УДК 544.478

Гончаров В.В. – Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля, г. Рубежное, Украина

КАТАЛИЗАТОРЫ СЖИГАНИЯ МЕТАНА, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА СТАЛИ 12Х18Н10Т

С помощью ионной имплантации синтезированы образцы на основе металлической фольги (сталь марки 12Х18Н10Т) толщиной 0,1 мм.

Проведено сравнение каталитической активности полученных образцов и образца, синтезированного с традиционным плазменным нанесением подложки в зависимости от температуры.

Установлено, что активность образцов, синтезированных методом ионной имплантации, которые не содержат металлов платиновой группы в реакции окисления метана с его содержанием 4% после тридцати дней работы, превышает активность Pt/Al/HC образца, полученного с применением газоплазменного метода после его эксплуатации в течение трех дней. Показано, что из синтезированных образцов наибольшую активность в данном процессе имеет композит с ионами никеля, имплантированными после ионов алюминия.

Введение

Для решения большинства проблем энергетики, связанных с повышением КПД горелочных устройств и снижением содержания оксидов углерода в дымовых газах, эффективно используется катализ. Каталитические горелки позволяют интенсифицировать процесс сжигания углеводородных топлив, снижать количество вредных выбросов до минимума и более эффективно использовать теплоту реакции за счет увеличения доли электромагнитной составляющей. Каталитические элементы находят широкое применение при создании бытового газового оборудования (водообогревателей, газовых плит и др.), каталитических микрореакторов, походных обогревателей и т.п. [1-5].

Актуальным конструктивным исполнением являются каталитические композиции, нанесенные на металлическую основу. Несмотря на довольно широкий спектр методов синтеза нанесенных каталитических систем, главным недостатком остается недостаточное сцепление активного слоя с основой. Для увеличения адгезии нанесенного слоя с поверхностью необходимо диффундировать какую-то долю активных компонентов вглубь материала носителя. Идеальным вариантом можно считать систему с плавным увеличением содержания каталитически ак-

© Гончаров В.В. 2013

тивных частиц (зачастую очень дорогих) по толщине с выходом в итоге на чистый нанесенный слой.

В большой степени такой плавный переход (носитель→катализатор) позволяет осуществить технология ионной имплантация. Данный метод – это радиационно-пучковая технология внедрения и осаждения ионов, позволяющая модифицировать материалы за счет обработки их высокоэнергетическими потоками частиц. При этом глубина проникновения ионов целевого компонента достигает значений порядка сотен нанометров. Композиты, полученные обработкой материалов ионными пучками, имеют высокую износостойкость, твердость, ударную вязкость, усталостную прочность, жаропрочность, сопротивляемость эрозии, коррозии, термическому оксидированию и т.д. [6, 7]. Ранее в работе [8] показано улучшение теплофизических характеристик материалов после обработки их ионной имплантацией. Также известно [9], что ионная бомбардировка поверхности приводит к изменению её микроструктуры. Вышеприведенные данные свидетельствуют о высоких эксплуатационных качествах композитов, синтезированных по указанной методике. Таким образом, можно заключить, что ионная имплантация, как технология нанесения, имеет все предпосылки для синтеза каталитических систем с высокими механическими и теплоэнергетическими свойствами. В силу сказанного, в данной работе проводится исследование каталитических свойств композитов, полученных имплантацией ионов Ni, Ti, Cr, Al и азота (рабочего газа) в реакции окисления метана.

Приготовление образцов

Для исследования были взяты пять образцов из металлической фольги (сталь марки 12Х18Н10Т) толщиной 0,1 мм и один образец (стандарт для сравнения), синтезированный газоплазменным методом на установке «Киев-7М» в лаборатории ЗАО «Промтехкомплекс». Три образца были обработаны на установке ионной имплантации однократно (ионами Ni, Ti, Cr, N) и один с последовательно нанесенным никелем после алюминия.

Имплантацию ионов металлов и азота проводили на электронно-вакуумном оборудовании (рис. 1) со следующим режимом. Давление в камере $10^{-4} \div 10^{-5}$ Па, потенциал на мишени 1÷2 кВ, потенциал на образце 30÷40 кВ. В результате процеса поверхностная концентрация имплантированых компонентов составляла около $5 \cdot 10^{17}$ ион/см^2, что соответствует массовому содержанию около 0,02%.

Таким образом, было проведено исследование свойств 6 образцов :

1) Образец №1 - исходная, необработанная стальная лента (фольга), НС;

2) Образец №2 - стальная фольга, обработанная ионами никеля и азота по методу ионной имплантации, Ni/НС;

3) Образец №3 - стальная фольга, обработанная ионами титана и азота по методу ионной имплантации, Ti/НС;

4) Образец №4 - стальная фольга, обработанная ионами хрома и азота по методу ионной имплантации, Cr/НС;

5) Образец №5 - стальная фольга, обработанная поочередно ионами алюминия и никеля по методу ионной имплантации, Ni/Al/НС;

6) Образец №6 - стальная фольга с газоплазменно нанесенным алюминием (подложка) и химически нанесенной платиной – образец для сравнения, Pt/Al/НС.

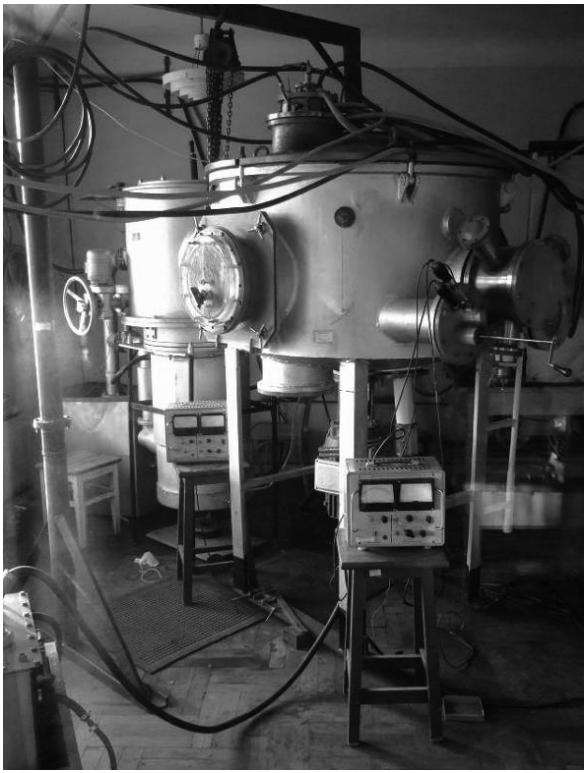

Рис. 1. Установка ионной имплантации

Методика исследования каталитических свойств

Исследования каталитических свойств образцов в реакциях окисления метана проводились в установке проточного типа с кварцевым микрореактором с внутренним диаметром 15 мм Образцы разрезали на полоски размером 0,1×20×10 мм и гофрировали. Температурный режим в реакторе поддерживался с помощью печи с автоматическим регулированием. Для ре-

акционной смеси были использованы следующие реагенты: смеси метана с воздухом и гелием (вч) при содержимом CH4 0,2 и 4 % масс. Концентрацию реагентов в реакционной смеси регулировали расходомером.

Для анализа компонентов после выхода из реактора газовый поток подавали на металлическую колонку длиной 2 м, которая была заполнена молекулярными ситами марки NaX с диаметром частиц 0,25÷0,50 мм а потом на детектор по теплопроводности (катарометр) хроматографа Селмихром-1. Для анализа CO_2 использовали металлическую колонку длиной 3 м, которая была заполнена частицами диаметром 0,25÷0,50 мм силикагеля крупнопористого (КСК-2,5). Анализ продуктов реакции проводили при комнатной температуре, силе тока катарометра 130 μA и скорости газа-носителя 50 мл/мин.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведена зависимость степени превращения метана (0,2 % масс. в воздухе) от температуры реакции для образцов при объемной скорости потока реакционной смеси – 21000 $час^{-1}$.

Приведенная зависимость показывает, что образец Pt/Al/HC является наиболее активным катализатором в окислении смесей с низким содержанием метана в воздухе (100% конверсия достигается при температуре 670ºС). Композиты, которые не содержат металлов платиновой группы, уступают ему по активности и при температуре 780ºС в их присутствии достигается конверсия метана 90,4, 87, 67 и 28 %, соответственно, на Ni/Al/HC, Ni/HC, Ti/HC и Cr/HC образцах, которые синтезированы методом ионной имплантации

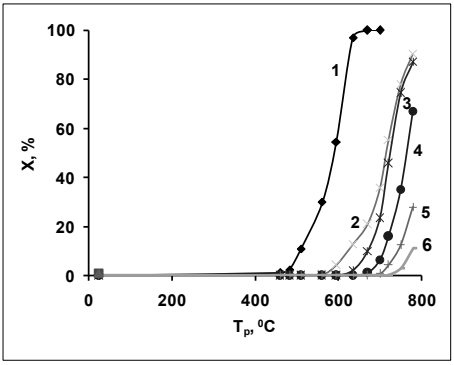

Рис. 2. Зависимость степени превращения метана от температуры для образцов: Pt/Al/HC – 1, Ni/Al/HC – 2, Ni/HC – 3, Ti/HC – 4, Cr/HC – 5, HC – 6

С целью изучения применимости синтезированных образцов в каталитических горелках была использована смесь, которая содержала 4% масс. CH_4 в воздухе.

Установлено, что активность образцов, синтезированных методом ионной имплантации, которые не содержат металлов платиновой группы после тридцати дней работы превышает активность Pt/Al/HC образца, полученного с применением газоплазменного метода (рис. 3) после его эксплуатации в течение трех дней.

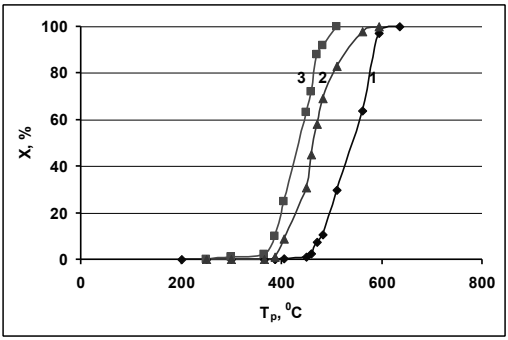

Рис. 3. Зависимость степени превращения метана от температуры для образцов: Pt/Al/HC – 1, Ti/HC – 2, Ni/Al/HC – 3

Таким образом, полученные данные показывают перспективность применения композитов, полученных методом ионной имплантации в процессах каталитического сжигания метана в энергетических установках

Выводы

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

- Синтезированые ионной имплантацией образцы могут быть использованы в качестве каталитических элементов в реакции окисления метана.
- При низкой концентрации CH_4 в воздухе наибольшей активностью обладает катализатор, синтезированный традиционным способом, но уже при концентрацияи метана около 4% масс. он значительно уступает композитам, полученным ионной имплантацией.
- Показано, что среди имплантатов максимальную каталитическую активность имеет композит с никелем, что не противоречит данным по традиционным катализаторам.

- Очень малые расходы компонентов при обработке ионной имплантацией делают эту технологию перспективной для создания каталитических систем.

Литература

1. Pd/Pt promoted Co_3O_4 catalysts for VOCs combustion preparation of active catalyst on metallic carrier / Joanna Łojewska, Andrzej Kołodziej, Jerzy Zak [та ін.] // Catalysis Today. – 2005. – №105 – С. 655-661.

   Łojewska, J., Kołodziej, A., Zak, J. (2005), "Pd/Pt promoted Co_3O_4 catalysts for VOCs combustion preparation of active catalyst on metallic carrier", *Catalysis Today*, no.105, pp. 655–661.

2. Tomoyuki Inui. Recent advance in catalysis for solving energy and environmental problems // Catalysis Today. – 1999. – №51 – С. 361-368.

   Inui, T. (1999), "Recent advance in catalysis for solving energy and environmental problems", *Catalysis Today*, no.51, pp. 361–368.

3. Струтинская Л.Т. Термоэлектрические микрогенераторы. Современное состояние и перспективы использования // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2008, №4. –с. 5-13.

   Strutinskaya, L.T. (2008), "Thermoelectric microgenerators. Current state and prospects of using", *Technology and design in electronic equipment*, no.4, pp. 5–13.

4. Giornelli T. Preparation and characterization of VO_x/TiO_2 catalytic coatings on stainless steel plates for structured catalytic reactors / Thierry Giornelli, Axel Lofberg, Elisabeth Bordes-Richard // Applied Catalysis A: General. – 2006. – №305. – pp. 197-203.

5. Catalytic wall reactor. Catalytic coatings of stainless steel by VO_x/TiO_2 and Co/SiO_2 catalysts / T. Giornelli, A. Lofberg, L. Guillou [та ін.] // Catalysis Today. – 2007. – №128 – pp. 201-207.

6. Калин Б.А. Радиационно-пучковые технологии обработки конструкционных материалов / Б. А. Калин // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – №4 – С. 5 – 16.

   Kalin, B.A. (2001), "Radiation-beam processing technologies of structural materials", *Physics and Chemistry of Materials Processing*, no.4, pp. 5–16.

7. Витальский Д.В. Модификация и эксплуатационные свойства поверхностей деталей машин и инструментов при ионной им-

плантации азота: дис. ... канд. тех. наук : 05.03.01 / Витальский Дмитрий Валерьевич. – Тула, 2007. – 137 с.

Vitalskiy, D.V. (2007), "Modification and service properties of surfaces of machine parts and tools by ion implantation of nitrogen", Abstract of Ph.D. dissertation, Technologies and equipment for mechanical and physicotechnical handling, Tula State Univ., Tula, Russia.

8. Гончаров В.В. Синтез и теплофизические свойства образцов из стали 12Х18Н10Т после ионной имплантации алюминия / В.В. Гончаров, В.А. Зажигалов // Сборник научных статей "Современная наука". - 2011. - Vol. 2, №7. - с.178-182.

Goncharov, V.V., Zaghigalov, V.A. (2011), "A synthesis and thermophysical properties of samples from 12X18H10T steel after ionic implantation of aluminum", *Modern science: researches, ideas, results, technologies*, Vol. 2 No.7,, pp. 178–182.

9. Беграмбеков Л.Б. Модификация поверхности твердых тел при ионном и плазменном воздействии / Л.Б. Беграмбеков. – М. : МИФИ, 2001. – 34 с.

Begrambekov, L.B. (2001), Modification of solid surfaces during ion and plasma exposure [Modification of solid surfaces during ion and plasma exposure],MIFI, Moscow, Russia.

Рукопись поступила 16.05.2013 г.