

Создание развитой поверхности у сетчатого металлического носителя

Н. Н. Грызунова[†], А. А. Викарчук, М. Р. Шафеев

[†]gryzunova-natalja@yandex.ru

Тольяттинский государственный университет, ул. Белорусская 14, Тольятти, 445667, Россия

Катализаторы на основе металлов широко используются в химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Обычно, в качестве носителя катализаторов применяют пористые керамическую или оксидную основу, на которую наносятся активные вещества, как правило, благородные металлы. Основой недостаток существующей технологии – это слабая адгезия металла и основы, низкая механическая прочность, плохой теплообмен и контакт катализатора с газом. В настоящее время перспективными являются катализаторы на основе неблагородных металлов и их оксидов, нанесенные и закрепленные на носители в виде сеток. Они более прочны, обладают высокой теплопроводностью, обеспечивают хороший контакт газа с катализатором. Однако металлические носители в виде сеток обладают низкой удельной поверхностью по сравнению с пористой керамикой, поэтому существует потребность в разработке способов увеличения удельной поверхности металлической основы катализаторов. Работа посвящена способам создания развитой поверхности на цельнометаллическом сетчатом носителе для катализаторов. Показано, что увеличить удельную поверхность носителя можно несколькими способами: 1) непосредственной термообработкой нержавеющей микросетки в кислородосодержащей среде; 2) нанесением барьерного покрытия и последующей его термообработкой в воздушной атмосфере; 3) непосредственным электроосаждением никелевого покрытия с развитой поверхностью на сетку из нержавеющей стали. В работе также показано, что при разных режимах отжига можно получить развитую поверхность сетки - носителя в виде нановискерных структур или микропор соединенных каналами, а также формировать особый фазовый состав поверхности, включая получение оксидов железа и (или) хрома. Такие носители с развитой поверхностью из оксида железа или оксида хрома уже сами по себе можно использовать как катализаторы в производстве аммиака, для дегидрирования олефиновых, алкилпиридиновых и алкилароматических углеводородов и др.

Ключевые слова: удельная поверхность, развитая поверхность, электроосаждение, термообработка

Creating high surface in the metal mesh carrier

N. N. Gryzunova, A. A. Vikarchuk, M. R. Shafeev

Togliatti State University, 14 Belorusskaya st., Togliatti, 445667, Russia

Metal-based catalysts are widely used in chemical and petroleum industries. Typically, active components as noble metals are supported on the porous ceramic or oxide carrier. The main disadvantage of the existing technology is the weak adhesion of the metal and carrier, low mechanical strength, bad heat transfer and bad contact of the catalyst with gas. Currently, perspective catalysts are based on noble metals and their oxides supported and fixed on the mesh carriers. They are more durable, have high thermal conductivity and provides a good gas contact with the catalyst. However, metal mesh carriers have low surface area in comparison with the porous ceramics, so developing methods to increase the specific surface of the metal-based catalysts is required. The work is devoted to methods of creation high surface of the metal mesh catalyst carrier. Shown that there are several ways to increase the specific surface: 1) direct heat treatment of stainless steel mesh in oxygen-containing environment; 2) deposition the barrier coating and its further heat treatment in air atmosphere; 3) direct electrodeposition of nickel coating with high surface area on the stainless steel mesh. Also shown that variation of the annealing condition allow to obtain a high surface nanowiskers structures or connected by channels micropores mesh carrier and to form a special surface phase composition, including obtaining iron oxides and (or) chromium. Such carriers with iron oxide or chromium oxide high surface area in themselves can be used as catalysts in the production of ammonia, dehydrogenation of olefin, alkyl aromatic and alkylpyridine hydrocarbon set al.

Keywords: specific surface, extended surface, electrodeposition, heat treatment

Введение

В настоящее время ведутся интенсивные исследования, направленные на создание цельнометаллических носителей для катализаторов на основе металлов и их оксидов. Такие носители обычно делают в виде сеток различного плетения или целых блоков, обладающих сотовой или пористой структурой [1,2]. Это позволяет существенно снизить гидродинамическое сопротивление по сравнению с гранулированными носителями из оксида алюминия. Однако такая форма предполагает низкую удельную поверхность носителя и, соответственно, низкую активность катализатора на единицу поверхности.

Развитую поверхность катализаторов можно формировать разными способами. Так, известны работы [3,4], в которых объекты с большой удельной поверхностью получали методом электроосаждения. В работе [5] предложена комбинированная методика получения нанопористого материала на основе металла, а в работах [6,7] описан способ создания развитой поверхности электроосажденной меди в виде висцерных наноструктур путем термообработки в кислородсодержащих средах.

В настоящей работе предлагаются новые способы увеличения удельной поверхности цельнометаллической основы катализатора.

Методика эксперимента

В качестве металлического носителя была взята микросетка из нержавеющей стали марки 12Х18Н10 с размерами ячеек 40×40 мкм и толщиной нити 30 мкм (рис.1а). Такая микросетка в исходном состоянии имеет малую удельную поверхность (порядка $0,01 \text{ м}^2/\text{г}$).

Увеличение удельной поверхности микросетки-носителя осуществлялось несколькими способами:

- 1) путем термообработки нержавеющей микросетки в кислородсодержащей среде;
- 2) нанесением на цельнометаллическую основу никелевого покрытия с развитой поверхностью;
- 3) термообработкой микросетки после нанесения на нее барьерного покрытия из никеля методом электроосаждения.

Термообработка проводилась в печи СНОЛ 12-В при температурах $700\text{--}950^\circ\text{C}$ с шагом в 50°C . Для исследования изменения морфологии поверхности микросетки и ее химического состава использовали электронные микроскопы Carl Zeiss Sigma с рентгеноспектральным анализатором и JEOL JCM 6000. Для измерения удельной поверхности применяли метод низкотемпературной порометрии на порозиметре Surfer. Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000

Результаты и их обсуждение

Увеличение удельной поверхности и изменение фазового состава микросетки-носителя путем термообработки

Результаты экспериментов показали, что после термообработки микросетки в кислородсодержащей среде при температурах до 800°C морфология ее поверхности остается практически неизменной, но при более высоких температурах отжига начинаются ее существенные изменения.

В частности, в процессе отжига на воздухе при температурах $800\text{--}850^\circ\text{C}$ на поверхности сетки формируются вискры длиной до 10 мкм и диаметром от 60 нм до 200 нм (рис.1б).

Рентгеноспектральный анализ (РСА) вискеров показал, что они состоят из оксида железа (рис.1с).

При дальнейшем увеличении температуры образование вискеров прекращается, и, предположительно, они начинают «выгорать», а при температуре 950°C поверхность сетки приобретает специфический рельеф (рис.2а). По всей поверхности образуются поры микронных размеров с неупорядоченной структурой. При этом удельная поверхность сетки увеличивается в десятки раз по сравнению с исходной.

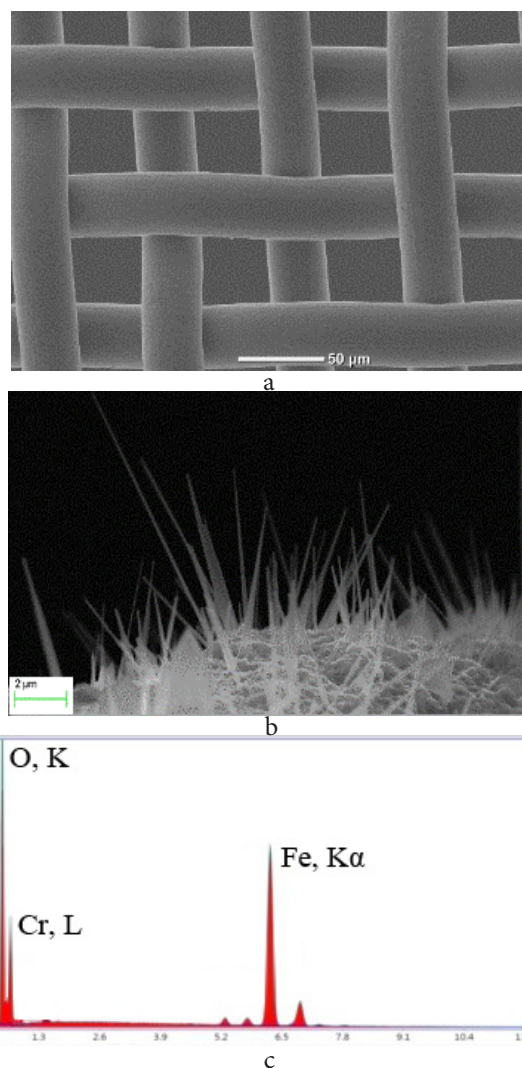


Рис. 1. Поверхность исходной сетки из нержавеющей стали (а); поверхность сетки после отжига при $800\text{--}850^\circ\text{C}$ (б), рентгеновский спектр вискеров (с).

Fig. 1. The surface of the original stainless steel mesh (a); mesh surface after annealing at $800\text{--}850^\circ\text{C}$ (b), X-ray spectrum of whiskers (c).

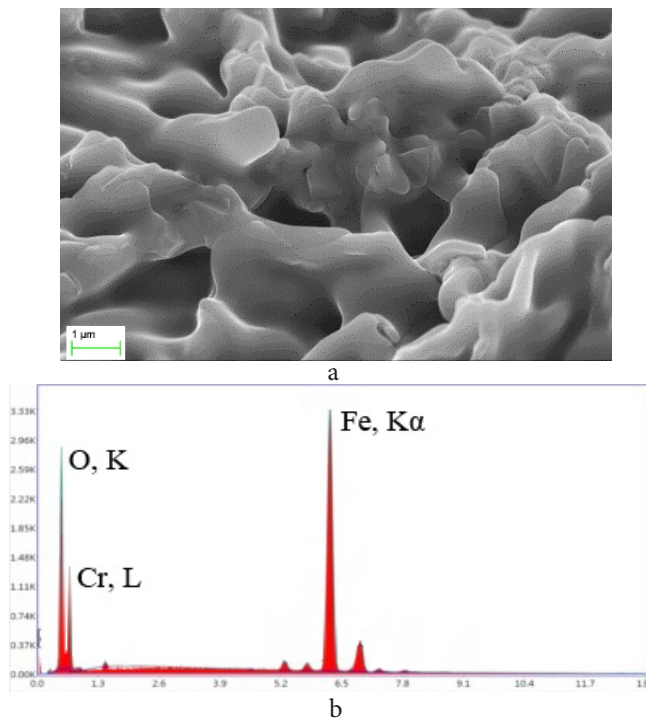


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры и рентгеновский спектр поверхности сетки после отжига 950°C в воздушной среде.

Fig. 2. SEM image of the structure and X-ray spectrum of the mesh surface after annealing in air at 950°C.

РСА поверхности микросетки (рис.2b) после отжига позволяет утверждать, что развитая поверхность образована оксидом железа. Сетку с такой поверхностью можно использовать как катализатор для производства аммиака.

Увеличение удельной поверхности микросетки нанесением на цельнометаллическую основу никелевого покрытия с развитой поверхностью

Следующим способом увеличения удельной поверхности микросетки является нанесение на нее методом электроосаждения из электролита никелевого покрытия. При этом режим электроосаждения должен подбираться таким образом, чтобы поверхность покрытия

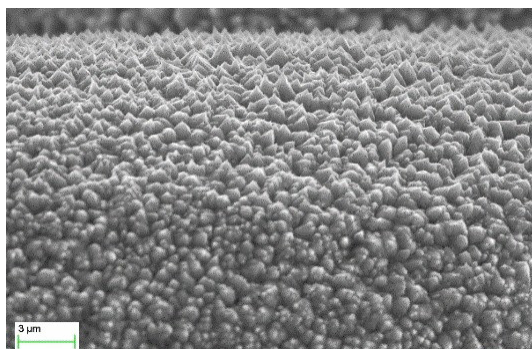


Рис. 3. Покрытие на поверхности сетки, полученное электроосаждением никеля.

Fig. 3. The coating on the mesh surface obtained by electrodeposition of nickel.

была как можно более развитой.

Так, при электроосаждении из электролита Уоттса при температуре 60°C было получено покрытие, состоящее из микрокристаллов в виде конусов (рис.3).

Детальные исследования покрытия показали, что высота конусов составляет 1—2 мкм, диаметр основания — от 500 нм до 1 мкм. Удельная поверхность цельнометаллической основы в результате нанесения покрытия увеличилась в несколько раз.

Такие покрытия на сетчатом носителе можно использовать как катализаторы для очистки воздуха от оксидов углерода и азота.

Увеличение удельной поверхности и изменение фазового состава микросетки-носителя нанесением барьерного покрытия и последующей термообработкой

Если на поверхность сетки перед термообработкой нанести тонкое «барьерное» покрытие (толщиной до 1—3 мкм) из никеля и провести отжиг, то можно получить развитую поверхность и новый фазовый состав покрытия.

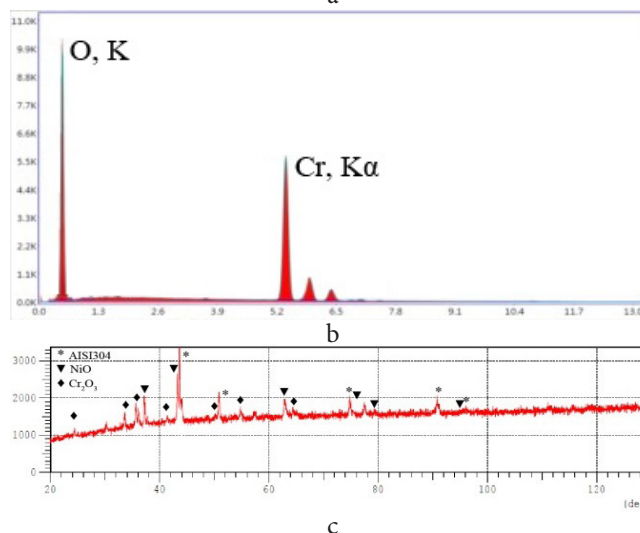
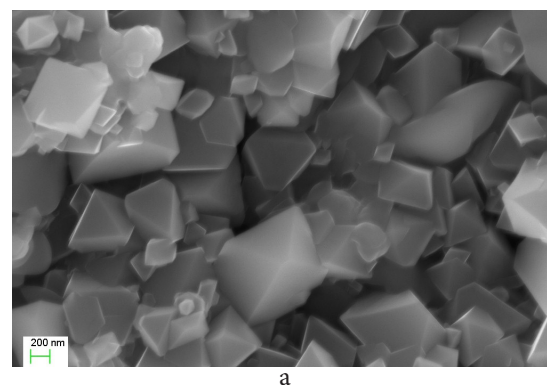


Рис. 4. Микрокристаллы оксида хрома, сформировавшиеся на поверхности сетки с барьерным никелевым покрытием после отжига при 950 °C (a); рентгеновский спектр покрытия (b); рентгенограмма покрытия (c).

Fig. 4. Chromium oxide microcrystals formed on the mesh with a nickel barrier coating after annealing at 950 °C (a); X-ray spectrum of the coating (b); XRD of the coating (c).

Как показали экспериментальные исследования, поверхность сетки с барьерным покрытием после отжига становится весьма развитой и состоит из ограненных кристаллов размером до 400 нм (рис.4а).

Линейный и локальный РСА (рис.4б) отдельных кристаллов на поверхности покрытия позволяет утверждать, что они являются оксидом хрома. Рентгенофазный анализ самого покрытия показал наличие оксида хрома и оксида никеля (рис.4с). Это, по нашему мнению, связано с тем, что в процессе отжига в кислородосодержащей среде сетки с покрытием происходили термическое окисление на поверхности и диффузия атомов: никель диффундировал в глубину покрытия, а хром, входящий в состав сетки, диффундировал на поверхность, где и формировались кристаллы оксида хрома.

Таким образом, при отжиге сетки 12Х18Н10 в интервале температур 800—950°C на ней образуется оксид железа с развитой поверхностью. Если на сетку предварительно нанести тонкий барьерный слой никеля (1—3 мкм) и провести отжиг, то на поверхности сетки образуются кристаллы оксида хрома. За счет такой технологической обработки, которая обеспечивает встречную диффузию атомов хрома и никеля на определенное расстояние, оказывается возможным одновременно формировать развитую поверхность покрытий и обеспечивать их особый фазовый состав.

Заключение

В работе показано, что создать развитую поверхность сетчатого металлического носителя из нержавеющей стали можно, если предварительно носитель подвергнуть термическому окислению при температурах 800—950°C. При этом, в зависимости от температуры, среды и времени термообработки, можно получить поверхность с висерной или пористой структурой и сложным гофрированным рельефом.

Полученные сетки можно использовать в качестве носителей для катализаторов, так и самих катализаторов. Расширить номенклатуру катализатора можно, если, например, методами соосаждения, электроосаждения, синтезом в обратных мицеллярных системах на металлический носитель с развитой поверхностью нанести частицы другого каталитически активного вещества.

Оксид железа можно использовать в производстве аммиака, для дегидрирования олефиновых, алкилпиридиновых и алкилароматических углеводородов и в других производствах.

Если использовать барьерное никелевое покрытие, нанесенное на сетку методом электроосаждения и провести отжиг или нанести на сетку методом электроосаждения никелевое покрытие с развитой поверхностью, то можно получить многокомпонентный катализатор хром-никель-медь для очистки газовых выбросов.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО "Тольяттинский государственный университет", договор № 14.B25.31.0011.

Acknowledgements. The research performed under the support from the grant № 14.B25.31.0011 of the Ministry of Education and Science of Russian Federation (resolution # 220) at the Togliatti State University.

Литература / References

1. I. Yuranov, N. Dunand, L. Kiwi-Minsker, A. Renken. Applied Catalysis B: Environmental. **36**, 183—185 (2002). DOI: 10.1016/S0926-3373 (01) 00302—2
2. J. Sehesteda, J.A. P. Geltena. Journal of Catalysis. **223**, 432—436 (2004).
3. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A., Denisova D.A., Gryzunova N.N., Tsybuskina I.I. Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. **77** (10), 81—84 (2007). (in Russian) [И.С. Ясников, А.А. Викарчук, Д.А. Денисова, Н.Н. Грызунова, И.И. Цыбускина. Журнал технической физики. **77** (10), 81—84 (2007).]
4. A.A. Vikarchuk, A.E. Romanov. Fundamental Problems of Modern Materials Science. **11** (1), 87—89 (2014). (in Russian) [А.А. Викарчук, А.Е. Романов. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. **11** (1), 87—89 (2014).]
5. A.A. Vikarchuk, N.N. Gryzunova, M. V. Dorogov. Materials Science. **8**, 48—53 (2011). (in Russian) [А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова, М.В. Дорогов. Материаловедение. **8**, 48—53 (2011).]
6. A.A. Vikarchuk, E. Yu. Vlasenkova, N.N. Gryzunova. Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. **6**, 44—49 (2008) (in Russian) [А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова, Е.Ю. Власенкова. Известия Самарского научного центра РАН. **6**, 44—49 (2008).]
7. A. Vikarchuk, N. Gryzunova, O. Dovzhenko, M. Dorogov, A. Romanov. Adv. Mater. Res. **1013**, 205—209 (2014).