

ПРОМОТИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ

В.Н. Борщ^{*}, С.Я. Жук

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия
*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 °С, 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 °С. 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.

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).

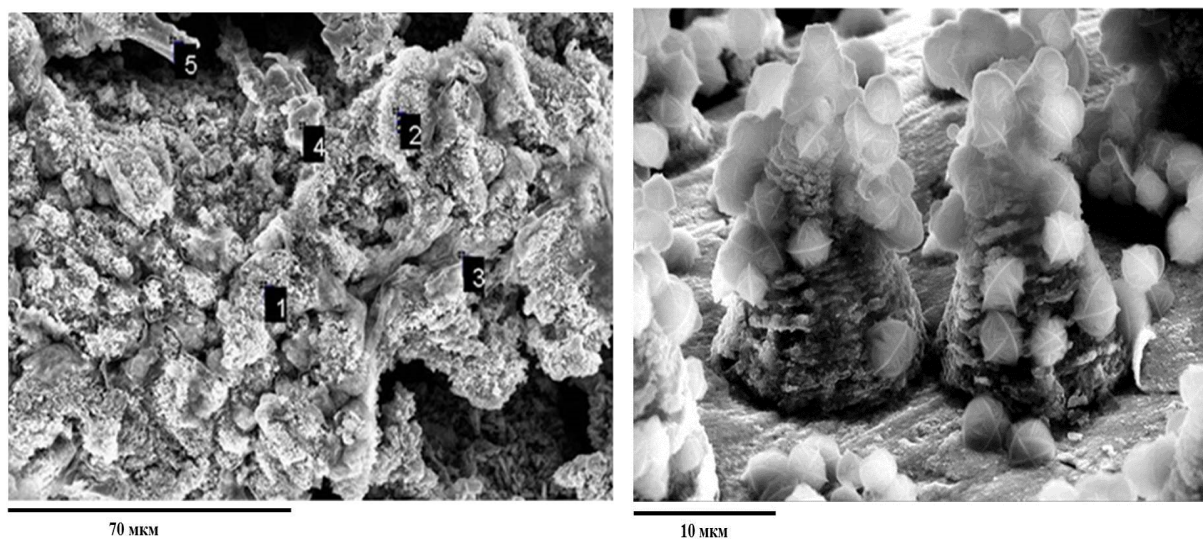


Рис.1. Морфология поверхности АФ (СЭМ), Рис.2. Морфология поверхности (СЭМ) АФ промотированной кобальтом на непромотированном носителе

Как видно из рис.1, поверхность сформирована из отдельных гнезд, состоящих из более мелких частиц и покрытых очень тонкой полупрозрачной вуалью. Детальный анализ показал, что мелкие частицы представляют собой субмикронные и наноразмерные полиэдры неправильной огранки, местами прорастающие в нити длиной свыше 10 мкм. Результаты элементного микроанализа в точках, указанных на рис.3, приведены в табл. 2.

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 рис.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 $58.3 \text{ м}^2/\text{г}$. У смывной после выщелачивания и стабилизированной АФ $S_{уд} = 52.3 \text{ м}^2/\text{г}$. Эти величины близки между собой и лежат в пределах приведенной выше оценки интервала величины удельной поверхности АФ на исходной непромотированной сетке.

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

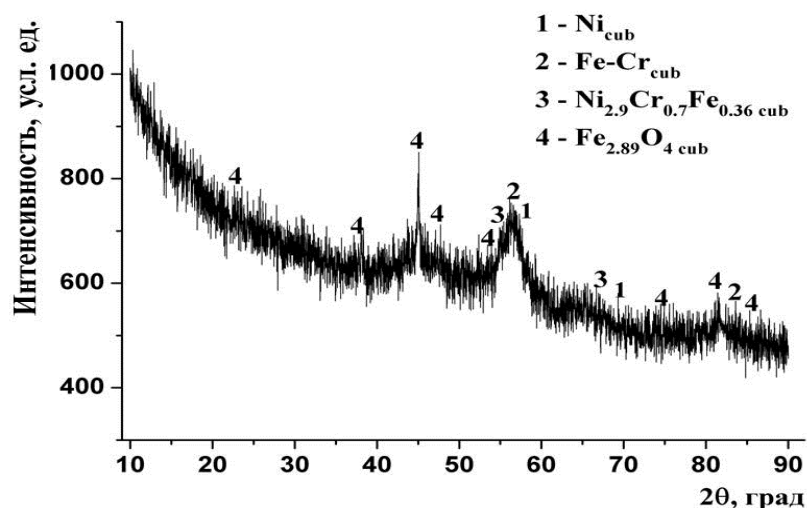


Рис. 3. Спектр РФА стабилизированного осадка АФ, отделившегося в процессе выщелачивания алюминированной сетки без промотирования.

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 рис.4, а в процессе гидрирования CO_2 – на рис.5. Отметим, что заметное окисление СО в первом эксперименте происходит уже при 150 °С, а полная конверсия достигается при 300 °С. В реакции окисления пропана его конверсия в первом эксперименте при 350 °С равна 94.8%. В повторных экспериментах конверсия как СО, так и пропана в низкотемпературной (до 250 °С) области 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 рис.5, являются СО и метан. Выход метана проходит через максимум при 350 °С, тогда как выход СО постоянно растет. Конверсия CO_2 при 400 °С составила 40%. Заметим, что испытания проводили при атмосферном давлении, т.е. не в оптимальных для данного процесса условиях.

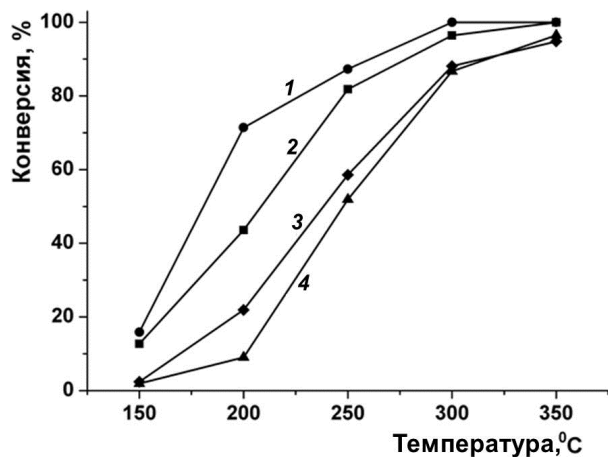


Рис. 5. Зависимости конверсии СО (1, 2) и пропана (3, 4) от температуры реакции в процессе глубокого окисления. Кривые 1 и 3 – первый эксперимент, кривые 2 и 4 – второй эксперимент. Расход газа 500 мл/мин.

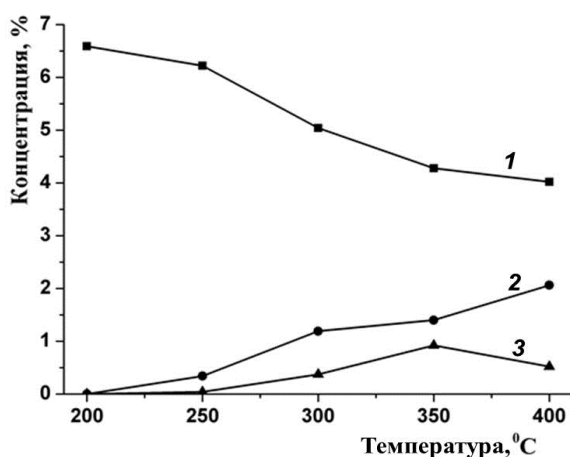


Рис. 6. Зависимости концентраций CO_2 (1), СО (2) и метана (3) от температуры гидрирования CO_2 . Расход газа 50 мл/мин

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

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, Кинет. катал. 56 (2015) 690-697.
- [3] Е.В. Пугачева, В.Н. Борщ, С.Я. Жук, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид, Росс. нанотехнол. 10 (2015) 12-17.
- [4] V. N. Borshch, E. V. Pugacheva, S. Ya. Zhuk, V. N. Sanin, D. E. Andreev, and V. I. Yukhvid, Int. J. SHS, 26 (2017) 124–128.