

Современные принципы аппаратурного оформления тепломассообменных процессов

Руководитель программы д.т.н., проф. Коновалов В. И.

Пугачева Е. В.

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ Ni/Al, Ni,Co/Al, Ni/Al₃, Ni,Co/Al₃, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Работа выполнена под руководством к.х.н. В. Н. Борща

*Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения РАН*

Разработка высокоактивных катализаторов полного окисления CO и углеводородов, не содержащих благородных металлов, является актуальным направлением в гетерогенном катализе как в фундаментальном, так и в прикладном аспекте – как основа каталитических нейтрализаторов для выхлопных газов автомобилей.

Основную часть загрязнений воздушной среды городов поставляют двигатели внутреннего сгорания (ДВС) автотранспорта. Вредными компонентами выхлопных газов ДВС являются монооксид углерода CO, оксиды азота NO_x и остатки несгоревших углеводородов.

В настоящее время в каталитических нейтрализаторах применяются катализаторы, содержащие металлы платиновой группы (Rh, Pd, Pt). С этим связана их высокая стоимость. Поэтому необходимо искать более дешевые вещества с высокой активностью.

Каталитической активностью в реакциях окисления CO и углеводородов обладают металлы второй половины 3d ряда и их простые и сложные оксиды, в связи с чем представляется важным изучение свойств интерметаллидов этих металлов, полученных методом самораспростра-

нящегося высокотемпературного синтеза (СВС), в качестве катализаторов.

При щелочной или кислотной обработке интерметаллидов на основе Al можно получить образцы d-металлов с высокой удельной поверхностью (несколько десятков $\text{м}^2/\text{г}$), представляющие интерес не только как самостоятельные катализаторы, но и как носители каталитически активных фаз.

Структура исходных образцов показана на электронных микрофотографиях

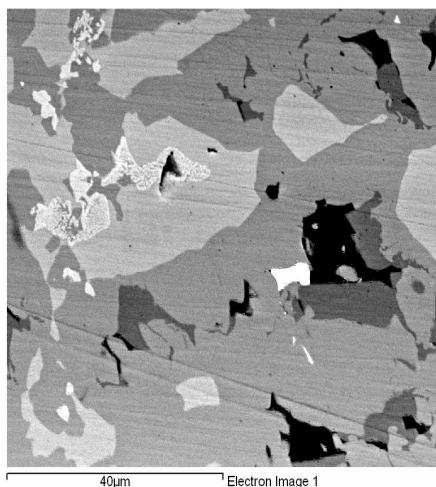


Рис. 1. Микроструктура образца Ni/Al

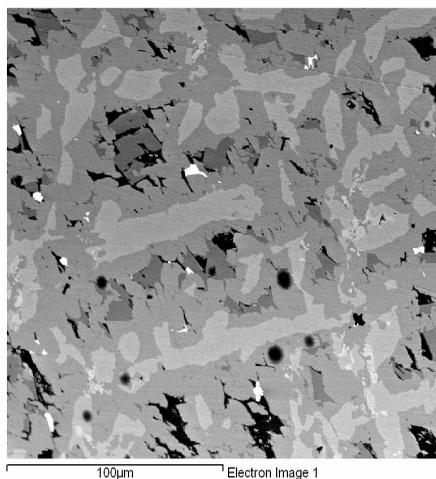


Рис. 2. Микроструктура образца 10% Ni /Al – 90% Co/Al

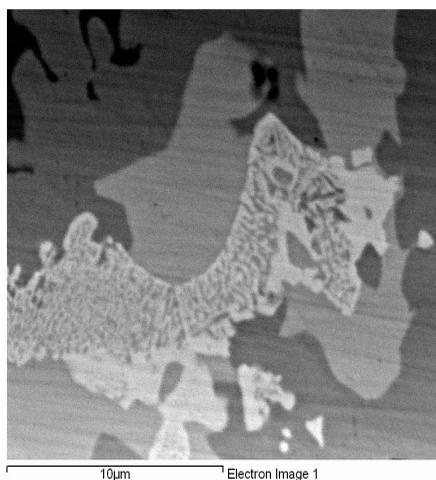


Рис. 3. Микроструктура образца 20% Ni /Al – 80% Co/Al

Объектами исследования в данной работе являются Ni/Al, Ni₃Co/Al, Ni₃Co/Al₃ интерметаллиды, полученные методом СВС. Целью работы являлось изучение их активности при окислении СО и углеводов до СО₂ и воды.

Интерметаллиды, полученные непосредственно методом СВС, подвергаются химической обработке NaOH и кислотами для увеличения

поверхности. Обработка щелочью проводилась следующим образом: сначала образец выдерживался при комнатной температуре в течение 30 мин, затем нагревался 30 мин. и выдерживался при комнатной температуре еще 24 часа. Выщелачивание проводилось с использованием 10% и 30% NaOH. Потеря веса после выщелачивания Ni,Co/Al была в пределах ошибки, то есть эти образцы не выщелачиваются, что согласуется с литературными данными. Реальная поверхность образца не увеличивается.

Для образцов Ni,Co/Al₃ выщелачивание дает хорошие результаты.

Кислотная обработка проводилась с использованием 10% соляной и 10% азотной кислот по аналогичной методике. При обработке HCl кроме Al в реакцию вступают так же Ni и Co, что может отрицательно сказываться на свойствах образца. Так же на поверхности могут оставаться ионы хлора, которые трудно удаляются с поверхности. Это может отрицательно сказываться на активности катализатора.

В результате обработки азотной кислотой Co и Ni так же растворяются, но вредное влияние нитрат-ионов можно устранить отжигом в отличие от хлор-ионов.

Для изучения каталитических свойств интерметаллидов была разработана установка, состоящая из проточного кварцевого реактора с поворотом потока газа и хроматографа.

Активность катализатора проверялась при окислении модельной смеси газов, содержащей 1,0% C₃H₈, 1,5% CO, 5,8% O₂ и азота до 100%. Эффективность оценивалась по температурной зависимости конверсии CO и пропана. Смесь газов анализировалась хроматографически.

Результаты анализа хроматограмм представлены на рисунках:

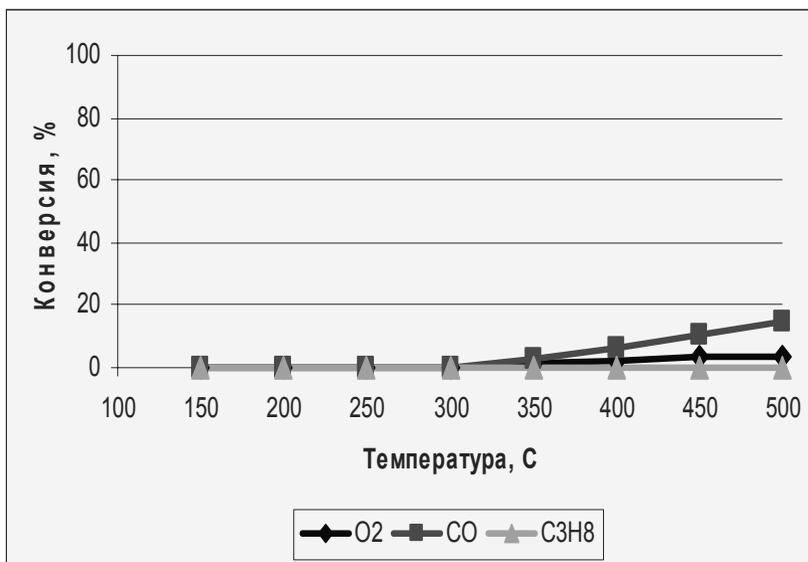


Рис. 4. Конверсия пропана и CO на образце интерметаллида NiAl 100%

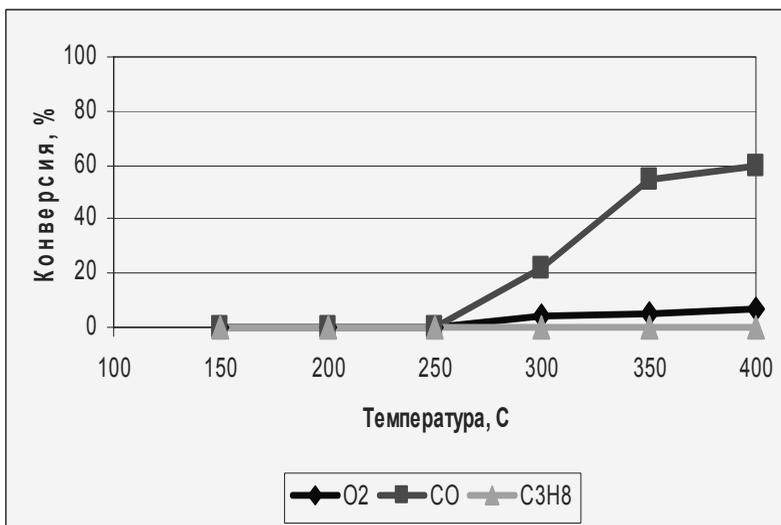


Рис. 5. Конверсия пропана и CO на выщелоченном образце интерметаллида NiAl – CoAl (90%-10%)

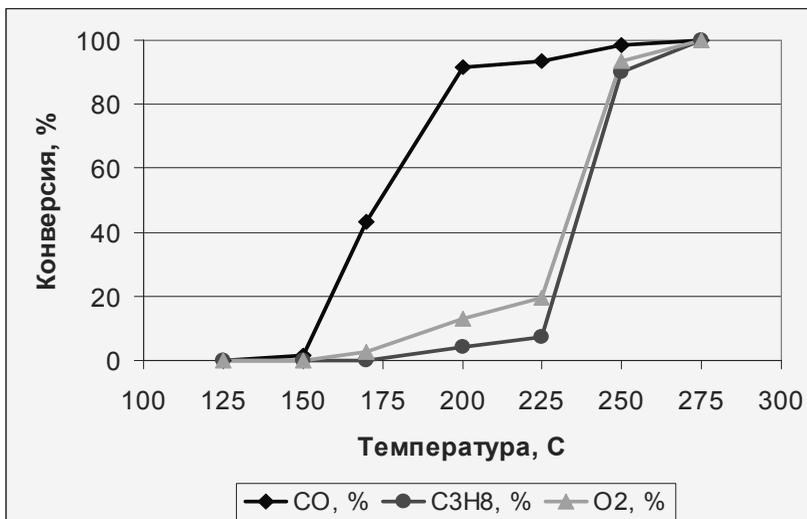


Рис. 6. Конверсия пропана и CO на выщелоченном образце интерметаллида NiAl 100% с нанесением Co₃O₄

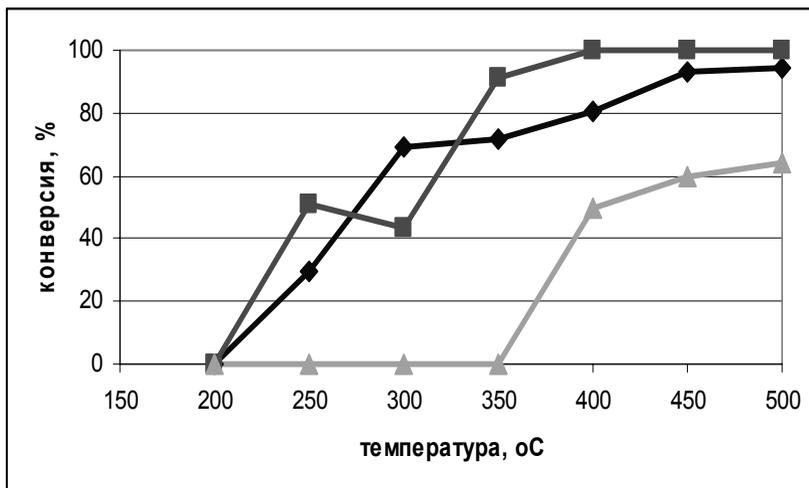


Рис. 7. Конверсия CO и пропана на выщелоченном образце интерметаллида NiAl₃ 100%

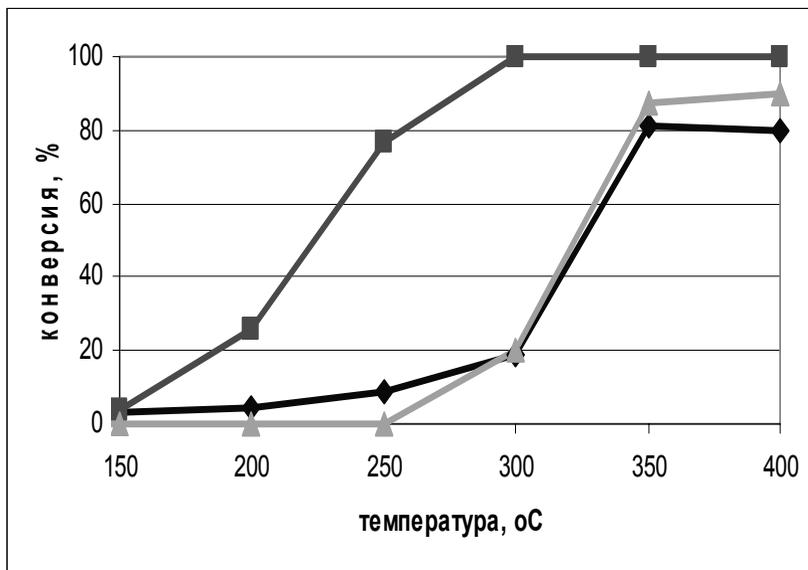


Рис. 8. Конверсия СО и пропана на выщелоченном образце интерметаллида $\text{NiAl}_3 - \text{CoAl}_3$ (90%-10%)

В результате проведенных исследований было установлено, что наибольшей активностью обладают образцы состава $\text{Ni}_3\text{Co}/\text{Al}_3$. Выщелачивание этих образцов дает большую поверхность, по сравнению с $\text{Ni}_3\text{Co}/\text{Al}$.

Были рассмотрены образцы с различным процентным соотношением аллюминидов никеля и кобальта (чистый Ni/Al_3 , 10% $\text{Ni}/\text{Al}_3 - 90\%$ Co/Al_3 , 20% $\text{Ni}/\text{Al}_3 - 80\%$ Co/Al_3 , 30% $\text{Ni}/\text{Al}_3 - 70\%$ Co/Al_3). Увеличение содержания аллюминид кобальта в составе интерметаллида значительно увеличивает активность образца.

Был также синтезирован образец катализатора с активной фазой Co_3O_4 , нанесенной на выщелоченный интерметаллид Ni/Al , который показал наилучший результат.

Все это связано с высокой активностью кобальта при окислении. Задачей дальнейших исследований является нахождение оптимального количества кобальта для достижения высокой активности катализатора, не приводящего к значительному увеличению его стоимости.

Список литературы

1. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н. Изучение каталитических свойств интерметаллидов Ni-Co-Al, полученных методом СВС//Третья всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых.Черноголовка: издательство ИСМАН - 2005. - Тезисы докладов -78с.

2. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н. Разработка и внедрение каталитических систем нейтрализации выхлопных газов на основе СВС-интерметаллидов Ni и Co//Молодежная международная школа-конференция по инновационному развитию науки и техники.Черноголовка: издательство ИСМАН - 2005. - Тезисы докладов - 38с.