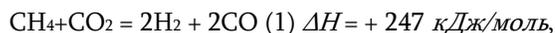


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.128.13 +547.211+546.261

УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА НАНОПОРОШКАХ МЕТАЛЛОВ Ni, Co И ИХ СПЛАВА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМОМЕХАНОХИМИИ

Разработка активных и стабильных катализаторов для процесса углекислотной конверсии метана (УКМ) в синтез-газ [1,2]:



сырья для получения целого ряда ценных органических соединений [3], является актуальной задачей. Кроме того, осуществление процесса может служить эффективным способом утилизации газов, вызывающих парниковый эффект [4]. Из литературных данных [1,2] известно, что никель и кобальт являются компонентами для создания активных и эффективных катализаторов УКМ. Однако они имеют существенный недостаток – потеря активности при закоксовывании.

Из анализа литературных данных видно, что повышение дисперсности активной фазы, применение носителей и металлов-промоторов, снижающих растворимость углерода, способствуют получению активных и стабильных катализаторов УКМ.

Одним из перспективных методов получения нанопорошков металлов, их сплавов, карбидов, боридов и т.д. является плазмомеханохимический метод [5]. В зависимости от поставленной цели метод позволяет получать нанопорошки, размер которых в зависимости от времени проведения синтеза и других параметров можно варьировать в широких пределах.

В работе в качестве катализатора углекислотной конверсии метана впервые использованы Ni, Co и их сплав, синтезированные плазмомеханохимическим методом.

Рентгенофазовый анализ полученных порошков проводился на дифрактометре "URD63" с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения и никелевого

фильтра. Идентификация линий дифрактограмм проводилась по данным JCPDS. Поверхность образцов исследовалась сканирующим электронным микроскопом (SEM) "VEGA TS5130MM", а элементный состав – микроаналитической системой "INGA Energy 300". Для определения удельной поверхности полученных наночастиц использовался метод БЭТ на приборе "ACCUSORB2300A" фирмы "Mikromeritics". Анализ исходных газов и конечных продуктов реакции проводился хроматографическим методом. Использовались реактивы (CH_4, CO_2) марки "х.ч".

Из синтезированных порошков (удельная поверхность образцов порядка $60 \text{ м}^2/\text{г}$, размер частиц около 50 нм) были приготовлены таблетки, которые использовались как катализаторы в процессе углекислотной конверсии метана. Активность катализаторов была изучена для смеси $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$, на проточной установке, при атмосферном давлении, в температурном интервале $400\text{--}960^\circ\text{C}$, навеска катализатора $1,2 \text{ г}$ вместе с кварцевым боем (общий объем $1,0 \text{ см}^3$). Предварительными опытами было показано, что в изученных условиях в реакторе, заполненном насадкой из кварцевого стекла, до 960°C УКМ не протекает.

На нанопорошке никеля превращение начинается при 500°C , а при 830°C конверсия CH_4 и CO_2 достигала $99,4$ и $99,7\%$, соответственно. Однако через несколько часов баланс по углероду нарушается из-за образования продуктов уплотнения и уменьшается активность. Таким образом, нанопорошок никеля для УКМ является активным, но быстро отравляется.

На нанопорошке кобальтового катализатора, в отличие от никелевого, процесс начинается при 550°C , а при 850°C конверсия CH_4 не превышала 30% . Кобальтовый катализатор, в отличие от никелевого, в течение длительного времени не теряет свою каталитическую активность, и лишь после 500 ч работы активность уменьшается из-за закоксовывания. Таким образом, по сравнению с никелевым катализатором кобальтовый катализатор менее активен, но более устойчив к отравлению продуктами уплотнения.

Известно, что свойства сплавов могут сильно отличаться от свойств исходных металлов [2], поэтому процесс УКМ был изучен в присутствии сплава Ni–Co (весовое соотношение $1:1$), синтезированного плазмомеханохимическим методом. Процесс начинается уже при 400°C , а при 870°C конверсия CH_4 и CO_2 составляют 90 и $99,5\%$, соответственно, отношение $\text{H}_2/\text{CO} \approx 1,2\text{--}1,4$, что созвучно с результатами, приведенными в работе [2]. Отметим, что активность Ni–Co катализатора не снижается в течение 500 ч .

Таким образом, в углекислотной конверсии метана впервые использованы Ni, Co и их сплав, полученные плазмомеханохимическим методом. Показано, что сплав Ni–Co может быть перспективным катализатором для УКМ.

С целью увеличения активности и срока службы катализатора сплава Ni-Co продолжают поиски подходящих носителей и металлов-промоторов, снижающих растворимость углерода, а также способы восстановления активности катализаторов.

**ՄԵԹԱՆԻ ԱՇԽԱԹԹՎԱՅԻՆ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄԸ ՊԼԱՉՄՈՄԵԽԱՆՈՔԻՄԻԱԿԱՆ
ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՍՏՏՅՎԱԾ Ni, Co ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՆԱՆՈՓՈՇԻՆԵՐԻ ԵՎ ԴՐԱՆՑ
ՀԱՄԱՁՈՒԼՎԱԾՔԻ ՎՐԱ**

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ, Ս. Գ. ԱԼՈՅԱՆ և Վ. Գ. ԱՐՄՅՈՅՈՒՆՅԱՆ

Պլազմոմեխանոքիմիական եղանակով սինթեզված Ni, Co մետաղների նանոփոշիները և դրանց համաձուլվածքը առաջին անգամ օգտագործվել են որպես կատալիզատոր մեթանի ածխաթթվային փոխարկման ռեակցիայում: Ցույց է տրված, որ Ni-Co համաձուլվածքը ակտիվ և արդյունավետ կատալիզատոր է այդ պրոցեսի համար:

**DRY REFORMING OF METHANE ON THE Ni, Co AND Ni-Co ALLOY
NANOPOWDERS SYNTHESIZED BY PLASMOMECHANOCHEMICAL
METHOD**

R. R. GRIGORYAN^a, L. A. VARTIKYAN^a, S. G. ALOYAN^b and V.T. ARUTYUNYAN^b

^aA. B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
□-mail: tamara@ichph.sci.am

^bM.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Bld. 10, II lane, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: ionx@armline.am

Nanopowders of metallic Ni, Co and their alloy obtained by the plasmomechanochemical method were applied for the first time as catalysts in the dry reforming of methane. It is shown that the alloy Ni-Co is an active and efficient catalyst for this process.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Bradford M.C.J., Vonnice M.A. // Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 1999, v. 41(1), p. 1.
- [2] *Крылов О.В. // Российский химический журнал*, 2000, т. 44, ¹1, Катализ на пути XXI века, с. 19.
- [3] *Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. Каталитические реакции СО и Н₂ / под ред. С. М. Локтева. М., Химия, 1987, 247 с.*
- [4] *Арутюнов В.С. // Российский химический журнал*, 2001, т. 45, ¹1, с. 55
- [5] *Salka A., Wexler D. // Materials Science Forum Vols.*, 2002, v. 386-388, p. 125.

Поступило 12 VII 2011

^aИнститут химической физики
им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П.Севака, 5/2
E-mail: tamara@ichph.sci.am

^bИнститут общей и неорганической химии
им. М.Г.Манвеляна НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, II пер., дом 10,
E-mail: ionx@armline.am

**Ր. Ր. ԳՐԻԳՐՅԱՆ^a
Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ^a
Ս. Գ. ԱԼՈՅԱՆ^b
Վ. Գ. ԱՐՄՅՈՅՈՒՆՅԱՆ^b**