

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЫСОКОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СПЛАВА ХРОМАЛЬ В РЕАКЦИИ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Солнышков И.В.<sup>1</sup>, Порозова С.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, [keramik@pm.pstu.ac.ru](mailto:keramik@pm.pstu.ac.ru)

В работе представлены результаты изучения влияния условий химической и термической обработки поверхности на химический состав и собственную каталитическую активность носителя. В качестве исходного материала использован высокопористый материал на основе сплава хромаль с добавкой кобальта. Представлены результаты изменения элементного состава поверхности после различных вариантов обработки. Определена каталитическая активность образца хромалья в реакции конверсии метана. Показано, что наибольшую активность показали образцы, где в качестве первичной обработки использовали химическое травление. Конверсия метана на образцах составила 79-82% при 590 °С. Показано, что сплав хромалья с добавкой кобальта достаточно активен для того, чтобы стадия нанесения катализатора могла быть заменена простой обработкой поверхности. Также, данные методы подготовки могут применяться как операция предварительной подготовки поверхности для нанесения каталитических покрытий.

Ключевые слова: хромаль, носители катализаторов, химическая обработка, термическая обработка, элементный состав, каталитическая активность.

## CATALYTIC ACTIVITY HIGHLY POROUS MATERIAL BASED ON AN Fe-Cr-Al ALLOY IN DEEP OXIDATION OF METHANE

Solnyshkov I.V.<sup>1</sup>, Porozova S.E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Perm national research polytechnic university, Russia, Perm, 614990, Komsomolsky Av. 29, [keramik@pm.pstu.ac.ru](mailto:keramik@pm.pstu.ac.ru)

The results of studying the effect of chemical and thermal conditions of surface treatment on the chemical composition and catalytic activity of their own media. The starting material used in highly porous material based alloy Fe-Cr-Al supplemented with cobalt. The results of changes in the elemental composition of the surface after the various treatment options. Catalytic activity of Fe-Cr-Al sample was defined in reforming reaction for methane. It is shown that the most active samples have shown, where the primary treatment used chemical etching. Methane conversion on samples reached 79-82% at 590 °C. It is shown that an alloy with Co addition sufficiently active to the step of applying the catalyst could be replaced by a simple surface treatment. Also these methods of preparation can be used as the operation of pre-treatment for deposition of catalytic coatings.

Keywords: hromal, catalyst carriers, hot pressing, chemical treatment, heat treatment, elemental composition., catalytic activity.

Глубокое каталитическое окисление углеводородов до CO<sub>2</sub> применяется в основном для очистки выхлопных газов промышленности или транспорта и для получения каталитических источников тепла (каталитическое беспламенное горение). Универсальными катализаторами горения являются металлы платиновой группы, нанесенные в высокодисперсной форме на термостойкие носители. Вследствие дороговизны платиновых металлов и склонности к «отравлению» примесями в качестве катализаторов часто используют моно- и поликомпонентные композиции оксидов переходных металлов [5].

В работах сотрудников Научного центра порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета [1-3] показано, что перспективными носителями для катализаторов глубокого окисления метана являются высокопористые проницаемые ячеистые металлические и керамические материалы (ВПЯМ), полученные дублированием полимерной матрицы. Использование в качестве основы

материала жаростойких сплавов, к числу которых принадлежит ВПЯМ-хромаль, позволяет применять такие носители катализаторов при температурах до 900 °С на воздухе в среде газообразных продуктов сгорания. На основе ВПЯМ-хромаля получен катализатор беспламенного горения метана для экологически безопасных теплогенераторов [3]. В качестве каталитической композиции использовали смесь оксидов хрома и кобальта, промотированную добавками оксида лантана [8]. Вместе с тем, в состав разработанного ВПЯМ наряду с железом и алюминием входят не только хром, но и кобальт [4], что позволяет предполагать наличие собственной активности носителя в реакции глубокого окисления метана. Ранее [6] в ходе экспериментов на проточно-циркуляционной установке VI-SATr-EXP при температуре до 600 °С было установлено, что конверсия метана при наличии катализатора составляет 85-87 %, а активность носителя – не более 12 %.

Цель проведенной работы – исследование влияния химической и термической обработки поверхности высокопористого материала на основе сплава хромаль на химический состав и собственную каталитическую активность носителя.

#### **Материалы и методы исследования**

ВПЯМ на основе сплава хромаль, использованный для исследований, получен в НЦ ПМ ПНИПУ по разработанной ранее технологии [2]. В связи с различным составом лигатуры содержание добавки кобальта в ВПЯМ различных партий варьировалось от 2 до 8 % (масс.) [4]. Для проведения эксперимента был взят сплав с высоким содержанием кобальта.

Термическую обработку образцов проводили на воздухе при температуре 650 °С в течение 1 ч. Химическое травление проводили в растворах соляной кислоты (18%) в течение 1 ч. Как было показано ранее [7], этого времени достаточно для процессов окисления образцов и создания на поверхности прочных оксидов, которые в дальнейшем будут подслоем для нанесения катализатора. В процессе химического воздействия на поверхность ВПЯМ-хромаля происходит уменьшение массы образцов за счет вытравливания менее устойчивых элементов, а в процессе термического воздействия на поверхность ВПЯМ-хромаля происходит увеличение массы образцов за счет окисления поверхности.

Рентгенофлуоресцентный анализ с целью определения процентного химического состава в образцах ВПЯМ-хромаля проводили на спектрографе EDX-800HS.

Каталитическую активность исследовали на лабораторной проточно-циркуляционной установке VI-SATr-EXP (ООО «СОЛЮ», г. Новосибирск). Газ со скоростью 200 мл/мин подавали в реактор в виде газозооушной смеси, содержащей 2 об.% метана. Измерения проводили при рабочих температурах 400 и 590 °С.

Микроструктуру пористых материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе *ULTRA 55 (Carl Zeiss, Германия)*.

### **Результаты исследования и их обсуждение**

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения образцов хромаля после обработки поверхности.

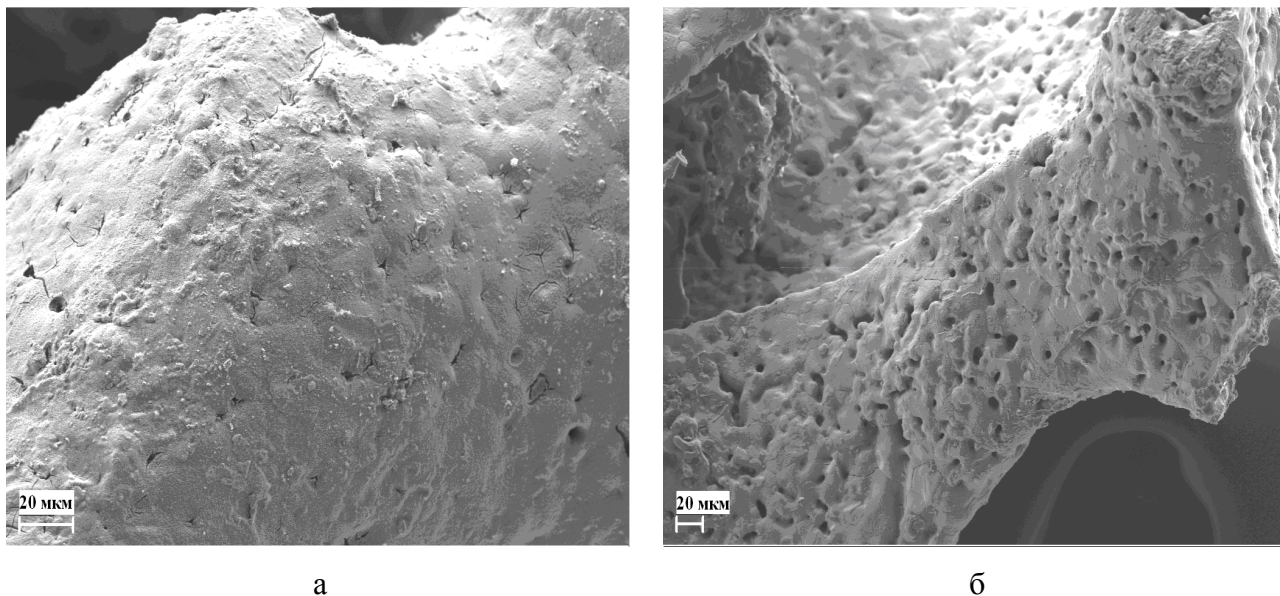


Рис. 1. СЭМ-изображения перемычек ВПЯМ-хромаля после термической (а) и химической (б) обработки. Увеличение 5000.

После термической обработки оксидированный слой покрывает поверхность перемычки. При этом основными компонентами слоя в соответствии с составом материала являются оксиды железа, каталитическая активность которых в реакции глубокого окисления метана незначительна.

После химической обработки водным раствором соляной кислоты заметно значительное травление поверхности. Рельеф усложняется, присутствуют характерные изменения поверхности, как за счет образования пор (рис. 1б), так и за счет вытравливания отдельных компонентов (рис. 2). Существенно снижается, например, после химической обработки содержание алюминия (рис. 3) на поверхности сплава. При увеличении 12500 можно отметить пластинчатые образования на поверхности перемычки материала.

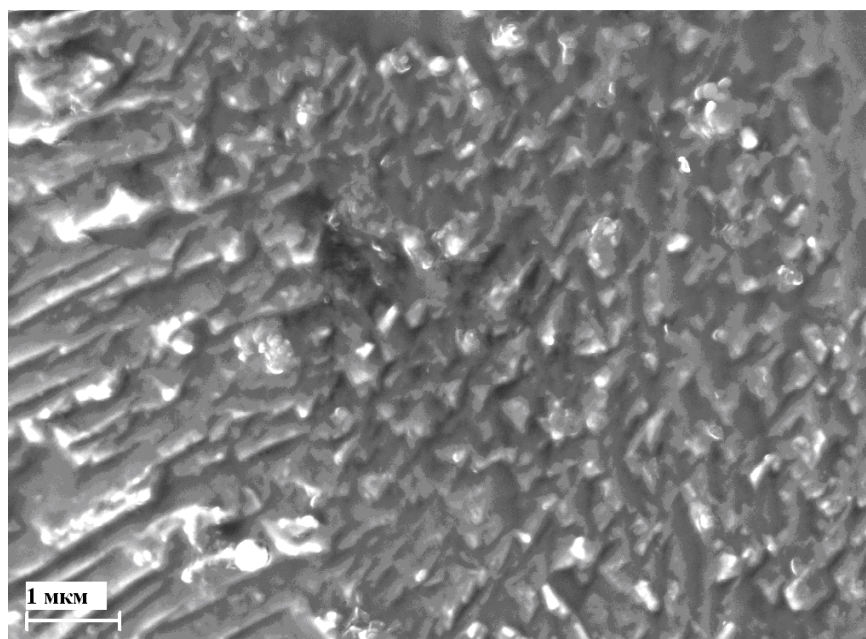


Рис.2. СЭМ – изображение поверхности перемычки после химической обработки. Увеличение 12500.

На рис. 3 приведена гистограмма, иллюстрирующая изменение элементного состава поверхности после различных вариантов обработки. Наряду с термической и химической обработкой использовано также их сочетание.

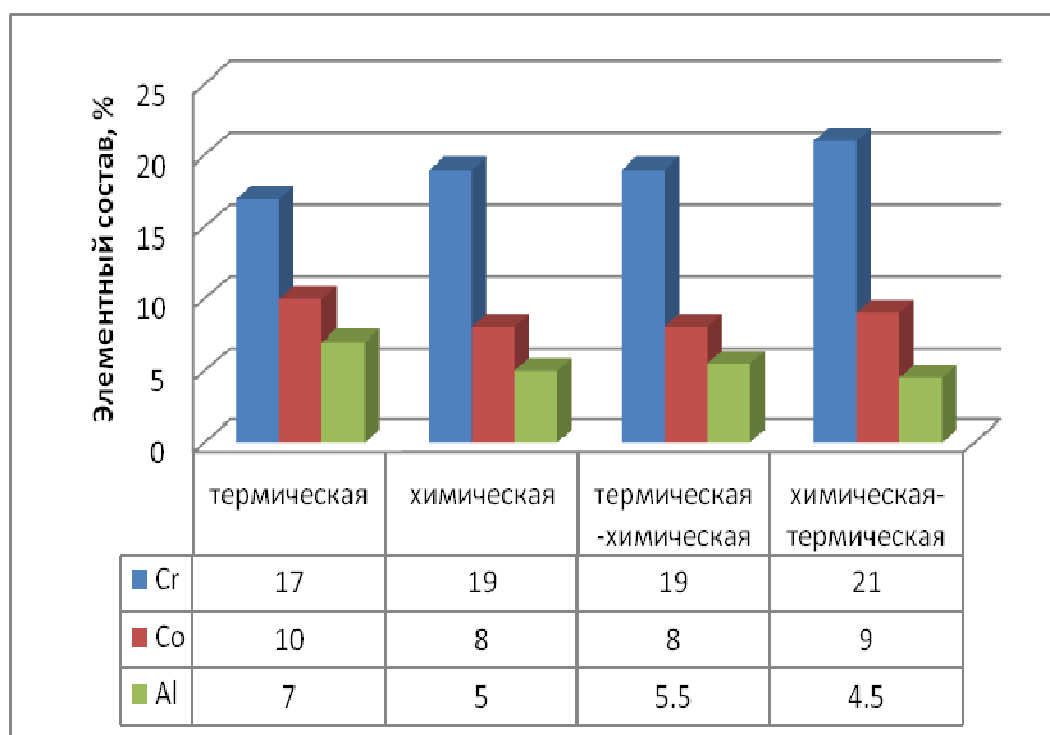


Рис.3. Влияние различных вариантов обработки на изменение элементного состава поверхности высокопористого хромея.

Содержание железа во всех случаях почти не изменяется и составляет 66-67%. Количество хрома больше после химической обработки, т.к. в соляной кислоте обогащенные хромом компоненты наименее подвержены травлению. Наиболее существенно снижается содержание алюминия.

На лабораторной проточно-циркуляционной установке VI-CATr-EXP (ООО «СОЛО», г. Новосибирск) исследовали активность ВПЯМ-хромаля в реакции конверсии метана после различных вариантов обработки поверхности. Полученные результаты приведены в таблице. Таблица – Влияние обработки поверхности на каталитическую активность ВПЯМ-хромаля в реакции глубокого окисления метана

№	Обработка поверхности		Конверсия метана, %	
			T=400 °C	T=590 °C
1	Термическая	-	-	39
2	Химическая	-	28	82
3	Термическая	Химическая	14	46
4	Химическая	Термическая	36	79

Как видно из таблицы наибольшую активность показали образцы, после химической обработки. При этом такая обработка оказалась эффективна только в том случае, если ей подвергается поверхность ВПЯМ, которая до этого не подвергалась термической обработке. Интерес представляет также довольно высокая (36%) конверсия метана при температуре всего 400 °C на образцах прошедших последовательно химическую и термическую обработку.

### **Выводы**

ВПЯМ на основе сплава хромаль с добавкой кобальта после проведения химической обработки в водном растворе соляной кислоты проявляет собственную каталитическую активность с достижением 82 % конверсии метана, что близко к значению для хром-кобальтового катализатора на носителе из хромаля. Таким образом, при высоком содержании кобальта в сплаве и проведении химической обработки, сам сплав достаточно активен для того, чтобы стадия нанесения катализатора могла быть заменена простой обработкой поверхности.

### **Список литературы**

1. Анциферов В.Н., Калашникова М.Ю., Макаров А.М., Порозова С.Е., Филимонова И.В. Блочные катализаторы дожигания углеводородов и монооксида углерода на основе высокопористых ячеистых материалов // Журн. прикл. химии. 1997. № 1. С.111-114.
2. Анциферов В.Н., Храмцов В.Д. Способы получения и свойства высокопористых проницаемых ячеистых металлов и сплавов // Перспективные материалы. 2000. № 5. С. 56-60.

3. Анциферов В. Н., Храмцов В. Д., Поливода А. И., Волков Э. П., Цой Г. А., Бевз А. П. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы для экологически безопасных теплогенераторов // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 5-10.
4. Башкирцев Г.В., Храмцов В.Д. Активация процессов гомогенизации и спекания высокопористых проницаемых ячеистых материалов на основе жаростойких сплавов введением нанопорошков // НАНО-2009: Тезисы докладов третьей Всероссийской конференции по наноматериалам. Екатеринбург: Уральское изд-во, 2009. С. 813-814.
5. Канцерова М.Р., Орлик С.Н. Влияние структурно-размерного фактора на каталитические свойства сложных оксидных композиций в реакции глубокого окисления метана // Кинетика и катализ. 2007. Т.48. № 3. С.438-453.
6. Солнышков И.В. Применение каталитической установки VI-CATr-EXP для исследования активности пористых материалов // Молодые ученые Прикамья – 2011: Материалы I Междунар. научно-практ. конф. (Пермь, 26 мая 2011 г.). Пермь: Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2011. С. 356-357.
7. Солнышков И. В., Казакова А.А. Влияние условий обработки на элементный состав поверхности высокопористых материалов на основе сплава хромаль: тезисы докл. Седьмой всерос. конф. молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и нанотехнологиям «Менделеев-2013»: секция 3. Неорганическая химия. СПб.: Издательство Соло, 2013. С. 148-150.
8. Хафизова Р.М., Борисова И.А. Измерение удельной поверхности и пористости катализаторов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. № 3. С. 41-42.

**Рецензенты:**

Оглезнева С.А., д.т.н., профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь.

Пойлов В.З., д.т.н., профессор, зав.кафедрой «Химические технологии» ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь.