

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

И. Ю. Кулиш

Аспирант*

Контактный тел.: 067-426-60-87

E-mail: ku-ku1987@mail.ru

А. Г. Кириченко

Старший преподаватель*

Контактный тел.: 050-48-433-73

E-mail: alkir@ukr.net

Н. Ф. Колесник

Доктор технических наук, профессор

Контактный тел.: 067-730-56-29

E-mail: nikkol42@mail.ru

*Кафедра Metallургии черных металлов
Запорожская государственная инженерная академия
пр. Ленина, 226, г. Запорожье, Украина, 69006

В роботі досліджено комплексний вплив основних технологічних параметрів, а саме вплив температури, складу газової фази та природи каталізаторутворюючих матеріалів, які використовуються в процесі термокаталітичного диспропорціонування монооксиду вуглецю на структуру кобальтувуглецевих матеріалів

Ключові слова: диспропорціонування монооксиду вуглецю; природа каталізатора; морфологія вуглецю; CO-H₂O суміш

В работе исследовано комплексное влияние основных технологических параметров, а именно влияние температуры, состава газовой фазы и природы каталитизаторобразующих материалов, используемые в процессе термокаталитического диспропорционирования монооксида углерода на структуру кобальтуглеродных материалов

Ключевые слова: диспропорционирование монооксида углерода; природа каталитизатора; морфология углерода; CO-H₂O смесь

1. Введение

В основе синтеза металлоуглеродных материалов (МУМ) лежит реакция термокаталитического диспропорционирования монооксида углерода (ТД СО) на различных каталитизаторсодержащих материалов (КСМ) из числа соединений металлов группы железа. Скорость ТД СО на переходных металлах группы железа зависит от большого числа факторов. Поэтому основными параметрами, определяющими скорость синтеза МУМ, являются температура, состав газовой фазы, а также природа используемых в процессе ТД СО исходных КСМ [1-3].

2. Формулирование целей

В данной работе ставится задача исследовать комплексное влияние температуры, состава газовой фазы, в частности наличие водяного пара в рабочей газовой смеси, и природы КСМ на структуру углеродного осадка, полученного в процессе ТД СО на исходных кобальтообразующих материалах.

3. Методика исследований

Для анализа скорости науглероживания кобальтсодержащего материала в процессе ТД СО были

проведены опыты на экспериментальной проточной установке [4] с последующим рентгеноструктурным анализом полученного осажденного углерода. В качестве исходных материалов использовали оксиды кобальта Co_3O_4 марки ОСЧ, а также хлопчатобумажную ткань «махровку», пропитанную насыщенными растворами солей Fe , Ni , Co .

4. Основная часть исследования

Металлы триады железа весьма близки друг к другу по целому комплексу физико-химических свойств, однако в отношении реакции ТД СО они проявляют сугубо индивидуальный характер. Более того, в зависимости от конкретных условий синтеза МУМ каталитическая активность даже одного и того же металла может изменяться в широких пределах. Скорее всего, это связано с особенностями формирования активной фазы КСМ в процессе обработки исходного материала СО. Поверхность и структура образующегося КСМ в зависимости от условий взаимодействия исходного материала с СО претерпевает самые разнообразные изменения, касающиеся и свойств готового продукта. Поскольку каталитизатором процесса ТД СО является не собственно восстановленный металл, а продукты его взаимодействия с СО и, возможно, частичного науглероживания, возникает необходимость в детальных кинетических исследованиях процесса в условиях

формирования активного катализатора для широкого спектра различных КСМ.

Поскольку выявить влияние какого-либо фактора в отрыве от других в силу специфики данного процесса не представляется возможным, поэтому роль природы катализатора оценивалась и с учетом других важнейших технологических параметров – температуры и содержания водяного пара в газовой смеси с монооксидом углерода. С целью исследования влияния природы КСМ и условий ТД СО на скорость синтеза МУМ проведен ряд экспериментов как на химически чистых металлооксидных препаратах, так и на смесевых или комплексных катализаторах на органической основе, содержащих один, два или более металлов группы железа.

Исследование комплексного влияния температуры и состава газовой смеси на кинетику науглероживания кобальтового катализатора показали, что температурная зависимость процесса ТД СО на Co_3O_4 характеризуется наличием двух максимумов. Первый пик скорости наблюдается в области низких температур, около 400 °С, а второй – в области 600 °С. Причем с увеличением содержанием H_2O в смеси «высокотемпературный» максимум смещается в область более низких температур, тогда как «низкотемпературный» остается практически без изменений (рис. 1). Причина, которая приводит к появлению двух пиков скорости на температурной зависимости, является образование двух форм активного катализатора. Для оценки успешного протекания процесса ТД СО в качестве контролируемого параметра использовали показатель количества отложившегося углерода на катализаторе (кгС/кгМе) – $У$.

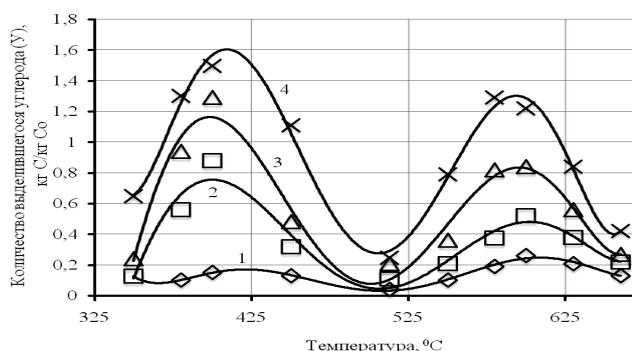


Рис. 1. Зависимость количества выделившегося углерода ($У$) за 55 мин опыта на кобальтовом катализаторе (Co_3O_4) от температуры процесса при обработке его $CO-H_2O$ смесями: 1 – чистый СО; 2 – 1,9 % H_2O в $CO-H_2O$ смеси; 3 – 5,2 % H_2O в $CO-H_2O$ смеси; 4 – 15,95 % H_2O в $CO-H_2O$ смеси

Результаты опытов свидетельствуют о том, что в случае науглероживания КСМ в чистом СО ($H_2O = 0\%$) влияние температуры оказывается значительно меньше, чем при науглероживании в смесях $CO-H_2O$. Действительно, изменение оптимальной температуры процесса на 25 °С при науглероживании Co_3O_4 в чистом СО практически не влияет на скорость процесса, в то время как при обработке его смесями $CO-H_2O$ приводит к изменению скорости в 2...3 раза и более. Скорости процесса синтеза кобальтуглеродных материалов

в «низкотемпературной» зоне в основном выше, чем в зоне высоких температур. Соотношение скоростей при этом определяется содержанием водяного пара в смеси $CO-H_2O$. Чем оно выше, тем больше это соотношение.

Существенной особенностью ТД СО углерода на Co_3O_4 является наличие «провала» на кривых температурной зависимости скорости науглероживания при температуре порядка 513 °С. Количество отложившегося углерода в этом интервале не превышает 0,3 кг на кг металла, что в 3...5 раз ниже максимальных, достигаемых при оптимальных температурах. Наличие «провала» может быть объяснено исходя из следующих предположений. По мнению авторов работы [5] наиболее устойчивые карбидные соединения кобальта образуются при температурах около 400...500 °С. Результаты исследований [6] свидетельствуют о том, что «высокотемпературная» хемосорбция молекул СО на таких карбидах практически не наблюдается, поэтому естественно, что формирование поверхностно-активных реакционно-способных комплексов в этих условиях становятся значительно труднее. Это, по-видимому, и приводит к наблюдаемому снижению скорости процесса в интервале указанных температур. Другой причиной, обуславливающей такое снижение скорости науглероживания, может быть процесс, связанный с возможной при этих температурах газификацией полученного углерода образующимися в реакционном пространстве H_2O . По данным работы [6] наиболее активная газификация углерода, отложившегося на кобальтовом катализаторе наблюдается при температурах около 500 °С.

На наш взгляд наиболее вероятной причиной, приводящей к образованию двух «пиков» на температурной зависимости скорости науглероживания Co_3O_4 является образование двух типов активных форм катализатора из исходного Co_3O_4 .

Существенные различия наблюдаются в морфологии отложившегося углерода – при низких температурах он осаждается преимущественно в волоконной форме, в то время как при высоких – в виде глобул (рис. 2).

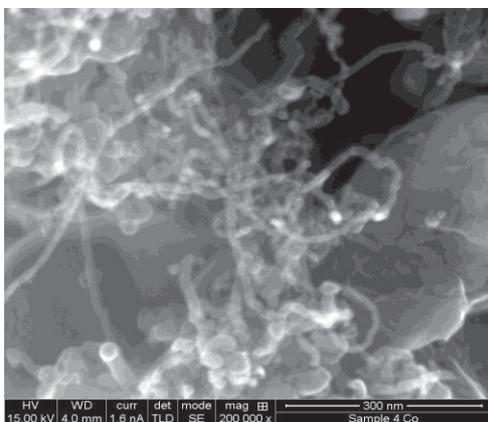
Повышение концентрации водяного пара в $CO-H_2O$ смеси в случае реализации процесса в области низких температур приводит к сокращению длительности индукционного периода, во время которого происходит карбидизация исходного катализатора без выделения заметных количеств свободного углерода, а резкое ускорение процесса происходит лишь после насыщения поверхности катализатора углеродом до определенной степени.

Следующим этапом исследований являлось изучение кинетики протекания ТД СО на катализаторах органического происхождения сложного состава: $Fe-Co$, $Ni-Co$.

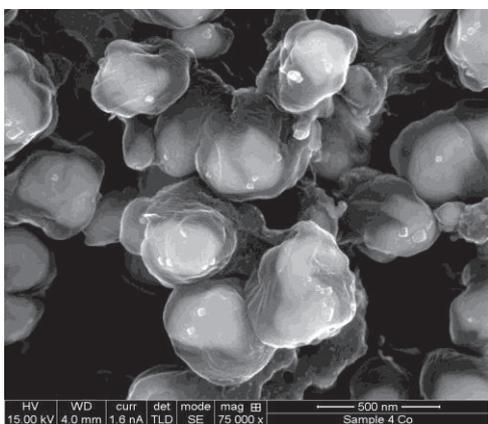
Обзор литературных данных свидетельствует об отсутствии достаточной и надежной информации о механизме и кинетике протекания процесса ТД СО на КСМ органического происхождения сложного состава. Активность полученных катализаторов определяли по количеству выделившегося углерода на единицу массы исходной металлической части.

Исследованию подвергались катализаторы, содержащие оксиды железа и оксиды кобальта, взятые в разном соотношении. Температурная зависимость

скорости синтеза МУМ для всех КСМ носит экстремальный характер, что согласуется с теорией о проявлении двух противоположных тенденций: рост скорости науглероживания вследствие увеличения доли продуктивных актов взаимодействия молекул *CO* с поверхностью катализатора, и увеличение термодинамической прочности молекул *CO*, приводящей к уменьшению количества этих актов. При некоторой температуре эти тенденции уравниваются – появляется максимум скорости.



а



б

Рис. 2. Характерный вид частиц металлоуглеродных материалов, полученных при обработке кобальтового катализатора *CO*-содержащим газом в «низкотемпературной» (а) и «высокотемпературной» (б) областях

На рис. 3 показана зависимость количества отложившегося углерода на *Co-Ni* и *Fe-Co* катализаторах за 55 мин от содержания водяного пара в реакционной *CO-H₂O* смеси при температуре 513 °С.

Как видно из рис. 3, скорость синтеза МУМ на таких катализаторах при температуре процесса 513 °С протекает с более высокими скоростями, чем в случае применения таковых чистых металлооксидных препаратов. Оказалось, что введение в газовую фазу *H₂O* оказывает различное влияние на характер кинетических кривых восстановления и науглероживания. В первом случае добавка *H₂O* приводит к увеличению скорости восстановления и сокращению индукционного периода, во втором – к некоторому снижению скорости образования углерода. Таким образом, все

полученные экспериментальные данные могут, по-видимому, найти свое объяснение с позиции адсорбционно-каталитической теории гетерогенных процессов исходя из концепции о формировании активного катализатора из исходного КСМ в ходе обработки последнего *CO*-содержащим газом.

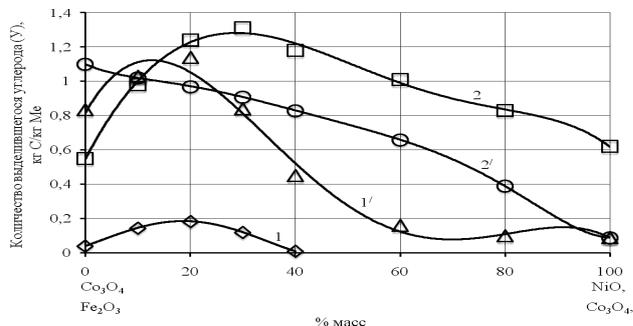


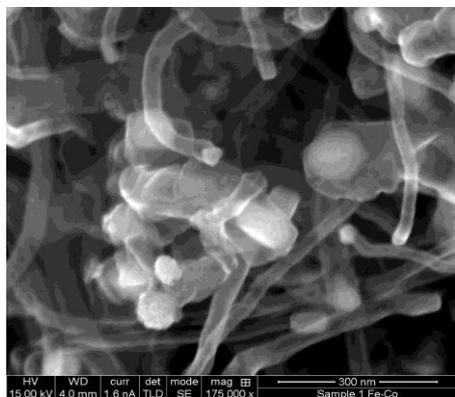
Рис. 3. Влияние концентрации в газовой фазе водяного пара на количество отложившегося углерода (Y) за 55 мин на *Co-Ni* и *Fe-Co* катализаторах при $T = 513$ °С: 1 – чистый *CO* (*Co-Ni* катализатор); 2 – 14,3 % *H₂O* в *CO-H₂O* смеси (*Co-Ni* катализатор); 1' – чистый *CO* (*Fe-Co* катализатор); 2' – 14,3 % *H₂O* в *CO-H₂O* смеси (*Fe-Co* катализатор)

Энергетическое взаимодействие *CO* и *H₂O* при их совместной адсорбции в образовании гидрокарбонильных комплексов сопровождается уходом электронов с поверхности катализатора на молекулярные орбитали возникающей связи *C-H*. Это приводит к существенному ослаблению связи *C-O*, и, следовательно, облегчению ее разрушения с выделением атома углерода. В пользу такого предположения свидетельствует смещение поверхностного потенциала в положительном направлении при добавлении водяного пара к хемосорбированному монооксиду углерода, обнаруженное в работе [7]. Увеличение концентрации водяного пара в смеси *CO-H₂O*, особенно при низких температурах, когда химическое взаимодействия происходят с невысокими скоростями, ускоряет формирование активного катализатора, что и приводит к уменьшению индукционного периода. Предполагается, что ТД *CO* является результатом двух конкурирующих процессов: образования и гибели активных форм катализатора.

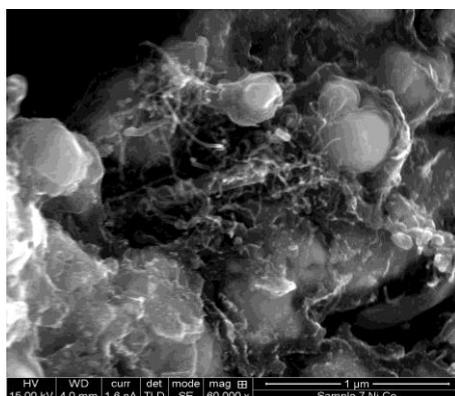
На рис. 4 показаны морфологические формы углеродных осадков, полученные в процессе ТД *CO* на кобальтсодержащих органических катализаторах. Изучение морфологии углерода проводилось на XHR SEM в Center for Nanoscience and Nano-technology of Jerusalem (Israel).

Анализ тонкой структуры углерода показал, что углеродный осадок представляет собой нитевидные волокна с микрочастицей на конце (углеродные нанотрубки). Форма частиц различная – от правильно цилиндрической до сильно изогнутой. Отдельные частицы имеют «крученный» вид. Наблюдается изогнутость трубок типа «клюшка». Четко видны включения кобальта в теле волокон (нанотрубки); также кобальт присутствует и на вершинах углеродного материала в виде овальных оплавленных головок. Диаметр этих головок совпадает с диаметром волокна (углеродной

нанотрубки). Некоторые кобальтовые включения имеют вид «перешейка».



а



б

Рис. 4. Типичная форма углеродных материалов на кобальтсодержащих органических катализаторах: а – Fe-Co – «махровка»; б – Ni-Co – «махровка»

При ТД СО на кобальтсодержащих катализаторах на органической основе, как и на оксиде кобальта,

углерод кристаллизуется в двух формах: в виде глобул (шариков) и волокон (нанотрубок). В глобулах кобальт заключен в углеродную оболочку. Однако, количество глобул значительно превышает количество углеродных волокон.

5. Выводы

- основными факторами ТД СО, определяющими скорость синтеза углеродных материалов являются природа исходных КСМ, их состав, температура синтеза и состав реакционных СО-Н₂О смесей;

- влияние указанных факторов связано с особенностями формирования структуры активной фазы катализатора и носит комплексный, взаимообусловленный характер;

- ТД СО на катализаторах триады железа в присутствии водяного пара чувствительно к любым изменениям температуры. С увеличением концентрации водяного пара в смесях СО-Н₂О эта зависимость увеличивается;

- добавки Н₂О к реакционной СО-Н₂О смеси существенно ускоряют процесс науглероживания катализаторов во всех исследуемых системах. Причем, влияние Н₂О на скорость синтеза для различных типов и составов катализаторов имеет разный характер. В одних случаях происходит только рост абсолютных значений скорости распада СО, в других – наряду с этим, имеет место сокращение индукционного периода науглероживания;

- температурная зависимость скорости науглероживания оксидных и сложных Fe-Co и Co-Ni катализаторов носит экстремальный характер;

- природа КСМ оказывает существенное влияние на структуру углеродного осадка: на кобальтсодержащих катализаторах углерод кристаллизуется в двух морфологических формах (в виде глобул и волокон). Причем в результате науглероживания кобальтсодержащей «махровки» количество углеродных глобул значительно превышает количество глобул, полученных на оксиде кобальта.

Литература

1. Пилипенко, П.С. О возможности низкотемпературного синтеза карбидов железа, кобальта и никеля науглероживанием металлов метаном [Текст] / П.С. Пилипенко, В.В. Веселов // Порошковая металлургия. – 1975. – № 6(150). – С. 9-13.
2. Кузнецов, А.Н. Некоторые закономерности кинетики и механизма процессов получения и восстановления окислов металлов группы железа [Текст] / А.Н. Кузнецов, В.П. Глыбин. – М.: Наука, 1970. – С. 103-108.
3. Научные основы приготовления и технологии катализаторов [Текст]: тез. докл. VI Рос. конф. (4-9 сент. 2008) / отв. ред. Собянин В.А. – Новосибирск: ООО «Пансионат химиков», 2008. – Т. 1. – С. 21-23.
4. Кулиш, И.Ю. Влияние природы каталитических систем на структуру наноуглерода, полученного диспропорционированием СО [Текст] / И.Ю. Кулиш, Н.Ф. Колесник // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 2/6 (56). – С. 13-16.
5. Льяной, А.И. Образование карбидов железа, никеля и кобальта в вакуумных конденсаторах [Текст] / А.И. Льяной, С.А. Чепур // Известия АН СССР. Металлы. – 1981. - № 5. – С. 161-162
6. Walker, P.L. Carbon formation from CO-H₂ mixtures over iron catalysts. Part 1. Properties of carbon formed [Text] / P.L. Walker, I.F. Rakaszowski, G.R. Imperial // J. Phys. Chem. – 1959. – v. 63. – P. 133-139
7. Образование гидрокарбонильных комплексов в процессе термокаталитического разложения монооксида углерода [Текст] / Н.Ф. Колесник, С.С. Кудиевский, И.И. Амосенок, С.И. Кудиевская // Металлургия: научные труды Запорожской государственной инженерной академии. – Запорожье: ЗГИА. – 2002. – вып. 6. – С. 35-40

Abstract

The reaction of carbon monoxide decomposition has been a subject of interest for many years. The main factors which affect on the CO disproportionation speed and on the properties of produced solid products are temperature, catalyst nature, gas phase composition. One of the aims of this research is to study the influence of the catalyst nature on the carbon deposit fine structure. The experiments were conducted at the flowing experimental set. Fine-grained cobalt oxide (Co_3O_4) and cotton were used as a solid material in the present investigation of the rate of CO disproportionation in the presence of H_2O . Cotton was saturated with salts solutions of the metal-catalysts (Fe, Co, Ni). It was found that small additions of H_2O markedly enhance the rate of carbon deposition and that there is an optimum content of H_2O in $\text{CO-H}_2\text{O}$ mixtures which provides the maximum rate of carbon deposition. The study of carbon structure was carried out at UHR SEM of Center for Nanoscience and Nanotechnology, Jerusalem, Israel. During the CO disproportionation on the surface of cobalt catalyst the carbon is crystallized in the form of globules (balls) and in the form of fibers (nanotubes).

Keywords: CO disproportionation, catalyst nature, structure of carbon, $\text{CO-H}_2\text{O}$ mixture

У статті одержані полімерні композиції на основі полідициклопентадієну, які синтезовані полімеризацією дициклопентадієну у присутності синтетичних каучуків. Дані композиції характеризуються підвищеною ударною міцністю

Ключові слова: полідициклопентадієн, ударна міцність, композиції, каучуки

В статье получены полимерные композиции на основе полидициклопентадиена, которые синтезированы полимеризацией дициклопентадиена в присутствии синтетических каучуков. Данные композиции характеризуются повышенной ударной прочностью

Ключевые слова: полидициклопентадиен, ударная прочность, композиции, каучуки

УДК 665.9

УДАРОПРОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИЦИКЛО- ПЕНТАДИЕНА

В. В. Лебедев

Кандидат технических наук, доцент
Кафедра технологии пластических масс
Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002
Контактный тел.: (057) 707-61-09
E-mail: vladimirlebedev@bk.ru

1. Введение

Одна из наиболее ярких разработок в полимерной науке последнего времени - новый класс полимерных материалов на основе полидициклопентадиена (ПДЦПД). Такие материалы получают в результате протекания реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла из мономера эндо-дициклопентадиена. В нижнем кольце мономера еще остается двойная связь. Эта двойная связь может участвовать в реакции виниловой полимеризации, в результате чего мы получаем сшитый терморективный материал.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

ПДЦПД – это новый тип материала, который может заменять металл, стеклопластик и ряд полимеров в силу своих уникальных свойств. Полидициклопентадиен имеет низкую плотность, высокую ударопрочность, которая сохраняется при низких температурах

(-60 С), высокую химическую и термическую стабильность в широком диапазоне рабочих температур и высокую устойчивость к воздействию агрессивных сред, стойкость к ультрафиолету, воде, бензо-маслоустойкость [1].

Одним из перспективных направлений в синтезе ПДЦПД является получение его композиций с повышенной ударной вязкостью, что позволяет значительно расширить круг использования данных материалов.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является получение ПДЦПД с повышенной ударной прочностью путем проведения полимеризации дициклопентадиена в присутствии синтетического этиленпропиленового каучука СКЭПТ.

Для достижения поставленной цели исследования проводились в следующих направлениях:

- исследование влияния различного содержания СКЭПТ в полимеризате на свойства получаемых полимеров,