ӘОЖ 66.094.373:547.211

К. ДОСУМОВ, З. Т. ЖЕКСЕНБАЕВА, Н. М. ПОПОВА, В. П. ГРИГОРЬЕВА

МЕТАНДЫ ЖАҒУДЫҢ Mn, Ni, Cu, Cr НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИОКСИДТІК КАТАЛИЗАТОРЛАРЫН РФА ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ

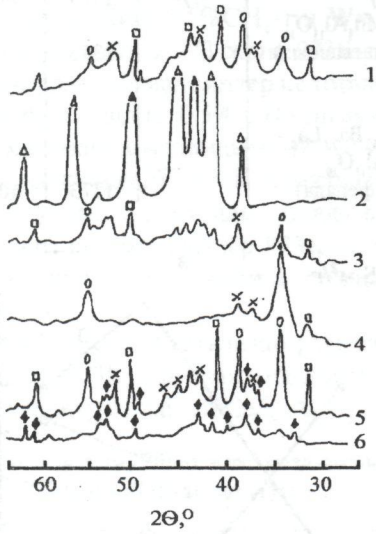
Рентгенфазалық талдау әдісімен метанды жағудың полиоксидті 2%Ce/θ-Al_2O_3 катализаторлары зерттелді. Бастапқы NiCuCr және MnBaSrCeLa катализаторларында белсенді компоненттері негізінен рентгенаморфты күйде, ал Pt-мен промоторлау жағдайында Ni және Cu-тың біраз бөлігі оксидтер түрінде болатындығы анықталған. NiCuCr катализаторын ұзақ 1473K дейін қыздырғанда, оксидтер тасылмалдағышпен алюминаттар $Ni(Cu)Al_2O_4$ түзе әрекеттеседі және олардың α-Al_2O_3 ыдырауы нәтижесінде катализатордың меншікті беті мен метанның CO_2-ге тотығу дәрежесінің төмендейтіндігі табылған. MnBaSrCeLa катализаторының белсенділігі 1473K дейін қыздырғанда өзгермейді. MnBaSrCeLa катализаторының CH_4 тотығуындағы жоғары тиімділігі мен термиялық тұрақтылығы Mn_2O_3 кластерлерінің пайда болып және олардың қыздырғанда сирек және сілтілік-жер элементтерімен әрекеттесіп, перовскит, сондай-ақ Mn гексаалюминатының (ГА) түзілуімен байланысты екендігі көрсетілген.

Берілген жұмыста метанды жағудың 2%Ce/θ-Al_2O_3-ке тасымалданған 7-9,5% Ni,Cu,Cr,Mn негізіндегі сирек және сілтілік-жер элементтерімен модифицирленген аралас оксидті катализаторларын рентгенфазалық талдау әдісімен зерттеу нәтижелері келтірілген. Катализаторлардың фазалық құрамы ДРОН-4-7, Co-анод: 25kv, 25mA, 20-5-80° рентгендік дифрактометрде анықталды. Катализаторлардың белсенділігі ағынды қондырғыда зерттелді.

ТӘЖІРИБЕ БӨЛІМІ ЖӘНЕ НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛҚЫЛАУ

1-кесте мен 1-суретте бастапқы θ, 2%Ce/Al_2O_3 және ($T_{қыздыру}$=873K 1сағ.), ауада температураны 873K-нен 1473K дейін арттыра отырып ұзақ уақыт (5 сағ.) қыздырудан кейінгі 2%Ce/θAl_2O_3-ке қондырылған бірқатар катализаторлардың фазалық құрамдарын анықтау нәтижелері келтірілген. 2%Ce/θ-Al_2O_3-те,сондай-ақ тасымалдағышта θ-Al_2O_3, α-Al_2O_3 және CeO_2 рефлекстері бар (сандық бағалауды келтірілген ретпен 2,31 Å;1,74 Å;1,91 Å рефлекстері бойынша жүргіздік). CeO_2 рефлексінің қарқындылығы катализатордағы церий мөлшерінің артуына қарай (1-кестені қараңыз) және әсіресе, 873, 1073, 1273, 1373 және 1473K-де қыздырудан соң бірте-бірте өсе түседі. Бұл көрініс қыздырған сайын, аморфты церий оксиді кристалдана түсетіндігінің белгісі. Бұл жай әртүрлі дәрежеде 2%Ce/θ-Al_2O_3-ке отырғызылған катализаторларға да тән (2-сурет, 2а,б). Қыздыру температурасының өсуіне қарай церийдің кристалдық оксидінің ең көп мөлшері MnCeLaBaSr оксидті катализаторында, әсіресе оның құрамына промоторлар (Pt,Pd) кіргізгенде түзіледі. Ni-Cu-Cr катализаторында церий мөлшерінің (тек тасымалдағыштағы) аздығына (2%) байланысты CeO_2 кристалдануы баяуырақ жүреді.

873K қыздырылған Ni-Cu-Cr/2%Ce/θ-Al_2O_3 рентгенограммаларында CeO_2, θ-Al_2O_3 фазаларынан басқа қарқынды CuO және қарқындылығы төмендеу NiO рефлекстері байқалады (1-кесте). Катализаторды қыздыра келе CeO_2 кристалданып қана қоймайды, 1273K-нен бастап α-Al_2O_3 мөлшері күрт артады (2-сурет, 3 а). Бұл CuO мен NiO-нің θ-Al_2O_3-пен әрекеттесу процесінің жүріп, онан ары шпинельдің α-Al_2O_3 мен оксидтерге дейін айырылғанын көрсетеді. Осы процесс салдарынан қыздыру арта

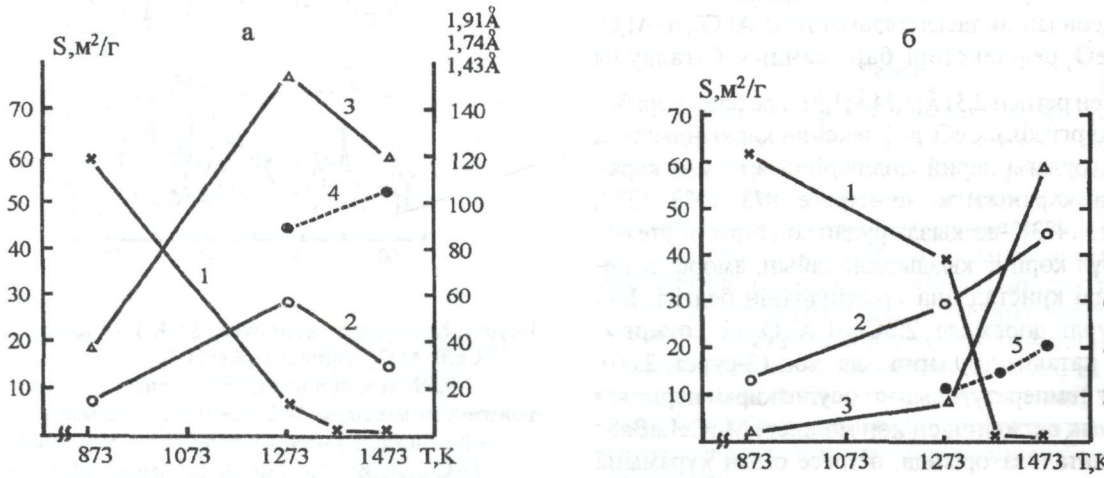


1-сурет. Кептірілген және ауада 873K 1сағ. қыздырылған 2%Ce/θ-Al_2O_3 түйіршіктеріне (4-5мм) отырғызылған 7-9,5%-дық полиоксидті катализаторлардың рентгенограммалары. 1–2%Ce/θ-Al_2O_3 тасымалдағышы; 2 – $Ni_1Cu_3Cr_{0,1}$; 3 – $Ni_1Cu_1Mn_2Cr$; 4 – MnCeLaBaSr; 5 –$Ce_{0,7}Sr_{0,1}Ba_{0,1}La_{0,1}Mn_{0,1}Al_{11}O_{19}$ (микросфералы тасымалдағышта) 1373K 2 сағ. қыздырылған; 6 – $La_{0,8}Ba_{0,2}Mn_1Al_{11}O_{19}$ (тасымалдағышсыз) 1373K 2сағ. қыздырылған. ▲ – Ni 0, Δ– CuO, 0 – CeO_2, □– α-Al_2O_3, x – θ-Al_2O_3, ♦– гексаалюминат

Қазақстан Республикасы
Білім және ғылым Министрлігі
Орталық ғылыми
кітапхана

1-кесте. **2%Ce/θ-Al_2O_3 тасымалдағышындағы 7-9,5%-дық полиоксидті катализаторлардың рентгенфазалық талдауы**

Катализаторлар	Промотор, %	$T_{қыздыру}$, K	CeO_2 1,91 Å	α-Al_2O_3 1,74 Å	θ-Al_2O_3 2,31 Å	$NiAl_2O_4$ $CuAl_2O_4$ 1,43 Å	$Al_{11}O_{19}$ 2,80 Å	Қарқындылығы төмен фазалар, ГА-гексаалюминат (Å)
2%Ce/θ-Al_2O_3		873	13	16	8			Ce_6O_{11} (2,80), Al_3Ce (2,42) Al (2,32), Al_2O_3 (2,12)
9,5%Ni_1-Cu_3-$Cr_{0,1}$		873	13	37	10			CuO (2,51; 2,31; 1,85) NiO (2,08; 2,42; 1,48)
-//-		1273	58	158	5	90		
-//-		1473	30	120	3	105		
-//-	0,3 Pt	873	10	9	22			CuO, Al_2O_3 (2,12)
-//-	0,3 Pt	1473	52	166	5	70		NiO(2,42)
9,5%Ni_1-Cu_3-$Cr_{0,1}$	0,05 Pd	873	20	13	7	7	19	CuO, Ce_6O_{11}, Al_2O_3 (2,12)
-//-	-//-	1273	45	148	2	55	10	Pd (2,25)
-//-	-//-	1473	60	177	5	105		$NiAl_{10}O_{16}$
9%Ni-Cu-Cr-Mn_2		873	10	10	10			Ce_5O_{12} (3,57), MnO (2,72), γ-Mn_2O_3 (2,48), NiO (2,23)
-//-		1273	31	104		40	16	Ce_6O_{11}, Al_2O_3 (2,12), Ni немесе Ni_2O_3 (1,77)
-//-		1473	31	118	5	86		MnO (1,63), Mn_3O_4 (2,63), NiO
7,5% MnBaSrCeLa		873	22 (27)	5	9			BaO (3,34), Al_2O_3 (2,12)
-//-		1273	60	18	11		10	
-//-		1473	93	121	10		22	ГА (2,64; 2,50), MnO
7,5% MnBaSrCeLa	0,05 Pd	873	11	27	18		6	Pd (2,25)
-//-	-//-	1273	59	15	8		13	Pd, Al_2O_3 (2,12)
-//-	-//-	1473	87	46	17		23	Pd
7,5% MnBaSrCeLa	0,3 Pt	873	20	20	18		15	Pt (2,27), SrO
-//-	-//-	1273	66	19	20		7,0	$BaAl_2O_4$, Ce_6O_{11}(2,80)
-//-	-//-	1373	65	25	15			Pt, $CeAl_2O_3$ (2,66)
-//-	-//-	1473	71	123	10		10	Pt (3,15) $BaAl_{9,2}O_{14,8}$
$La_{0,8}Ba_{0,2}Mn_1Al_{11}O_{19}$ (тасымалдағышсыз)		1373					15	ГА(2,80;2,52;2,64; 3,30;1,98;2,45;2,00), β-MnO_2 (3,22), α-MnO_2(1,66)
7%$Ce_{0,7}Sr_{0,1}Ba_{0,1}La_{0,1}$ $Mn_1Al_{11}O_{19}$ (микросферада)		1373	40	32	15		15	ГА (2,80; 2,9; 2,12; 1,99; 1,49) β-MnO_2 (3,11); α-Mn_2O_3 (2,72; 1,66)



2-сурет. 2%Ce/θ-Al_2O_3 -тегі NiCuCr (а), MnBaSrCeLa (б) катализаторлардың α-Al_2O_3(1,74 Å), CeO_2(1,91 Å), ГА(2,80 Å), Ni(Cu)Al_2O_4(1,43 Å) рефлексінің салыстырмалы қарқындылығы және бет шамасының ауада қыздыру температурасына тәуелділігі. 1 – меншікті бет; 2 – CeO_2; 3 – α-Al_2O_3; 4 – Cu(Ni)Al_2O_4;5 – $LaMnAl_{11}O_{19}$ (ГА)

келе катализаторлардың жалпы беті кішірейе түседі (2-сурет, 1а). Қыздыру кезінде Ni-Cu-Cr катализаторларын Pt және Pd промоторлау да катализаторлардағы фазалық айналу ісіне оң ықпал етеді. Рентгенограммада кристалдық CeO_2, αAl_2O_3,CuO, $Ni(Cu)Al_2O_4$(2-сурет, 4а) түзілуінен басқа NiO, Ce_6O_{11} және $NiAl_{10}O_{16}$ әлсіз рефлекстері бар (1-кесте).

Ni-Cu-Cr катализаторы құрамына марганецті енгізу ($NiCuMn_2Cr_{0.1}$) барлық фазалардың қарқындылығын төмендетеді (1-сурет, 3) және CeO_2 торының бұрмалануы артады, CeO_2, α- және θ-Al_2O_3, $Ni(Cu)Al_2O_4$ басқа NiO, MnO, Cr_5O_{12}, Ce_6O_{11}, сондай-ақ температураны 1473K-ге дейін көтергенде қарқындылығы төмендеу Mn_3O_4 рефлекстері көрінеді (1-кесте).

Бастапқы және қыздырылған MnCeLaBaSr катализаторлардың фазалық құрамын зерттеу мәліметтерінен Ni-Cu-Cr катализаторына қарағанда α-Al_2O_3 түзілу процесі елеулі түрде баяу жүретінін көруге болады (2-сурет, 3б). 1073-1273K-де NiCuCr катализаторында MnCeLaBaSr катализаторына қарағанда α-Al_2O_3 түзілу қарқындылығы 8-9 есе жоғары болады (2-сурет, 3а,б). Pt-мен промоторланған Ni-Cu-Cr катализаторда да 1273K дейін баяу өсіп, тек 1473K-де ғана артады(1-кесте). Pt-мен промоторланған 873-1473K қыздырудан кейінгі MnCeLaBaSr катализаторында α-Al_2O_3-тің түзілу қарқындылығы айтарлықтай өзгермейді, сондай-ақ $LaMnAl_{11}O_{19}$, $CeAl_2O_3$(2,63 Å), $BaAl_2O_4$, MnO, SrO, Ce_6O_{11}, $BaAl_{9.2}O_{14.8}$ төмен қарқынды рефлекстері бары анықталды (1-кесте). Бұның өзі Mn және басқа да элементтердің (Ba,Sr) Al_2O_3-пен жарым-жартылай әрекеттесіп, Ni, Cu қарағанда біршама күрделі алюминаттар түзетінін көрсетеді. РФА және бұрынырақ алынған диффузиялық шағылудың электрондық спектрлері (ДШЭС) мәліметтері [1] зерттелген катализаторларда марганец оксидтері негізінен аморфтық күйде кластерлер түрінде болатынын көрсетеді. Алынған мәліметтерді салыстыру MnCeLaBaSr катализатордың қыздырған кезде бетінің шамалы кішіреюі α-Al_2O_3 түзілуінен емес, негізінен CeO_2 кристалдануынан және өсіресе, Pt-мен промоторланған үлгіні қыздыру кезінде жаңа Mn гексаалюминаттары фазасының пайда болуынан болады (2-сурет, 5б). Ал соңғы жайды сәйкес 2,80; 2,64; 2,56 Å рефлекстерден көруге болады (1-кесте). MnCeLaBaSr катализаторда Mn гексаалюминаттары түзілетіндігіне тағы бір көз жеткізу үшін гидроксидтерді аммиакпен тұнбалау [2] әдісімен тасымалдағышта да, тасымалдағышсыз да Mn гексаалюминаттары синтезделіп 393K-де 1,5сағ. кептірілді және 1373K-де 2сағ. қыздырылды. Аралас Mn катализаторлардың алынған рентгенограммалары 1-суретте келтірілген. MnCeLaBaSr 2%Ce/θ-Al_2O_3-ке отырғызылу жағдайларында CeO_2, θ-және α-Al_2O_3 және 2,80; 2,9; 2,12; 1,99; 1,49 Å [3-5] бойынша гексаалюминатқа сәйкес келетін рефлекстер, сондай-ақ βMnO_2, α-MnO_2 рефлекстері бар (1-кесте). 1373K-де қыздыра отырып, Ba, Mn және La гидроксидтерін аммиакпен тасымалдағышсыз тұнбаластыру барысында аморфты құрамдаспен қатар Mn гексаалюминаты (2,80; 2,52; 2,64; 3,30; 1,98; 2,45; 2,00 Å) түзіледі, сондай-ақ онда β-MnO_2 қарқындылығы төмендеу рефлекстері бар (1-кесте).

2-кестеде 2%Ce/θ-Al_2O_3-не қондырылған катализаторларды 1473K қыздырғанға дейінгі және қыздырғаннан кейінгі 0,5%CH_4-тің $W=10\cdot10^3$сағ$^{-1}$ көлемдік жылдамдықта 773 және 973K-де тотықтыру кезінде алынған мәліметтер келтірілген. Катализаторлар белсенділігі 0,5% CH_4-тің ауадағы қоспасының көлемдік жылдамдығы $W=10\cdot10^3$сағ$^{-1}$ тең ағындық қондырғыда 573-973K температура аралығында тотығуында анықталды. Ауада 873K 1сағ. қыздырғаннан кейінгі үлгілер 973K-де метанның жану дәрежесін 91-99%-ға дейін жетуін қамтамасыз етеді (2-кесте).

CH_4 жағу барысында катализаторлар елеулі түрде қыздырылуға (1473K) ұшырайтындығына байланысты зерттеулер жүргізілді. 2%Ce/q-Al_2O_3 тасымалда-

2-кесте. **2%Ce/θ-Al_2O_3-не қондырылған катализаторларды 1473K қыздырғанға дейінгі және қыздырғаннан кейінгі 0,5%CH_4-тің $W=10\cdot10^3$сағ$^{-1}$ көлемдік жылдамдықта 773 және 973K-де тотығуы**

Катализатор	белсенді фазасы, %	α_{CH4} қыздырғанға дейінгі және кейінгі 1473K		Қыздырғанға дейінгі және кейінгі S, м²/г
		773K	973K	
MnCeLaBaSr	7,9	39/14	92/88	62,9/3,1
MnCeLaBaSr +Pd	7,5	31/16	90/81	56,4/3,6
MnCeLaBaSr +Pt	7,6	40/17	85/86	51,1/2,8
АП-56 (0,56% Pt)	0,56	54/14	100/60	119,6/2,9
NiCuCr	9,0	38/0	91/63	61,3/2,2
NiCuCr+Pd	9,5	45/0	99/58	60,0
NiCuCr+Pt	9,5	50/12	96/62	53,5/2,2