

ПРОМОТИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ

В.Н. Борщ^{*}, С.Я. Жук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

[*borsch@ism.ac.ru](mailto:borsch@ism.ac.ru)

Полиметаллические сплавы типа нержавеющей стали обладают превосходными физико-механическими характеристиками как носители катализаторов, например, жаропрочностью и высокой теплопроводностью, что весьма важно при реализации высокоэкзотермичных процессов. Кроме того, в состав сплавов входят элементы (например, Fe, Cr и Ni в обычной нержавеющей стали), проявляющие значительную каталитическую активность в ряде процессов. Основная сложность при использовании этих сплавов в качестве катализаторов – это обеспечение их большой удельной поверхности. Нами ранее была предложена методика получения высокопористой активной фазы (АФ) на поверхности полиметаллического носителя путем формирования и последующего разложения интерметаллидного слоя. С этой целью мы воспользовались процессом диффузионного алюминирования (алитирования) поверхности при температуре ниже точки плавления алюминия. Уже первые результаты показали перспективность подобного подхода [1]. Оценка удельной поверхности АФ на поверхности сетки из нержавеющей стали составляла 50–100 м²/г. Существенным недостатком этого метода являлся тот факт, что химический состав АФ включал только те элементы, которые входили в состав исходного носителя. С целью расширения области применения таких катализаторов в настоящей работе предложен способ промотирования АФ на поверхности нержавеющей стали другими каталитически активными элементами на примере кобальта. Активность приготовленных систем проверяли в реакциях глубокого окисления СО и пропана, а также гидрирования СО₂.

Для получения катализатора с промотированной АФ сетку с размером ячеек 0.5 × 0.5 мм и толщиной проволоки 0.3 мм, выполненную из хромоникелевой нержавеющей стали 18Х12Н10Т (массовый состав: 17–19% Cr, 10–11% Ni, до 2% Mn, до 1% Ti) обезжирили, помещали в корундовый тигель и засыпали смесью порошка алюминия ПАД-3 и порошка СВС-интерметаллидов кобальта (70 мас. % CoAl₃ и 30 мас. % CoAl) с размером частиц <

100 мкм в соотношении по массе 2:1. Температура прокаливания составляла 640°C, время выдержки 6 ч. После прокаливания образец очищали и подвергали выщелачиванию в 20%-ном растворе NaOH, сначала (примерно 30 мин) в режиме самопроизвольной реакции, а затем (в течение 1 ч) в условиях кипячения. После этого раствор сливали, образец промывали до нейтральной реакции, заливали на 30 мин 10%-ным раствором H₂O₂, извлекали и сушили на воздухе при температуре 90°C. Полученные образцы испытывали на установке с проточным кварцевым реактором, скручивая их в цилиндры диаметром 7 мм, что равно внутреннему диаметру реактора. В реакциях глубокого окисления СО и пропана газовая смесь имела состав (об. %) 0.2% C₃H₈, 0.7% СО и 1.5% O₂, остальное – азот. Для гидрирования СО₂ использовали смесь состава (об. %) 6.7% СО₂, 21.9% H₂, остальное – гелий.

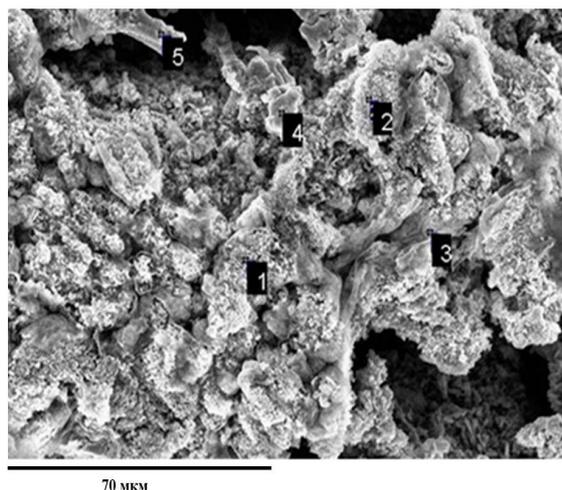


Рисунок 1. Морфология поверхности АФ (СЭМ), промотированной кобальтом.

На поверхности сетки, обработанной таким способом, наблюдались значительные изменения не только состава, но и морфологии АФ (рис. 1), по сравнению с непромотированной АФ (рис. 2). Поверхность сформирована из отдельных гнезд, состоящих из более мелких частиц и покрытых очень тонкой полупрозрачной вуалью (рис. 1). Детальный анализ показал, что мелкие частицы представляют собой субмикронные и наноразмерные полиэдры неправильной огранки, местами прорастающие в нити длиной свыше 10 мкм.

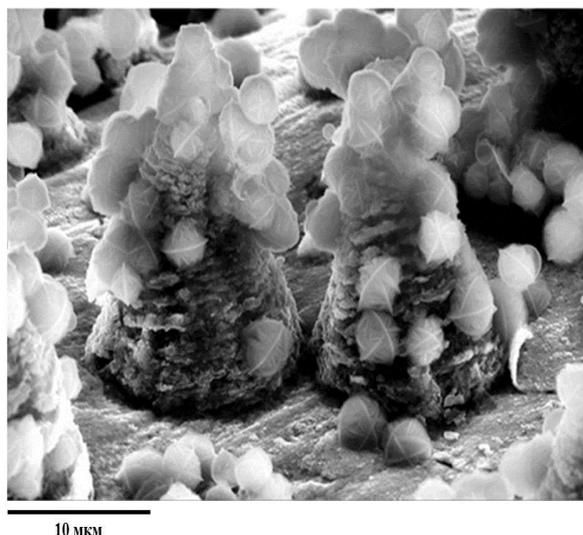


Рисунок 2. Морфология поверхности (СЭМ) АФ, на непромотированном носителе.

Результаты элементного микроанализа в точках, указанных на рисунке 1, приведены в таблице 1. Отметим значительное, сравнимое с содержанием железа, присутствие кобальта и пониженное – хрома. Поверхность находится в основном в окисленном состоянии, исключение составляют отдельные участки (точка 5), представляющие собой почти чистый сплав металлов.

Таблица 2. Результаты микроанализа АФ, промотированной кобальтом, в точках, отмеченных на рисунке 1.

№ точки	Содержание, мас. %					
	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni
1	17.1	7.7	9.7	37.4	22.9	5.2
2	39.1	4.5	5.4	26.7	19.0	5.4
3	27.9	23.8	7.3	22.1	13.2	5.7
4	20.8	4.8	8.1	29.8	25.6	11.0
5	2.7	1.1	10.5	42.3	31.9	11.5

Для измерения удельной поверхности часть промотированной АФ была механически отделена от поверхности, $S_{уд}$ оказалась равной 58.3 м²/г. У смывтой после выщелачивания и стабилизированной АФ $S_{уд} = 52.3$ м²/г. Эти величины близки между собой и лежат в пределах приведенной выше оценки интервала величины удельной поверхности АФ на исходной непромотированной сетке.

Осадок АФ, смытый после выщелачивания сетки и обработанный так же, как и вся сетка, был исследован методом рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 4).

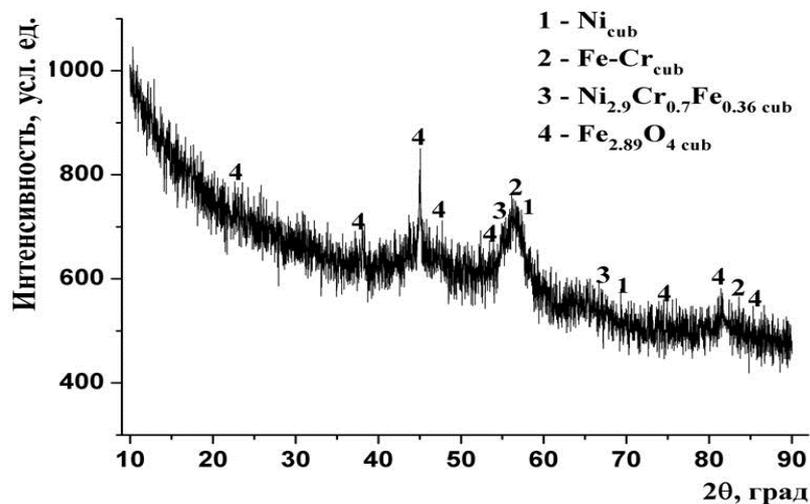


Рисунок 3. Спектр РФА стабилизированного осадка АФ, отделившегося в процессе выщелачивания алюминированной сетки без промотирования.

Высокий уровень шумов и гало в низкоугловой области спектра указывают на сильную разупорядоченность, дефектность и в значительной мере аморфный характер АФ, что согласуется с данными о морфологии ее поверхности. В спектре проявляются как оксидные (в основном Fe_3O_4), так и металлические одиночные, двойные и тройные фазы. Это характерно для всех полиметаллических катализаторов, приготовленных из СВС-интерметаллидов [2–4].

Результаты испытаний полученных образцов в процессах глубокого окисления СО и пропана представлены на рисунке 4, а в процессе гидрирования CO_2 – на рисунке 5. Отметим, что заметное окисление СО в первом эксперименте происходит уже при 150°C , а полная конверсия достигается при 300°C . В реакции окисления пропана его конверсия в первом эксперименте при 350°C равна 94.8%. В повторных экспериментах конверсия как СО, так и пропана в низкотемпературной области (до 250°C) заметно падает, однако в высокотемпературной области величины конверсии в первом и втором экспериментах, практически, сравниваются. Основными продуктами гидрирования диоксида углерода (помимо воды), как можно видеть на рисунке 5, являются СО и метан. Выход метана проходит через максимум при 350°C , тогда как выход СО постоянно растет. Конверсия

CO₂ при 400°C составила 40%. Заметим, что испытания проводили при атмосферном давлении, т.е. не в оптимальных для данного процесса условиях.

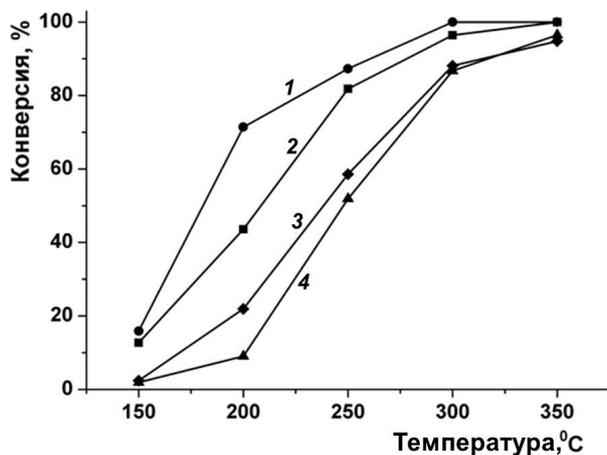


Рисунок 4. Зависимости конверсии CO (1, 2) и пропана (3, 4) от температуры реакции в процессе глубокого окисления. Кривые 1 и 3 – первый эксперимент, кривые 2 и 4 – второй эксперимент. Расход газа 500 мл/мин.

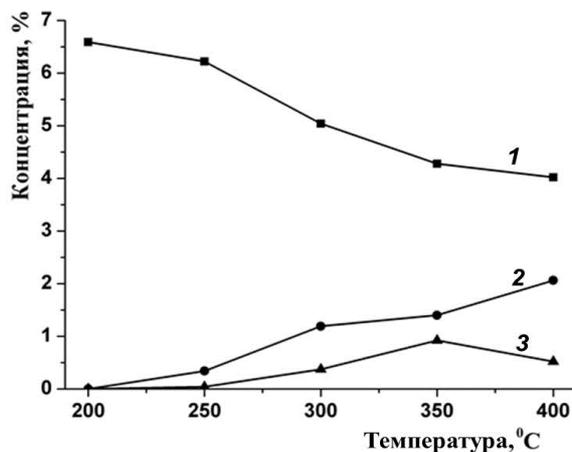


Рис. 5. Зависимости концентраций CO₂ (1), CO (2) и метана (3) от температуры гидрирования CO₂. Расход газа 50 мл/мин

Заметим, что максимум выхода метана в этой же температурной области наблюдался также на Co-содержащих катализаторах, полученных из СВС-интерметаллидов.

Таким образом, разработан способ промотирования АФ элементами, не входящими в состав исходных сплавов. Этот способ позволяет также варьировать содержание отдельных элементов в составе АФ и тем самым оптимизировать ее свойства. Полученные катализаторы показали хорошие результаты в реакциях глубокого окисления СО и пропана, а также гидрирования СО₂.

Литература

- [1] В.Н. Борщ, С.Я. Жук, Н.В. Сачкова, М.И. Алымов, Докл. АН. 474, (2017) 439–443.
- [2] В.Н. Борщ, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид, О.Л. Елисеев, Р.В. Казанцев, С.И. Колесников, И.М. Колесников, А.Л. Лapidус, Кинетика и катализ, 56, (2015) 690–697.
- [3] Е.В. Пугачева, В.Н. Борщ, С.Я. Жук, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид, Российские нанотехнологии, 10, (2015) 12–17.
- [4] V.N. Borshch, E.V. Pugacheva, S.Ya. Zhuk, V.N. Sanin, D.E. Andreev, and V.I. Yuxhvid, Inter. Journal of SHS, 26, (2017) 124–128.