

**ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ПОРОШКОВ ГУБЧАТОГО ТИТАНА
ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ СПЕКАНИЕМ И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ
СИНТЕЗОМ ПЕРСПЕКТИВНОГО НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА
ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА**

**А. М. Тарайкович¹, Г. А. Шеко¹, Р. П. Голодок¹, О. О. Кузнечик¹,
В. Е. Романенков², Т. Е. Евтухова²**

¹Институт порошковой металлургии, ул. Платонова, 41, 220005, г. Минск, Беларусь,
e-mail: pmi.nil26@gmail.com

²Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь

Поступила 21.09.2016 г.

Приведен краткий анализ развития химической промышленности, на основе которого показаны перспективы использования порошков губчатого титана для получения материалов – носителей катализатора, применяемых в осуществлении высокопроизводительного каталитического риформинга. Показана возможность получения таких материалов с помощью электроимпульсного спекания и плазмохимического синтеза, иницированного электроконтактным нагревом. Представлены результаты исследования структуры, проницаемых и прочностных свойств полученных из порошков губчатого титана экспериментальных образцов материалов – носителей катализаторов, по своей форме и размерам, сопоставимым с кольцами Рашига. Установлено, что после осуществления плазмохимического синтеза, проведенного в азотно-кислородной атмосфере, этот материал имел развитую оксидно-нитридную поверхность. На основе представленных результатов металлографических исследований, механических и газодинамических испытаний выявлено, что полученные из порошков губчатого титана электроимпульсным спеканием и плазмохимическим синтезом, иницированным электроконтактным нагревом, материалы имели прочность на сжатие (116–120 МПа), которая в 1,3–1,5 раза превосходила аналогичный материал из оксида алюминия.

Введение. Как следует из анализа работ [1–5], несмотря на возникший в конце 60-х годов прошлого (XX) века энергетический кризис и постоянно возрастающую для всего человечества экологическую угрозу техногенного характера, связанную с массовыми выбросами отравляющих веществ в окружающую среду, производство аммиака и водорода для его синтеза во всем мире неуклонно возрастает. Отметим, что в химической промышленности аммиак, в большинстве случаев, сам выступает в качестве промежуточного продукта для получения в промышленных масштабах азотной кислоты и азотных удобрений, мочевины, синильной кислоты, кальцинированной соды, а также определенного вида химических волокон и пластмасс. Основным сырьем для получения аммиака и водорода в химической промышленности остается природный газ, а основным технологическим процессом – каталитический риформинг, включающий в себя высокотемпературную парогазовую конверсию

водорода и высокотемпературный химический синтез аммиака с его участием. Как показано в работах [4, 5], для обеспечения высокой производительности риформинга эти процессы могут протекать при давлениях порядка 10 МПа с объемным расходом газа порядка одного метра кубического в секунду.

На производительность риформинга, а также на непрерывность осуществления его технологических циклов, также влияют не столько жаростойкие, как жаропрочные и коррозионностойкие свойства материалов – носителей катализаторов, а также развитость их поверхности и проницаемость (в первую очередь для газов) их структуры. Исходя из этих требований, наиболее часто для получения материалов используются порошки как на основе только оксидов алюминия, так и в сочетании с оксидами других металлов, таких как магний, никель, кальций и титан, включая карбид титана, а также из порошков оксида кремния. По форме, используемые в ка-

талитическом риформинге носители катализаторов, как правило, представляют собой цилиндрические втулки в виде колец Рашига и Паля, а также седла Берли, а в отдельных случаях – диски и шайбы [6, 7]. Ограничивает возможности повышения удельной поверхности у таких материалов–носителей катализаторов, присущие оксидной металлокерамике прочностные свойства, которые связаны с их повышенной хрупкостью и низкой пластичностью. Поиск перспективного материала–носителя катализаторов, применяемых в высокотемпературном каталитическом риформинге, является актуальной задачей для порошковой металлургии. Учитывая сырьевую базу [8, 9] и возможности перерабатывающей промышленности стран СНГ [9, 10] (в первую очередь Россия, Украина и Казахстан), исходным сырьем для получения такого материала могут оказаться порошки губчатого титана. Однако получаемые из них традиционными методами порошковой металлургии [11] изделия в виде втулок, дисков и шайб хотя и могут обладать благодаря пористости необходимой прони-

цаемостью, однако они не имеют той коррозионной стойкости и жаростойкости, присущей металлокерамическим материалам. Препятствуют таким свойствам получаемым из порошков губчатого титана указанным изделиям позволяет проведение плазмохимического синтеза [12]. Как показал анализ работ [11, 13, 14], с позиции энергоэффективности при получении таких изделий целесообразно использовать процессы электроимпульсного спекания и электроконтактного нагрева. Цель данной работы – исследование возможности получения с использованием этих процессов экспериментальных образцов перспективного материала–носителя катализаторов и исследование его структуры, проницаемых и прочностных свойств, а также развитости поверхности.

1. Методика проведения исследования, используемые материалы и оборудование. В качестве исходных материалов применялся порошок титана ТПП-5 [15], химический состав которого представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав порошков губчатого титана ТПП-5

Марки	Фракция, мм	Массовая доля фракции, не менее	Химический состав, %			
			титан	Массовая доля примесей		
				железо	азот	хлор
ТПП-5	-1,0+0,63	70	0,5	0,15	0,15	

Электроимпульсное спекание исходного порошка осуществлялось на установке «Импульс БМ» [11]. С целью увеличения удельной поверхности экспериментальных образцов материалов – носителей катализаторов, получаемых после электроимпульсного спекания, их обрабатывали водной суспензией из наноструктурированных порошков алюминиевых сплавов [16]: АСД-1 [17], АСД-4 [18], ПАП-2 [19] с последующим гидратационным отверждением в проточном паровоздушном реакторе [20]. После этого осуществлялся электроконтактный нагрев с использованием машины контактной сварки МТ-2201 [14] до момента возникновения на поверхности процесса плазмохимического синтеза, который протекал в азотно-кислородной атмосфере. Для ее поддержания электроконтактный нагрев происходил в герметизированной камере. Схемы осуществления указанных процессов представлены на рис. 1. Границы, в рамках которых на используемом оборудовании задавались режи-

мы, обеспечивающие их протекание, указаны в табл. 2.

Структуру поверхностных слоев получаемых материалов исследовали на металлургическом микроскопе МИ-1. Структуру частиц исходного порошка и внутреннюю часть экспериментальных образцов полученного материала исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «MIRA».

Проницаемые свойства получаемых материалов изучали методами гидростатического взвешивания [21, 22], вытеснения смачивающей жидкости из пор и измерения расхода воздуха с учетом перепада давления [21, 22] по измерению пористости, максимального и среднего размера пор и коэффициента проницаемости, а гидравлических свойств поверхностей этих материалов – согласно методике [23]. Исследования проводились на разработанном в Институте порошковой металлургии измерительном лабораторном стенде [21, 22].

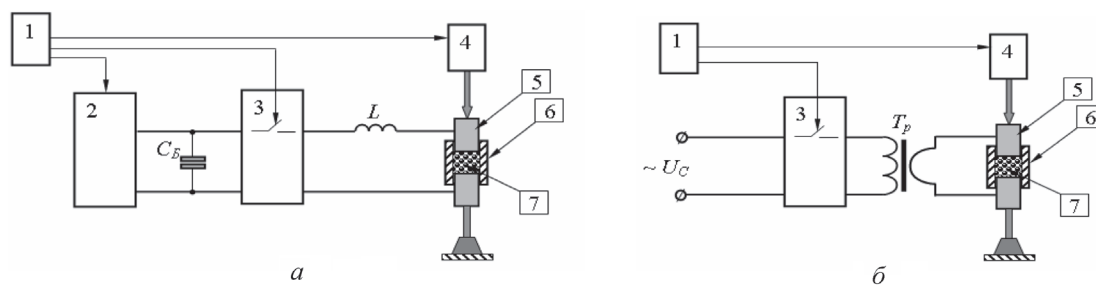


Рис. 1. Схемы электроимпульсного спекания и электроконтактного нагрева: *а* – электроимпульсное спекание; *б* – электроконтактный нагрев; 1 – регулятор (устройство управления); 2 – высоковольтный источник; 3 – контактор; 4 – устройство нагружения; 5 – электрод-пуансон; 6 – матрица; 7 – порошок; *L* – индуктивность разрядного контура; *C_Б* – емкость конденсаторной батареи; *T_р* – трансформатор

Таблица 2. Режимы электроимпульсного спекания и электроконтактного нагрева

Тип оборудования	Диапазон используемых режимов	
Импульс-БМ	давление на поверхности электродов-пуансонов.....	20–50 МПа;
	амплитуда напряжений высоковольтного разряда.....	1,0–1,5 кВ;
	емкость конденсаторных батарей.....	1,3–1,5 мФ;
	длительность импульсов.....	60–80 мкс.
МТ2201	усилие сжатия электродов.....	135 ДаН;
	частота переменного тока.....	50 Гц;
	напряжение на первичной обмотке сварочного трансформатора.....	380 В;
	коэффициент трансформации по току.....	146;
	продолжительность включения.....	20–60 %.

Прочность получаемых материалов определяли методом разрушения на сжатие с использованием универсальной испытательной машины 1195 фирмы «INSTRON» (США).

2. Результаты исследования и их анализ. Полученные после электроимпульсного спекания порошков титана ТПП-5, электроконтактного нагрева до момента возникновения плазмохимического синтеза и его завершения экспериментальные образцы материалов имели форму (рис. 2, *а*) либо диска, либо втулки в виде аналога кольца Рашига. Поверхность экспериментальных образцов была характерного для нитридов и оксидов титана червленого золотистобелого цвета и обладала ярко выраженной крупнозернистой структурой (рис. 2, *б*).

Размеры экспериментальных образцов материалов – носителей катализатора в форме дисков составили: диаметр – $\varnothing = 60$ мм, высота – $L = 15$ мм.

Размеры экспериментальных образцов материалов – носителей катализаторов в форме втулок соответственно составили диаметр – $\varnothing = 40$ мм, высота – $L = 40$ мм и толщина – 5 мм.

При этом установлено:

возникший в результате электроконтактного нагрева плазмохимический синтез, несмотря на отключение электрического тока, способен некоторое время протекать самостоятельно в азотно-

кислородной среде, при этом после его завершения, наиболее крупные зерна у образовавшихся покрытий наблюдаются на стенках втулок;

цветовые оттенки у появившихся после плазмохимического синтеза на поверхности исследуемых материалов покрытий зависят от соотношения образующих азотно-кислородную атмосферу газов, так, например, если содержание кислорода в этой атмосфере повышалось, то золотистый тон поверхности становился менее насыщенным, а белый – более и наоборот.

Результаты исследования форм частиц порошка, подтверждающие их губчатую структуру, представлены на рис. 3.

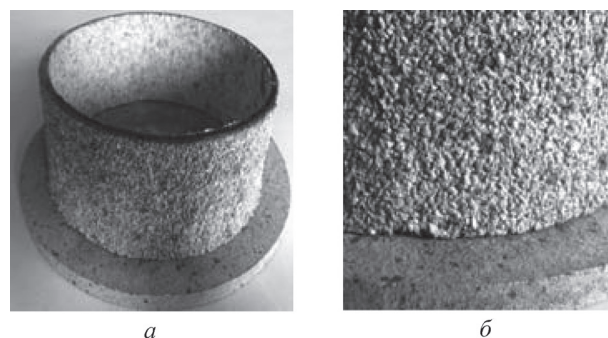


Рис. 2. Внешний вид (*а*) и структура поверхности (*б*) экспериментальных образцов

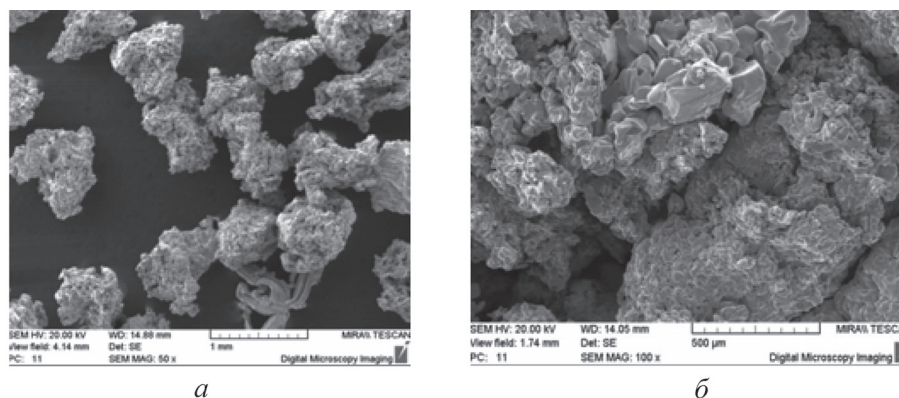


Рис. 3. Внешний вид исходных частиц (а) и внутренней структуры (б) экспериментальных образцов материалов

Результаты исследования внутренних и поверхностных слоев экспериментальных образцов материалов – носителей катализатора, полученных из частиц порошка с губчатой структурой (рис. 3), представлены на рис. 4 и 5. При этом на рис. 4, а показаны сформированные на поверхности исследуемого материала слои металлокерамики, а на рис. 4, б то, что эти слои могут содержать стеклофазу [24], свойственную для оксидов титана с возможными включениями оксидов алюминия. Индикатором ее присутствия можно считать наличие размытости, вызванной отблеском отдельных участков поверхности (на присутствие нитридов титана с возможными включениями нитридов алюминия, как отмеча-

лось выше, указывает просматриваемый червляе-ный золотистый цвет поверхности). Развитость оксидно-нитридной поверхности демонстрирует рис. 5.

Результаты исследования структуры, проницаемости и прочности экспериментальных образцов материалов-носителей приведены в табл. 3, а гидравлических свойств ее поверхности – в табл. 4.

При испытании экспериментальных образцов на разрушение сжатием наблюдалось смятие основы, а также образование расходящихся трещин и сколов на их поверхности.

Анализ работ [20, 23], а также вышеприведенных (рис. 4, 5 и табл. 3, 4) результатов исследования структуры, проницаемости и проч-

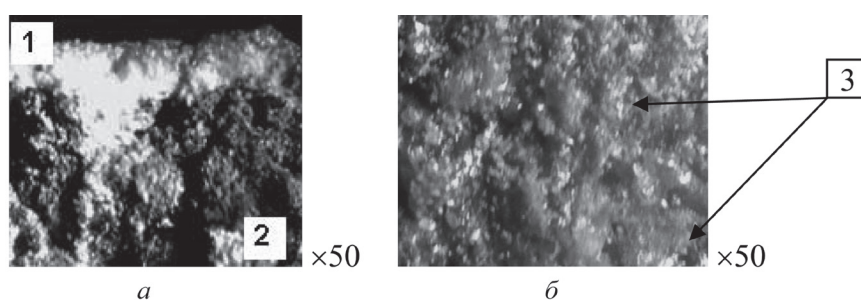


Рис. 4. Излом поверхностного слоя (а) и наличие в нем предполагаемой стеклофазы (б): 1 – покрытие; 2 – основа; 3 – стеклофаза

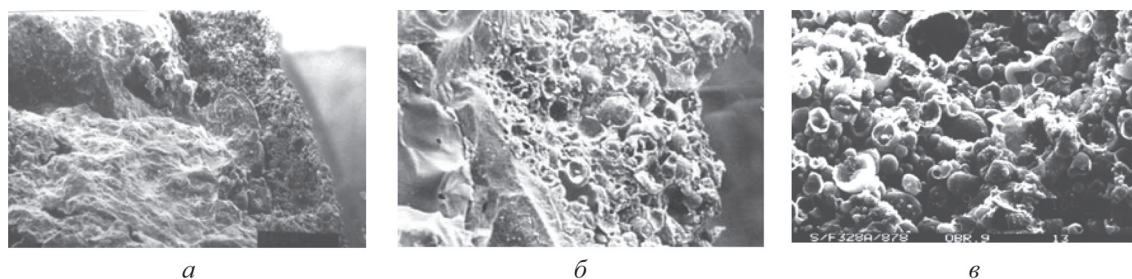


Рис. 5. Поверхность исследуемых образцов: а) $\times 100$; б) $\times 500$; в) $\times 500$

ности материалов – носителей катализаторов из порошков губчатого титана, полученных электроимпульсным спеканием и плазмохимическим синтезом, позволяют сделать вывод о наличии в этих материалах оксидно-нитридных покрытий толщиной 450–550 мкм, обладающих разви-

тостью 100–120 м²/г. При этом сами материалы являются проницаемыми для газовых потоков. Имеющаяся у них прочность в 1,3–1,5 раза превышает прочность аналогичных материалов из оксида алюминия [25], применяемых при изготовлении колец Рашига.

Таблица 3. Проницаемые свойства и прочность полученных материалов

Исходный порошок	Средний размер пор, мкм	Коэффициент проницаемости $K \times 10^{-13} \text{ м}^2$	Пористость, %	Прочность на сжатие σ , МПа
ТПП-5	171–172	242–243	43–44	116–120

Таблица 4. Гидравлические свойства керамических материалов

Марка порошка алюминия	Средний размер частиц, мкм	Пористость, %	Коэффициент проницаемости, $K \times 10^{-13}, \text{ м}^2$	Максимальный размер пор, мкм	Средний размер пор, мкм
АСД-1	25,5	~42	3,5	12,5	6,5
АСД-4	3,5	~42	0,43	4,5	~1
ПАП-2	~0,1×20×40	~42	18,5...21,4	61,5...65,6	21,9

Выводы. Проведенные исследования возможности получения экспериментальных образцов материалов – носителей катализаторов для каталитического риформинга, используя при этом процессы электроимпульсного спекания и плазмохимического синтеза показали следующее.

1. Учитывая сырьевую базу и возможности перерабатывающей промышленности стран СНГ, и, в первую очередь, таких стран, как Россия, Украина и Казахстан, перспективным сырьем для получения материалов-носителей катализаторов, применяемых в каталитическом риформинге и обеспечивающих этим материалам повышенные прочностные свойства и более развитую, чем у керамических материалов, поверхности, может стать губчатый титан и его сплавы.

2. Обеспечить на уровне керамических материалов коррозионную стойкость и жаростойкость получаемых из губчатого титана материалов-носителей могут оксидно-нитридные покрытия, формируемые на их поверхности в ходе высокотемпературного плазмохимического синте-

за. Получение таких материалов из порошков губчатого титана возможно с помощью электроимпульсного спекания и электроконтактного нагрева до момента возникновения процесса плазмохимического синтеза.

3. Получаемый материал по своим прочностным (в 1,3–1,5 раза превышают аналогичные материалы из керамики) и проницаемым свойствам является перспективными для применения в высокотемпературном каталитическом и высокопроизводительном риформинге, проводимом при давлениях порядка 10 МПа с объемным расходом газа порядка одного метра кубического в секунду.

4. Метод нанесения слоя дисперсного алюминия из суспензии с последующим гидратационным твердением позволяет существенно увеличить поверхность композита из оксинитрида титана, однако коэффициент проницаемости материала может при этом снижаться в пределах одного порядка.

Литература

1. **Получение** водорода паровым риформингом этанола / Ю. И. Пятницкий [и др.] // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2013. – Т. 49. – № 5. – С. 265–284.
2. **Михалин, В. А.** Современные технологии получения синтез-газа из природного и попутного газа / В. А. Михалин, Я. Р. Цецерук // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 3. – С. 6–17.
3. **Назырбаев, Н. А.** Глобальная энергоэкологическая стратегия устойчивого развития в XXI веке / Н. А. Назырбаев. – М.: Экономика, 2011. – 196 с.
4. **Ч. Томас.** Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы / Ч. Томас; пер. с англ. / под ред. А. М. Рубинштейна. – М.: Мир, 1973. – 388 с.
5. **Производство** технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов / под ред. А. Г. Лейбуша. – М.: Химия, 1971. – 288 с.

6. **Банних, О. П.** Оборудование для нефтехимических производств: учеб. пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2014. – Ч. I. – 40 с.
7. **Контактные** насадки промышленных теплообменных аппаратов / А. М. Каган [и др.] / Под ред. А. Г. Лаптева. – Казань: Отечество, 2013. – 454 с.
8. **Назырбаев, Н. А.** Глобальная энергоэкологическая стратегия устойчивого развития в XXI веке / Н. А. Назырбаев. – М.: Экономика, 2011. – 196 с.
9. **Козловский, Е. А.** Страны СНГ: исследование недр – стратегическая проблема / Е. А. Козловский. – Минск, 2007. – 200 с.
10. **Прушковская, Э. В.** Тенденции развития промышленности в странах СНГ: посткризисный период // Вестн. Таджикского гос. ун-та права, бизнеса и политики. – Сер. гуманитарных наук. – 2013. – № 2. (54). – С. 52–61.
11. **Теория** и практика электроимпульсного спекания пористых порошковых материалов / К. Е. Белявин [и др.] – Минск: Ремико, 1997. – 180 с.
12. **Синтез** дисперсных металлооксидных материалов / А. Б. Ворожцов [и др.]. – Томск: НТЛ (Научно-техническая литература), 2014. – Кн. 2. Плазмохимический метод получения оксидов титана и циркония. – 168 с.
13. **Алиферов, А. И.** Индукционный и электроконтактный нагрев металлов / А. И. Алиферов. – Новосибирск: НГТУ, 2011. – 409 с.
14. **Романов, Д. И.** Электроконтактный нагрев металлов / Д. И. Романов. – М.: Машиностроение, 1981. – 168 с.
15. ТУ 1715-449-05785388-99:
16. **Бабич, Б. Н.** Металлические порошки и порошковые материалы: справочник. / Б. Н. Бабич [и др.] / под ред. Ю. В. Левинского. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 520 с.
17. ТУ-48-5-226-87: Порошок алюминиевый сферический дисперсный.
18. ТУ-48-5-1-77: пудра алюминиевая
19. ГОСТ 5494-95: Пудра алюминиевая
20. **Романенков, В. Е.** Физико-химические основы гидратационного твердения порошковых сред / В. Е. Романенков, Е. Е. Петюшик. – Минск: Беларуская навука, 2012. – 197 с.
21. **Новые** фильтрующие материалы и перспективы их применения / В. М. Капцевич [и др.] – Минск: БГАТУ, 2008. – 232 с.
22. **Пористые** порошковые материалы с анизотропной структурой для фильтрации жидкостей и газов / Л. П. Пилиневич [и др.]. – Минск: Тонпик, 2005. – 252 с.
23. Гидротермальный синтез–перспективный метод получения пористых проницаемых материалов из дисперсного алюминия / Е. Е. Петюшик [и др.] // 50 лет порошковой металлургии Беларуси: История, достижения перспективы / редкол. А. Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск, 2010. – С. 328–352.
24. **Воробьева, Л. Б.** Состав и размеры стеклофазы в микроструктуре корундовой керамики / Л. Б. Воробьева, А. Д. Зонова, С. А. Степанова // Интерэкспо Гео-Сибирь. – Новосибирск: Новосибирский Экспоцентр, Экоцентр, 2015. – № 2. – Т. 2. – С. 202–205.
25. **Функциональные** материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / П. А. Витязь [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2010. – 183 с.

**THE USE OF ELECTRO-PULSE SINTERING PROCESS OF TITANIUM POWDERS
AND OF PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS PROCESS FOR PRODUCE OF CATALYST CARRIERS
WITH OXIDE AND NITRIDE SURFACE LAYER**

A. M. Taraikovich¹, G. A. Sheko¹, R. P. Gololdok¹, O. O. Kuznechik¹, V. E. Romanenkov², T. E. Evtukhova²

¹*Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus, e-mail: pmi.nil26@gmail.com*

²*Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus*

A brief analysis of chemical industry development and on the base of them there are shown perspectives of use of powders of sponge titanium for production of materials – catalyst carriers used during a highly productive catalytic reforming is presented. It is shown a possibility of such materials production using electrical-pulse sintering and plasma-chemical synthesis initiated by electro-contact heating. Results of investigation of structure, properties of permeability and durability of obtained from powders of sponge titanium of experimental samples of materials- catalyst carriers according to their form and sizes comparables with Rashig's rings are presented. It is determined that after execution of plasma-chemical synthesis made in nitrogen-oxygen atmosphere this material have had a developed oxide -nitride surface. On the base of presented results of metallographic investigations, mechanic and gas-dynamic testing, it was determined that produced from powders of sponge titanium by electrical-pulse sintering and plasma-chemical synthesis, initiated by electro-contact heating, materials have had a durability of 117–119 MPa which in 1,3–1,5 times exceeds analogous material from oxide of aluminum.