

Активность Ni и Fe в синтезе наноуглерода при каталитической конверсии метана

А. Р. Караева, Е. А. Долгова, Д. Н. Харитонов, И. А. Маслов, А. А. Каменев, В. Ф. Третьяков, В. З. Мордкович

АИДА РАЗИМОВНА КАРАЕВА — кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории новых материалов ООО «Объединенный Центр исследований и разработок». Область научных интересов: химия и технология углеродных материалов, гетерогенный катализ, адсорбция и химия поверхности.

ЕЛЕНА АНДРЕЕВНА ДОЛГОВА — научный сотрудник лаборатории новых материалов ООО «Объединенный Центр исследований и разработок». Область научных интересов: химия и технология углеродных материалов, катализ.

ДМИТРИЙ НИКОЛАЕВИЧ ХАРИТОНОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории новых материалов ООО «Объединенный Центр исследований и разработок». Область научных интересов: гетерогенный катализ, физическая химия.

ИГОРЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ МАСЛОВ — научный сотрудник ООО «Объединенный Центр исследований и разработок». Область научных интересов: химия и технология углеродных материалов, гетерогенный катализ и газохимия.

АНТОН АЛЕКСАНДРОВИЧ КАМЕНЕВ — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории новых материалов ООО «Объединенный Центр исследований и разработок». Область научных интересов: гетерогенный катализ, химия твердого тела.

ВАЛЕНТИН ФИЛИППОВИЧ ТРЕТЬЯКОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: гетерогенный катализ, нефтехимия.

ВЛАДИМИР ЗАЛЬМАНОВИЧ МОРДКОВИЧ — доктор химических наук, заведующий лабораторией новых материалов ООО «Объединенный Центр исследований и разработок». Область научных интересов: химия и технология углеродных материалов, технологии переработки, разделения и очистки водородсодержащих газов.

113999 Москва, Ленинский пр. 55/1, строение 2, ООО «Объединенный Центр исследований и разработок», тел. (495)730-61-01 (доб. 283), факс (495)730-61-02, E-mail KaraevaAR@yrd.ru

Известно, что углеродные отложения, в частности, углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (НВ) нередко образуются в процессах каталитических превращений метана [1, 2]. Конверсия метана может также использоваться и как процесс, специально предназначенный для получения наноуглеродных материалов [3–7]. Несмотря на большое количество опубликованных работ, механизм зарождения и роста углеродных отложений не вполне ясен. Недостаточно также обсуждалась в литературе проблема роли и конкуренции различных активных в реакции металлов. Между тем выяснение конкурентной каталитической активности различных металлов в образовании углерода является ключом к решению проблем зауглероживания и коррозии во многих промышленно важных процессах.

Никель и железо являются основными компонентами большинства конструкционных сплавов химических реакторов. При всем своем сходстве и соседстве в периодической системе они проявляют различные каталитические свойства и могут быть рассмотрены в качестве модели конкурирующих активных компонентов катализаторов. Настоящая работа посвящена ис-

следованию активности Fe и Ni в образовании УНТ на каталитически активных поверхностях в условиях реакции конверсии метана.

Особенности методики получения и исследования наноуглерода

Парциальное окисление метана проводили при 800 °С и давлении 0,15 МПа на катализаторе Rh/Al₂O₃. Удлиненный образец сплава SUS 304 (нержавеющая сталь, содержащая в основном железо и никель) размещали в реакторе таким образом, чтобы он контактировал с продуктами реакции при температурах от 800 °С в зоне катализатора до 400 °С на выходе из реактора.

Неоокислительную конверсию (пиролиз) метана проводили в кварцевом реакторе проточного типа. Катализаторы с суммарным содержанием активного компонента 5%(масс.) готовили методом пропитки носителя водными растворами нитратов. Нагрев реактора с катализатором до температуры синтеза осуществляли в токе водорода. При достижении требуемой температуры в реактор через узел смешения газов

подавали смесь метана с водородом в соотношении 2 : 1 со скоростью 50 мл/мин.

Фазовый состав катализаторов и носителей контролировали методом рентгеновской дифракции, адсорбционные характеристики определяли методом низкотемпературной десорбции азота. Измерения показали, что удельная поверхность, объем и размеры пор катализаторов незначительно отличаются от соответствующих характеристик носителей. Контроль содержания активного компонента в катализаторе проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS).

Определение формы и размеров полученных УНТ проводили с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Наличие углеродных нанотрубок в образовавшихся отложениях подтверждали также методом термогравиметрии.

Образование наночуглерода при парциальном окислении метана

Образование углерода в реакторе парциального окисления метана наблюдали только на сплаве SUS 304 (не на катализаторе Rh/Al₂O₃!) при непосредственном контакте с газообразными продуктами реакции на участке, находившемся при температуре 650–750 °С. Состав газа на выходе из реактора (% об.): 15,3 CO; 32,0 H₂; 0,1 CH₄; 3,2 CO₂; 5,3 H₂O; 44,1 N₂. Термогравиметрический анализ образца углерода, полученного парциальным окислением метана, показал резкое снижение массы в области температур 500–650 °С, что соответствует окислению многослойных УНТ. На кривой изменения теплового потока наблюдали выделение тепла в интервале температур 450–650 °С с пиком при температуре 608 °С, что свидетельствует о протекании процесса окисления.

Образование УНТ также было доказано методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1). Полученные УНТ различаются по длине и диаметру.

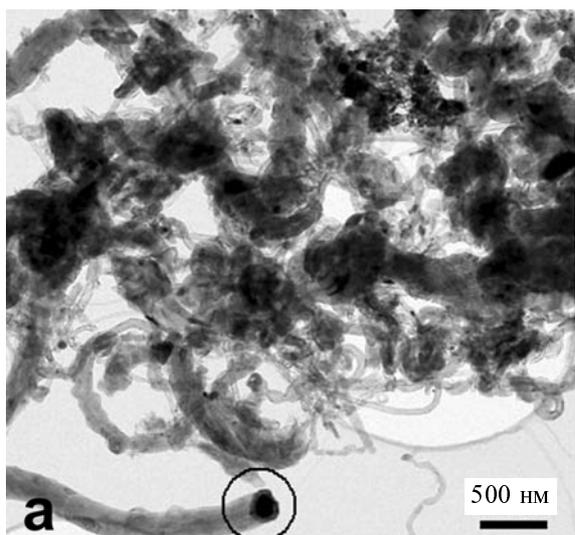


Рис. 1. Электронная микрофотография углеродных отложений на сплаве SUS 304 при парциальном окислении метана при 650–750 °С

Конец нанотрубки (обведенной в круг) закрыт частицей металла. Элементный анализ этой частицы показал, что частица содержит только железо и не содержит никель.

Сканирующая электронная микроскопия показала, что поверхность сплава в процессе углеродообразования претерпела значительную коррозию. По данным микрорентгенофлуоресцентной спектроскопии (точность определения 2%) поверхность сплава обеднена железом по сравнению с исходным образцом, то есть рост УНТ сопровождается извлечением железа из сплава.

Таким образом, в присутствии железо-никелевого сплава в процессе парциального окисления метана рост УНТ обусловлен каталитической активностью железа при полном подавлении каталитической активности никеля.

Образование наночуглерода при пиролизе метана

В табл. 1 представлены результаты пиролиза метана на железо- и никельсодержащих нанесенных катализаторах. Максимальные выходы наблюдались при 700 °С. Исключение составил Fe/TiO₂ катализатор, на котором не отмечалось заметного отложения УНТ в интервале температур 600–800 °С.

Термогравиметрический анализ образца, полученного пиролизом метана, показал, что при нагревании катализатора с углеродными отложениями во всех случаях при температурах 550–650 °С происходит снижение массы навески, соответствующее количеству образовавшихся углеродных отложений. В этой области температур, на кривой изменения теплового потока наблюдался двойной пик, показывающий выделение тепла вследствие окисления многослойных УНТ и примесей аморфного углерода.

В табл. 2 приведены размеры частиц катализатора и диаметры полученных УНТ. На рис. 2, 3 показаны

Таблица 1

Катализатор	Выход углерода, г/г _{металла}		
	600 °С	700 °С	800 °С
Fe/TiO ₂	0	0	0
Fe/Цеолит	1,72	3,04	2,28
Fe/SiO ₂	2,98	6,20	4,24
Ni/TiO ₂	1,53	10,84	2,38
Ni/Цеолит	6,10	66,00	15,35
Ni/SiO ₂	1,00	7,80	1,06

Таблица 2

Катализатор	Размеры частиц активных металлов в катализаторах пиролиза метана и диаметр УНТ	
	Размер частиц металла, нм	Диаметр УНТ, нм
Fe/SiO ₂	20–100	30–150
Ni/Цеолит	20–100	30–150
Ni/SiO ₂	30–100	30–50
Ni/TiO ₂	До 100	50–100
Fe-Ni/цеолит		До 150

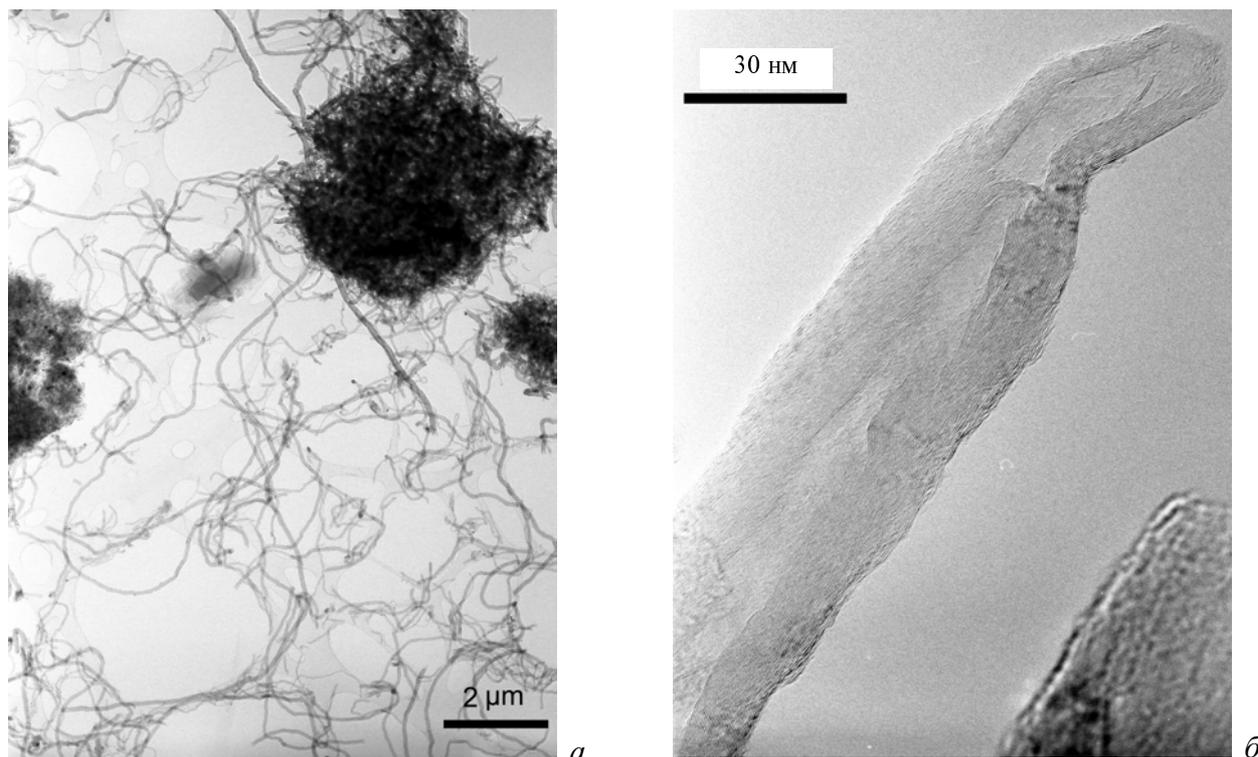


Рис. 2. Электронные микрофотографии УНТ, полученных пиролизом метана на катализаторе 5% Ni/цеолит: *а* — длинные нанотрубки и частицы УНТ в виде клубков; *б* — УНТ в продольном разрезе

микрофотографии углеродных отложений на никель-содержащем катализаторе и катализаторе Ni-Fe/цеолите. На рис. 2 *б* видна сложная структура нанотрубки. Четко обозначены графеновые слои, которые представляют собой вложенные друг в друга конусы («рыбья кость»). Канал нанотрубки перекрыт несколькими шапочками. На рис. 3 видно, что при совместном присутствии железа и никеля на катализаторе образуются как длинные УНТ, так и много графитовых фрагментов.

Полученные УНТ многослойные, имеют разный диаметр, длину и структуру. Никельсодержащие катализаторы оказались в наших экспериментах более активными. Это согласуется с обсуждаемым в литературе механизмом [8, 9], по которому разная активность железа и никеля обусловлена разными температурными интервалами устойчивости существования карбидных фаз в системах Fe-C и Ni-C. Согласно этой концепции, пиролиз метана как на Fe-, так и на Ni-содержащих катализаторах протекает через ряд стадий: разложение метана до карбида, диффузия карбида до места роста углеродных структур и дальнейший рост УНТ. Надо заметить, что при 450—650 °С железо в атмосфере метана полностью превращается в цементит (Fe₃C), который практически не катализирует разложение углеводородов. При 700 °С происходит разрушение цементита. Выше 700 °С начинается разложение Fe₃C до Fe и углерода. В отличие от Fe₃C разложение Ni₃C начинается уже при 400 °С. При низкой температуре энергия активации распада карбида существенно больше энергии активации его образования. При высоких температурах ско-

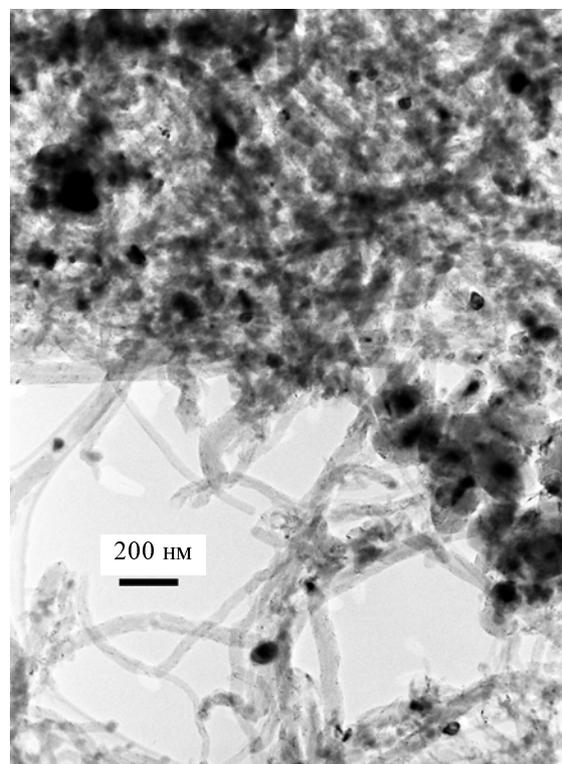


Рис. 3. Электронная микрофотография углеродных отложений, полученных на катализаторе 5% Ni-Fe/цеолит

рость распада карбида превышает скорость его образования, и фаза карбида не образуется. Отложение углерода на металлах подгруппы железа происходит при повышенных температурах, когда карбиды этих металлов не образуются (для Fe и Ni эти температуры составляют соответственно 750 и 400 °С). Кроме того, энергия активации образования углеродных отложений из метана на железных катализаторах составляет около 200 кДж/моль, по сравнению с 90 кДж/моль на никелевых [10], что также сказывается на сравнительной активности катализаторов.

На катализаторах с одним металлом с повышением температуры выход УНТ проходит через максимум при 700 °С. Катализатор, содержащий никель и железо, показал более высокую активность при 600 и 800 °С по сравнению с катализаторами с одним активным металлом, при этом зависимость выхода углерода от температуры не проходила через максимум. Это может быть связано с тем, что два активных металла взаимодействуют друг с другом с образованием структуры типа интерметаллида, что сопровождается увеличением активности катализатора при 600 °С. Дальнейшее повышение температуры процесса может приводить к разрушению интерметаллической структуры, и активность катализатора снижается.

Таким образом, Ni и Fe могут быть рассмотрены в качестве модели конкурирующих активных металлов в процессах образования УНТ при окислительной и неокислительной конверсии метана. При совместном их

присутствии (сплав SUS 304) образование наноуглерода в процессе парциального окисления метана происходит преимущественно за счет каталитической активности железа. Взаимодействие же Ni и Fe при неокислительной конверсии, в отличие от окислительной, приводит к синергическому эффекту — усилению активности по сравнению с катализаторами с одним активным металлом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998, 361 с.
2. Rostrup-Nielsen Jens R., Sehested Jens, Nirkov Jens K. Adv. catal., 2003, v. 47, p. 65–141.
3. Пеинев Б.В., Караева А.Р., Французов В.К. Наука и технология углеводородов, научно-технический журнал, 2000, № 4, с. 83.
4. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, 1996, 965 p.
5. Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Kochubey D.I. e. a. Appl. Catal. A.: General, 1996, v. 141, p. 117.
6. Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Kochubey D.I. Chem. of Sustainable Development, 2003, v. 11, p. 239.
7. Rakov E.G., Ivanov I.G. e. a. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 2004, v. 12, № 1–2, p. 29–32.
8. Чесноков В.В., Буянов П.А. Успехи химии, 2000, т. 69, № 7, с. 675.
9. Ermakova M.A., Ermakova D.Yu., Chuvilin A.L., Kuvshinov G.G. J. Catal., 2001, v. 201, p. 183.
10. Раков Э.Г. Успехи химии, 2000, т. 69, с. 41.