

реакции водород перетекает через водород-проводящую мембрану и окисляется во внешней части реактора. Другим вариантом может служить использование в основном реакционном объеме (совместно с катализатором) акцепторов водорода – оксидов переходных металлов. Такая система, реагируя с образующимся в результате дегидрирования водородом, смещает равновесие данной реакции в сторону продуктов.

Описанная технология может быть использована в промышленных схемах дегидрирования, включающих в себя параллельные реакторы адиабатического типа с неподвижным слоем катализатора, в одном из которых происходит дегидрирование, а в другом – регенерация (отжиг кокса с обработанного катализатора). Известно, что основной проблемой данной технологии является перегрев катализатора на стадии регенерации и его спекание. В настоящее время её решают разбавлением катализатора инертным материалом. В рамках данной работы предлагается замена разбавителя активной системой, представляющей собой акцептор водорода, связанный в матрицу оксида магния. В то время как система-акцептор реагирует с выделяющимся водородом, оксид магния позволяет сохранять структуру этого активного компонента, обеспечивая возможность многократного циклического использования акцептора водорода. Кроме

того, оксид магния одновременно играет роль инертного материала, препятствуя спеканию катализатора. Восстановление исходной (окисленной) формы системы-акцептора может происходить на стадии отжига кокса без изменения технологической схемы.

Одним из наиболее перспективных способов синтеза металлоксидных систем является золь-гель метод, ключевыми стадиями которого являются образования дисперсной коллоидной системы – золя, с последующим получением из него трёхмерной сетки геля [1]. Данный метод предоставляет большой спектр возможностей надёжного регулирования текстуры и способности к восстановлению получаемой оксидной системы.

В рамках данной работы был использован золь-гель подход к синтезу бинарных систем состава MO_x-MgO (где М – Cu, Ni, Fe, Co, Mo, W). Синтезированные образцы были изучены комплексом физико-химических методов. Показано, что, начиная со второго цикла окисления-восстановления, система-акцептор начинает работать в стабильном режиме, поглощая водород в одном и том же температурном интервале. Показано, что варьирование качественного и количественного состава оксидной системы позволяет добиться поглощения водорода в условиях дегидрирования углеводородов [2].

Список литературы

1. *Ilyina E.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Bedilo A.F. // J Sol-Gel Sci Technol., 2013.– Vol.68.– №3.– P.423–428.*
2. *Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Karnaukhov T.M. et al // J Sol-Gel Sci Technol., 2017.– DOI: 10.1007/s10971-017-4321-3.*

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАРБОНАТА БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ, ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.В. Килин, А.О. Безматерных, Ю.Б. Швалев
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Upenikova@ya.ru

Металлопористые катоды нашли широкое применение в электровакуумной технике благодаря своим высоким эксплуатационным характеристикам. Эмиссионные свойства металлопористых катодов в первую очередь определяются активным веществом, которое используется в процессе изготовления катода. К активным веществам предъявляется ряд требований: способ-

ность выделять достаточное для работы катода количество активатора поверхности – бария, низкий уровень дегазации при работе катода, устойчивость на воздухе. Во многом эти свойства зависят от исходного сырья, которое применяется для синтеза активного вещества. В качестве активного вещества наибольшее применение получили алюминаты бария-кальция.

Эти вещества в основном изготавливаются путем смешивания карбоната бария, карбоната кальция и оксида алюминия с последующим прокаливанием при температуре 1350–1400 °С.

В данной работе изучена возможность получения индивидуальных веществ, которые в дальнейшем могут быть использованы для синтеза активных веществ для металлопористых термоэлектронных катодов. Растворы азотнокислого алюминия, азотнокислого бария и азотнокислого кальция осаждали на экспериментальной установке [1] в непрерывном режиме при температуре 50 °С, при постоянном значении рН, в качестве осадителя использовали карбонат натрия. Полученные образцы высушивали до постоянной массы, после чего проводили термический анализ на приборе STA 449 F3 Jupiter.

На рисунке 1 приведена термограмма осадка, полученного при осаждении азотнокислого алюминия. Согласно литературным данным [2], данная термограмма соответствует характеру термического разложения псевдобемита AlOОН . Потеря физически связанной воды происходит в интервале температур 20–150 °С, эти потери составляют порядка 7% от массы навески. При температуре 150–450 °С происходит дегидратация, связанная с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, общая потеря массы составляет 18%. Дальнейшее повышение температуры приводит к незначительной потере массы, происходит фазовый переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Начиная с температуры 450 °С, скорость потери массы значительно уменьшается. Дальнейший нагрев до 1100 °С приводит к образованию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В ходе нагрева образец теряет до 25% своей массы.

Список литературы

1. *Bezmaternykh A.O., Shvaljov Y.B., Kudiiarov V.N. Key Engineering Materials, 2016.– Vol.712.– P.211–214.*
2. *Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Цыганова М.А. Вестник Казанского технологического*

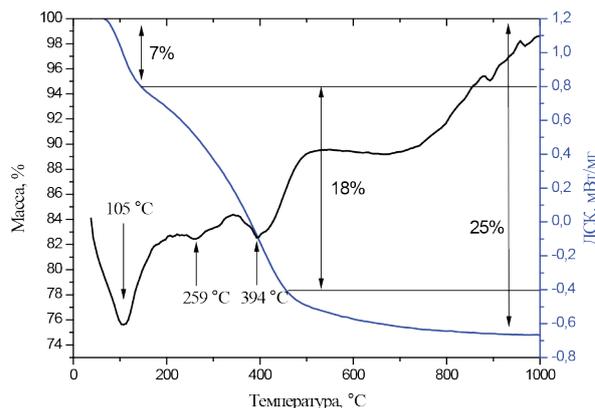


Рис. 1. Термограмма осадка, полученного при осаждении раствора азотнокислого алюминия при pH 7,5

Аналогичное исследование было проведено для осадков, полученных при осаждении азотнокислого бария и кальция. Установлено, что термограммы соответствуют разложению карбоната бария до оксида бария и карбоната кальция до оксида кальция. В интервале температур 800–1000 °С наблюдается диссоциация с образованием CaO , что соответствует литературным данным [3]. На термограмме карбоната бария выявлены следующие полиморфные превращения: $\alpha\text{-}\beta$ -переход – 800–820 °С, $\beta\text{-}\gamma$ – 960–990 °С.

Установлено, что методом непрерывного осаждения получены карбонат бария, карбонат кальция и гидроксид алюминия, которые могут быть использованы в качестве исходных веществ для синтеза активного вещества, применяемого при изготовлении металлопористых термоэлектронных катодов.

университета, 2009.– №2.– С.115–119.

3. *Шаяхметов А.У., А.Г. Мустафин И.А., Мас-салимов. Вестник Башкирского университета, 2011.– Т.16.– №1.– С.29–32.*