

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ СВС АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ И ЕГО ИЗМЕНЕНИЕ С ТЕМПЕРАТУРОЙ

Л.А. Аркатова, А.Н. Шмаков, М.Р. Шарафутдинов

Выполнены рентгенодифракционные эксперименты по исследованию фазового состава катализаторов углекислотного риформинга метана на основе продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза алюминиды никеля и его изменение с температурой в условиях реакционной среды. В результате проведенного исследования установлено, что образцы катализаторов представляют собой смесь фаз интерметаллида, твердого раствора алюминия в никеле и металлического никеля. В процессе реакции фазовый состав образца практически не меняется. При продолжительных временах реакции происходит насыщение образца углеродом и появление графита на поверхности катализатора, что ведет к его дезактивации в ходе конверсии метана.

Ключевые слова: катализатор, интерметаллид.

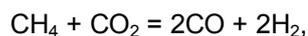
Введение

Из существующих нефтяных источников углеводородов - уголь, природный газ, древесина, биомасса и др. – наиболее перспективным для производства топлива представляется природный газ. Одним из альтернативных видов топлива является диметиловый эфир (ДМЭ). Благодаря высокой упорядоченности химического состава данного топлива, его высокому цетановому числу (55-60) и высокой дисперсии горючего, подаваемого в двигатель в газовой фазе, двигатель внутреннего сгорания, работающий на ДМЭ, имеет легкий запуск, функционирует плавно и мощно без раздражающего шума и дает бесцветный и экологически чистый выхлоп. Поэтому решение вопроса получения ДМЭ относительно недорогим способом, например, посредством углекислотной конверсии метана, имеет важное значение.

При переработке природного газа первой стадией практически всегда является получение синтез-газа, из которого в дальнейшем получают различные химические продукты [1]. В России для получения синтез-газа реализован только метод паровой конверсии метана, где в качестве окислителя используется вода [2]. Однако, метод имеет свои недостатки – высокая стоимость перегретого водяного пара, образование значительных избыточных количеств CO_2 , получаемый синтез-газ удобен для синтеза аммиака, но неудобен для синтеза диметилового эфира, метанола, уксусной кислоты и углеводородов по методу Фишера-Тропша [3,4].

Одним из наиболее привлекательных способов переработки природного газа явля-

ется углекислотная конверсия метана (УКМ) [1-6], включающая протекание следующей реакции:



$$\Delta H_{298}^0 = 247 \text{ кДж/моль}$$

Здесь следует подчеркнуть, что состав образующегося синтез-газа соответствует мольному соотношению компонентов $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$, что является весьма благоприятным для синтеза диметилового эфира.

Наиболее активными катализаторами для процесса конверсии метана углекислым газом являются системы, аналогичные катализаторам реакции паровой конверсии из-за близости механизмов их протекания [1-4]. Активными катализаторами являются системы на основе никеля и благородных металлов. Никель является наиболее подходящим активным компонентом для промышленной реализации процесса, что связано с его высокой активностью и относительно низкой стоимостью. Главной проблемой для промышленной реализации данной реакции является большая вероятность образования кокса на поверхности катализатора в термодинамически благоприятных для этого условиях углекислотной конверсии метана, что способствует дезактивации контакта и закупорке реакторов.

Интерметаллид Ni_3Al зарекомендовал себя как весьма перспективный материал, обладающий высокой термостабильностью, теплопроводностью, устойчивостью в агрессивных средах и проявляющий каталитические свойства в процессе углекислотного ри-

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ СВС АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ И ЕГО ИЗМЕНЕНИЕ С ТЕМПЕРАТУРОЙ

форминга метана [5,6]. Разработка каталитических систем на основе интерметаллидов никеля для обеспечения высокой активности и стабильности работы данного контакта в условиях окислительно-восстановительной среды процесса углекислотной конверсии метана является новой и весьма актуальной задачей.

Цель данной работы – исследование изменения фазового состава катализатора на основе Ni_3Al , полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), до и после работы в каталитическом реакторе в процессе УКМ, а также непосредственно в условиях реакционной среды на начальных этапах реакции.

Приготовление образцов

Синтез катализаторов осуществлен из смесей предварительно просушенных в вакууме порошков никеля (ПНЭ-1), алюминия (АСД-4). Непосредственно синтез катализаторов проводился в бомбе постоянного давления объемом 3 л. Атмосфера – аргоновая. В поверхностном слое спрессованного образца возбуждалась химическая реакция, которая самопроизвольно распространялась в виде волны горения, бегущей вдоль оси заготовки, оставляя за собой остывающий продукт. Полученный в виде штабика образец подвергался дроблению и просеиванию. Для каталитических исследований отбиралась фракция с размером частиц в пределах 1000-600 мкм для каждой из полученных систем.

Описание эксперимента

Рентгенодифракционные исследования образцов алюминида никеля были проведены в Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, в бункере синхротронного излучения (СИ) накопителя электронов ВЭПП-3. Прецизионные исследования исходных образцов, а также образцов после каталитических испытаний, выполнялись на станции «Аномальное Рассеяние» на канале СИ №2. Исследования *In Situ* изменения структуры и фазового состава образцов в условиях реакционной среды при высоких температурах проводились на станции «Дифракционное Кино» на канале №5 с использованием высокотемпературной камеры-реактора Anton Paar XRK-900.

Рентгенограммы на станции «Аномальное Рассеяние» были получены в диапазоне углов $2\theta = 20-80^\circ$ с шагом сканирования $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и временем накопления в точке 3

сек. Длина волны излучения $\lambda = 0.15400$ нм. Регистрация рентгенограмм на станции «Дифракционное Кино» осуществлялась позиционно-чувствительным детектором ОД-3-350 производства Института ядерной физики СО РАН. Диапазон регистрации детектора составляет $\sim 30^\circ$, дискретность по углу $\sim 0.01^\circ$. Градуировку детектора производили по рентгенограмме стандартного образца SRM-676, представлявшего собой порошок корунда, аттестованного Национальным институтом стандартов и технологий, США. Детектор был установлен так, чтобы центр его располагался под углом 39° к первичному монохроматическому пучку, соответственно, угловой диапазон регистрации рентгенограмм составлял $2\theta \approx 24-54^\circ$. В этом диапазоне находятся основные рефлексы исследуемых интерметаллидов и их составляющих. Время набора рентгенограммы варьировалось от 1 до 3 минут на кадр. Съемка производилась при пошаговом подъеме температуры от комнатной до 300°C , затем через 100° до 600°C , затем через 50° до 900°C . Длина волны излучения на станции «Дифракционное Кино» $\lambda = 0,15100$ нм.

Была исследована серия образцов на основе интерметаллида Ni_3Al . Первый образец (матрица) представлял собой непосредственно продукт СВС, размолотый и отсеянный до фракции 10–100 мкм. Второй образец после синтеза и диспергирования был подвергнут имплантации ионами платины с плотностью потока 10^{16} ион/см². Для каждого из образцов были проведены по три серии измерений: в атмосфере метана, углекислого газа и их смеси в мольном отношении 1:1.

Результаты и их обсуждение

В базе данных порошковой дифракции ICDD присутствуют несколько записей, соответствующих интерметаллиду Ni_3Al . Все эти записи содержат рентгенограммы кубической фазы и отличаются параметрами элементарной ячейки. Значения параметров лежат в интервале 0,3553 – 0,3572 нм, т.е. разброс параметров составляет 0.5%. Такое отличие обусловлено небольшими отклонениями состава интерметаллида от стехиометрического. По данным прецизионной дифрактометрии исследуемые образцы в исходном состоянии представляют собой интерметаллид Ni_3Al , рентгенограммы которого с хорошей точностью совпадают с приведенными в базе данных ICDD рентгенограммами алюминида никеля (PDF-2 №65-144). Отмечено значительное уширение рефлексов образца, что

может быть вызвано большой концентрацией микронапряжений и дефектов упаковки в образце, а также наличием дополнительных фаз с близкими параметрами элементарной ячейки и уширенными рефлексамии. О значительной концентрации дефектов упаковки и микронапряжений свидетельствуют также слабые разнонаправленные смещения рефлексов относительно их теоретически рассчитанных положений и неравномерное уширение рефлексов с увеличением угла дифракции. Это представляется вполне логичным, учитывая существенно неравновесный характер процесса синтеза исследуемого интерметаллида. Кроме основной фазы в образце присутствуют следовые количества кварца и корунда, их содержание не превышает долей процента (рисунок 1). Как и следовало ожидать, фаза платины на рентгенограмме образца, подвергнутого имплантации, не проявляется, поскольку, во-первых, ее содержание в образце мало, а во-вторых, по условиям имплантации она должна присутствовать в образце в ультрадисперсном состоянии.

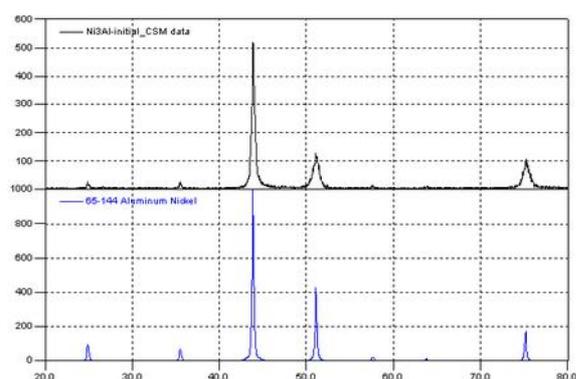


Рисунок 1 – Рентгенограмма исходного образца Ni_3Al и ее сопоставление с расчетной рентгенограммой

В процессе нагрева образцов в различных средах в высокотемпературной камере-реакторе во всех случаях происходит сужение основных рефлексов в результате отжига дефектов упаковки и микронапряжений. При этом вблизи рефлексов основной фазы появляются дополнительные рефлексы, которые были неразличимы на рентгенограммах исходных образцов вследствие значительной ширины рефлексов и их перекрывания. С повышением температуры рефлексы сместились в сторону меньших углов вследствие теплового расширения. Экстраполяцией термической зависимости положений этих рефлексов к комнатной температуре был опре-

делен качественный фазовый состав образцов. Установлено, что после нагрева исследуемые образцы содержат фазу стехиометрического Ni_3Al , фазу неупорядоченного твердого раствора алюминия в никеле, фазу металлического никеля и частично упорядоченную фазу $NiAl$ (рисунок 2). Фаза интерметаллида Ni_3Al соответствует записи №65-144 базы данных ICDD PDF-2. Количество этой фазы в образце оценивается приблизительно в 70-75%. Неупорядоченный твердый раствор алюминия в никеле соответствует по структуре металлическому никелю с увеличенным параметром элементарной ячейки.

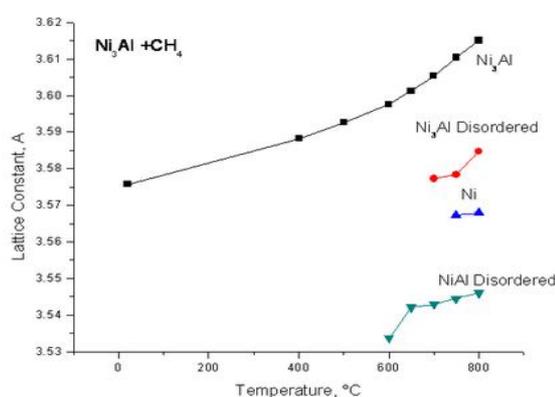


Рисунок 2 – Изменение с температурой параметров решетки фаз, присутствующих в образце

По условиям синтеза содержание алюминия в таком твердом растворе должно быть порядка 25 ат. %, однако, оценка по правилу Vegarda дает значение ~15 ат. %. Содержание этой фазы в образце оценивается в 15-20%. Фаза металлического никеля соответствует записи №4-850 базы данных ICDD PDF-2. Ее содержание в образце составляет не более 5%. Наконец, частично упорядоченная фаза $NiAl$ соответствует записи №44-1185, ее состав, согласно базе данных ICDD PDF-2, $Ni_{1.1}Al_{0.9}$, количество ее оценивается приблизительно в 1-2%.

На протяжении всего эксперимента какие-либо новые фазы, кроме перечисленных, не были зарегистрированы. Однако обращает на себя внимание характер изменения с температурой параметра решетки интерметаллида Ni_3Al в среде метана. В данном случае в диапазоне температур свыше 600°C наблюдался слабо нелинейный рост параметра решетки с увеличением температуры. Это отмечается как для матрицы Ni_3Al , так и для платинированного образца.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ СВС АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ И ЕГО ИЗМЕНЕНИЕ С ТЕМПЕРАТУРОЙ

В атмосфере углекислого газа при температурах $>800^{\circ}\text{C}$ становится заметной слабая асимметрия рефлекса интерметаллида в сторону меньших углов. Предположительно, такая асимметрия вызвана образованием карбонизированного интерметаллида. В базе данных ICDD PDF-2 имеется запись №29-58, соответствующая стехиометрическому карбиду $\text{Ni}_3\text{AlC}_{0.5}$. Структура этого соединения родственна структуре интерметаллида и имеет увеличенный параметр элементарной ячейки. Можно предположить, что в атмосфере углекислого газа происходит насыщение катализатора углеродом, и при соответствующих температуре и продолжительности процесса может быть получен стехиометрический карбид.

Такое предположение косвенно подтверждается анализом образцов после реакции в атмосфере эквимолярной смеси углекислого газа и метана в течение нескольких суток. На рентгенограмме матрицы Ni_3Al после трех суток в реакции наблюдается значительная асимметрия рефлекса интерметаллида в сторону меньших углов, что свидетельствует о появлении нестехиометрической фазы карбида (рисунок 3).

Еще более отчетливо появление карбида заметно на рентгенограмме платинированного образца после 5 суток в реакции. Хотя стехиометрического карбида по-прежнему не наблюдается, тенденция к его образованию весьма существенна. Кроме того, в области углов $\sim 26^{\circ}$ появляется рефлекс слабой интенсивности, возможно соответствующий 2H-политипу графита.

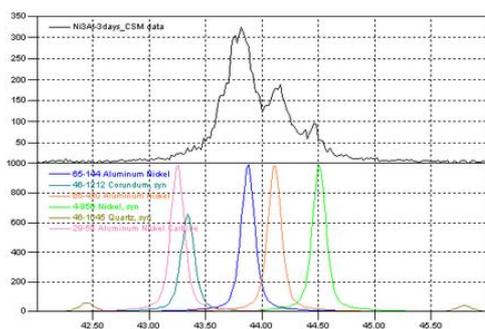


Рисунок 3 – Рентгенограмма образца Ni_3Al после трех суток в реакции

Заключение

В результате проведенного исследования установлено, что образцы катализаторов процесса углекислотного риформинга метана на основе алюминида никеля, полученные методом СВС, представляют собой смесь фаз интерметаллида, твердого раствора алюминия в никеле и металлического никеля.

В процессе реакции фазовый состав образца практически не меняется. При продолжительных временах реакции происходит насыщение образца углеродом и появление графита на поверхности катализатора, что ведет к его дезактивации в ходе конверсии метана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bradford, M.C.J. and Vannice, M.A. CO_2 reforming of CH_4 // *Catalysis Reviews, Science and Engineering*. 1999. V. 41. №1. P. 1-42.
2. Попова, Н.М., Досумов, К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов // Алматы 2007
3. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ // М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.
4. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 12. С. 19-33.
5. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В., Курина Л.Н., Белоусова В.Н., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. Углекислотная конверсия метана на алюминидах никеля // *Журнал физической химии*. 2006. т.80. №8. с.1403-1406.
6. Arkatova L.A., Kurina L. V., Galaktionova, L. V. /The influence of modifying admixtures on the catalytic properties of the Ni_3Al intermetallic compound in the conversion of methane with carbon dioxide // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2009. Vol. 83, № 4, p. 624-629

Аркатова Л.А. к.х.н., доц., Томский государственный университет, тел. (3822) 42-07-80, (3822) 47-34-49, **Шмаков А.Н., Шарафутдинова М.Р.**, shmakov@academ.org

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОАЛМАЗОВ В СМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ПУТЬ ПОВЫШЕНИЯ КОНТАКТНОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОДШИПНИКОВ КАЧЕНИЯ

Л.Н. Образцов

Проведено исследование по изучению влияния наноалмазов, содержащихся в смазке подшипника качения, на его контактную долговечность. Показано, что добавление наноалмазов в базовую смазку подшипников качения в небольших концентрациях уменьшает шероховатость дорожек качения подшипников на 30%, а количество дефектов – на 40%, что позволяет значительно увеличить долговечность подшипников качения. Установлено, что использование наноалмазов в качестве добавок возможно не только к пластичным смазкам, но так же к маслам и СОЖ, что делает их применение универсальным для многих видов трибосопряжений.

Ключевые слова: наноматериалы, смазка подшипника качения.

Известно, что наиболее частой причиной выхода подшипников из строя является усталость, вызывающая ухудшение поверхности колец, приводящее к нагреву и, иногда, к механическому поломкам. Одним из путей повышения контактной долговечности подшипников качения является применение современных смазочных материалов, к числу которых смазочные композиции с наноматериалами.

Кроме традиционных методов модификации нанопорошками металлов, весьма перспективными в смазочных материалах различного назначения оказались ультрадисперсные алмазографитовые порошки, которые добавляются не только в масла, но и в пластичную смазку.

Анализ показал, что наличие адсорбированных слоев частиц ультрадисперсного алмазографита (шихта) в значительной мере ослабляет силы адгезионного взаимодействия между трущимися поверхностями. Однако, добавленная в смазочную композицию алмазографитовая шихта, кроме наноалмазов, содержит значительное количество негорючих примесей, которые загрязняют смазку.

По мнению автора, одним из наиболее перспективных является использование смазочных композиций, модифицированных наноалмазами (НА). Именно такой наноалмаз получен (патент РФ №2081821) из алмазно-углеродной шихты детонационного синтеза путем глубокой химической очистки, который имеет количество негорючих примесей менее 0,1% с размером частиц 3-4 нм.

Механизмы действия НА в смазочной композиции проявляются в нескольких направлениях, а именно [1]:

- неоднородности на поверхностях трения заполняются углеродными кластерами, за счет этого уменьшаются граничное трение и износ;

- наблюдается эффект последействия (свыше 60 час.) после замены смазочной композиции на масло-основу; этот эффект связан с прочным механическим, адсорбционным и диффузионным закреплением углеродных кластеров на поверхностях трения;

- кластеры НА при больших нагрузках и максимальном вытеснении жидкой фазы между поверхностями трения работают как микродшипники качения, что обеспечивает рост предельных нагрузок, которые выдерживает пара трения.

Проведено исследование по изучению влияния наноалмазов, содержащихся в смазке подшипника качения, на его контактную долговечность. В работе применялись шариковые радиальные подшипники 6205-2RS (ГОСТ 520-2002), в качестве исходной смазки использовался Литол-24 (ГОСТ 21150-87). Модификатором исходной смазки выступал наноалмаз.

Испытания подшипников на контактную долговечность проводились на специальной машине ВНИПП-543 [2]. Для оценки параметров шероховатости поверхностей качения использовали профилограф-профилометр «Talysurf-5M» (фирма «Rank Taylor Hobson», Великобритания). Качественная и количественная оценка металлографических параметров дорожек качения наружных колец подшипника выполнена на растровом сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 LA (Япония). Участок, на котором изме-

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОАЛМАЗОВ В СМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ПУТЬ ПОВЫШЕНИЯ КОНТАКТНОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОДШИПНИКОВ КАЧЕНИЯ

рялось количество дефектов, имеет размеры 1х1 мм.

Ресурс подшипника в результате испытаний определяют с учетом только усталостного разрушения, причем другие виды отказов рассматриваются как аварийные и не учитываются при оценке расчетных характеристик [3].

Номинальная долговечность подшипника – это число оборотов или часов (при заданной постоянной частоте вращения), которые подшипник должен проработать до появления первых признаков усталости материала дорожки качения любого кольца или тела качения.

Номинальная долговечность подшипника определялась по стандартной методике и составила 4,5 ч.

Необходимое значение допустимой грузоподъемности достигалось с помощью гидравлической системы машины. В испытательную машину устанавливали сразу 4 подшипника, после чего создавали нагрузку, и подшипники работали в течение 4,5 ч.

Для выявления закономерности влияния наноалмазов в смазке подшипников на его

контактную долговечность проведена серия экспериментов с различным составом смазки, представленным в таблице 1.

Результаты исследования представлены на рисунке 1 и 2. Из рисунка 1 видно, что концентрация наноалмазов в значительной степени влияет на качество поверхности дорожек качения подшипников.

*Таблица 1
Состав смазки в экспериментах*

№ опыта	Вид смазки
1	Литол 24
2	Литол 24 + 0,5% масс. наноалмазов
3	Литол 24 + 0,1% масс. наноалмазов
4	Литол 24 + 0,05% масс. наноалмазов
5	Литол 24 + 0,01% масс. наноалмазов

Причем с уменьшением концентрации наноалмазов в базовой смазке качество поверхности улучшается. Однако, как показывает исследование методом количественной металлографии (рисунок 2), при более высоких концентрациях (0,5% и 0,1%) количество дефектов больше, чем при использовании только базовой смазки.

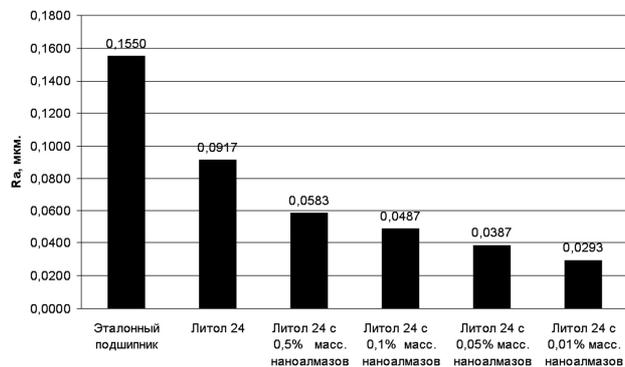


Рисунок 1 – Влияние концентрации наноалмазов на качество поверхности дорожек качения подшипников

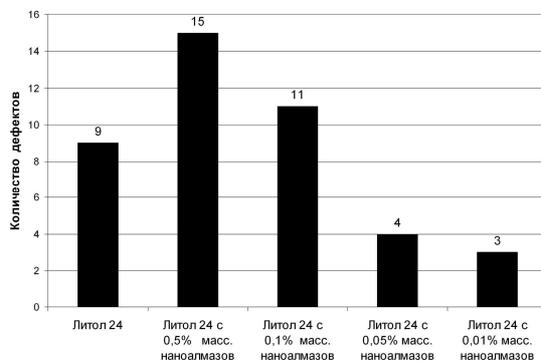


Рисунок 2 – Влияние концентрации наноалмазов на качество поверхности дорожек качения подшипников

ОБРАЗЦОВ Л.Н.

Это означает, что наноалмазы при значительных концентрациях выполняют роль абразивных примесей и наносят повреждения поверхности дорожки качения подшипника.

При более низких концентрациях наноалмазов в смазке (0,05% и 0,01%) шероховатость и количество дефектов значительно ниже, чем при использовании чистой смазки. Это обуславливает более продолжительный срок службы подшипника.

Результаты исследований показали, что при уменьшении концентрации с 0,1% до 0,01% шероховатость уменьшается в среднем на 30%, а количество дефектов – на 40%.

Использование в подшипниках качения смазки с содержанием небольшого количества наноалмазов (менее 0,1 %) позволяет получить значительный экономический эффект вследствие сокращения количества ремонтов ответственных узлов машин.

Анализ результатов показал, что механизм действия наноалмазов в смазке подшипника на его контактную долговечность сложен и требует проведения дополнительных исследований, особенно в тонком поверхностном слое. Для этого используются такие методы исследования, как инфракрас-

ная, ЭПР- и ОЖЭ- спектроскопии, а так же атомно-силовая микроскопия.

Полученные результаты позволяют разработать и создать условия для производства наноматериалов на основе высокоочищенных модифицированных наноалмазов детонационного синтеза, способных в составе смазочной композиции увеличить срок эксплуатации технических средств с узлами трения. Уникальность полученной смазочной композиции заключается в том, что она является концентрированной суспензией наноалмазов с принципиально новыми свойствами – высокой коллоидной устойчивостью наночастиц и их кластеров, не имеющих аналогов в мире.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долматов, В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение. / Успехи химии. – 1997. – Т.76. – Вып. 4.
2. Гаркунов, Д.Н. Триботехника / М.: Машиностроение, 1985. – 424 с., ил.
3. Чичинадзе, А.В. Трение, износ, смазка (трибология и триботехника). / М.: Машиностроение, 2003. – 576с., ил.

Образцов Л.Н., аспирант, E - mail: sotny@mail.ru,
E - mail: filial@kemnet.ru