

УДК 543.544.25+519.242.5

## Интерметаллиды как высокоактивные катализаторы конверсии природного газа

Л. А. АРКАТОВА

Томский государственный университет,  
проспект Ленина, 36, Томск 634050 (Россия)

E-mail: [larisa-arkatova@yandex.ru](mailto:larisa-arkatova@yandex.ru)

### Аннотация

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза приготовлены высокоэффективные катализаторы на основе Ni–Al-сплавов, отвечающих базисному составу  $Ni_3Al$ , для процесса углекислотной конверсии метана. Модифицирование малыми дозами платины осуществлялось методом ионной имплантации. Катализаторы протестированы в процессе углекислотной конверсии метана при атмосферном давлении и в температурном интервале 600–900 °С. Показано, что микроструктура образцов оказывает существенное влияние на каталитическую активность и стабильность их работы. Максимальной активностью характеризуются наноструктурированные катализаторы, представляющие собой кластеры Pt с размерами от 0.3–0.5 до 3–5 нм, стабилизированные в структуре интерметаллида  $Ni_3Al$  и  $Al_2O_3$ . Методами XRD, SEM, EDS, HRTEM, XPS, DSC-TG показано, что в процессе конверсии метана в синтез-газ немодифицированные катализаторы подвергаются частичному закоксуванию, а образцы, модифицированные платиной, стабильны и практически не подвержены дезактивации вследствие зауглероживания.

**Ключевые слова:** конверсия метана в синтез-газ, интерметаллиды, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, ионная имплантация

### ВВЕДЕНИЕ

Быстрое развитие науки и техники выдвигает на первый план задачи создания материалов с особыми, подчас уникальными свойствами. Большими потенциальными возможностями в этом плане обладают интерметаллиды [1]. Среди них имеются соединения с низкими температурами образования и плавления, полупроводники и сверхпроводники, соединения, обладающие высокой прочностью и жаростойкостью при повышенных температурах и уникальным свойством “эффекта памяти”. В настоящее время такие материалы все чаще используются для практических целей (в электротехнике, радиоэлектронике, полупроводниковой промышленности, атомной энергетике и для создания изделий и защитных покрытий новой техники). Особенность интерметаллидов состоит в том, что они могут существовать только в кристаллическом виде, в них нельзя выделить отдельные молекулы, их невозможно без потери индивидуальности расплавить или рас-

творить, они не существуют в газовой фазе. Они обладают специфическими металлическими свойствами, при этом их физико-химические свойства существенно отличаются как от свойств составляющих компонентов, так и от свойств интерметаллидов того же элементного состава, но с иным соотношением компонентов. Благодаря особенностям кристаллических и электронных структур интерметаллических соединений, в них происходит оптимизация важных в практическом применении свойств. Термическая стабильность, механическая прочность и высокая теплопроводность алюминидов никеля обуславливает растущий интерес к исследованию возможности их применения в качестве катализаторов или носителей активного компонента в реакциях со значительными тепловыми эффектами, например в процессах конверсии природного газа (метана), что особенно значимо для России и регионов со значительными его запасами [2, 3].

Масштабы химической переработки природного газа сдерживаются преимущественно тем, что практически все реализованные

в промышленном масштабе пути его превращения в ценные химические продукты основаны на сложном энерго- и капиталоемком процессе предварительного превращения природного газа в синтез-газ [4]. В этой связи необходимо проводить исследования, направленные на разработку высокоэффективных катализаторов каталитического окисления метана в синтез-газ, способствующих снижению энергозатрат при многотоннажной переработке природного газа.

Среди различных способов получения синтез-газа только паровая конверсия метана (ПКМ) нашла широкое применение в промышленном масштабе [4]:



Однако ввиду недостатков данного метода (высокая стоимость перегретого водяного пара, выделение значительных избыточных количеств  $\text{CO}_2$ , неудобное для получения жидких углеводородов по методу Фишера – Тропша и других ценных продуктов химической и нефтехимической промышленности соотношение компонентов  $\text{H}_2 : \text{CO} = 3 : 1$ ) разработка альтернативных способов получения синтез-газа имеет актуальное значение.

Углекислотная конверсия метана (УКМ):



в промышленных масштабах не реализована. Как и паровой риформинг, она является эндотермическим процессом, а стоимость промышленной реализации обоих процессов сопоставима [4]. При этом в результате конверсии метана с диоксидом углерода образуется синтез-газ с низким отношением  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$  в продуктах, что оптимально для получения диметилового эфира (как перспективного экологически чистого вида топлива) и осуществления оксосинтеза [4, 5]. К достоинству УКМ можно отнести также тот факт, что она предполагает использование двух газов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ), обуславливающих парниковый эффект. Согласно прогнозам Международного энергетического агентства, в XXI веке преобладающим источником энергии будут служить ископаемые виды топлива, так что выброс  $\text{CO}_2$  в атмосферу в 2020 г. возрастет по сравнению с уровнем 1990 г. на 50 % [6]. Ограничение выбросов диоксида углерода является в настоящее время одной из наиболее

амбициозных задач, стоящих перед катализом. Высокая энтальпия эндотермической реакции риформинга метана под действием  $\text{CO}_2$  и возможность обратного превращения делают этот процесс одним из наиболее пригодных для хранения возобновляемых источников энергии.

В каталитических исследованиях, направленных на изучение данной реакции, основное внимание уделяют следующим специфическим аспектам: активности собственно металллической фазы, ее устойчивости по отношению к углеродным отложениям и выбору носителя, способствующего повышению эффективности катализатора [6–8].

Никелевые катализаторы зарекомендовали себя как перспективные в этой реакции, причем их активность сопоставима с активностью благородных металлов [7–10]. Как правило, никель наносят на различные материалы, такие как  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [7],  $\text{MgO}$  и  $\text{TiO}_2$  [4, 8] и др. Однако большинство катализаторов подвергается относительно быстрой дезактивации, вызванной образованием кокса [3–5]. Модифицирование катализаторов способствует повышению активности и уменьшает количество углерода на их поверхности [11, 12].

Цель данной работы – создание на основе интерметаллического соединения  $\text{Ni}_3\text{Al}$  новых материалов, имплантированных ионами платины, как активных и стабильных катализаторов для процесса углекислотного риформинга метана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\text{Ni}$ -содержащие катализаторы на основе сплавов  $\text{Ni-Al}$  приготовлены из коммерческих образцов металлов никеля (ПНЭ-1) и алюминия (АСД-4), которые предварительно подвергались просушке в вакууме при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч. Затем образцы тщательно перемешивались и прессовались в заготовки цилиндрической формы для получения оптимальной плотности, влияющей на протекание процесса синтеза [1]. Метод приготовления – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) с использованием режима послойного горения с учетом фазовой диаграммы  $\text{Ni-Al}$  [13]. Пористость образцов, характеризующая плотность смеси, рассчитывалась 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>.

Синтез производился в бомбе постоянного давления в среде инертного газа (аргона), где сначала производилось инициирование горения спрессованной заготовки за счет подведения теплового импульса от вольфрамовой спирали, после чего фронт волны распространялся вдоль оси заготовки самопроизвольно. После остывания в инертной среде полученный штабик подвергался дроблению, для каталитических исследований отбиралась фракция с размером частиц в пределах 1000–600 мкм для каждой из полученных систем.

Модифицирование платиной проводилось методом ионной имплантации, осуществленной в вакуумно-дуговом ионном источнике на усовершенствованной установке, разработанной в Национальной лаборатории им. Лоуренса (Беркли, США, источники Mevva) [14]. Условия проведения имплантации: плотность ионного тока 2.3 мА/см<sup>2</sup>, средняя энергия ионов 60 кэВ, доза  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, частота 2 Гц, вакуум:  $3 \cdot 10^{-6}$  Торр.

Фазовый состав образцов до и после каталитических испытаний определен методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 с излучением  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.154187$  нм (база данных: PCPDFWIN and POWDER CELL 2.4). Также дифрактограммы порошков катализаторов были записаны с использованием гониометра Siemens D-501, оборудованного монохроматором Йохансона (Johanson), фокусирующим  $\text{K}\alpha$ -излучение с низким фоном и высоким разрешением.

Каталитические испытания проводились на проточной установке с кварцевым трубчатым реактором диаметром 5 мм с фиксированным слоем катализатора. Анализ исходных веществ и продуктов реакции осуществлялся на хроматографе “Хромос GX 1000.1”. Сорбент – Carbosieve S II для определения  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ . Условия хроматографирования: скорость газаносителя (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.

Морфология катализаторов изучалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе 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 и с использованием детектора вторичных электронов в режиме “разрешения”.

Исследование степени зауглероживания катализаторов проводили 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 составлял 25–1100 °С, скорость нагрева 10 °С/мин в потоке воздуха.

Микроструктура катализаторов изучена методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ и разрешающей способности 1.4 Å. Частицы катализаторов были 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 Digital Micrograph 3.3.1.

РФЭ-спектры получены на спектрометре Physical Electronic 5700, оборудованном полусферическим электронным анализатором и рентгеновским источником возбуждения  $\text{MgK}\alpha$  (1253.6 эВ, 15 кВ, 300 Вт). Калибровка осуществлялась по линии C1s (284.4 эВ) с отклонением  $\pm 0.2$  эВ. Образцы помещались в вакуум ( $10^{-9}$  Торр), во избежание восстановления металлов время облучения образцов минимизировалось. Вследствие асимметричности сигналов была произведена деконволюция спектров, причем во всех случаях под соответствующие сигналы были подобраны математичес-

кие функции Лоренца – Гаусса (80–20 % соответственно) с минимальным отклонением величины  $\chi^2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Каталитическая активность

Предварительные испытания серии катализаторов на основе сплавов Ni–Al с варьированием содержания никеля (92.5–86.6 %) и алюминия (7.5–13.4 %) показали, что среди исследованных интерметаллидов в реакции УКМ наиболее активна система со сверхстехиометрическим содержанием никеля (92.5 мас. % Ni и 7.5 мас. % Al) относительно фазы  $Ni_3Al$ , где имеет место иное массовое соотношение Ni : Al (86.6 : 13.4 мас. %) [3]. Однако, несмотря на хорошие каталитические показатели, данная система подвергалась частичной дезактивации вследствие зауглероживания. В связи с этим, учитывая высокую активность в УКМ и коксоустойчивость благородных металлов, для модифицирования интерметаллидов на базе  $Ni_3Al$  использовалась платина. Ввиду относительно высокой стоимости этого металла применялась технология ионной имплантации, которая позволила произвести модифицирование платиной с ее массовой долей не более 0.1 %. Более того, в целях повышения резистентности контактов к углеотложению модифицирование интерметаллидной матрицы Ni–Al производилось с использованием состава Ni : Al = 86.6 : 13.4 (мас. %). Иными словами, во избежание синтеза образца с избыточным количеством фазы никеля, провоцирующего углеобразование, выбран стехиометрический состав.

**Влияние температуры.** Реакция сухого риформинга метана изучена в присутствии двух катализаторов:  $Ni_3Al$  (с учетом максимальной активности выбран образец с соотношением Ni : Al = 92.5 : 7.5 (мас. %)) и интерметаллида  $Ni_3Al$ , имплантированного Pt в дозе  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Общая скорость потока смеси реагентов ( $CH_4$  :  $CO_2$  : He = 20 : 20 : 60 об. %) составляла 100 мл/мин, объем катализатора 1 см<sup>3</sup>. На рис. 1 представлены температурные зависимости степени конверсии метана и углекислого газа на обоих контактах.

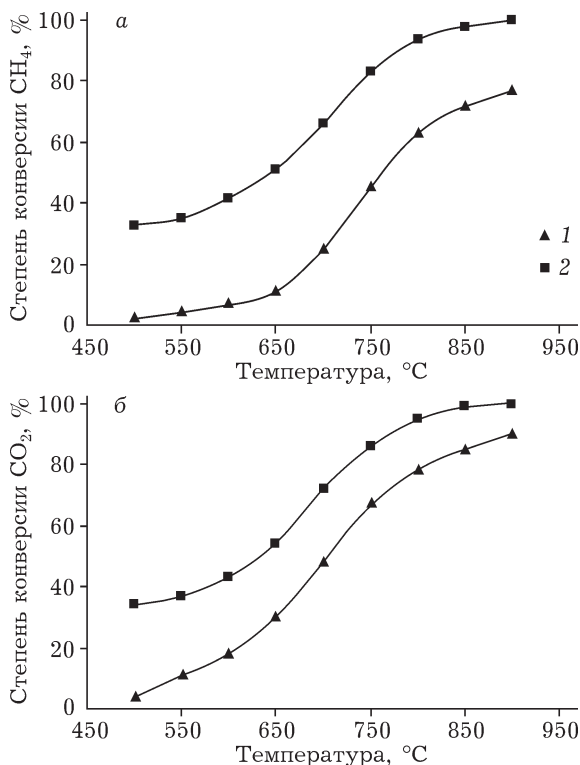


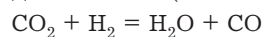
Рис. 1. Температурные зависимости степени конверсии метана (а) и углекислого газа (б) на катализаторах  $Ni_3Al$  (1) и  $Ni_3Al + Pt$  (2). Условия процесса: предварительная обработка – нагрев в потоке гелия до 600 °C; температурный интервал 600–900 °C,  $CO_2$  :  $CH_4$  : He = 20 : 20 : 60 (об. %), объемная скорость подачи сырья 100 см<sup>3</sup>/мин, объем катализатора 1 см<sup>3</sup>.

При умеренных температурах (500–550 °C) достигаются невысокие значения степени конверсии (около 25–32 %) только на имплантированном катализаторе. При этом, как показали дополнительные эксперименты, степень конверсии пропорциональна дозе имплантированной платины. С повышением температуры степени конверсии как метана, так и углекислого газа возрастают, что подтверждает эндотермичность реакции (2). Эти два реагента, по-видимому, способствуют взаимной диссоциации друг друга [6].

Как показывают полученные результаты, при 850–900 °C интерметаллиды на базе матрицы  $Ni_3Al$  являются эффективными катализаторами риформинга метана углекислым газом. Так, степени превращения  $x(CH_4)$  и  $x(CO_2)$  на немодифицированном катализаторе составляют 76 и 82 % соответственно. После модифицирования платиной, даже при крайне малом ее содержании (менее



0.1 мас. %), эти величины уже достигают 97 и 99 % соответственно. При риформинге эквимольной смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  степени превращения обоих реагентов должны быть одинаковыми [4–6]. Однако на исследованных в данной работе катализаторах степень превращения  $x(\text{CO}_2)$  превышала степень превращения  $x(\text{CH}_4)$ . Так, при 800 °С на  $\text{Ni}_3\text{Al}$  эти величины составили 73 и 64 % соответственно, а на  $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{Pt}$  – 95 и 92 % соответственно. Этот факт можно объяснить тем, что основная реакция (2) в условиях опытов сопровождается несколькими вторичными реакциями [5, 6]. Например, реакцией обратной конверсии водяного газа (RWGS):



Некоторые авторы связывают такое расхождение с полной диссоциацией диоксида углерода по реакции [6]



#### Влияние молярного соотношения $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$

Показано, что состав реакционной смеси значительно влияет на степень превращения  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Например, при увеличении соотношения  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  от 1 до 3 степень конверсии метана возрастает с 64 до 78 % соответственно при температуре 800 °С. В противоположность этому степень конверсии углекислого газа снижается от 73 до 36 %. При этом баланс по углероду улучшается по мере обога-

щения реакционной смеси диоксидом углерода. При отношении  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4 = 1 : 1$  степень конверсии  $\text{CO}_2$  составляет 78 %, а при  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4 = 3 : 1$  – 87 %. Благоприятное воздействие  $\text{CO}_2$  на процесс УКМ обусловлено его способностью к регенерации закоксованных катализаторов с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  по механизму диспропорционирования водорода [16].

На основании каталитических данных можно сделать вывод о том, что модифицирование интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  крайне малыми дозами платины способствует значительному увеличению активности образцов в процессе конверсии метана углекислым газом.

#### Фазовый состав

##### Образец $\text{Ni}_3\text{Al}$ (92.5 мас. % Ni и 7.5 мас. % Al)

Рентгенограммы свежеприготовленных и отработанных в процессе УКМ (900 °С, 24 ч) катализаторов представлены на рис. 2. Для достоверной идентификации полученных данных приведены дифрактограммы предполагаемых фаз:  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , Ni,  $\text{Ni}_{1.04}\text{Al}_{0.96}$ ,  $\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{1.1}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (согласно Crystallographica Search-Match Database, CSM DB).

Видно, что основная фаза, как до, так и после испытаний в УКМ, представлена  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Отчетливо выраженные сверхструктурные рефлексы от кристаллографических плоскостей

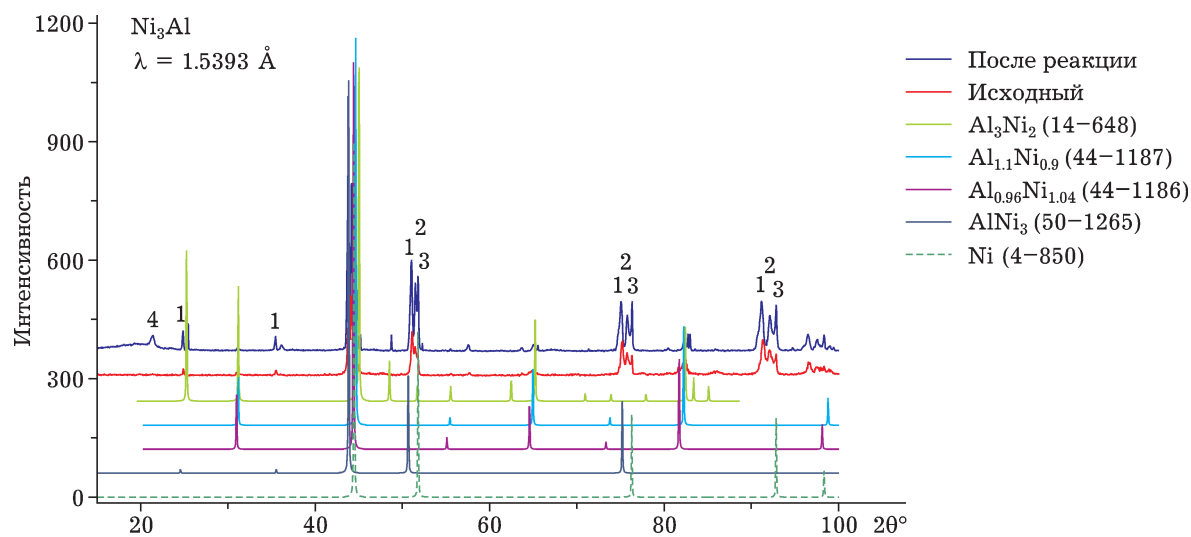


Рис. 2. Дифрактограммы образцов исходного и отработанного в процессе УКМ (условия процесса см. рис. 1) катализатора на основе  $\text{Ni}_3\text{Al}$  в сравнении с дифрактограммами согласно Crystallographica Search-Match DB. Фазы: 1 –  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , 2 – упорядоченный твердый раствор Al в Ni, 3 – Ni, 4 – C (графит).

тей (100) и (110) в области углов  $23^\circ < 2\theta < 37^\circ$  указывают на формирование дальнего порядка в кристаллической решетке данного интерметаллида, хотя в ходе СВС на процесс растворения Ni в Al накладывается химическая реакция образования соединения. Таким образом, одновременно протекают два процесса: рост слоя интерметаллического соединения за счет протекания процессов реакционной диффузии и его растворение. Даже для уже существующей фазы  $Ni_3Al$  в условиях высоких температур осуществляется упорядочение за счет фазового перехода первого рода с расслоением сплава и наличия области двухфазного равновесия [17]. Само упорядочение возникает не однородно, а флуктуативно, и сначала образуются локально упорядоченные области, антифазные домены, а дальнейшее упорядочение осуществляется в результате роста этих доменов. По этой причине образование твердого раствора Al в Ni в условиях УКМ закономерно, и выделение никеля в дальнейшем происходит именно из этого раствора.

Итак, сравнивая теоретические и экспериментальные дифрактограммы для различных соединений в системе Ni–Al (см. рис. 2), можно заключить, что, помимо интерметаллида  $Ni_3Al$ , детектируются фазы металлического Ni, а также упорядоченного твердого раствора Al в Ni. Кроме того, в области небольших углов дифракции наблюдается диффузный пик ( $17\text{--}25^\circ$ ), предполагающий наличие аморфного углерода, и достаточно отчетливый рефлекс фазы графита ( $\sim 23^\circ$ ).

При анализе дифрактограммы отработанного в УКМ образца обнаружено, что фаза  $Ni_3Al$  по-прежнему доминирует, однако ее относительная интенсивность уменьшилась, в то время как для фазы Ni она выросла. Можно предположить, что часть интерметаллида в ходе высокотемпературной обработки в агрессивной среде процесса УКМ разрушилась с образованием фазы металлического никеля, являющегося активным центром для активации метана и углекислого газа [4, 5]. Таким образом, роль интерметаллида  $Ni_3Al$  сводится к стабилизации структуры каталитической системы, так как данный интерметаллид относится к разряду суперсплавов с самоупорядочивающейся структурой и обла-

дает аномально высокими прочностными характеристиками, теплопроводностью и жаростойкостью, а потому является достойным конкурентом оксидной керамике.

**Образец  $Ni_3Al + Pt$ .** На рис. 3 представлены рентгенограммы свежеприготовленных и отработанных в процессе УКМ ( $900^\circ C$ , 24 ч) катализаторов. Для сравнения приведены данные “родной” матрицы, в которую производилась имплантация, т. е.  $Ni_3Al$  (86.6 мас. % Ni и 13.4 мас. % Al).

Согласно данным рис. 3, а, в, исходные образцы практически монофазны и представляют собой интерметаллид  $Ni_3Al$ . В то же время рефлексы достаточно широкие, поэтому возможно наличие очень малого количества фазы никеля, учитывая очень близкие параметры решеток  $Ni_3Al$  и Ni, а также слабую асимметричность рефлексов, например, от кристаллографических плоскостей (111) в области  $2\theta = 44.2^\circ$ . После каталитических экспериментов динамика фазообразования аналогична немодифицированному образцу, т. е. произошло частичное разрушение фазы

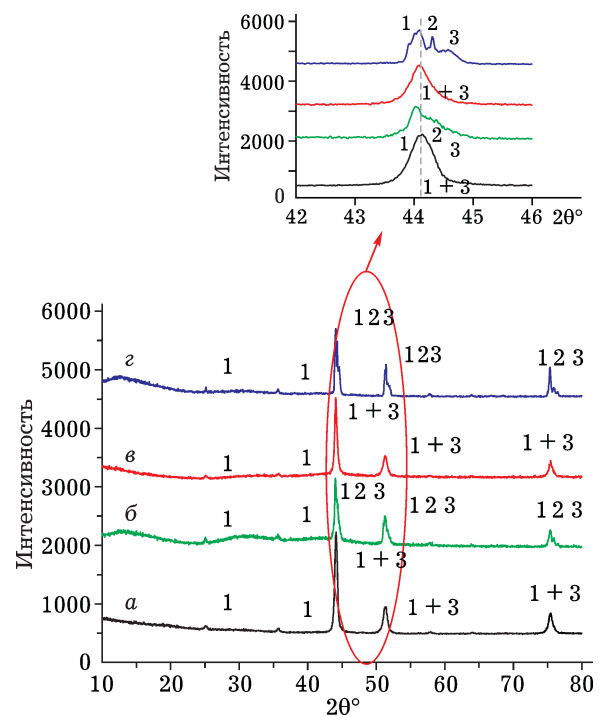


Рис. 3. Дифрактограммы образцов катализаторов: а, б – матрица  $Ni_3Al$ , исходная (а) и после каталитических испытаний в процессе УКМ (б), в, г –  $Ni_3Al + Pt$ , исходный (в) и после катализа (г) (условия процесса см. рис. 1); фазы: 1 –  $Ni_3Al$ , 2 – твердый р-р Al в Ni, 3 – Ni.

интерметаллида  $Ni_3Al$  с выделением фазы свободного  $Ni$  и упорядоченного твердого раствора  $Al$  в  $Ni$ . Фаз графита и аморфного углерода не обнаружено, что подтверждено результатами ДТА–ТГ. Рефлексов платины также не зафиксировано, что можно объяснить ее высокодисперсным состоянием в результате ионно-плазменного воздействия на поверхность образца.

Следует отметить, что параметр решетки  $Ni_3Al$  плавно возрастает (от 0.3574 до 0.3580 нм) по сравнению с идеальным (0.3572 нм, согласно CSM DB) с увеличением времени работы катализатора. Это может быть обусловлено объемной диффузией атомов углерода, образованных, например, в результате диссоциативной адсорбции метана.

Итак, согласно данным РФА, в ходе процесса УKM независимо от модифицирования имеет место частичная деструкция интерметаллида  $Ni_3Al$  с образованием свободного никеля, а также твердого раствора  $Al$  в  $Ni$ . Принципиальное различие между исследованными образцами состоит в том, что имплантированный платиной катализатор не зауглероживается, а потому перспективен в плане стабильности его работы в УKM.

#### *Структурные изменения катализаторов в ходе процесса углекислотной конверсии метана*

Методом РЭМ выявлены морфологические особенности исходных и отработанных в ходе процесса УKM катализаторов, а также топографические характеристики отложившихся продуктов уплотнения. Согласно данным РЭМ и результатам измерения удельной поверхности, исходный образец обладает макропористой ( $d = 6 \cdot 10^{-5}$  и  $2 \cdot 10^{-5}$  м) структурой (рис. 4, а) с небольшой удельной поверхностью ( $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что согласуется с литературными данными для полученных методом СВС систем [15].

После каталитических экспериментов пористая структура исходного образца, сформированная в условиях СВС, сохраняется (см. рис. 4, б). По-видимому, это обусловлено высокой термической стабильностью основанных на алюминиде никеля сплавов [1]. Однако относительно гладкая поверхность исходного образца заметно изменяется под воздействием реакционной среды (см. рис. 4, б, в): на-

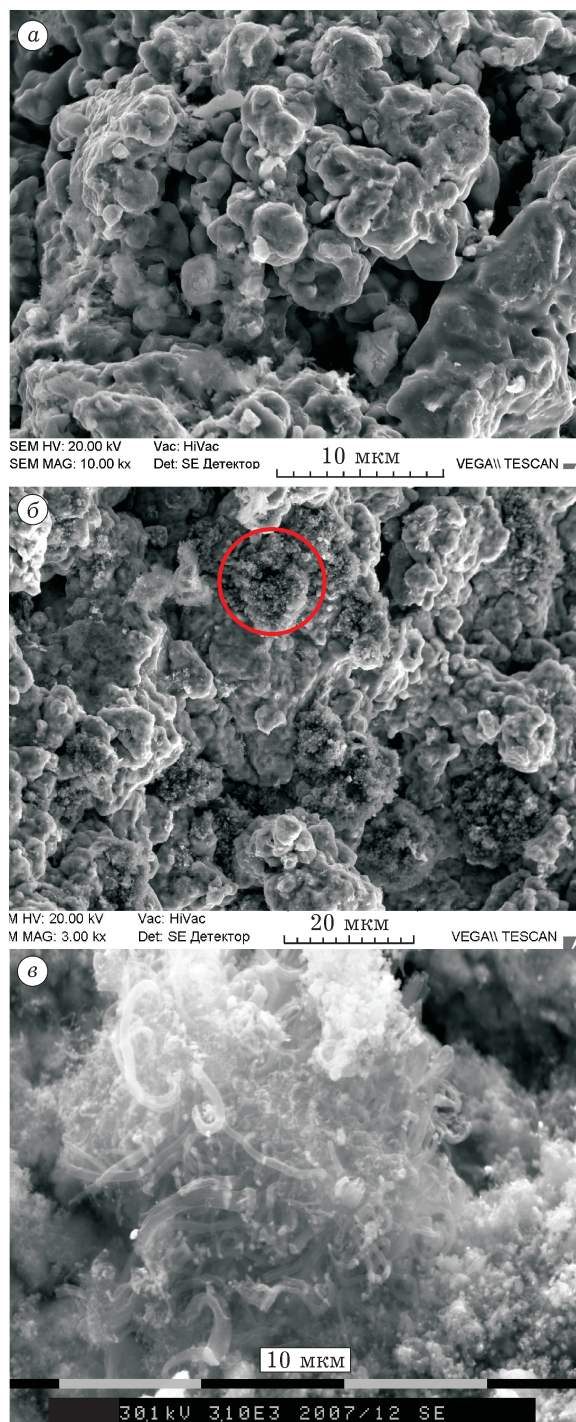


Рис. 4. Морфология катализатора на основе  $Ni_3Al$ : а – исходный образец, б, в – различные участки поверхности с глобулярным углеродом (б) и углеродными волокнами, образованными в ходе процесса УKM в течение 24 ч при температуре  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  (в).

блюдается разрыхление поверхности в результате каталитической эрозии, формирование зародышей фазы металлического никеля, а также частичное зауглероживание



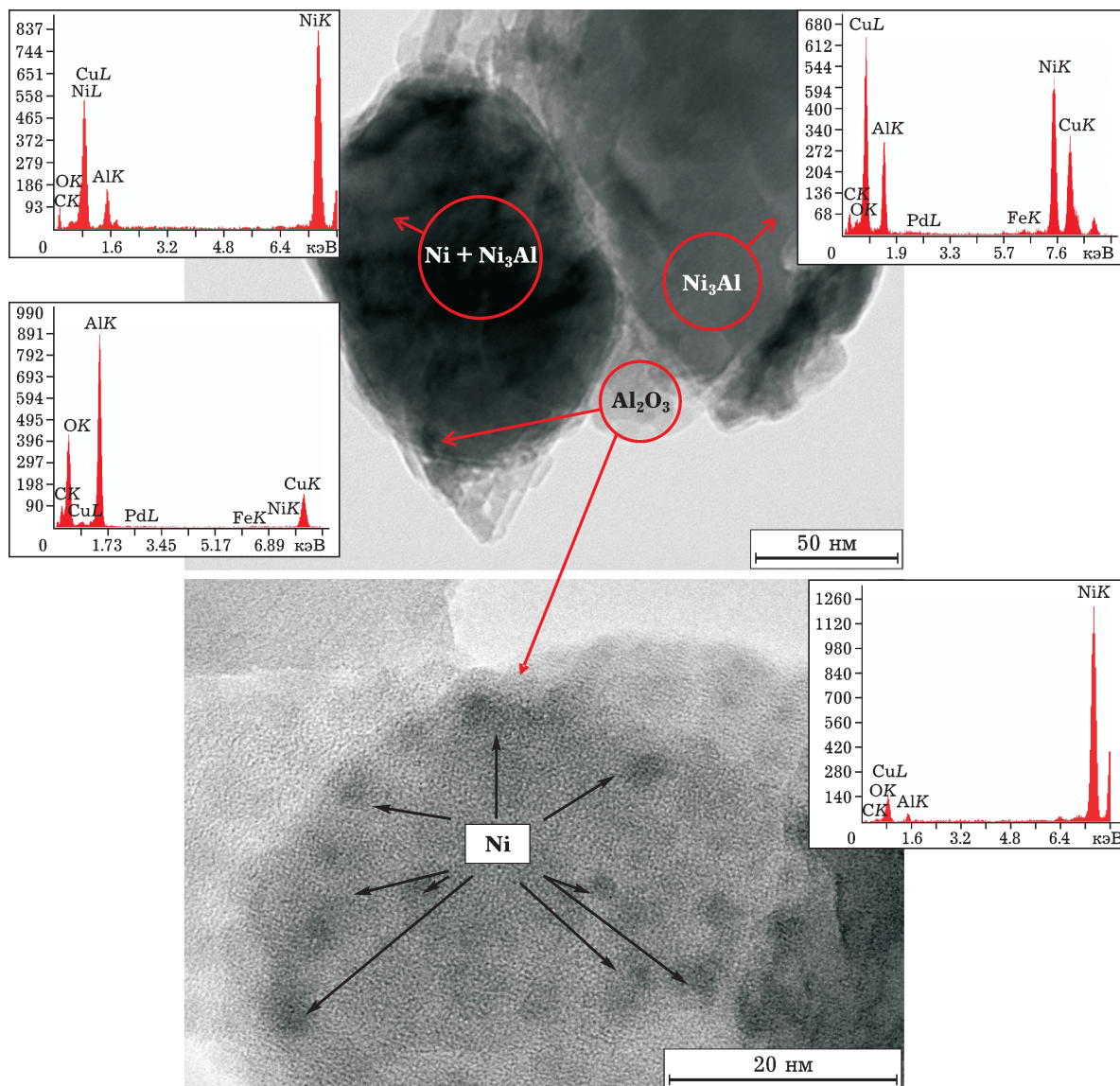


Рис. 5. ПЭМВР-микротографии и EDX-спектры исходного катализатора на основе  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

контакта, причем на разных участках катализатора имеются либо фрагментарные глобулярные скопления сажи (см. рис. 4, б), либо углеродные волокна (см. рис. 4, в), что обусловлено различной дисперсностью никеля на поверхности, сформированной в результате применения неравновесного метода СВС. Подобное изменение структуры поверхности в некоторой мере объясняет наблюдаемое увеличение удельной поверхности образца после каталитических экспериментов до  $1.9 \text{ м}^2/\text{г}$ .

По данным ПЭМВР (рис. 5), в структуре катализатора на базе  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , полученного методом СВС, имеются участки с гранцентри-

рованной кубической решеткой и упорядочением, строго соответствующим составу интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , а также прилегающие к ним участки с несколько завышенными межплоскостными расстояниями ( $0.210$  и  $0.211 \text{ нм}$ ) и отсутствием ярко выраженных межфазных границ. По-видимому, это связано с наличием структурных дефектов и областей сосуществования нескольких фаз.

Так, на рис. 5 фрагментарные участки размером  $100\text{--}150 \text{ нм}$  представляют собой двухфазные области катализатора ( $\text{Ni}$  и  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ), частично окаймленные тонкой пленкой ( $10\text{--}20 \text{ нм}$ ) из оксида алюминия, которая, по-ви-



димому, сформировалась в ходе СВС. Вместе с тем, на данных участках наблюдается большое количество высокодисперсных частиц никеля с размерами 1–6 нм, равномерно распределенных в матрице. Наличие тонкой пленки из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , во-первых, обеспечивает дополнительную активацию молекул  $\text{CO}_2$ , что в последующем позволяет удалять углерод, образующийся при диссоциации  $\text{CH}_4$ , т. е. ингибирует углеобразование; во-вторых, она защищает никель от дальнейшего окисления, что имеет место в процессе риформинга.

Методом РФЭС показано, что в исходном образце  $\text{Ni}_3\text{Al}$  линия спектра  $\text{Ni}2p$  в результате деконволюции может быть разложена на две составляющие с энергиями связи 852.04 и 855.35 эВ, соответствующими  $\text{Ni}^0$  и  $\text{Ni}^{2+}$  (как  $\text{NiO}$  или  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), а после катализа относительная интенсивность сигнала  $\text{Ni}^{2+}$  возрастает, т. е. образец окисляется. Линия спектра  $\text{Al}2s$  при деконволюции дает три составляющие: 111.58 эВ ( $\text{Al}^0$ ), 118.51 эВ ( $\text{AlO}_x$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , как аморфный компонент, самая интенсивная линия) и 120.89 эВ ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ). При этом третий сигнал после катализа становится интенсивнее, т. е. поверхность образца частично окисляется не только до оксида никеля, но и до шпинели. Необходимо иметь в виду, что метан практически не реагирует с окисленным никелем, но активно взаимодействует с катализатором в восстановленном состоянии, образуя водород и поверхностный углерод, который медленно реагирует с решеточным кислородом и быстро – с адсорбированным кислородом [8]. Так же быстро  $\text{CO}_2$  реагирует с поверхностным углеродом, образуя  $\text{CO}$ , и медленно – с металлом, образуя  $\text{CO}$  и  $\text{MO}$ . Таким образом, основной маршрут УКМ включает диссоциативную адсорбцию метана с образованием  $\text{C} + 2\text{H}_2$  и взаимодействие этого углерода с  $\text{CO}_2$  по обратной реакции Будуара [8]. К побочным маршрутам относятся взаимодействие продуктов хемосорбции метана с кислородом катализатора, а также диссоциативная адсорбция  $\text{CO}_2$  на металле. Конкуренсная реакция поверхностного углерода с адсорбированным кислородом уменьшает конверсию  $\text{CO}_2$  в основной реакции, поэтому, например, присутствие кислорода в реакционной смеси способствует снижению скорости реакции  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  (отравле-

ние катализатора кислородом). Итак, частичная дезактивация интерметаллида может быть обусловлена не только углеродными отложениями на его поверхности, но и окислением активного компонента никеля до оксида и шпинели.

Интересные результаты получены для модифицированного платиной  $\text{Ni}_3\text{Al}$ -катализатора. На рис. 6, а показана структура исходного катализатора  $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{Pt}$  (доза  $1 \cdot 10^{17}$  ион/ $\text{cm}^2$ ). Видно, что поверхность представляет собой типичный скол сплава, относительно гладкий, с незначительными шероховатостями, имеющих протяженные расщелины со средней шириной 0.1–0.5 мкм. Отдельные фрагменты образуют слабо выраженные “ступеньки” высотой 0.5–2 мкм и протяженностью 1–3 мкм каждая. Наблюдается незначительное количество пор со средним диаметром 1–4 мкм,

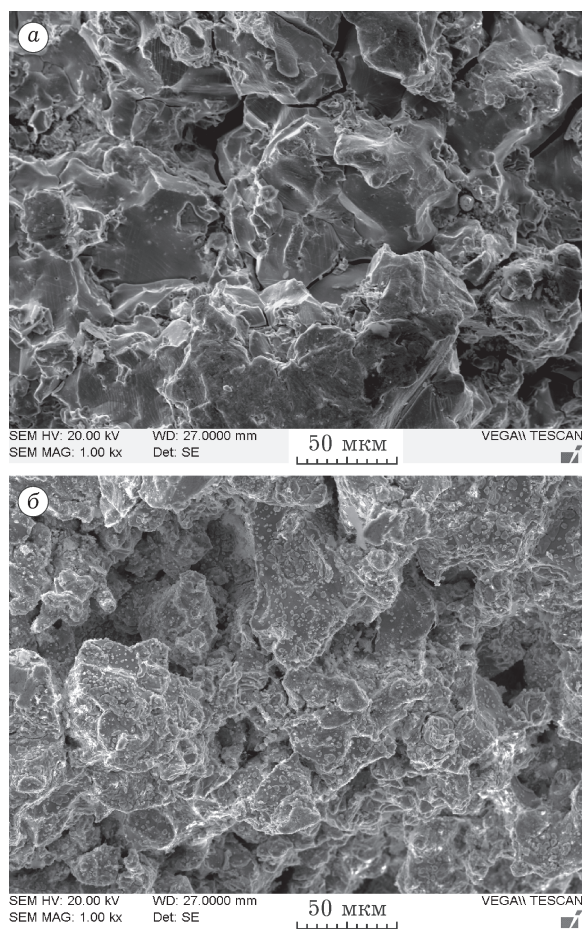


Рис. 6. Морфология катализатора на основе  $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{Pt}$ : а – исходный образец, б – после каталитических испытаний в процессе УКМ в течение 24 ч при температуре 900 °С.

а также выступы неправильной и сферической формы с размером 2–5 мкм.

В условиях высоких температур и жесткой окислительно-восстановительной среды, в которой протекает углекислотный риформинг метана, структура данного катализатора изменяется, но не столь существенным образом, как немодифицированная матрица  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (см. рис. 6, б). После катализа поверхность преобразуется следующим образом: некоторая часть (около 20–30 %) остается без явно выраженных изменений, пористость сохраняется, однако очевидно образование новой фазы в виде мелких кристаллитов (0.1–0.3 мкм) с четкой огранкой, характерной для чистых металлов. При проведении локального элементного анализа установлено, что данные кристаллиты представляют собой чистый никель, сегрегировавший к поверхности из объема многофазной гетерогенной системы  $\text{Ni} + \text{Ni}_3\text{Al} + \text{твердый раствор Al в Ni}$ . На это указывают и данные ПЭМВР: на рис. 7 отчетливо видны кристаллиты никеля (размером порядка 10 нм), выделившиеся с поверхностного слоя интерметаллида и находящиеся в стадии агрегирования (наблюдается аморфный “перешеек” между двумя кластерами никеля). При этом ближайший кластер Ni находится в фокусе, и отчетливо видна регулярная кристаллическая структура, которая дает дифракционную картину с меж-

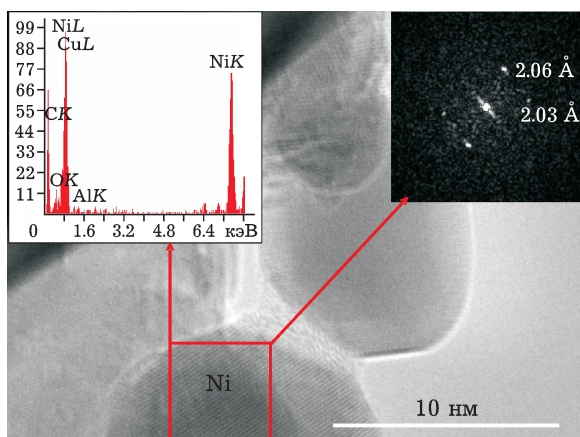


Рис. 7. ПЭМВР-микрофотография, локальный EDS-спектр и Фурье-дифрактограмма с отработанного в УКМ катализатора на основе  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , имплантированного платиной (условия процесса см. рис. 1).

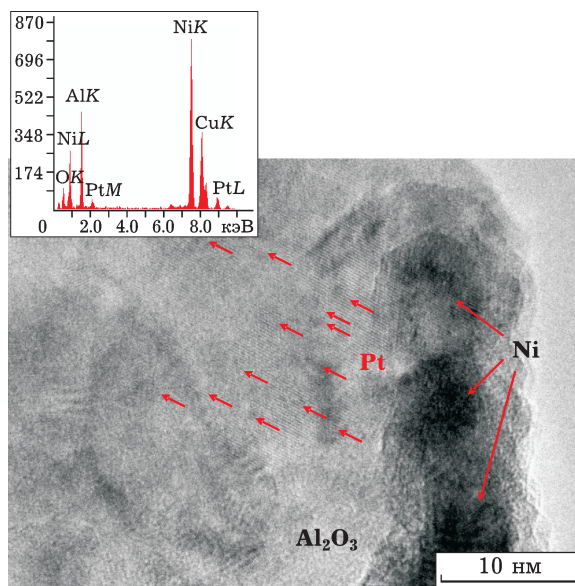


Рис. 8. ПЭМВР-микрофотография и суммарный EDX-спектр свежеприготовленного катализатора на основе  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , имплантированного платиной.

плоскостным расстоянием 0.203 нм (рефлекс от плоскости (111) Ni).

Кроме того, в структуре данного катализатора наблюдаются высокодисперсные частицы платины размером от 0.3–0.5 до 3–5 нм, стабилизированные в основном в матрице интерметаллида и оксида алюминия (рис. 8). Простые оценки показывают, что в частицах такого размера содержится всего от 3–6 до 30–60 атомов платины.

Важно отметить, что образующиеся в процессе ионной имплантации высокодисперсные кластеры платины характеризуются достаточно высокой стабильностью при термообработке катализатора в окислительно-восстановительной среде УКМ, т. е. размер частиц Pt после испытаний в риформинге метана в течение 24 ч в температурном диапазоне 600–900 °C сохраняется. Примечательно, что в данном случае не наблюдалось зауглероживания контактов, т. е. ни сажи, ни углеродных волокон (как в случае немодифицированной матрицы) не зафиксировано. Вполне вероятно, что платина, обладающая меньшей растворимостью углерода по сравнению с никелем, способствует уменьшению его коэффициента диффузии через слой катализатора.

Исследования показывают, что микроструктура оказывает существенное влияние на каталитические свойства образцов. Для

сравнения был синтезирован катализатор  $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{Pt}$ , однако платина вводилась не методом ионной имплантации, а непосредственно в ходе СВС. При этом массовая доля платины составляла 3 %, что более чем на порядок выше, чем после имплантации в расчете на удельную массу образца (учитывая не поверхностное, а объемное распределение). В результате каталитические показатели оказались сопоставимы с имплантированными образцами, хотя степени конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  были на 2–6 % ниже в зависимости от условий УКМ. По-видимому, это объясняется пониженной концентрацией поверхностных атомов Pt, доступных для адсорбции метана. Кроме того, катализатор подвергался локальному зауглероживанию.

#### Стабильность и дезактивация

Тест на стабильность проведен в процессе конверсии метана в синтез-газ при температуре 900 °С в течение 140 ч при молярном соотношении  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$  (рис. 9). Катализатор  $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{Pt}$  в течение первых 65–70 ч работает стационарно, периода разработки не зафиксировано, далее наблюдается слабо выраженное падение активности, при этом степени конверсии снижаются только на 2–4 %.

Несмотря на очень низкое содержание платины (доза  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>), стабильность работы имплантированного катализатора намного превышает стабильность работы матрицы. Это можно объяснить крайне малой растворимостью углерода в благородных металлах, а также диспергированием платины по всей поверхности образца. Бомбардирование ускоренными ионами платины кристаллической структуры, возникающей в поверхностном слое, приводит к ее повреждению: генерации дефектов, вакансий и других типов решеточного разупорядочивания в областях вокруг ионного трека. При увеличении числа ионов, попадающих на гранулы  $\text{Ni}_3\text{Al}$  в период имплантации, индивидуальные разупорядоченные области начинают перекрываться с образованием сильно искаженных слоев. Суммарное изменение решетки и распределение повреждаемости по глубине существенно зависят от типа ионов ( $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ), температуры мишени, энергии ионов, сум-

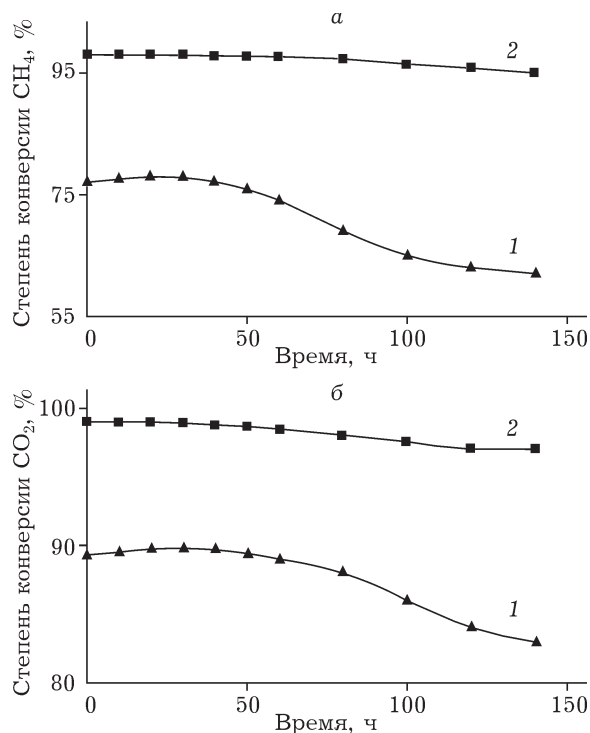


Рис. 9. Зависимости степени конверсии метана (а) и углекислого газа (б) от времени на катализаторах  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (1) и  $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{Pt}$  (2).

марной дозы и эффекта каналирования [13]. (Последним можно пренебречь ввиду отсутствия аксиальных и плоскостных каналов в поликристаллических многофазных образцах на основе  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , полученных в неравновесных условиях СВС.) Как следствие, в приповерхностной области материала образуются атомные смеси, состав которых не лимитируется принципами термодинамики, а кластеры никеля подвергаются дроблению на субкластеры меньших размеров, которые в меньшей степени подвержены зауглероживанию [8, 12].

Для немодифицированного катализатора на основе  $\text{Ni}_3\text{Al}$  в первые 6–12 ч степени конверсии  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  слабо возрастают (период разработки), далее в течение 35–40 ч катализатор работает стабильно, и лишь после 50–55 ч работы степени конверсии обоих компонентов уменьшаются. В основном это связано с углеотложением на поверхности контактов и с частичным окислением никеля.

В принципе, дезактивация может быть обусловлена рядом факторов: уменьшением числа активных центров вследствие спекания частиц активной фазы катализатора, взаимодействием активных металлов с носителем в



твердой фазе, а также отложением углерода. Согласно данным микроскопических исследований, спекания интерметаллидов на базе жаропрочной матрицы  $\text{Ni}_3\text{Al}$  не обнаружено. Методом РФЭС зафиксирован эффект взаимодействия с носителем, приводящий к образованию на поверхности катализатора  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , но шпинель подавляет углеотложение. Наконец, методами РФА, РЭМ(+EDS), ПЭМ, ДТА–ТГ выявлено зауглероживание немодифицированной матрицы  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

В данной работе идентифицированы две формы углеродистых отложений (см. рис. 4, б, в) – глобулярная и волокнистая. При более детальном изучении методом ПЭМ (ПЭМВР) обнаружено, что структуры углеродных отложений сильно отличаются друг от друга (рис. 10). Углеродные трубки имеют “бамбукообразную” (см. рис. 10, а, б) и коаксиально-коническую

структуру с выносом частиц Ni в структуру углеродного волокна (см. рис. 10, в). Кроме того, наблюдается осаждение углерода с рыхлой, мало упорядоченной структурой, причем углерод состоит из отдельных фрагментов графитоподобной фазы (см. рис. 10, г).

В первом случае частицы никеля покрыты графитом с межплоскостным расстоянием  $\langle 002 \rangle$  0.348 нм. Эта величина несколько отличается от расстояния для идеального графита (0.336 нм) и близка к межплоскостным расстояниям для других углеродных материалов, например сибунита (0.348 нм) и технического углерода (0.362 нм), способных интеркалироваться. Однако в данном случае вынос металла с поверхности катализатора не сопровождается его интеркаляцией между слоями графита. На рис. 10, б отчетливо видно, что базисные плоскости графита, сфор-

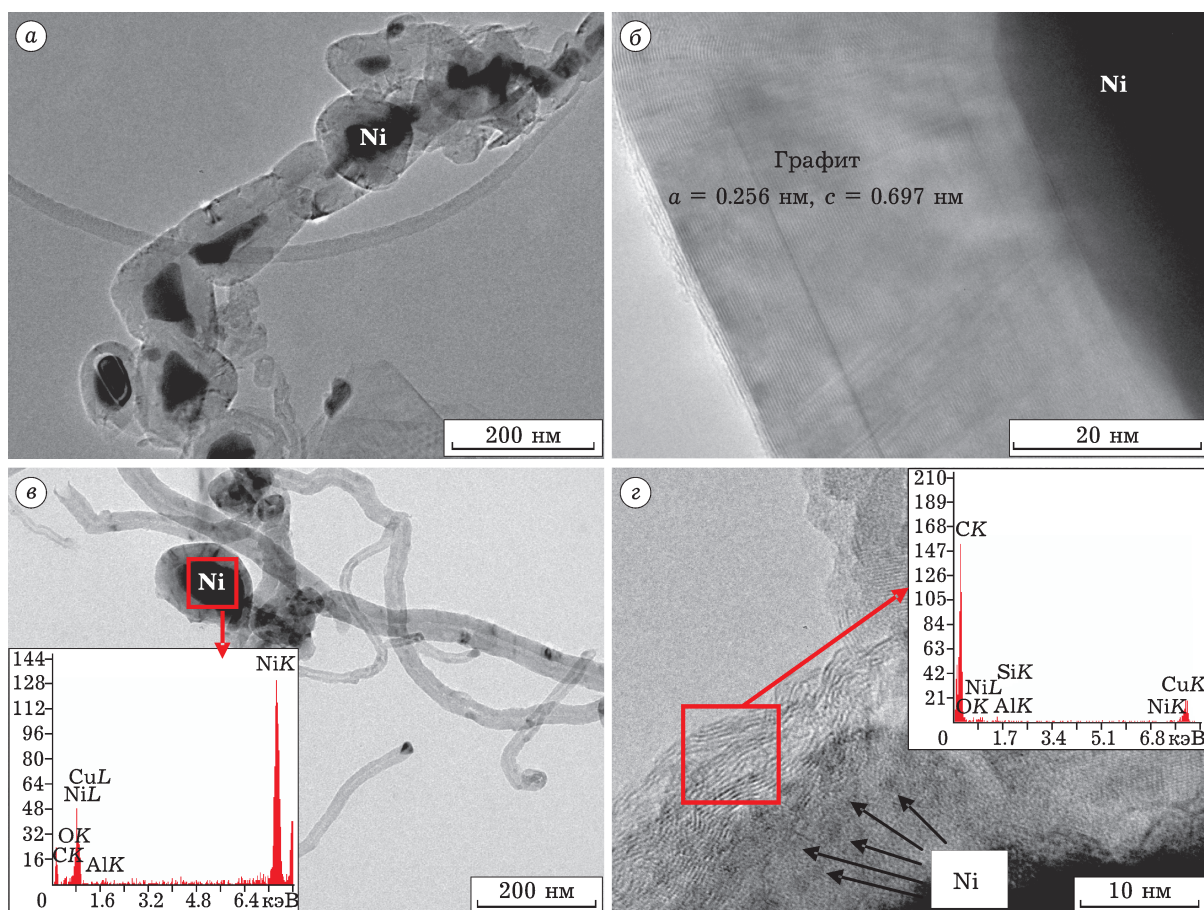


Рис. 10. Углеродные отложения на поверхности катализатора на основе  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , сформированные в процессе УКМ в течение 24 ч при температуре 900 °С. Структура: а, б – “бамбукообразная”, в – коаксиально-коническая, г – преимущественно аморфная с фрагментами малоупорядоченной графитовой структуры.



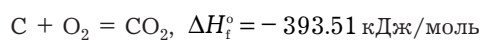
мированного в ходе каталитической реакции метана с углекислым газом, ориентированы параллельно поверхности металлической (никелевой, согласно EDS) частицы. Причем толщина таких образований графита достигает 30–50 нм, т. е. нескольких десятков (иногда более 100) базальных, почти бездефектных плоскостей графита.

Причины формирования “бамбукообразных” трубок можно объяснить с позиций циклического изменения степени пересыщения частицы катализатора углеродом непосредственно в области ее контакта с растущей углеродной трубкой [18]. Известно, что лимитирующей стадией при росте углеродных трубок является диффузия углерода через металлическую частицу [19, 20]. Можно предположить, что после формирования на поверхности критического углеродного зародыша происходит рост первичного зародыша, под которым последовательно образуются и вырастают новые зародыши, а это приводит к формированию нескольких графеновых слоев. Концентрация атомов углерода в приповерхностном слое металла резко уменьшается, так как скорость диффузии атомов углерода мала. Это возможно в нестационарных условиях, когда поток углерода, диффундирующего внутри частицы металла, будет меньше потока углерода, идущего на рост трубки. Каждому значению величины пересыщения соответствует определенный критический радиус зародыша [18], поэтому такое уменьшение пересыщения приведет к увеличению критического радиуса для следующего зародыша. Образование нового зародыша с радиусом, превышающим радиус внутреннего канала трубки, будет невозможно. При этих условиях будет происходить внедрение атомов углерода по связям металл–углерод на краях растущего зародыша и, соответственно, рост полый углеродной трубки. Дальнейший рост трубки будет происходить до того момента, пока в приповерхностном слое металла будет достигнуто пересыщение углерода (за счет диффузии атомов углерода), достаточное для образования нового зародыша с критическим радиусом, меньшим или равным каналу трубки. После роста этого зародыша, являющегося перегородкой растущей трубки, будет происходить уменьшение со-

держания углерода в приповерхностном слое, рост трубки и последующее насыщение частицы углеродом до величины, достаточной для появления зародыша с критическим радиусом, меньшим или равным каналу трубки. Скорее всего, основной причиной формирования “бамбукообразных” углеродных трубок является периодическое изменение величины пересыщения металлической частицы углеродом [18].

Количественно образование продуктов уплотнения оценено по данным ДТА–ТГ. В зависимости от времени работы в процессе УКМ немодифицированного катализатора на основе  $Ni_3Al$ , а также температуры процесса УКМ прирост его массы за счет зауглероживания составлял в среднем от 0.3 до 12 %. Это согласуется с данными РФА для отработанных в течение продолжительного периода образцов (более 24 ч), когда в ходе УКМ формируется не только аморфный, но и графитоподобный углерод, регистрируемый методом РФА. На рис. 11, а представлены данные ДТА–ТГ, полученные при термопрограммированном окислении воздухом отработанного в процессе УКМ катализатора на основе  $Ni_3Al$  в течение 24 ч.

Диффузный эндоэффект в области низких температур (до 250 °С) обусловлен десорбцией адсорбированной из воздуха воды. Несущественное увеличение массы на кривой ТГ до 500 °С вызвано постепенным окислением никеля (с малой задержкой в области десорбции воды). Резкое изменение массы на кривых ТГ, сопровождающееся значительным экзоэффектом в соответствии с реакцией



в температурном интервале 530–800 °С, обусловлено сгоранием образовавшихся при каталитических экспериментах продуктов уплотнения с образованием  $CO_2$  (подтверждено масс-спектрометрическими исследованиями). Учитывая существование различных форм углерода на поверхности закоксованного катализатора, несимметричность экзоэффекта может быть обусловлена сгоранием на первом этапе аморфного углерода, который среди различных модификаций углерода, как правило, окисляется в первую очередь [3, 4, 12], а на втором этапе – выгоранием продуктов

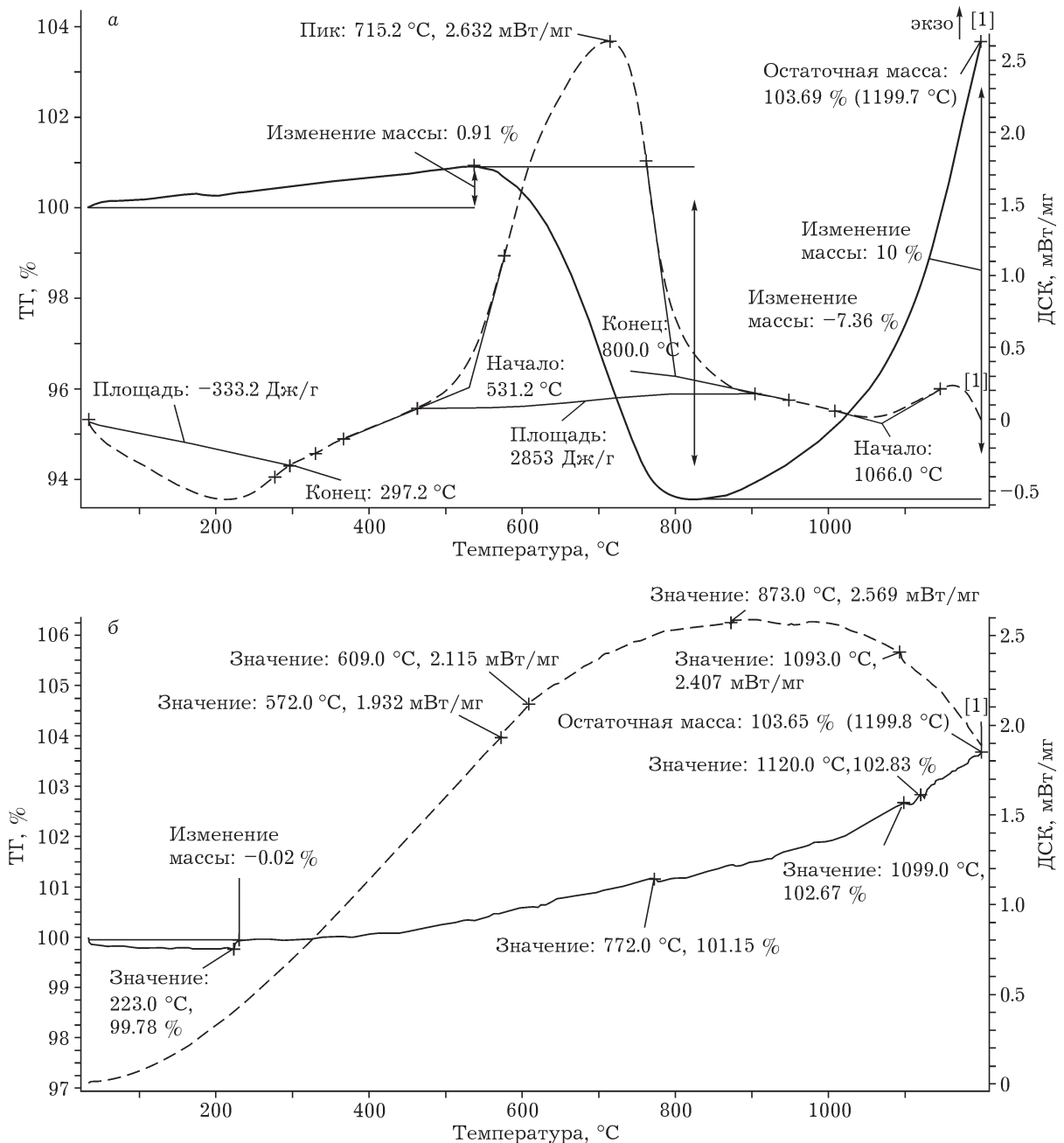


Рис. 11. Кривые ДСК–ТГ катализаторов на основе  $Ni_3Al$  (а) и имплантированного платиной (б) после тестирования в процессе УКМ в течение 24 ч при температуре 900 °С.

уплотнения графитоподобной структуры. Суммарное количество продуктов углеотложения составило 7.36 мас. % от навески катализатора. Дальнейший резкий рост массы образца при температуре 800 °С характеризует процесс окисления никеля по реакции  $Ni + 0.5O_2 = NiO$ ,  $\Delta H_f^\circ = -239.7$  кДж/моль которая сопровождается экзоэффектом на кривой ДСК).

Для модифицированного платиной интерметаллида  $Ni_3Al$  получены кривые ДТА–ТГ, свидетельствующие об отсутствии углеродистых отложений данного образца, отработанного в процессе УКМ в аналогичных условиях (см. рис. 11, б).

Незначительное увеличение массы образца при термопрограммированном нагреве в воздушной среде после 400 °С, сопровождающе-

еся слабо выраженным диффузным экзоэффектом, обусловлено постепенным окислением никеля до оксида.

Таким образом, введение платины оказывает благотворное влияние не только на каталитические показатели системы Ni–Al, но и в значительной степени ингибирует процесс углеотложения на поверхности контактов, предотвращая их дезактивацию.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическая стабильность, механическая прочность, высокая теплопроводность и особая структура суперсплава Ni<sub>3</sub>Al определяют возможность его применения в качестве катализатора в реакции углекислотной конверсии метана, дающей начало получению экологически чистого вида топлива – диметилового эфира.

Принципиальное отличие используемого в данной работе катализатора от большинства катализаторов, описанных в литературе для процесса конверсии метана в синтез-газ, заключается в природе носителя. В данном случае носителем выступает не оксид металла, а сам интерметаллид Ni<sub>3</sub>Al, в структуре которого присутствуют кластеры металлического никеля – эффективные центры активации молекул метана и углекислого газа.

В условиях высоких температур (850–900 °C) и жесткой окислительно-восстановительной среды процесса углекислотной конверсии метана поверхность катализатора на основе Ni<sub>3</sub>Al подвергается частичной блокировке продуктами углеотложения, присутствующими в двух формах – глобулярной и волокнистой. Углеродные нити имеют “бамбукообразную” и коаксиально-коническую структуры с выносом частиц Ni в структуру волокна.

Модифицирование каталитической системы на основе Ni<sub>3</sub>Al платиной в очень малых концентрациях методом ионной имплантации значительно повышает не только каталитическую активность, но и стабильность работы катализаторов во времени, поскольку платина проявляет каталитическую активность в УКМ, а при введении таким способом она находится в высокодисперсном состоянии. Кроме того, платина способствует увеличению дисперсности никеля и замедлению процес-

сов диффузии углерода, образовавшегося при диссоциативной адсорбции метана и углекислого газа. Тем самым предотвращается образование карбидов никеля и, следовательно, существенно замедляются процессы углеотложения.

Выполненная работа показала, что ионная имплантация – перспективный способ эффективной модификации физико-химических и каталитических свойств материалов.

Автор выражает глубокую благодарность Ю. С. Найбороденко и Н. Г. Касацкому за помощь в синтезе катализаторов, Е. М. Оксу и К. П. Савкину за помощь в проведении ионной имплантации и А. Н. Шмакову за помощь в расшифровке данных РФА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989. 210 с.
- Arkatova L. A., Kurina L. N. // *Rus. J. Phys. Chem. A* 2010. Vol. 84, No. 1. P. 19–24.
- Arkatova L. A. // *Rus. J. Phys. Chem. A* 2010. Vol. 84, No. 4. P. 566–572.
- Арутюнов В. С., Крылов О. В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 361 с.
- Bradford M. C. J. and Vannice M. A. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1999. Vol. 41, No. 1. P. 1–42.
- Халлиш Д., Шерифи О., Бен-Таарит О., Ору А. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49, № 5. С. 698–706.
- Wang Sh. and Lu G. Q. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. No. 38. P. 2615–2625.
- Крылов О. В. // *РХЖ*. 2000. Т. 44, № 1. С. 19–33.
- Juan-Juan J., Roman-Martinez M. C., Illan-Gomes M. J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. Vol. 355. P. 27–32.
- Ma Y., Xu Y., Demura M., Hirano T. // *Appl. Catal. B*. 2008. Vol. 80. P. 15–23.
- Arkatova L. A., Kurina L. V., Galaktionova L. V. // *Rus. J. Phys. Chem. A* 2009. Vol. 83, No. 4. P. 624–629.
- Arkatova L. A. // *Catal. Today*. 2010. Vol. 157. P. 170–176.
- Фазовые диаграммы состояния двойных металлических систем: В 2 т. / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 991 с.
- Диденко А. Н., Шаркеев Ю. П., Козлов Э. В., Рябчиков А. И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных материалах. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. 328 с.
- Завьялова У. Ф., Третьяков В. Ф., Бурдейная Т. Н., Лунина В. В., Шитова Н. Б., Рыжова Н. Д., Шмаков А. Н., Низовский А. И., Цырульников П. Г. // *Кинетика и катализ*. 2005. Т. 46, № 5. С. 795–800.
- Аркатова Л. А. Зауглероживание и регенерация медных и серебряных катализаторов процесса окисления этиленгликоля в глиоксаль: Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1999. 184 с.
- Вакс В. Г. // *Соросов. образов. журн*. 1997. № 3. С. 115–123.
- Кузнецов В. Л., Усольцева А. Н., Бутенко А. Ю. // *Кинетика и катализ*. 2003. Т. 44, № 5. С. 791–800.
- Baker R. T. K., Barber M. A., Harris P. S., Feates F. S. and Waite R. J. // *J. Catal.* 1972. Vol. 26. P. 51–62.
- Буянов Р. А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 205 с.