

УДК 541.128+541.412+536.46

Влияние механической активации на высокотемпературный синтез Fe_3Al и его каталитические свойства в процессе углекислотной конверсии природного газа

Л. И. ЦАПАЛО¹, Ю. С. НАЙБОРОДЕНКО², Н. Г. КАСАЦКИЙ², Л. А. АРКАТОВА¹¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, проспект Ленина, 36, Томск 634050 (Россия)

E-mail: Tsapalo@sibmail.com

²Отдел структурной макрокинетики Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 10/3, Томск 634021 (Россия)

(Поступила 28.10.11; после доработки 16.11.11)

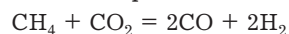
Аннотация

Исследовано влияние механической активации порошковой смеси $3\text{Fe} + \text{Al}$ на структуру механокомпозигов и их эволюцию в ходе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Показано, что существенное снижение характерных для теплового взрыва температур начала тепловыделения и критической температуры теплового взрыва предварительно активированных смесей связано с наличием в агломератах участков с тонкой слоистой структурой, а гетерофазность продуктов синтеза обусловлена относительно невысокой максимальной температурой синтеза. Установлено, что механическая активация систем $\text{Fe}-\text{Al}$ приводит к значительному увеличению каталитической активности интерметаллида Fe_3Al в процессе конверсии метана в синтез-газ, а также к повышению степени конверсии CH_4 и CO_2 до 93 и 91 % соответственно. В случае образца без механоактивации эти показатели составляют всего 15 и 53 % для CH_4 и CO_2 соответственно).

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механическая активация, интерметаллиды, углекислотная конверсия метана

ВВЕДЕНИЕ

Исходным сырьем для получения диметилового эфира, используемого в качестве альтернативного экологичного топлива, служит синтез-газ с соотношением $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$. Последний получают методом углекислотной конверсии метана (УКМ), обеспечивающим эквимолярное соотношение компонентов:



Широкой реализации данного процесса препятствует отсутствие активных, стабильных, резистентных к углеотложению и недорогих катализаторов. В настоящее время известны катализаторы УКМ, представляющие

собой металлы подгруппы железа, нанесенные на оксидную керамику [1, 2]. Аллюминиды Fe и Ni обладают высокой каталитической активностью в процессе УКМ и стойкостью к зауглероживанию, а с экономической точки зрения превосходят известные активные катализаторы на основе благородных металлов (Pt , Ru , Rh и др.) [3].

Наиболее перспективным методом получения катализаторов можно считать самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [4], который основан на использовании внутренней химической энергии исходных реагентов и служит примером самой выгодной организации процесса синтеза в теп-

ловом аспекте. Для многих интерметаллических систем с низкой теплотой образования одной теплоты химической реакции недостаточно для горения, поэтому перед поджиганием исходную смесь необходимо нагревать. Логичное продолжение метода СВС с предварительным подогревом смеси – синтез интерметаллидов в режиме безгазового теплового взрыва. Для гетерогенных смесей металлических порошков в условиях теплового взрыва характерны разнообразные механизмы тепловыделения. Например, плавление одного из реагентов (или появление эвтектического расплава) может приводить к резкому ускорению реакции и переходу ее в режим теплового взрыва. В соответствии с этим для систем Ni–Al и Fe–Al выделены две стадии взаимодействия [5]: реакция в твердой фазе, приводящая к плавному саморазогреву, и мгновенный саморазогрев, происходящий при достижении температуры плавления эвтектики. При достаточно мелких размерах частиц тепловой взрыв может инициироваться уже твердофазной реакцией, как показано в работе [6] на примере системы Ni–Al. Наконец, для некоторых систем (например, Nb–Al [7]), обнаружено, что тепловой взрыв наступает лишь при перегреве образца на 200 К выше температуры плавления алюминия.

Механическая активация (МА) порошковых реакционных смесей может принципиально расширить возможности применения СВС неорганических материалов. Механическая обработка в планетарных шаровых мельницах, вибрационных мельницах или атриторах с ускорением размалывающих тел, достигающим нескольких десятков g , позволяет существенно расширить концентрационные пределы горения, снизить температуру инициирования реакции и в полной мере реализовать твердофазный режим горения [8–13].

Сочетание методов механической активации и СВС позволяет определить пути синтеза материалов с заданными физическими, химическими и механическими свойствами.

В настоящей работе исследовано влияние предварительной МА на высокотемпературный синтез соединения Fe_3Al в режиме теплового взрыва. Взаимодействие в активированных смесях может существенно отличаться от взаимодействия в обычных условиях и обеспе-

чивать высокую активность в условиях окислительно-восстановительной среды процесса углекислотной конверсии метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошки железа карбонильного качества квалификации “ос. ч.” ТУ 6-09-3000-78 (дисперсность <100 мкм) и алюминия марки АСД-4. Фракцию порошка железа нужного размера получали с использованием ситового метода. Смесей порошков стехиометрического состава $3Fe + Al$ (массовая доля Al 13.87 %) подвергали механической активации в шаровой планетарной мельнице МЗ с ускорением $45g$. В барабаны вместимостью 1000 см^3 помещали стальные шары диаметром 5 мм, массой 300 г и смеси порошков массой 30 г. Барабаны заполняли аргоном. Время активации варьировалось от 10 с до 3 мин. Во избежание перегрева смеси через каждые 30 с вращения мельницу останавливали на 15–20 мин. Активированную смесь засыпали в стаканчик из тонкой стальной сетки диаметром 15 мм и высотой 40 мм. Стаканчик с порошком и вольфраморениевой термопарой (диаметром 100 мкм) в центре устанавливали в трубчатую печь электросопротивления, заполняли реакционную камеру вместимостью 5 л аргоном ($P = 10^5$ Па) и нагревали с постоянной скоростью $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры начала теплового взрыва. Показания термопары записывали с помощью АЦП (ЛА2м5РСІ). Из термограммы определяли температуру начала тепловыделения T_0 , критическую температуру теплового взрыва T_0^k и максимальную температуру T_{max} . Оставшуюся смесь (15–20 г) рассеивали с помощью набора стандартных сит, строили распределение по размерам частиц (гистограммы) для каждого времени активации. Фазовый состав активированных смесей и синтезированных продуктов определяли на дифрактометре ДРОН-УМ-1 с использованием CoK_α -излучения. Микроструктуру образцов исследовали с помощью металлографического метода (Axiovert 200M) и метода микрорентгеноспектрального анализа (Camebax). Для выявления микроструктуры отбирали гранулы дисперсностью 600–1000 мкм и заливали их эпоксид-

ной смолой. После затвердевания образцы шлифовали и полировали, далее применяли специально подобранный травитель состава $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$. 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 ГХ 1000.1”. Для определения CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , H_2O , N_2 , H_2 , CO использовали сорбент Carbosieve S II. Условия хроматографирования: скорость газа-носителя (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 [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По мнению ряда авторов [15], максимальный эффект от предварительной механической активации реакционных смесей металлических порошков достигается при высоком уровне пластичности обоих компонентов смеси. На ранних стадиях механической активации таких систем происходит селективное образование отдельных агломератов, содержащих ультрадисперсную смесь исходных компонентов в виде тонких слоев. Дальнейшая активация приводит к росту образовавшихся ранее композитных частиц с одновременным утолщением слоев. Такую слоистую структуру можно сравнить с набором множества диффузионных пар разнородных металлов с хорошим физическим контактом между слоями.

Выбранные нами марки порошков железа и алюминия, как и их смеси, характеризовались необходимым уровнем пластичности.

На рис. 1 представлены термограммы теплового взрыва неактивированной и активированных смесей с разным временем механической обработки. Видно, что прессованный образец, приготовленный из исходной (неактивированной) смеси “вспыхнул” при температуре чуть выше 700 °С (см. рис. 1, кривая 1). Максимальная температура теплового взрыва при этом составила 1150 °С. Критическая

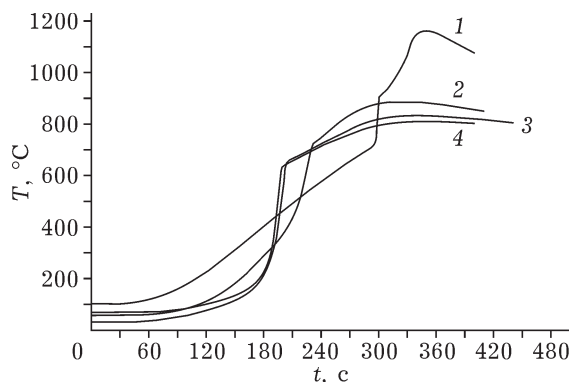


Рис. 1. Термограммы теплового взрыва исходного (1) и механоактивированных образцов $3\text{Fe} + \text{Al}$ (2–4). Продолжительность механоактивации, с: 10 (2), 60 (3), 150 (4).

температура теплового взрыва для образца несколько выше эвтектической (655 °С) и температуры плавления алюминия (660 °С) [16]. При этом температура начала химической реакции и критическая температура теплового взрыва практически совпадают. Перегрев, который составил 50 °С, можно объяснить наличием оксидной пленки на порошках и относительно небольшой площадью межчастичного контакта. Перегиб при 900 °С и некоторое замедление химической реакции свидетельствуют о стадийности процесса, что может быть связано с большим разбросом по дисперсности порошка железа, а также с диффузионным торможением через слой продукта.

Механическая активация в течение 10 с приводит к изменению профиля термограммы (см. рис. 1, кривая 2) и снижению всех характерных температур теплового взрыва. Так, температура начала химической реакции $T_0 = 350$ °С, а критическая температура теплового взрыва $T_0^k = 500$ °С. При этом максимальная температура теплового взрыва равна 900 °С. При температуре 750 °С на термограмме наблюдается излом, свидетельствующий о переходе стадии быстрой химической реакции в стадию догорания. Дальнейшее увеличение времени активации до 15, 30 и 60 с приводит к снижению всех характерных температур теплового взрыва. Так, термограммы, соответствующие времени активации 60 с и более (вплоть до 2.5 мин), практически идентичны (см. рис. 1, кривые 3, 4). Уже при активации в течение 60 с $T_0 = 200$ °С, $T_0^k = 350$ °С, $T_{\text{max}} = 820$ °С. Точка перегиба на кривых 3, 4 соответствует 660 °С, т. е. тем-

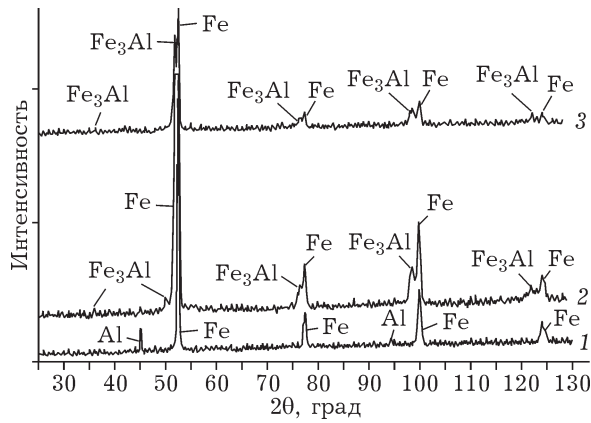


Рис. 2. Рентгенограммы реакционных смесей: 1 – Fe + 13,87 мас. % Al после МА в течение 2,5 мин до СВС; 2 – 3Fe + Al после СВС без МА; 3 – 3Fe + Al, механоактивированные в течение 2,5 мин после СВС.

пературе плавления алюминия. Последующее замедление химической реакции связано с диффузионным торможением в слое продукта.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 2), МА в течение 150 с не приводит к обра-

зованию каких-либо фаз. На рентгенограмме присутствуют только линии Fe и Al (см. рис. 2, кривая 1). Продукты синтеза активированных и неактивированных смесей многофазны (см. рис. 2, кривые 2, 3). Помимо линии основной фазы Fe₃Al, на рентгенограммах присутствуют линии фазы α-Fe.

Процесс образования агломератов в ходе МА, или, как часто их называют, механокомпозитов, в двухкомпонентных системах достаточно подробно описан авторами работ [9, 13, 15]. Как правило, с первых секунд механического воздействия в системе образуются агломераты, состоящие из наиболее мелких частиц исходных композитов, размер некоторых не превышает 100–200 мкм. С увеличением продолжительности МА агломераты укрупняются, внутри их формируется слоистая беспористая структура. При металлографическом исследовании слоистых механокомпозитов системы (3Fe + Al) обнаруживаются некоторые структурные особенности.

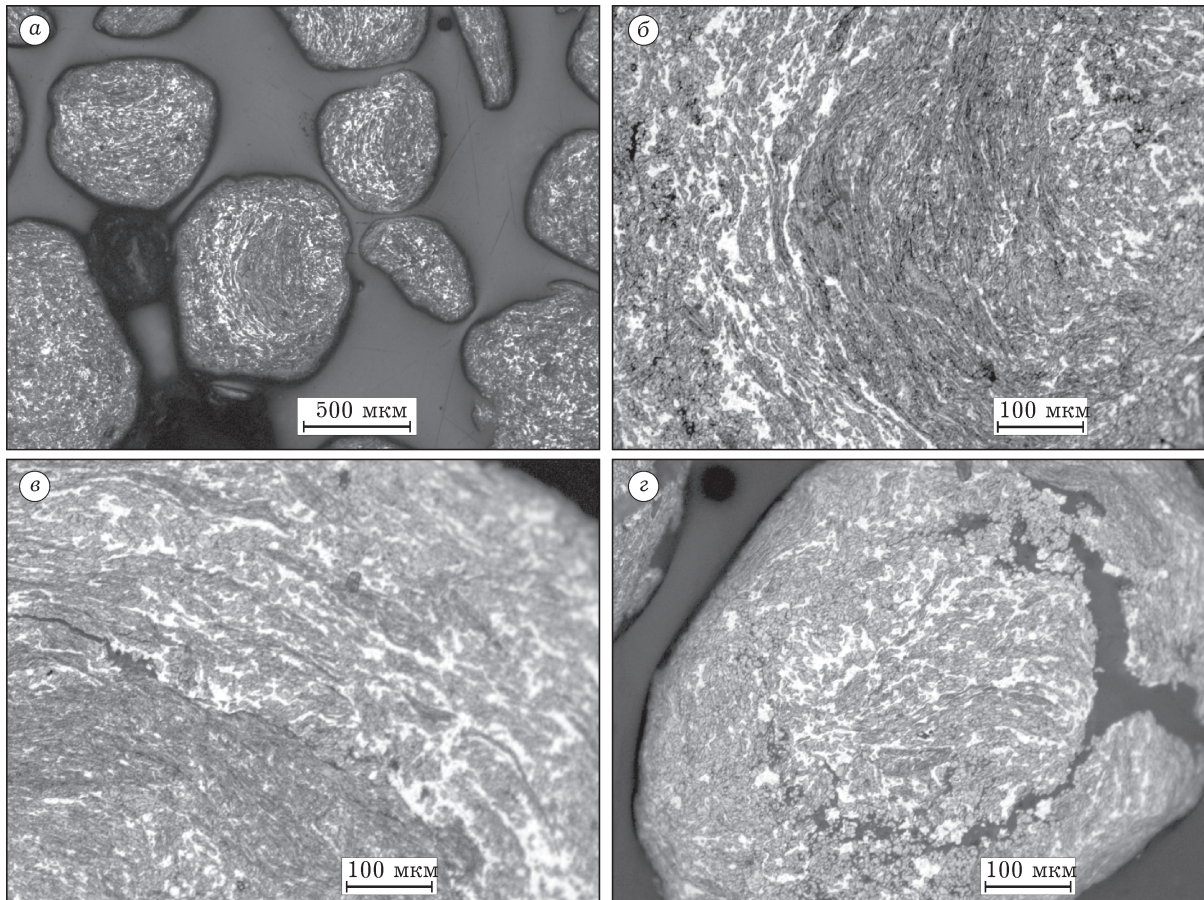


Рис. 3. Микроструктура механокомпозитов, активированных в течение 150 с: а – общий вид, б – слоистая структура, в – протяженная трещина, г – интенсивное трещинообразование в результате применения МА.

Так, благодаря довольно широкому разбросу размеров частиц железа по размерам (5–100 мкм) в центре механокомпозитов (рис. 3, а, б) слоистая структура выражена особенно четко, а сами слои имеют минимальную толщину. В то же время соседние участки содержат довольно крупные скопления частиц железа и алюминия, в которых образование тонкой слоистой структуры еще не завершено, видна остаточная пористость. С другой стороны, продолжительность МА в 150 с для многих образовавшихся агломератов становится критичной, так как в структуре некоторых механокомпозитов (см. рис. 3, в, г) наблюдаются довольно протяженные и хорошо выраженные трещины.

Наличие структурных различий в объеме отдельных механокомпозитов связано с полидисперсностью железа и фазовым составом продукта. На рис. 4, а представлены изображения внутренней структуры механокомпозита, полученные с применением детектора обратноотраженных электронов. По данным локального микрорентгеноспектрального анализа (табл. 1), исследуемый механокомпозит состава Fe + 13.87 мас. % Al (время механоактивации 150 с) содержит исходные компоненты – Fe (точки 1, 2, 4, 9, 10, 13, 14) и Al (5, 11, 12). Участки, обозначенные точками 3, 6, 7, 8, содержат и железо и алюминий, что обусловлено попаданием в диаметр пучка (2–3 мкм) нескольких чередующихся слоев Fe и Al.

ТАБЛИЦА 1

Результаты локального рентгеноструктурного анализа механокомпозита (Fe + 13.87 мас. % Al, МА в течение 2.5 мин)

Номер точки	Элементный состав, ат. %	
	Fe	Al
1	99.270	0.730
2	99.819	0.181
3	59.203	40.797
4	99.642	0.358
5	8.095	91.905
6	68.889	31.111
7	39.100	60.900
8	67.761	32.239
9	92.366	7.634
10	99.818	0.182
11	8.330	91.670
12	1.442	98.558
13	99.771	0.229
14	99.849	0.151

ТАБЛИЦА 2

Результаты локального рентгеноструктурного анализа продуктов СВС (Fe + 13.87 мас. % Al, МА в течение 2.5 мин)

Номер точки	Элементный состав, ат. %	
	Fe	Al
1	77.014	22.986
2	99.933	0.067
3	77.366	22.634
4	100.00	0
5	75.818	24.182
6	81.024	18.976
7	86.339	13.661
8	97.580	2.420

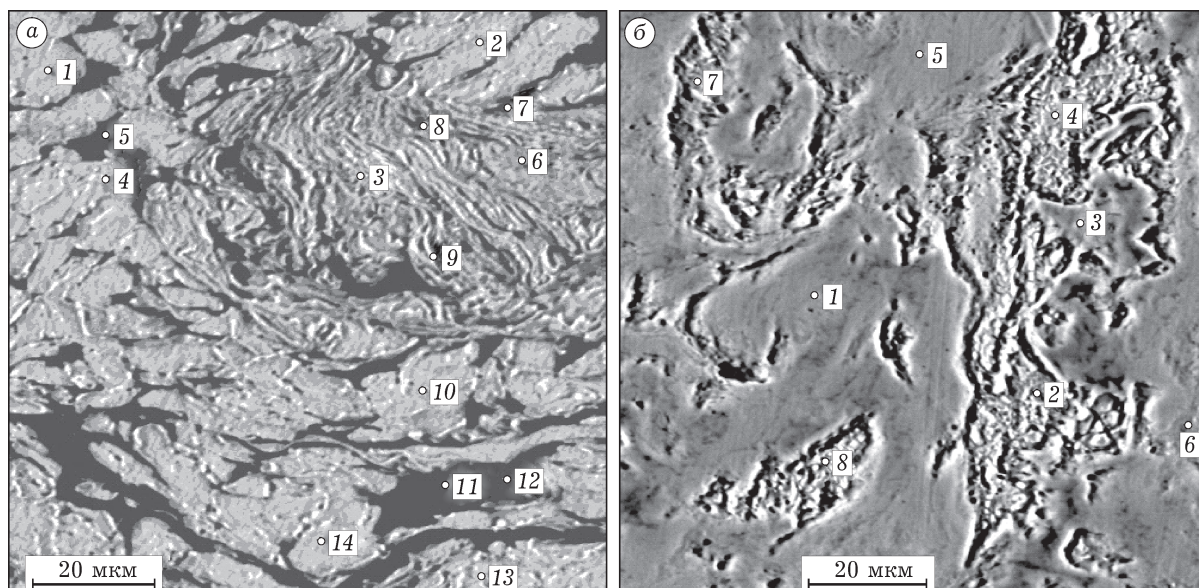


Рис. 4. РЭМ-изображение внутренней микроструктуры образцов после МА (а) и продуктов СВС (б).

Микроструктура продуктов синтеза в отраженных электронах показана на рис. 4, б. Из данных локального микрорентгеноспектрального анализа (табл. 2) следует, что продукт синтеза преимущественно сложен крупнозернистой фазой Fe_3Al (см. рис. 4, б, точки 1, 3, 5) и мелкоячеистой разветвленной подструктурой, состоящей из чистого железа (точки 2, 4, 8) и раствора алюминия в железе (точки 6, 7). При этом области раствора расположены по границам, разделяющим фазы Fe_3Al и $\alpha\text{-Fe}$.

Исследована каталитическая активность образцов, синтезированных из неактивированных (исходных) и активированных смесей. Для сравнения использовали образец массивного железа, которое перед дроблением подвергалось прессованию в различных пресс-формах на гидравлическом прессе. Для исследований отобрана фракция размером 400–1000 мкм.

Активированная в течение 2.5 мин смесь представляет собой агломераты различных размеров. После СВС агломераты сохраняли свою форму, не оплавливались и не сварива-

лись между собой. Установлено, что максимальную каталитическую активность при температуре 950 °С проявляет интерметаллид Fe_3Al со временем МА 2.5 мин, полученный на основе смесей железа и алюминия, механообработанных до получения механокомпозитов определенного размера и далее подвергнутых СВС (рис. 5). Кроме того, в случае этого интерметаллида степени конверсии CH_4 и CO_2 резко возрастают с повышением температуры и достигают максимума при температуре 850 °С.

Образец Fe_3Al , полученный методом СВС без предварительной МА смеси, характеризуется средними значениями степени конверсии и выхода целевых продуктов. В данном случае, согласно данным РФА, образец подвергается карбидизации с образованием фазы Fe_3C , которая блокирует активную поверхность катализатора и тем самым дезактивирует ее.

Степени конверсии CH_4 и CO_2 в случае образца сравнения (массивного железа) не превышали 15 %, как и выходы H_2 и CO (12 %). Согласно данным РФА, этот образец подверг-

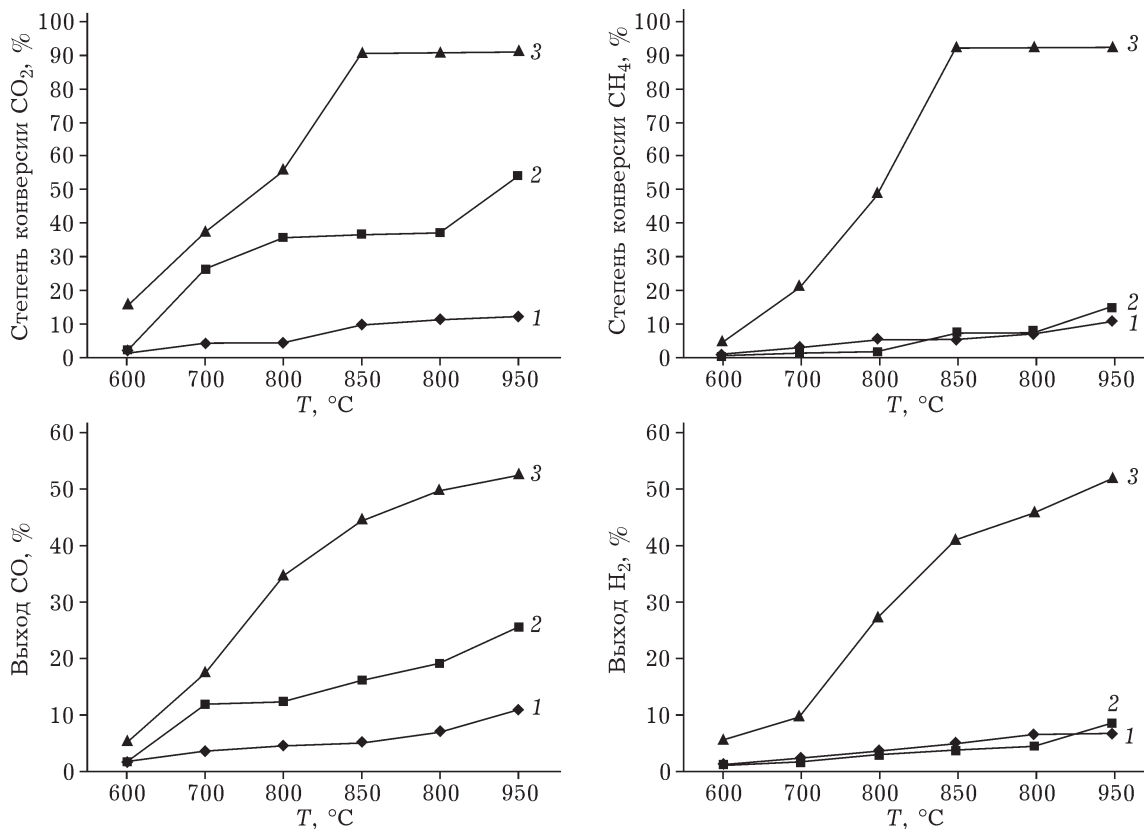


Рис. 5. Каталитические данные, полученные в процессе углекислотной конверсии метана ($\nu(\text{CO}_2 + \text{CH}_4) = 100$ мл/мин, объем катализатора 1 см^3) для образцов состава Fe (1) и Fe + 13.87 мас. % Al после СВС (2) и после МА в течение 2.5 мин и СВС (3).

ся интенсивному окислению фазы α -Fe до оксида FeO с образованием карбида FeC. Таким образом, дезактивация массивного железного катализатора происходит вследствие экранирования каталитически активных центров (Fe⁰) фазами оксида и карбида.

На основании данных РФА и диаграммы состояния системы Fe–Al [16] с массовой долей алюминия 13–20 % при температурах свыше 552 °С (выше температуры разрушения фазы Fe₃Al) можно предположить, что непосредственно в ходе каталитического процесса фаза Fe₃Al частично разрушается и трансформируется в твердый раствор Al в α -Fe. Вероятно, в качестве каталитически активного центра будет выступать железо (Fe⁰), образующееся в высокодисперсном состоянии при разрушении основной фазы Fe₃Al. Кроме того, при температуре свыше 900 °С происходит полиморфный переход железа α -модификации с объемно центрированной структурой в железо γ -модификации с гранецентрированной структурой. Данная модификация железа характеризуется более высоким значением параметра решетки, что обеспечивает хорошую растворимость в ней углерода и, следовательно, замедление процессов углеобразования по механизму карбидного цикла [1].

Благотворное влияние МА на каталитические показатели процесса конверсии метана в синтез-газ также может быть связано с тем, что в результате МА образуются двумерные (поверхностные) дефекты и дислокации, которые способствуют увеличению каталитической активности твердых тел [1]. Кроме того (см. рис. 1), в случае МА значительно снижаются температуры синтеза, что приводит к получению образцов с более высокой пористостью (в отличие от образцов, полученных при высоких температурах СВС без МА) и, соответственно, с более высокой удельной поверхностью. В результате возрастает количество доступных для реагентов активных центров на единицу поверхности контактов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механическая активация порошковой смеси 3Fe + Al приводит к образованию меха-

нокомпозитов, состоящих из структурно-разнородных участков, что обусловлено полидисперсностью частиц железа. Существенное снижение характерных для теплового взрыва температур T_0 , T_0^k и T_{max} предварительно активированных смесей связано с наличием в агломератах участков с тонкой слоистой структурой; гетерофазность продуктов синтеза обусловлена относительно невысокой T_{max} . Применение МА систем Fe–Al способствует значительному увеличению каталитической активности интерметаллида Fe₃Al (степени конверсии CH₄ и CO₂ достигают 93 и 91 % соответственно, для образца без МА эти показатели составляют 15 и 53 % соответственно) в процессе конверсии метана в синтез-газ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Арутюнов В. С., Крылов О. В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. С. 353.
- 2 Richardson J. T., Garriat M., Hung J.-K. // *Appl. Catal.* 2003. Vol. 255. P. 69.
- 3 Пат. 2351392 РФ, 2009.
- 4 Пат. 2088668 Франция, 1972; Пат. 3726643 США, 1973; Пат. 1321084 Англия, 1974.
- 5 Итин В. И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989. С. 77–82.
- 6 Гаспарян А. Г., Штейнберг А. С. // *ФГВ* 1988. Т. 24, № 3. С. 67–74.
- 7 Kachemyer C. R., Rogachev A. S., Varma A.P. // *J. Mater. Res.* 1995. Vol. 10. P. 2250–2270.
- 8 Korchagin M.A., Grigorieva T. F., Barinova A. P., Lyakhov N. Z. // *J. Self-Propagating High-Temp. Synth.* 2000. Vol. 9, No. 3. P. 307–320.
- 9 Bernard F., Gaffet E. // *J. Self-Propagating High-Temp. Synth.* 2001. Vol. 10, No. 2. P. 109–132.
- 10 Grigorieva T., Korchagin M., Lyakhov N. // *KONA Powder and Particles.* 2002. Vol. 20. P. 144–158.
- 11 Bernard F., Souha H., Gaffet E., Zenkour M., Gillot B., Niepce J. C. // *J. Self-Propagating High-Temp. Synth.* 2000. Vol. 9, No. 1. P. 1–14.
- 12 Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Барина А. П., Ляхов Н. З. // *ФГВ* 2003. Т. 39, № 1. С. 51–59.
- 13 Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Барина А. П., Ляхов Н. З. // *ФГВ* 2003. Т. 39, № 1. С. 60–68.
- 14 Галактионова Л. В., Аркатова Л. А., Курина Л. Н., Горбунова Е. И., Белоусова В. Н., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н. Г., Голобоков Н. Н. // *ЖФХ* 2008. Т. 82, № 1. С. 1–5.
- 15 Bernard F., Gaffet E. // Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса / Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка: Территория, 2003. С. 188–199.
- 16 Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. П. Лякишева. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. С. 144.