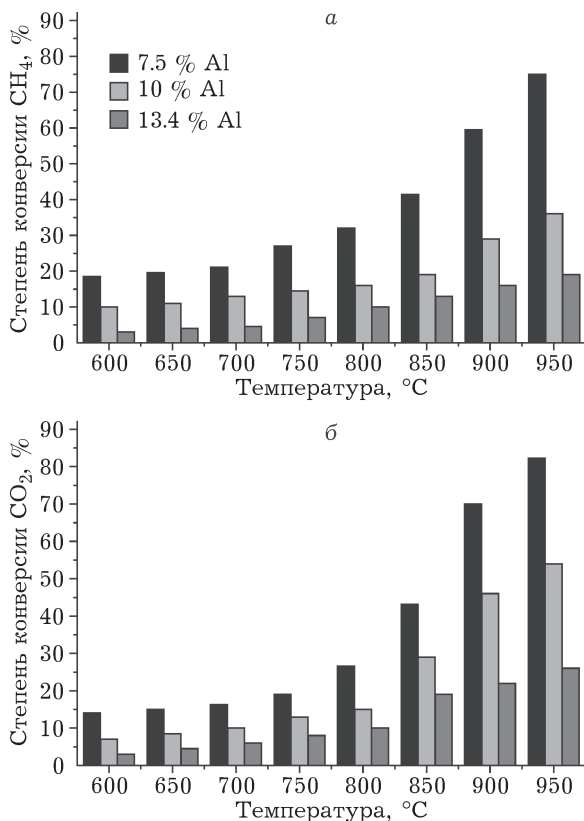


Рис. 1. Степень конверсии метана и углекислого газа в процессе УКМ на катализаторах с различным содержанием никеля и алюминия. Условия процесса: предварительная обработка – нагрев в потоке гелия до 600 °С; температурный интервал 600–950 °С, соотношение (по объему)  $CO_2 : CH_4 : He = 20 : 20 : 60$ , объемная скорость подачи сырья 100 см<sup>3</sup>/мин, объем катализатора 1 см<sup>3</sup>.

му объему и высокой его инертностью по отношению к адсорбции метана и углекислого газа. При повышении температуры для всех катализаторов наблюдается сильное увеличение степени конверсии метана и диоксида углерода. Аналогичная зависимость наблюдается и для выходов целевых продуктов. Синтез-газ, получаемый в данном процессе, несколько отличается от “стехиометрического”, получаемого согласно уравнению (2): доля CO немного выше по сравнению с долей водорода. Благодаря этому его можно использовать для синтеза не только ДМЭ, но метилметакрилата и уксусной кислоты. С повышением температуры молярное соотношение  $H_2/CO$  плавно уменьшается во всем интервале исследованных температур, что может быть связано с протеканием побочной реакции:

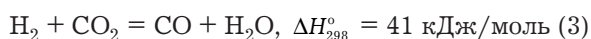


ТАБЛИЦА 1

Данные рентгеноструктурного анализа для катализаторов на основе Ni<sub>3</sub>Al (с варьированием содержания никеля и алюминия) до и после каталитических испытаний в процессе углекислой конверсии метана

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, %	Параметры решетки, Å	Размеры ОКР, нм	$d/(d \cdot 10^3)$	Степень преимущественной ориентации
Ni <sub>3</sub> Al (13.4 % Al) исходный	Ni <sub>3</sub> Al	100	$a = 3.565$	15.5	2.2	30 % в направлении <111>
Ni <sub>3</sub> Al (13.4 % Al) после катализа	Ni <sub>3</sub> Al	94	$a = 3.569$	14.5	>0.1	29 % в направлении <111>
	AlO	4	$a = 5.770$	20	2.3	–
	C	2	$a = 2.570$	23	1.6	–
			$a = 6.690$			
Ni <sub>3</sub> Al (10 % Al) исходный	Ni <sub>3</sub> Al	92	$a = 3.566$	17	0.8	–
	Ni	8	$a = 3.536$	19	1.4	–
Ni <sub>3</sub> Al (10 % Al) после катализа	Ni <sub>3</sub> Al	53	$a = 3.574$	16	0.9	–
	Ni	35	$a = 3.537$	27	1.4	–
	AlO	9	$a = 5.769$	40	1.0	–
	C	3	$a = 2.448$	25	8.9	–
			$a = 6.763$			
Ni <sub>3</sub> Al (7.5 % Al) исходный	Ni <sub>3</sub> Al	25	$a = 3.574$	45±10	0.7	–
	Ni	60	$a = 3.539$	42±10	1.9	–
	NiAl	15	$a = 2.908$	37±10	1.2	–
Ni <sub>3</sub> Al (7.5 % Al) после катализа	Ni <sub>3</sub> Al	16	$a = 3.578$	20±10	1.9	–
	Ni	80	$a = 3.522$	59±10	2.3	–
	C	4	$a = 2.370$	–	–	–
			$a = 6.701$			

Примечание. Условия проведения процесса см. рис. 1.

На основании каталитических данных можно заключить, что наибольшую активность в углекислотной конверсии CH<sub>4</sub> проявила система Ni–Al с избыточным содержанием никеля относительно состава Ni<sub>3</sub>Al, т. е. Ni<sub>3</sub>Al (7.5 % Al), поэтому в данной работе она изучена более детально.

Фазовый состав системы Ni–Al существенным образом зависит от соотношения никеля и алюминия в исследованных катализаторах. На основании анализа данных табл. 1 можно выявить следующие закономерности.

1. Для свежеприготовленных катализаторов:

1. Основная фаза – Ni<sub>3</sub>Al (γ-фаза) присутствует во всех образцах, однако с увеличением содержания никеля в исходных образцах количество данной фазы резко уменьшается: от 100 % для Ni<sub>3</sub>Al(13.4 % Al) до 25 % для Ni<sub>3</sub>Al(7.5 % Al).

2. Фаза металлического никеля появляется только при сверхстехиометрическом содержании никеля относительно состава Ni<sub>3</sub>Al со-

гласно фазовой диаграмме [14], и для образца Ni<sub>3</sub>Al(7.5 % Al) оно достигает 60 %.

3. Параметр решетки Ni<sub>3</sub>Al плавно увеличивается с увеличением содержания никеля в системе, что может быть обусловлено характером упорядочения Ni<sub>3</sub>Al. Возможно четыре типа антифазных доменов, первоначальное распределение которых (например, сразу после достижения температуры ниже температуры упорядочения) возникает флуктуативно, а их дальнейшая эволюция определяется кинетикой фазового перехода, что требует отдельного исследования.

4. Фаза NiAl образуется только в условиях синтеза с избытком никеля (в системе Ni<sub>3</sub>Al (7.5 % Al)) и обеспечивает более высокую термостабильность системы, так как температура плавления интерметаллида NiAl достигает 1638 °C по сравнению с T<sub>пл</sub>(Ni<sub>3</sub>Al) = 1385 °C. Более того, образование фазы NiAl сопровождается более высоким по сравнению с образованием Ni<sub>3</sub>Al тепловым эффектом, что способствует безградиентному распространению

тепловой волны вдоль спрессованной заготовки порошков металлов.

5. Степень преимущественной ориентации в кристаллитах  $Ni_3Al$  наблюдается только для строго стехиометрического состава, т.е.  $Ni_3Al$  (13.4 % Al) и соответствует 30 % в направлении  $\langle 111 \rangle$ .

II. Для образцов, отработанных в процессе УКМ:

1. Количество фазы  $Ni_3Al$  в образцах с повышением содержания никеля постепенно уменьшается. Антибатно изменяется количество металлического Ni, что доказывает факт частичного разрушения интерметаллической фазы с выделением из нее металла в ходе процесса конверсии метана.

2. Параметр решетки фазы  $Ni_3Al$  плавно возрастает с увеличением содержания никеля в системе, что, скорее всего, обусловлено образованием твердых растворов внедрения, например углерода в  $Ni(Ni_3Al)$ , после диссоциативной адсорбции метана на поверхности катализатора.

3. Размер областей когерентного рассеяния фазы Ni, выделившейся из решетки интерметаллида  $Ni_3Al$ , возрастает по мере увеличения содержания никеля в исходных образцах, что свидетельствует о частичной сегрегации кластеров никеля на поверхности катализаторов под влиянием высоких температур и характера среды.

4. Отсутствует преимущественная ориентация кристаллитов после каталитической обработки исследуемых образцов.

Итак, очевидно, что катализаторы, использованные в данной работе, претерпевают фазовые превращения. Характер возникающих при этом микроструктур существенно зависит от условий кинетических процессов и деталей межатомных взаимодействий, в частности от того, как сильно изменяется объем элементарной ячейки при упорядочении.

В данной работе использован суперсплав  $Ni_3Al$  ( $\gamma'$ -фаза). Для получения его в равновесных условиях [16] никель смешивают и расплавляют с алюминием, затем смесь охлаждают. Температура кристаллизации твердого раствора Al-Ni ( $\gamma$ -фазы) выше по сравнению с температурой кристаллизации  $\gamma'$ -фазы, поэтому при охлаждении сначала образуется  $\gamma$ -фаза сплава Ni-Al. При дальнейшем охлаждении уже затвердевшего сплава происходит

фазовый переход упорядочения  $\gamma \rightarrow \gamma'$ , внутри  $\gamma$ -матрицы формируются кубоиды упорядоченной  $\gamma'$ -фазы, размер которых можно регулировать скоростью охлаждения. Упорядочение же типа  $Ni_3Al$  осуществляется фазовым переходом первого рода с расслоением сплава и наличием области двухфазного равновесия. Само упорядочение возникает не однородно, а флуктуативно: сначала образуются локально упорядоченные области, антифазные домены, а дальнейшее упорядочение осуществляется в результате роста этих доменов [16].

В представленной работе для приготовления катализаторов использован метод СВС, обеспечивающий получение материалов в крайне неравновесных условиях. Как следствие, динамика фазовых превращений может быть несколько иной, так как процессы направленной кристаллизации искажаются вследствие распространения тепловой волны СВС только вдоль оси заготовки в локальной области спрессованных материалов. В связи с этим детально изучена микроструктура использованных в работе сплавов Ni-Al.

#### *Микроструктура катализаторов на основе интерметаллида $Ni_3Al$*

При проведении исследований свежеприготовленных спрессованных, но не сожженных порошков никеля и алюминия методом РЭМ с BSE-детектором обнаружено, что при одинаковых дисперсности и типе кристаллической решетки (ГЦК) эти два металла сильно отличаются морфологически (рис. 2). Форма частиц алюминия – сфероидальная, а никеля – неправильная, напоминающая гроздь винограда. Металлы распределены равномерно, причем, как показал локальный элементный анализ, ярко светящиеся фрагменты (точки 6–10) размером 5–35 мкм являются кристаллитами никеля, а почти идеально-глобулярные (размером 5–40 мкм) – частицами алюминия (точки 1–5). Незначительное содержание углерода и кислорода можно объяснить сорбцией углекислого газа и паров воды из атмосферы.

На микрофотографии шлифа катализатора  $Ni_3Al$  (7.5 % Al), приготовленного методом СВС в режиме послойного горения (рис. 3),

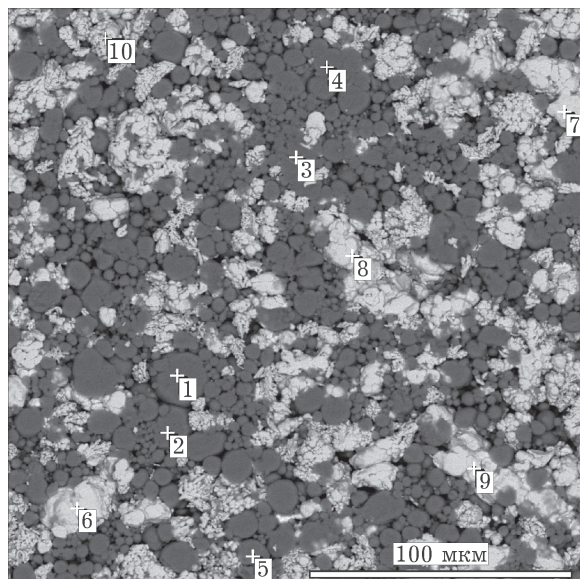
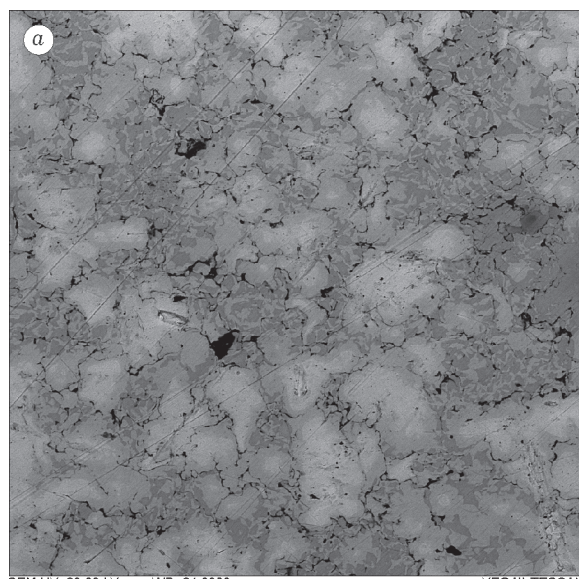


Рис. 2. Микрофотография спрессованных порошков никеля (светлые участки) и алюминия для катализатора  $Ni_3Al$  (7.5 % Al) до проведения СВС.

Данные локального элементного анализа

Спектр	C	O	Al	Ni
Суммарный	5.94	2.27	56.04	35.75
1			98.49	1.51
2			98.41	1.59
3	6.05	6.20	85.80	1.94
4	7.05		89.52	3.43
5	6.61		91.90	1.49
6				100.00
7	4.97		1.78	93.25
8	7.97			92.03
9	6.19			93.81
10	5.38	1.91	1.76	90.95
Макс.	7.97	6.20	98.49	100.00
Мин.	4.97	1.91	1.76	1.49

при небольших увеличениях в режиме BSE хорошо видно, что в структуре сплава присутствуют три четко выделяющиеся морфологические составляющие: 1) ярко светящиеся (т. е. с высокой плотностью) фрагменты размером 5–40 мкм; 2) темные, почти черные (т. е. с низкой плотностью) образования дендритной формы с размерами от 5 до 50 мкм; 3) области серого цвета шириной в среднем 5 мкм – окаймляющие высокоплотные частицы. Согласно данным элементного анализа, первая область обогащена никелем и, очевидно, представляет собой двухфазную систему –



SEM HV: 20.00 kv WD: 24.0000 mm 50 мкм VEGA\\ TESCAN  
SEM MAG: 1.00 kx Det: BSE  
Date(m/d/y): 06/27/09 PC: 6

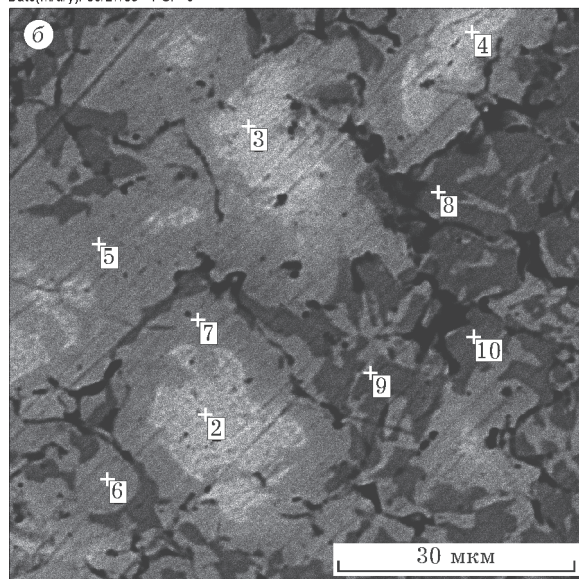


Рис. 3. Микроструктура шлифа катализатора  $Ni_3Al$  (7.5 % Al) после проведения СВС: а – обзорный снимок, б – межфазные границы.

Данные локального элементного анализа

Спектр	C	Al	Ni
Суммарный	2.63	14.23	83.14
2		8.99	91.01
3		8.10	91.90
4		8.12	91.88
5		14.68	85.32
6		14.67	85.33
7		14.76	85.24
8		21.70	78.30
9		21.67	78.33
10	4.13	20.39	75.48
Макс.	4.13	21.70	91.90
Мин.	2.63	8.10	75.48

$\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{Ni}$ ; вторая область обогащена алюминием, а третья, согласно соотношению масс металлов, – это  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

Микроструктура сплава  $\text{Ni}-\text{Al}$  в области концентрации металлов, близкой к области гомогенности  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , как и сплав, использованный в данной работе, в “классическом варианте”, т. е. полученный методом направленной кристаллизации с последующим отжигом, представляет собой кубоидные кристаллиты упорядоченной  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ( $\gamma$ -фазы), которые образуют псевдорешетку в матрице неупорядо-

ченного твердого раствора  $\text{Al}-\text{Ni}$  ( $\gamma$ -фазы)[17]. Таким образом, морфология образцов, полученных в неравновесных и равновесных условиях, сильно различается. Очевидно, что СВС вносит существенные коррективы в распределение фаз вследствие своей неравновесности, а структура получаемых этим методом материалов характеризуется локальными неоднородностями сплава, образованием зон с повышенной и пониженной концентрацией металлов и наличием четких межфазных границ.

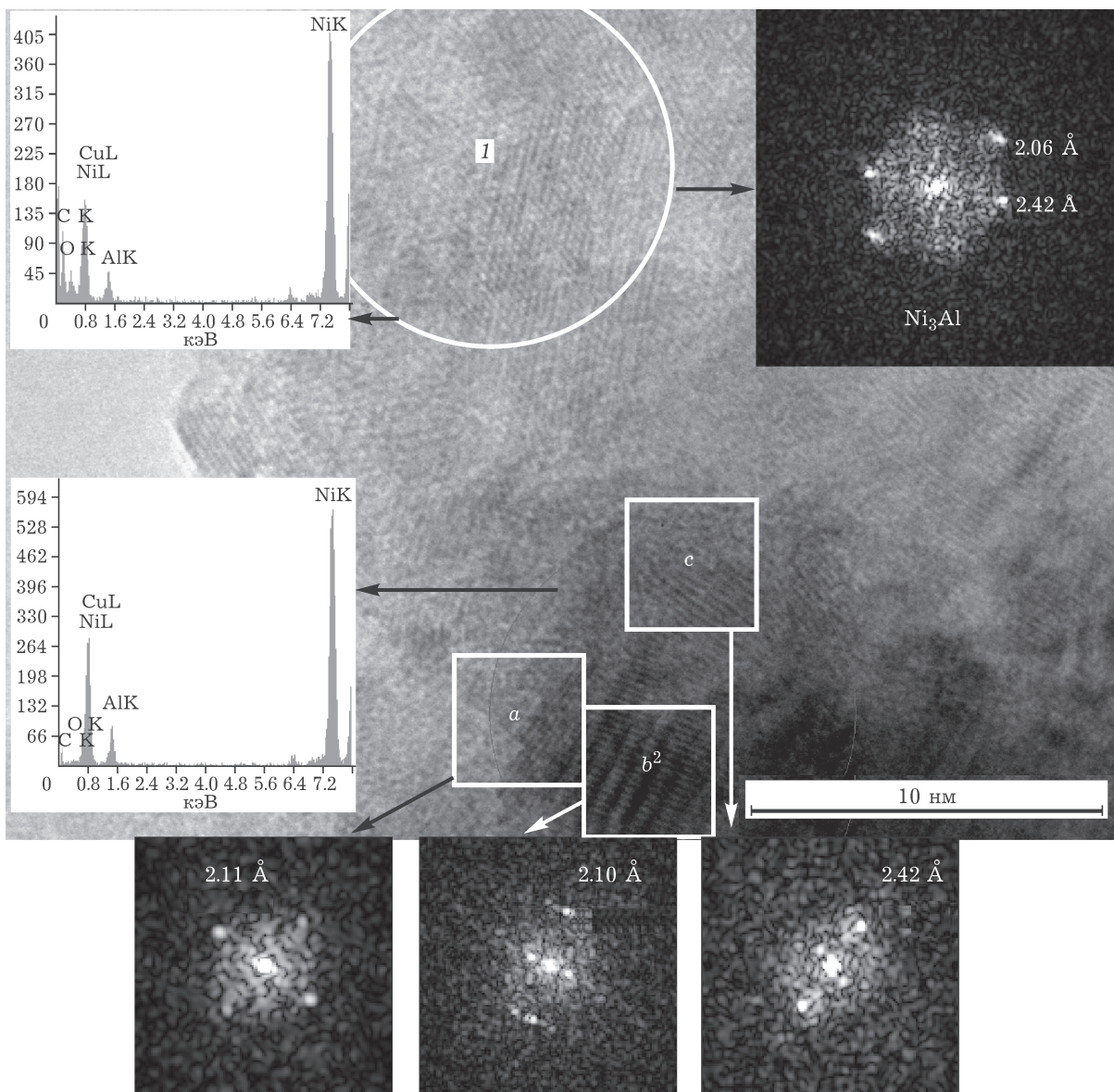


Рис. 4. HRTEM, EDS и Фурье-дифрактограммы с локальных областей свежеприготовленного катализатора  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (7.5% Al).



По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с EDS (рис. 4), в структуре катализатора на базе  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , полученного методом СВС, имеются участки с гранецентрированной кубической решеткой и упорядочением, строго соответствующим составу интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (см. микродифракцию в верхнем правом углу рис. 4), а также прилегающие к ним участки с несколько завышенными межплоскостными расстояниями 0.210 и 0.211 нм и отсутствием ярко выраженных межфазных границ. Это может свидетельствовать о наличии структурных дефектов, а также областей сосуществования нескольких фаз, на что указывает узор Муара на рис. 4 (область *b*). Возникновение последнего, очевидно, связано с наложением друг на друга фазы никеля (возможно, даже неупорядоченного твердого раствора алюминия в никеле) и интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , постоянные решеток которых отличаются (в данном случае, 0.352 нм для Ni и 0.357 нм для  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , согласно Crystallographica Search-March DB). Объяснение возникновения картины Муара следующее: кристаллы просвечиваются не последовательно друг за другом, а одновременно, а пучки электронов, претерпевшие двойную дифракцию, отклоняются от первичного пучка на гораздо меньшие углы, чем однократно дифрагированные пучки. Пучок электронов после двойной дифракции проходит через апертурную диафрагму и тем самым принимает участие в формировании изображения, чего обычно не наблюдается при однократной дифракции [18]. Дополнительные рефлексии на электронограмме (см. рис. 4, области *a* и *b*) можно приписать отражениям от атомных плоскостей “воображаемой” кристаллической решетки (т. е. возникшей в результате наложения нескольких решеток), а муаровые полосы можно рассматривать как изображение семейства атомных плоскостей этой воображаемой решетки. Любые дефекты кристаллических решеток в реальном кристалле должны создать дефекты и в воображаемой решетке. Следовательно, в муаровых картинах можно обнаружить изображения дефектов решетки (например, краевой дислокации).

Таким образом, метод СВС способствует получению материалов с большим количест-

вом структурных дефектов, что положительным образом влияет на их каталитическую активность, в данном случае – в процессе УКМ.

Применение метода РЭМ позволило установить морфологические особенности исходных и отработанных в ходе процесса УКМ катализаторов, а также топографические характеристики отложившихся продуктов уплотнения. На рис. 5, *a*, *в*, *д* представлена структура исходных катализаторов на основе  $\text{Ni}_3\text{Al}$  с различным содержанием никеля. Поверхность представляет собой типичный скол сплава, относительно гладкий, с незначительными шероховатостями, имеющий протяженные расщелины со средней шириной 0.5–1 мкм. Отдельные фрагменты образуют слабо выраженные “ступеньки” высотой 0.5–2 мкм и протяженностью 1–3 мкм каждая. Отчетливо видно, что с увеличением содержания никеля в системе пористость образцов увеличивается, и в катализаторе, содержащем всего 7.5 % Al, структура более близка к глобулярной (см. рис. 5, *д*).

В условиях жесткой окислительно-восстановительной среды процесса конверсии метана и при высоких температурах структура катализаторов изменяется (см. рис. 5, *б*, *г*, *е*). Видно, что по мере увеличения содержания никеля в системе происходит более сильное “зачехление” катализатора новыми структурами, не наблюдавшимися ранее на исходных катализаторах. Так, например, на рис. 5, *б* наблюдается слабое экранирование поверхности катализатора углеродной пленкой, в то время как на рис. 5, *г*, *е* отчетливо фиксируются “глобулярные скопления” с диаметром 0.1–0.8 мкм, характерные именно для углеродных отложений на массивном никелевом катализаторе. Локальный элементный анализ показал, что в отдельных местах поверхности углерод фиксируется в больших количествах, и при направлении электронного пучка непосредственно на глобулярные новообразования количество углерода достигает 70 % и более. В составе продуктов коксоотложения в незначительных количествах фиксируется кислород, т.е. образующиеся продукты уплотнения содержат гетероатомы, а это согласуется с литературными данными [19]. В местах поверхности, где не наблюдается каких-либо новообразований, элементный анализ

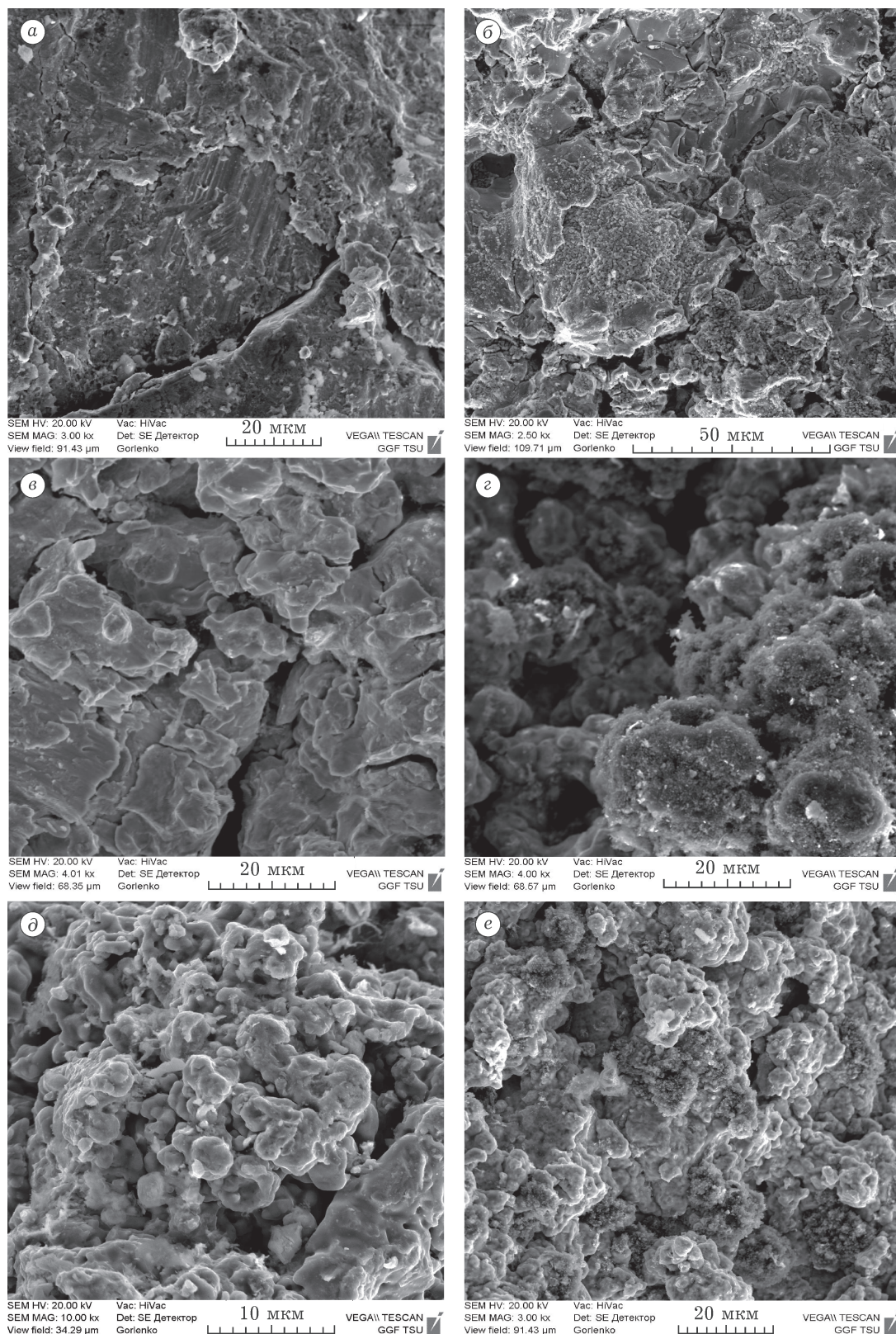


Рис. 5. SEM-изображения катализаторов на основе интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al с различным содержанием никеля, %: 13.4 (а, б), 10 (в, г), 7.5 (д, е) – до (а, в, д) и после (б, г, е) каталитических испытаний в процессе конверсии метана углекислым газом. Условия процесса: температурный интервал 600–900 °С, объемное соотношение CO<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub> : He = 20 : 20 : 60 (%), объемная скорость подачи сырья 100 см<sup>3</sup>/мин, объем катализатора 1 см<sup>3</sup>.

указывает на значительное содержание никеля, алюминия, незначительное количество кислорода и совсем малое количество углерода. При этом кислород и углерод могут быть продуктами обычной сорбции углекислого газа из воздуха, как и в исходных образцах.

Таким образом, доказано, что на некоторых отдельных фрагментах поверхности катализатора образуются углеродистые отложения, в то время как основная часть поверхности катализатора свободна от них.

Такого рода отложения представляют собой достаточно чистый углерод с упорядоченной структурой и характерной волокнистой морфологией. Отдельные фрагменты сложены пакетами параллельно расположенных графитовых сеток, в которых имеется ориентация слоев относительно общей нормали (рис. 6). Параметр решетки по оси  $\langle a \rangle$  в пакетах такой же, как и у графита. Однако параметр по оси  $\langle c \rangle$  несколько больше, чем у графита, и находится в пределах 0.674 нм,

что подтверждено данными РФА (см. табл. 1). На рис. 6 отчетливо видно, что базисные плоскости графита, сформированного в ходе каталитической реакции метана с углекислым газом, ориентированы параллельно поверхности металлической (никелевой, согласно EDS) частицы. Причем толщина таких образований графита достигает 20–40 нм, т. е. несколько десятков базальных, практически бездефектных, плоскостей графита. Частица металла, вокруг которой произошло образование графита, имеет овальную форму с размерами 40×60 нм.

Скорее всего, коксоотложение в данном случае реализуется по механизму карбидного цикла, что позволяет объяснить все закономерности и особенности образования углеродных отложений на металлах подгруппы железа [19]. Автор [19] предложил механизм формирования каталитического углерода, который включает следующие стадии: 1) адсорбция углеродсодержащей молекулы на ак-

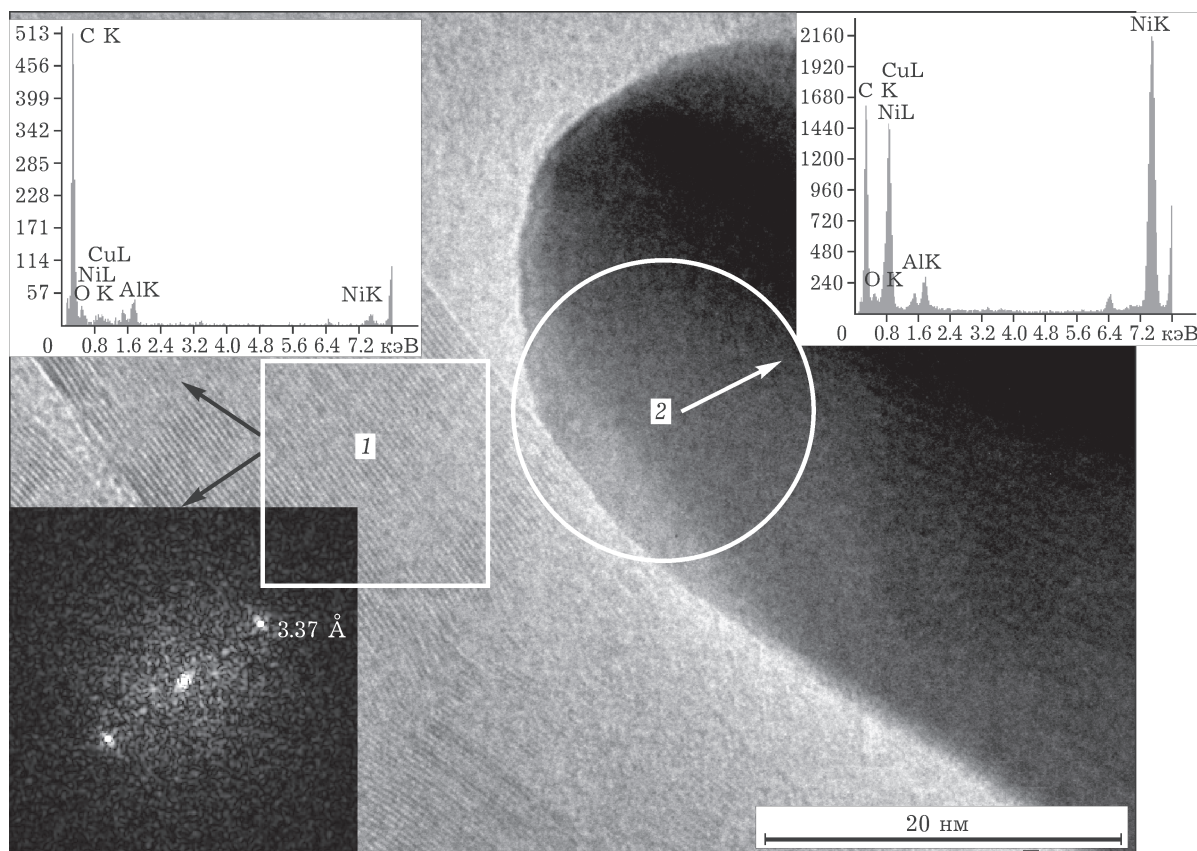


Рис. 6. HRTEM, EDS и Фурье-дифрактограммы с локальных областей катализатора  $\text{Ni}_3\text{Al}(7.5\% \text{ Al})$  после каталитических испытаний в процессе конверсии метана углекислым газом (условия процесса см. рис. 1).

тивной поверхности катализатора; 2) разложение углеродсодержащей молекулы с образованием хемосорбированного углеродсодержащего комплекса; 3) растворение углерода и его диффузия через частицу металла; 4) выделение графитоподобного углерода и рост углеродного волокна. Индукционный период в этом случае связан с насыщением металла углеродом, а период дезактивации – с образованием на каталитической поверхности углеродной пленки, блокирующей активную поверхность катализатора.

Вышеуказанные изменения морфологии, а также данные РФА, подтверждающие наличие фазы графита, могут служить доказательством частичной блокировки поверхности данных катализаторов вследствие образования продуктов уплотнения, что может привести к потере их каталитической активности. Однако в данной работе показано, что при проведении процесса УКМ в течение 40 ч падения каталитической активности не обнаружено. Более того, происходит разработка катализаторов во времени и наблюдается слабо выраженное увеличение конверсии метана и углекислого газа, а также и выходов монооксида углерода и водорода. Однако с увеличением времени работы катализатора молярное

соотношение  $H_2/CO$  падает, что может быть объяснено протеканием побочной реакции (3).

Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии всех вышеуказанных образцов катализаторов, отработанных в процессе УКМ в течение 24 ч, можно утверждать, что выгорание углеродистых отложений в воздушной среде на всех образцах характеризуется единственным отчетливо выраженным экзопиком с температурами максимума 670–715 °С. С увеличением содержания никеля в системе происходит слабое смещение экзoeffекта в более высокотемпературную область, фиксируется увеличение количества выгоревших продуктов зауглероживания. Так, на рис. 7 приведены кривые ДСК–ТГ для наиболее зауглероженного образца  $Ni_3Al(7.5\% Al)$ .

Видно, что на первоначальном этапе обработки катализатора в воздушной среде при программированном нагреве со скоростью 10 °С/мин наблюдается слабо заметное увеличение массы катализатора, видимо, за счет частичного окисления поверхности кислородом. Далее, при 200 °С наблюдается некоторая задержка в увеличении массы, сопровождающаяся слабовыраженным эндоэффектом, обусловленным десорбцией воды и углекис-

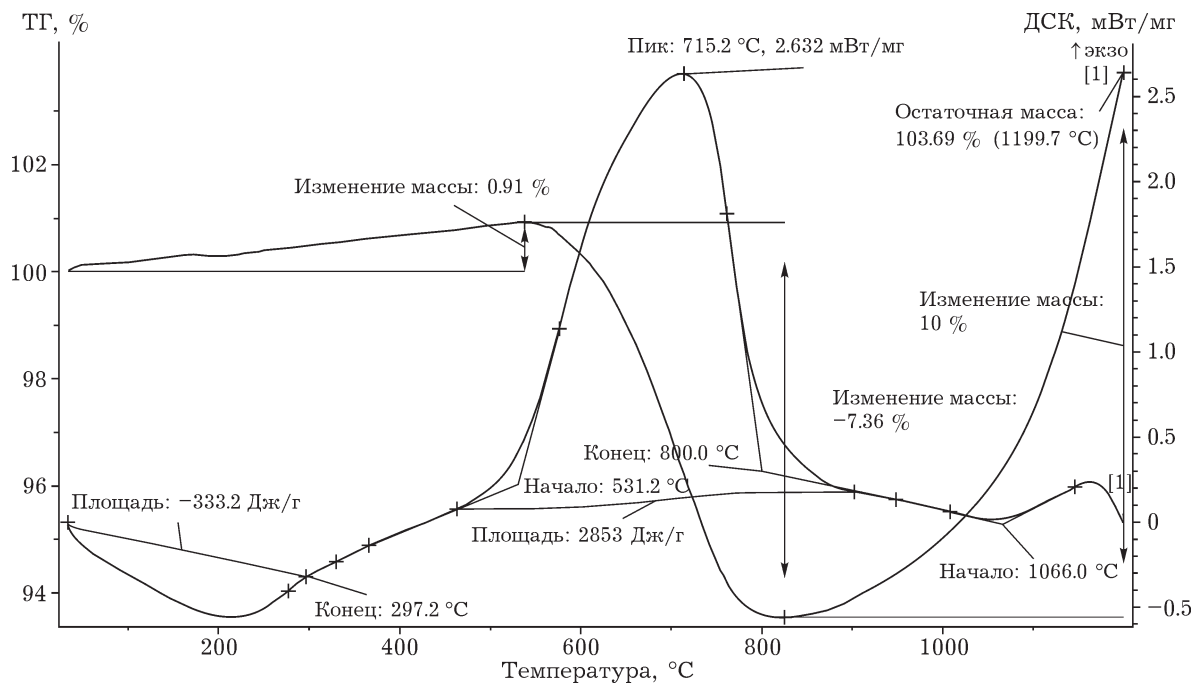
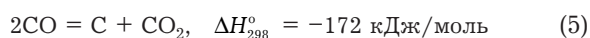
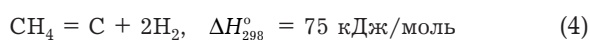


Рис. 7. Данные ДСК- и ТГ-анализа для катализатора  $Ni_3Al(7.5\% Al)$ , отработанного в условиях углекислотной конверсии метана (условия процесса см. рис. 1).

лого газа (подтверждено масс-спектрометрическим методом), адсорбировавшихся из воздуха. В области температур 530–800 °С происходит выгорание углеродистых отложений (с температурой максимума 715 °С), одновременно сопровождающееся потерей массы на 7.36 %, что и соответствует содержанию продуктов углеотложения. Следует отметить, что на данном этапе в масс-спектрах наблюдается резкое увеличение концентрации углекислого газа и воды, что подтверждает факт сгорания именно углеродистых отложений. При температуре выше 820 °С на кривой ТГ фиксируется значительный прирост массы, соответствующий окислению никеля до оксидов.

Причиной образования углеродистых отложений, по-видимому, служит образование больших кристаллов никеля  $Ni^0$  в составе твердого раствора, на которых идет разложение метана до углерода и диспропорционирование СО по реакциям



Согласно данным РФА, с увеличением содержания никеля размер кристаллитов Ni в твердом растворе также возрастает от 17 до 27 нм для  $Ni_3Al(10\% \text{ Al})$  и от 42 до 59 нм для  $Ni_3Al(7.5\% \text{ Al})$ , что приводит к более сильному углеотложению. Это согласуется с данными, например, работы [11], где отмечено, что процесс дезактивации вследствие коксоотложения наблюдается именно на крупных кристаллах никеля. В частности, на катализаторах 10 % Ni/ $Al_2O_3$ , приготовленных методом импрегнирования, наблюдается образование достаточно больших кластеров никеля (более 100 нм), и катализаторы в значительной степени зауглероживаются. В противоположность этому, на катализаторе 10 % Ni/ $Al_2O_3$ , приготовленным золь-гель методом с использованием органической соли алюминия [20], образуются дисперсные частицы с очень малыми размерами Ni, составляющими 2.9–3.2 нм, и сажеобразование практически отсутствует.

В данной работе принципиальное отличие от ранее исследованных катализаторов, описанных в литературе для процесса конверсии метана в синтез-газ, состоит в природе носителя. Носителем, или матрицей, здесь выступает не оксид металла, а сам интерме-

таллид  $Ni_3Al$ , в структуре которого присутствуют кластеры металлического никеля, играющие роль активных центров активации молекул метана и углекислого газа.

Итак, данные, полученные методом ДСК–ТГ, подтвердили факт зауглероживания катализаторов, и для регенерации катализатора в окислительной среде воздуха необходимы высокие температуры (порядка 800–850 °С).

В целом, на данном этапе исследований не выявлено конкретной зависимости между процессом зауглероживания поверхности в ходе каталитической реакции и степенью дезактивации катализатора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в серии полученных методом СВС интерметаллидов на основе  $Ni_3Al$  с различным содержанием никеля и алюминия максимальную каталитическую активность проявляет система со сверхстехиометрическим относительно состава  $Ni_3Al$  содержанием никеля. Эта система, обозначенная как  $Ni_3Al(7.5\% \text{ Al})$ , представляет собой матрицу: собственно интерметаллид  $Ni_3Al$  и твердый раствор Al в Ni. Иными словами, это малого размера (19–42 нм) кластеры никеля, распределенные в решетке интерметаллида  $Ni_3Al$ , который придает катализатору высокую теплопроводность, исключаящую локальные перегревы по слою, а также механическую прочность, термостабильность и некоторую резистентность к углеотложению. У систем этого типа, называемых суперсплавами, обнаруживаются выдающиеся прочностные свойства, что в сочетании с характерной для этих сплавов жаростойкостью делает их крайне перспективными для применения не только в авиации и космической технике, но и для высокотемпературных каталитических процессов, которым является углекислотная конверсия метана.

Автор выражает благодарность Ю. С. Найбороденко и Н. Г. Касацкому за помощь в синтезе катализаторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Арутюнов В. С., Крылов О. В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 361 с.

- 2 Крылов О. В. // Рос. хим. журн. 2000. Т. 44, №1. С. 19–33.
- 3 Bradford M. C. J., Vannice M. A. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1999. Vol. 41, No. 1. P. 1–42.
- 4 Juan-Juan J., Roman-Martinez M. C., Illan-Gomes M. J. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. Vol. 355. P. 27–32.
- 5 Ma Y., Xu Y., Demura M., Hirano T. // Appl. Catal. B. 2007. Vol. 80. P. 15.
- 6 Zhang J., Wang H., Dalai A. K. // Appl. Catal. A: Gen. 2008. Vol. 339. P. 121.
- 7 Song C., Gaffney A. M., Fujimoto K. (Eds.) Proc. ACS Symp. Ser. American Chem. Soc., Washington, DC, 2002.
- 8 Bradford M. C., Vannice M. A. // J. Catal. 1998. Vol. 173. P. 157.
- 9 Inui T., Saigo K., Fujii Y., Fukioka K. // Catal. Today. 1995. Vol. 26. P. 295.
- 10 Ren J.-Y., Qin W., Egolfopoulos F. N., Mak H., Tsotsis T. T. // Chem. Eng. Sci. 2001. Vol. 56. P. 1541–1549.
- 11 Bradford M., Vannice M. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1999. Vol. 41. P. 1.
- 12 Shamsi A., Johnson Ch. D. // Catal. Today. 2003. Vol. 84. P. 17.
- 13 Аркатова Л. А., Харламова Т. С., Галактионова Л. В., Курина Л. Н., Белоусова В. Н., Найбороденко Ю. С., Касацкий Н. Г., Голобоков Н. Н. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80, №8. С. 1403–1406.
- 14 Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 2 т. / под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. т. 1. 991 с.
- 15 Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989. 210 с.
- 16 Вакс В. Г. // Сорос. образов. журн. 1997. №3. С. 115–123.
- 17 Козлов Э. В., Никоненко Е. Л., Конева Н. А., Попова Н. А. // Деформация и разрушение материалов. 2006. №3. С. 44–47.
- 18 Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. / пер. с нем. А. М. Розенфельда. М.: Мир, 1972. 298 с.
- 19 Буянов Р. А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 205 с.
- 20 Попова Н. М., Досумов К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. Алматы: Ғылым, 2007. 203 с.