

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СЛОЕВ НА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

В.Н. Борщ^{*}, С.Я. Жук, Н.В. Сачкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

^{*}borsch@ism.ac.ru

Разработанные нами полиметаллические катализаторы на основе металлов группы железа с добавками промоторов, проявляют высокую активность и селективность в различных процессах (глубокое окисление, процесс Фишера-Тропша, гидродесульфуризация нефтяных фракций) [1–4]. Они получаются из сложных многокомпонентных СВС-интерметаллидов и представляют собою системы из активных оксо-металлических фаз с наноструктурированной поверхностью, осажденных на каркас из низших интерметаллидов. Основным недостатком этих катализаторов является то, что до сих пор они существуют только в гранулированной форме, а попытки формования из них пористых блоков, в том числе на носителях, особого успеха пока не достигли.

В настоящей работе были использованы два различных подхода для формирования каталитически активных слое на полиметаллических подложках, в частности, из хромоникелевой нержавеющей стали. Первый подход состоял в том, что очищенные и обезжиренные образцы подложек (сетки и полоски) длительное время (несколько суток с перерывами) кипятились в реакционной среде, в которой происходило выщелачивание Fe-Ni-Co-Mn катализаторов глубокого окисления. После этого их промывали и стабилизировали в растворе пероксида водорода. Подложка приобретала темно-серый, почти черный цвет. Как можно видеть на рис. 1, имело место осаждение тонкого слоя активной фазы на подложке. Состав этой фазы по данным микрозондового анализа приведен в табл.1. Согласно этим данным, имело место осаждение именно Fe-Ni-Co-Mn катализаторов, тем более что кипячение в растворе щелочи поверхность образцов не изменяло. Однако активный слой оказался очень тонким, соответственно, удельная поверхность – низкой, поэтому активность полученных образцов в процессе глубокого окисления СО и пропана также была очень низкой.

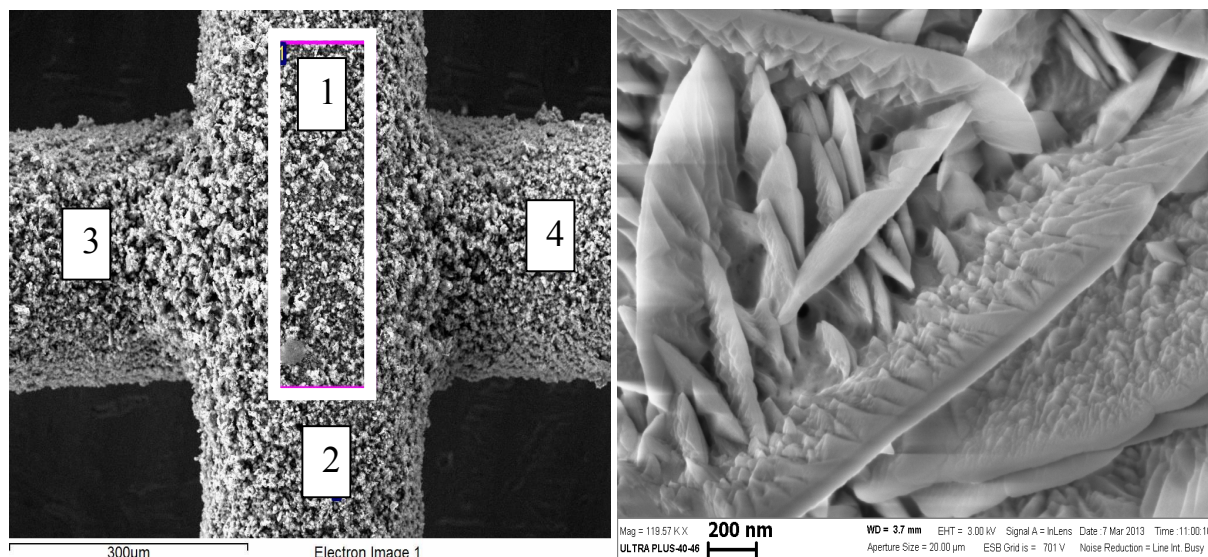


Рис.1. Микрофотографии поверхности сетки с нанесенным слоем

Таблица 1. Элементный состав поверхности обработанной сетки

Точка	O	Na	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	Total
1	42.55	9.15	16.95	10.71	9.81	1.91	3.75		4.82	0.36	100.00
2	43.08	2.89	23.32	3.52	18.52	1.52	6.28	0.11	0.75		100.00
3	19.98	7.66	11.92	8.38	1.15		4.15	4.92	41.18	0.66	100.00
4	51.39	1.03	44.51	1.54	0.27		0.40	0.16	0.70		100.00

Более плодотворным оказался второй подход, суть которого заключалась в том, что на поверхности подложки из ее компонентов формировался интерметаллидный слой из компонентов самой подложки, который затем выщелачивался и стабилизировался таким же образом, как при получении полиметаллических катализаторов из интерметаллидов. Образование интерметаллидного слоя на поверхности подложки происходило путем так называемого алитирования – прокалики образцов подложки в обсыпке из порошка алюминия АСД при температуре 600°C в атмосфере аргона в течение 4 часов. Активная фаза таких катализаторов состояла из тех же элементов, что и подложка (Fe, Ni, Cr). Все они каталитически активны в процессе глубокого окисления.

Были исследованы два образца катализаторов из сеток различной формы и состава. Первый образец получался обработкой сетки из хромоникелевой проволоки с повышенным содержанием Cr (~30% масс.) и Ni (>15% масс.) диаметром 0.2 мм с ячейками 0.3x0.3 мм², второй из сетки X18H10T Ø 0.4 мм с ячейками 0.5x0.5 мм². Микрофотографии поверхности (СЭМ) и результаты микронзондового анализа поверхности первого образца приведены на рис. 2 и в табл. 2.

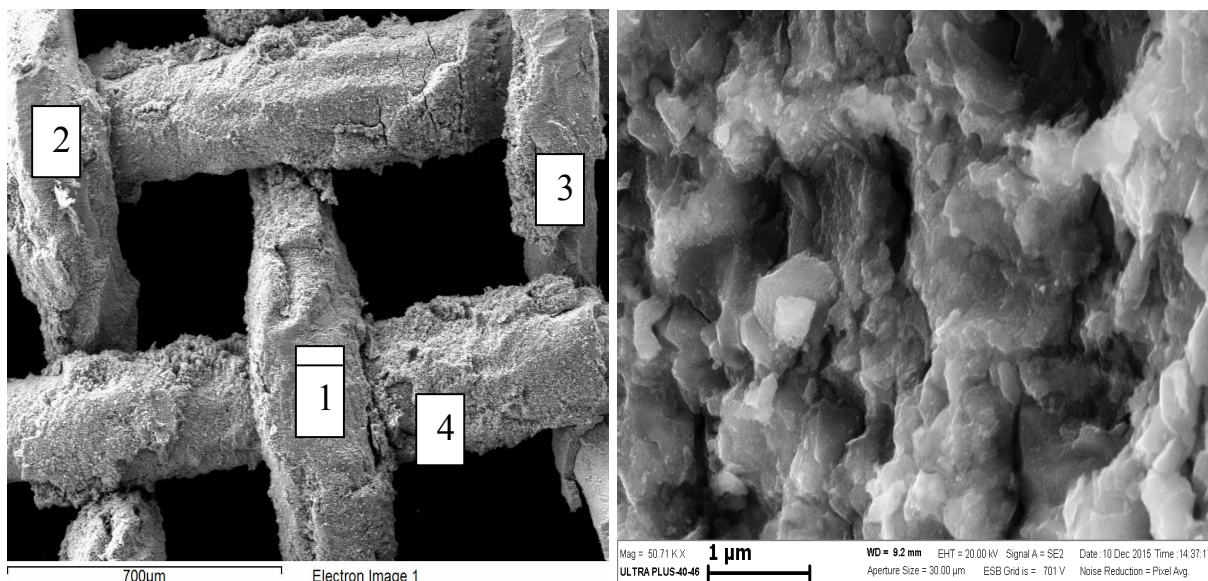


Рис. 2. Микрофотографии поверхности первого образца катализатора.

Таблица 2. Элементный анализ поверхности первого образца

Точка	C	O	Na	Al	Si	Cr	Fe	Ni	Total
1	3.84	28.44		6.93		13.64	42.58	4.58	100.00
2	22.34	30.88	0.51	2.25	0.60	9.11	24.85	9.47	100.00
3	6.71	47.05		2.72		7.27	32.87	3.37	100.00
4	5.03	42.85		2.37		7.65	39.16	2.94	100.00

Как можно видеть, толщина активного слоя составляет ~50 мкм. Структура этого слоя заметно отличается от таковой для полиметаллических катализаторов на основе железа и никеля, получаемых из СВС-интерметаллидов. Тем не менее, на фотографии высокого разрешения также можно отметить примеры плоских шестигранников – неизменного атрибута наноструктурированной поверхности наших катализаторов.

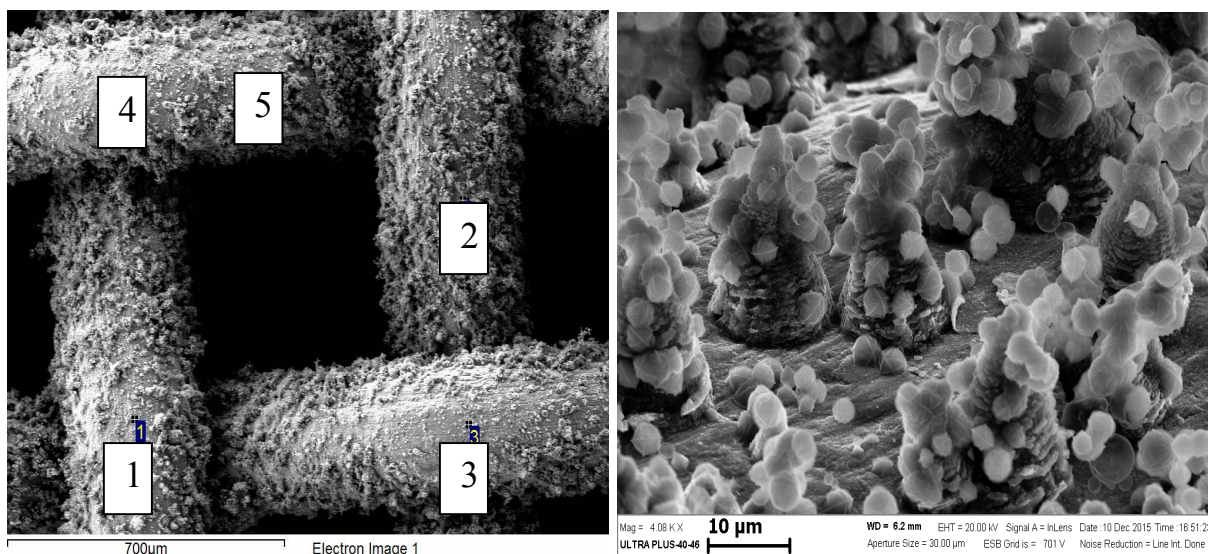


Рис.3. Микрофотографии поверхности второго образца.

Таблица 3. Элементный состав поверхности второго образца

Точка	C	O	Na	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
1	3.21	33.24	4.82	6.79	5.22	10.39		31.40	4.93	100.00
2		17.94	2.21	5.65	1.91	10.51		55.58	6.20	100.00
3	3.40	11.68		1.87	0.54	17.27	1.06	58.30	5.88	100.00
4		3.89		1.07	0.65	17.20		69.68	7.51	100.00
5	4.03	32.05	1.72	4.26	1.98	6.01		44.28	5.68	100.00

Результаты исследования поверхности второго образца даны на рис. 3 и в табл. 3. Сравнивая эти образцы, можно отметить, что при не очень больших различиях в составе поверхности, ее морфология разительно отличается. Активный слой на первом образце более толстый, рыхлый, а на втором образце имеют место четко сформированные тонкие детали структуры двух типов: «елочки» и «снежки».

Из сетки первого образца путем сворачивания в цилиндр был сформирован каталитический блок диаметром 7 мм и длиной 32 мм. Его масса составила 1.97 г. Этот блок был исследован в процессе глубокого окисления СО и пропана. Результаты испытаний приведены на рис.4.

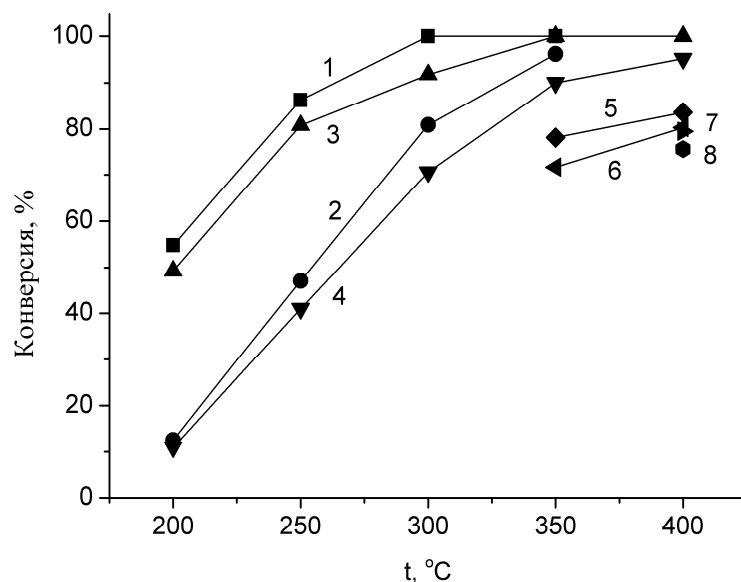


Рис.4. Конверсия СО и пропана на каталитическом блоке из первого образца в зависимости от температуры. I эксперимент: 1 – СО, 200 мл/мин, 2 – пропан, 200 мл/мин, 5 – СО, 2 л/мин, 6 – пропан, 2 л/мин. II эксперимент: 3 – СО, 200 мл/мин, 4 – пропан, 200 мл/мин, 7 – СО, 2 л/мин, 8 – пропан, 2 л/мин. Состав газовой смеси: 0.2 % об. пропана, 0.7 % об. СО, 1,5 % об. O₂, остальное – азот.

Отметим достаточно высокую активность полученной системы, хотя наблюдается заметное падение активности в ходе второго эксперимента. Эту проблему можно решить отработкой способа введения дополнительного промотирующего компонента.

Суммируя, можно сделать вывод, что предложенный способ формирования каталитически активных слоев на полиметаллической подложке имеет большие перспективы для разработки гетерогенных катализаторов различных процессов.

Литература

[1] В.Н. Борщ, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, В.И. Юхвид, Доклады АН, 419, (2008) 775-777.

[2] В.Н. Борщ, О.Л. Елисеев, С.Я. Жук, Р.В. Казанцев, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид, А.Л. Лapidус. Доклады АН, 451, (2013) 410-414.

[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] 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.