

ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ФЕХРАЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В УСЛОВИЯХ НАГРЕВА ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ

© Е. А. Райская¹, О. Б. Бельская¹, К. Е. Ивлев²

¹ Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54

² Омский научный центр СО РАН,
644024, г. Омск, пр. Карла Маркса, д. 15
E-mail: kanewa@rambler.ru

Поступила в Редакцию 10 марта 2020 г.

После доработки 2 августа 2020 г.

Принята к публикации 11 августа 2020 г.

Рассмотрено влияние условий термообработки (конвективный, резистивный нагрев) фехральной проволоки, используемой в качестве катализатора разложения метана, на состав и свойства ее поверхности. Показано, что резистивный нагрев является более эффективным приемом активации проволочного фехралевого катализатора, способствующим диспергированию обогащенных железом частиц по поверхности и увеличению количества каталитически активных центров. Использование резистивного нагрева позволяет сократить время предобработки катализатора до 10 мин.

Ключевые слова: *резистивный катализатор; фехраль; волокнистый углерод; пиролиз метана*

DOI: 10.31857/S0044461820120117

Высокотемпературные сплавы широко используются в авиационной и космической технике благодаря их устойчивости в агрессивной среде [1, 2]. Кроме того, они, как правило, применяются в качестве нагревателей в высокотемпературных печах [3], а в отдельных работах описаны подложки для катализаторов на основе таких сплавов [4]. Одним из наиболее востребованных является высокотемпературный сплав на основе железа, хрома и алюминия — фехраль, сохраняющий свои свойства при температурах порядка 1300°C. Кроме традиционных направлений перспективным является использование фехраля в качестве массивного катализатора для получения углеродных волокон [5]. Следует отметить, что исходный фехральный сплав не содержит на поверхности дисперсных частиц Fe, Cr, которые

являются активными центрами реакции [6], поэтому его применение в качестве катализатора требует специальной обработки, приводящей к изменению морфологии и состава поверхностного слоя и к диспергации металлических частиц на поверхности. Авторами [7] было установлено, что прокаливание фехральной проволоки на воздухе в муфельной печи при 1000°C необходимо для активации поверхности и инициирует направленную миграцию атомов алюминия по межкристаллитным границам сплава. В дальнейшем было показано [8], что каталитически активная поверхность для превращения углеводородных газов формируется не только при конвективном нагреве фехральной проволоки в муфельной печи, но и при ее резистивном нагреве электрическим током. Однако остался открытым вопрос об оптимальных

условиях активации фехральной проволоки при ее резистивном нагреве.

Цель работы — изучение влияния условий нагрева (конвективный или резистивный) на морфологию поверхности фехрального катализатора и формирование активных центров реакции пиролиза метана.

Экспериментальная часть

В работе использовалась фехральная проволока марки Х23Ю5Т (ГОСТ 127661–90), имеющая следующий элементный состав (мас%): Fe — 62–72, Cr — 22–24, Al — 5.0–5.8, Ni — до 0.6, Si — до 0.5, Mn — до 0.3, Ti — 0.2–0.5, Ce и Ca — до 0.1, C — до 0.05, P — до 0.03, S — до 0.015. Данный сплав обладает высоким удельным сопротивлением (~1.4 мкОм·м), что делает возможным разогрев проволоки пропусканием относительно небольшого тока (до 10 А).

Проволоку диаметром 0.25 мм нарезали на отрезки по 12 см длиной, обезжировали мыльным раствором, затем промывали водой. Остатки влаги удаляли ацетоном. Подготовленный таким образом проволочный катализатор помещали в проточный кварцевый реактор объемом 90 см³. На проволоку при помощи источника постоянного тока подавали напряжение в интервале 15–20 В, что позволяло нагревать ее до температуры 1000°C. Для бесконтактного измерения температуры катализатора применялся пирометр «Проминь». Погрешность измерения температуры проволоки данным методом не превышала ±14°C для интервала 600–1400°C. Время воздействия электрического тока составляло 0.2–10 мин. Образец сравнения нагревался в муфельной печи при температуре 1000°C с варьированием времени выдержки от 2 до 22 ч.

Сопротивление измеряли универсальным измерительным прибором Р4833. Класс точности прибора при использовании в качестве магазина сопротивления 0.02/1.5·10⁻⁴.

Удельное сопротивление рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{\pi d^2 R}{4l}, \quad (1)$$

где ρ — удельное сопротивление (Ом·мм²·м⁻¹), l — длина проволоки (м), d — диаметр проволоки (мм), R — сопротивление проволоки (Ом).

За результат принимали среднее арифметическое трех определений. Допускаемое расхождение между определениями не превышало 5% от среднего арифметического полученных результатов.

Фазовый состав изучен с помощью метода рентгеновской дифракции (D8 Advance, Bruker). Рентгенофазовый анализ проводили на предварительно подготовленном образце в диапазоне углов 2θ 10°–60°, глубина проникновения не превышала 3 мкм.

Морфологию поверхности фехрального катализатора и углеродных отложений исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6610LV (JEOL). Для проведения локального химического анализа применяли метод рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии с использованием микроскопа (JEOL) и детектора INCAx-act (Oxford Instruments). Геометрические размеры наблюдаемых в СЭМ объектов определяли с использованием программного обеспечения компании JEOL.

Получение углеродных волокон осуществлялось следующим образом: подготовленный катализатор помещали в проточный кварцевый реактор, затем на разогретую электрическим током проволоку подавался реакционный газ (метан). Температура реакции составляла 1100°C, время — 30 мин.

Обсуждение результатов

Для контроля изменения состава фехральной проволоки в результате диффузии металлов к поверхности и их окисления измеряли ее сопротивление.

Таблица 1

Удельное сопротивление катализатора при разных режимах термообработки

Теплоперенос		Электрический ток	
режим	ρ , Ом·мм ² ·м ⁻¹	режим	ρ , Ом·мм ² ·м ⁻¹
Исходная фехральная проволока	14	Исходная фехральная проволока	14
1000°C, 120 мин	26	1000°C, 0.5 мин	29
1000°C, 240 мин	46	1000°C, 1 мин	40
1000°C, 1080 мин	58	1000°C, 5 мин	60
1000°C, 1320 мин	63	1000°C, 10 мин	64

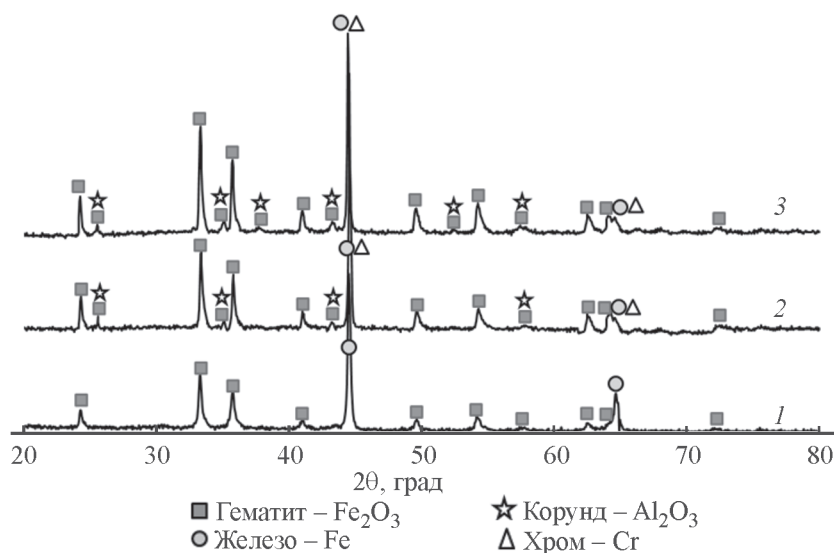


Рис. 1. Рентгенограммы исходной фехралевой проволоки (1), фехралевого катализатора после резистивного (2) и конвективного (3) нагрева на воздухе при 1000°C в течение 10 и 1320 мин соответственно.

Было показано, что независимо от способа нагрева катализатора до 1000°C удельное сопротивление увеличивалось по мере увеличения времени воздействия в одинаковой степени (в 4.5 раза). Однако если при конвективном нагреве для завершения формирования активной поверхности (достижение удельного сопротивления 60 Ом·мм²·м⁻¹) было необходимо длительное воздействие в течение 20 ч, то при резистивном нагреве фехралевой проволоки время сократилось до 5–10 мин (табл. 1).

Исследование полученных образцов методом рентгенофазового анализа (рис. 1) позволило установить, что в исходной проволоке на поверхности идентифицируется лишь железо в восстановленной и окисленной форме. Хром не обнаруживается, вероятно, вследствие наложения его пиков на пики железа. При прокаливании образца на дифрактограмме появляются интенсивные рефлексы окисленных форм металлов: Al₂O₃ (корунд), Fe₂O₃ (гематит), Cr (хром).

Методом локального химического анализа также подтверждено, что независимо от метода термообра-

ботки происходит практически одинаковое изменение химического состава поверхностного слоя фехралевой проволоки (табл. 2). Наиболее существенным является увеличение содержания алюминия и кислорода (в 4–5 раз) в результате диффузии легкого металла к поверхности катализатора и его окисления кислородом воздуха. Как следствие, наблюдается уменьшение содержания железа и хрома.

Данные рентгенофазового и локального химического анализа хорошо согласуются с результатами измерений удельного сопротивления фехралевой проволоки. Известно, что удельное сопротивление металла возрастает пропорционально увеличению количества атомов каждой из примесей [9], таким образом, «выплавление» частиц алюминия и образование на поверхности оксидов приводит к искажению кристаллической решетки, в результате чего происходит увеличение удельного сопротивления.

Исходная фехралевая проволока (рис. 2, а) имеет гладкую поверхность с однородным распределением компонентов. В результате термообработки

Таблица 2

Содержание элементов на поверхности исходной фехралевой проволоки и термообработанных фехралевых катализаторов по данным локального химического анализа

Образец	Содержание элементов, мас%				
	C	O	Al	Cr	Fe
Исходная проволока	9.5	9.4	5.2	21.4	54.5
После резистивного нагрева, 1000°C, 10 мин	4.6	36.9	26.9	10.8	20.8
После конвективного нагрева, 1000°C, 1320 мин	3.2	33.7	27.4	15.3	20.4

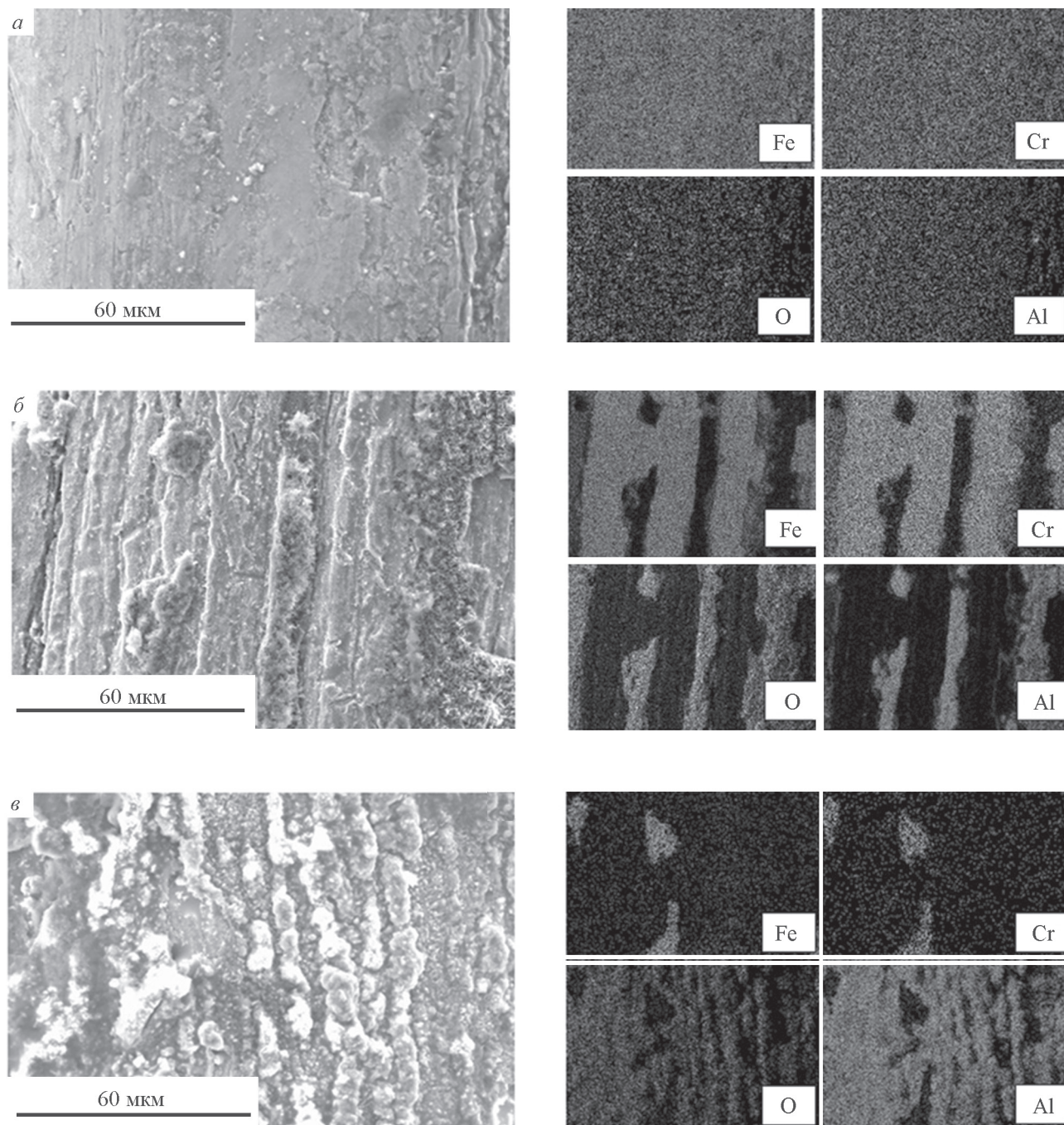


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности фехральной проволоки и пространственное распределение элементов Al, O, Fe, Cr в характеристическом рентгеновском излучении для исходного образца (а) и образцов после конвективного (б) и резистивного (в) нагрева.

(рис. 2, б, в) поверхность становится более рыхлой, на ней присутствуют участки с высокой локальной концентрацией основных элементов (Fe, Cr, Al). Морфологически разные участки различаются по химическому составу. Алюминий в составе оксидной фазы представлен протяженными объемными образованиями, которые разделяют участки, обогащенные железом и хромом. Предполагается, что

направленная миграция наиболее легкоплавкого алюминия ($T_{пл} = 660^{\circ}\text{C}$) к поверхности преимущественно проходит по межкристаллитным границам фехрального сплава.

Метод термического воздействия на фехральную проволоку оказывает существенное влияние на морфологию поверхности (рис. 2, б, в). Быстрый резистивный нагрев всего объема проволоки (в отличие

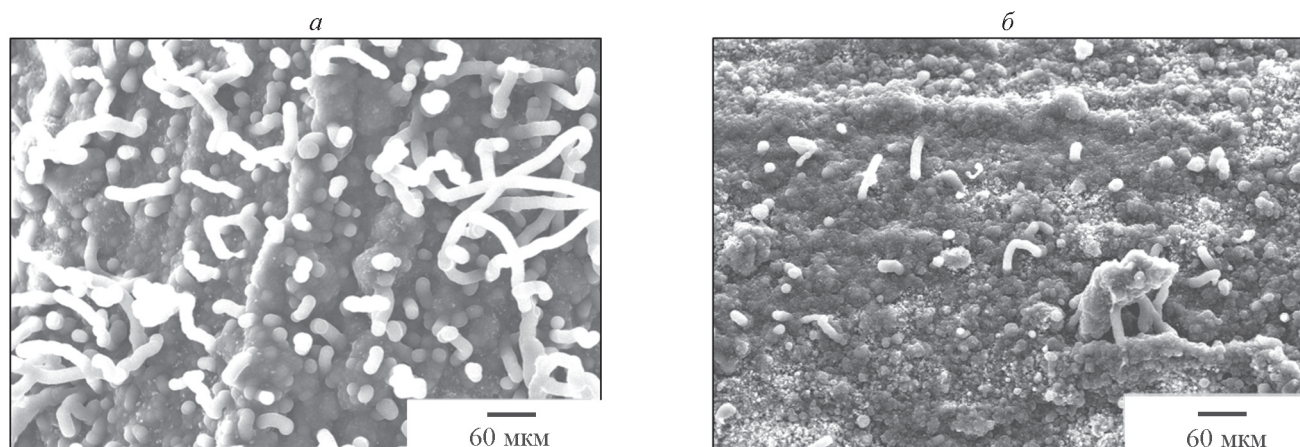


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения поверхности фехралевого катализатора с углеродными волокнами после реакции пиролиза метана при температуре 1100°C в течение 30 мин при различной предварительной термообработке катализатора.

a — нагрев электрическим током, *б* — конвективный нагрев.

от постепенного конвективного нагревания, начиная с поверхности образца) приводит к более интенсивному образованию фазы оксида алюминия и более однородному его распределению по поверхности катализатора. В результате участки, содержащие оксиды железа и хрома, оказываются разделенными фазой оксида алюминия и в дальнейшем способны к формированию дисперсных частиц активного металла.

Проволочные фехралевые катализаторы, термоактивированные различными методами, были испытаны в реакции пиролиза метана. В среде углеродородного газа при температуре 1100°C происходит восстановление железа, которое катализирует образование углеродных волокон. Было установлено, что в одинаковых условиях проведения реакции использование катализатора, активированного нагревом электрическим током, приводит к более интенсивному росту углеродных волокон по сравнению с образцом, предобработка которого проводилась длительным конвективным нагреванием (рис. 3). Наблюдаемый эффект связан с присутствием большего количества дисперсных частиц железа и их более равномерным распределением на поверхности проволочного фехралевого катализатора.

Выводы

Активация проволочного фехралевого катализатора, заключающаяся в формировании на его поверхности частиц активного металла, стабилизированных в фазе высокотемпературного оксида алюминия, осуществляется более эффективно при резистивном нагреве катализатора электрическим током. Быстрый

резистивный нагрев фехралевого проволочного катализатора ускоряет диффузию алюминия к поверхности катализатора, и образующаяся фаза оксида алюминия способствует диспергированию обогащенных железом частиц по поверхности и увеличению количества каталитически активных центров. Полученный результат позволяет отказаться от длительного конвективного нагрева катализатора перед его использованием и сократить время предобработки до 10 мин.

Благодарности

Авторы выражают благодарность И. В. Муромцеву за исследование образцов методом рентгенофазового анализа.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9). Исследование проведено с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» ИК СО РАН и ЦКП ОНЦ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Райская Евгения Александровна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1994-0137>

Бельская Ольга Борисовна, к.х.н.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7650-880X>
 Ивлев Константин Евгеньевич,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6678-3832>

Список литературы

- [1] Ломберг Б. С., Овсепян С. В., Бакрадзе М. М., Летников М. Н., Мазалов И. С. Применение новых деформируемых никелевых сплавов для перспективных газотурбинных двигателей // *Авиац. материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 116–129. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-116-129>
- [2] Park D. J., Kim H. G., Park J. Y., Jung Y. I., Park J. H., Koo Y. H. A study of the oxidation of FeCrAl alloy in pressurized water and high-temperature steam environment // *Corros. Sci.* 2015. V. 94. P. 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.02.027>
- [3] Мищенко В. Г., Лазечный И. Н., Лякишев В. Ю. Экономнолегированные жаростойкие стали для нагревателей термических печей // *Новые материалы и технологии в машинооборудовании*. 2010. № 2. С. 63–68.
- [4] Potemkin D. I., Filatov E. Yu., Zadesenets A. V., Rogozhnikov V. N., Gerasimov E. Yu., Snytnikov P. V., Korenev S. V., Sobyatin V. A. Bimetallic Pt-Co/ η -Al₂O₃/FeCrAl wire mesh composite catalyst prepared via double complex salt [Pt(NH₃)₄][Co(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·2H₂O decomposition // *Mater. Lett.* 2019. V. 236. P. 109–111. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.097>
- [5] Райская Е. А., Сигаева С. С., Цырюльников П. Г., Плаксин Г. В. Влияние состава газовой среды при проведении каталитического пиролиза метана на морфологию углеродных отложений // *Химия в ин-тересах устойчив. развития*. 2015. № 6. С. 705–710. <https://doi.org/10.15372/KhUR20150610>
- [6] Badini C., Laurella F. Oxidation of FeCrAl alloy: Influence of temperature and atmosphere on scale growth rate and mechanism // *Surf. Coat. Technol.* 2001. V. 135. N 2–3. P. 291–298. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00989-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00989-0)
- [7] Сигаева С. С., Цырюльников П. Г., Шляпин Д. А., Дорофеева Т. С., Войтенко Н. Н., Вершинин В. И., Давлеткильдеев Н. А., Кузнецов Г. Б., Канашенко С. Л. Катализаторы пиролиза метана: подготовка и исследование фехралевого носителя // *ЖПХ*. 2009. Т. 82. № 2. С. 313–316 [Sigaeva S. S., Tsyru'l'nikov P. G., Shlypin D. A., Dorofeeva T. S., Voitenko N. N., Vershinin V. I., Davletkil'deev N. A., Kuznetsov G. B., Kanashenko S. L. Catalysts of methane pyrolysis: Pretreatment and study of FeCrAl support // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. N 2. P. 307–311. <https://doi.org/10.1134/s1070427209020268>].
- [8] Райская Е. А., Бельская О. Б., Дроздов В. А., Тренихин М. В., Лихолобов В. А. Влияние инертных газов на выход и морфологию углеродных отложений, полученных при пиролизе метана на фехрале-вом катализаторе в условиях резистивного нагрева постоянным током // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 8. С. 1383–1389 [Rayskaya E. A., Belskaya O. B., Drozdov V. A., Trenikhin M. V., Likholobov V. A. The effect of inert gases on the yield and morphology of carbon deposits resulting from methane pyrolysis on fechrAl catalyst under direct current resistive heating // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. N 8. P. 1383–1389. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2228-y>].
- [9] Колачев Б. А., Ильин А. А., Дроздов П. Д. Состав, структура и механические свойства бинарных интерметаллидов // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 1997. № 6. С. 41–52.