



(19) **KG** (11) **1978** (13) **C1**
(51) **B01J 25/02** (2017.01)
C23C 4/00 (2017.01)

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ И ИНОВАЦИЙ ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя (владельца)

(21) 20160052.1

(22) 24.06.2016

(46) 30.08.2017. Бюл. № 8

(71) Институт химии и химической технологии НАН КР (KG)

(72) Дильдаев Н. С., Махмадов А. А. (KG)

(73) Институт химии и химической технологии НАН КР (KG)

(56) Патент US № 4,439,466, кл. C23C 4/18, H01M 4/98, B05D 001/08, 005/12, 27.03.1984

(54) Способ получения катализатора Ренея в виде покрытия

(57) Изобретение относится к области получения катализаторов типа никель Ренея, предназначенных для процессов гидрирования и восстановления органических веществ различных типов, метанирования оксидов углерода, каталитически активных электродов для топливных элементов и генераторов водорода.

Задачей данного изобретения является упрощение процесса получения катализатора типа Ренея в виде механически прочного покрытия на металлических подложках, возможности варьирования химическим и фазовым составами покрытия и тем самым достижения высокой каталитической активности получаемого материала.

Поставленная задача достигается в способе получения катализатора Ренея в виде покрытия, включающем плазмохимическое формирование никель - алюминидного слоя на металлической поверхности с последующим выщелачиванием полученного материала раствором гидроксида натрия, где процесс электроискровой обработки осуществляют на воздухе, для формирования многослойного каталитически активного покрытия содержащем высшие алюминиды никеля процесс электроискрового легирования проводят многократно с поочередным применением никелевого и алюминиевого рабочих электродов.

1 н. п. ф., 1 з. п. ф., 4 пр., 5 рис.

Изобретение относится к области получения катализаторов типа никель Ренея, предназначенных для процессов гидрирования и восстановления органических веществ различных типов, метанирования оксидов углерода, каталитически активных электродов для топливных элементов и генераторов водорода.

По классической схеме никель Ренея получают сплавлением при 1200 °С никеля с алюминием (20-50 % Ni; иногда в сплав добавляются незначительные количества других металлов), после чего размолотый сплав для удаления алюминия обрабатывают горячим раствором гидроксида натрия с концентрацией 10-35 %; порошковый остаток промывают водой в атмосфере водорода и хранят под слоем воды, спирта или другого растворителя вследствие его пирофорности.

Известно, что для получения активных катализаторов большое значение имеют способ приготовления и состав сплава. Обычно полученный сплав состоит из смеси алюминидных фаз Ni_3Al , $NiAl$, Ni_2Al_3 , $NiAl_3$. Считают, что наиболее активные катализаторы дают соединения $NiAl_3$ и Ni_2Al_3 . Формирование катализатора из Ni_2Al_3 идет через так называемую скелетную стадию. Часть скелета распадается с образованием мелких частиц никеля. Катализатор же из $NiAl_3$ формируется по растворно-осадительному механизму. В этом случае вместо бидисперсного конгломерата из Ni и недоразрушенного Ni_2Al_3 получается широкий набор частиц различных диаметров.

Для применения в промышленных проточных и мембранных каталитических реакторах, генераторах водорода и топливных элементах наиболее выгодно с точки зрения обеспечения высо-

кой механической прочности и уменьшения динамического сопротивления газовым или жидким потокам получение катализаторов в виде покрытий на пластинчатых рабочих элементах или электродах.

Известны методы получения каталитических покрытий разного типа вакуумным плазмохимическим методом, магнетронным напылением, микродуговым электролизным методом в расплатах солей, термодиффузионным методом [патент US № 4,043,946, кл. B01J 25/02, 25/00, 021/04, 023/74, 23.08.1977, патент US № 7094729, кл. B01J 23/00, 20/00, 21/00, 22.08.2006, G. Schiller, R. Ytnne, and V. Borck. Vacuum plasma spraying of high-perfomance electrodes for alkaline water electrolysis // Journal of Thermal Spray Technology. - Volume 4(2), June 1995. - pp. 185-186.

Наиболее перспективными и простыми являются способы плазменного напыления при атмосферном давлении.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения никелевого катализатора типа Ренея плазменным напылением прекурсора на металлическую подложку по патенту США при атмосферном давлении [патент US № 4,439,466, кл. C23C 4/18, H01M 4/98, B05D 001/08, 005/12, 27.03.1984]. Суть данного метода заключается в напылении заранее приготовленной порошковой лигатуры сплава Ni-Al в плазме дугового разряда в струе инертного газа (аргона) на подложку с последующим выщелачиванием покрытия гидрооксидом натрия с получением скелетной структуры никеля по Ренею.

Недостатком этого способа является сложность применяемой аппаратуры, включая прецизионность изготовления головки плазмотрона и применение специальных коррозионностойких керамических материалов или тугоплавких сплавов для изготовления сопла, необходимость применения инертного газа для создания плазмы и распыляющей струи, охлаждения рабочих электролов и головки плазмотрона, необходимость предварительного синтеза лигатуры по Ренею и её дроблению в порошок с последующим вдуванием её в плазменную струю, что дополнительно усложняет техническое оформление процесса.

Задачей данного изобретения является упрощение процесса получения катализатора типа Ренея в виде механически прочного покрытия на металлических подложках, возможности варьирования химическим и фазовым составами покрытия и тем самым достижения высокой каталитической активности получаемого материала.

Поставленная задача достигается в способе получения катализатора Ренея в виде покрытия, включающем плазмохимическое формирование никель - алюминидного слоя на металлической поверхности с последующим выщелачиванием полученного материала раствором гидрооксида натрия, где процесс электроискровой обработки осуществляют на воздухе и для формирования многослойного каталитически активного покрытия содержащем высшие алюминиды никеля процесс электроискрового легирования проводят многократно с поочередным применением никелевого и алюминиевого рабочих электролов.

Сущность предлагаемого способа заключается в том, что получение никелевого катализатора типа Ренея в виде покрытия металлическую подложку подвергают электроискровой обработке на воздухе алюминиевым и никелевым электролами с формированием слоя состоящего из алюминидов никеля. В плазме низковольтного искрового разряда при малых зазорах рабочих электролов происходит локальное расплавление микроучастков электролов с целенаправленным преимущественным переносом материала анода на катод в газовой среде, причем в отличие от дугового и микродугового разрядов термодинамические характеристики плазмы искрового разряда позволяют осуществить интенсивное химическое взаимодействие материалов электролов в паровой и жидкой фазах с синтезом алюминидных фаз на поверхности в виде механически прочного покрытия.

При многократной обработке поверхности подложки (не менее 3 раз) поочередно алюминиевым и никелевым электролов формируют многослойное покрытие, содержащее высшие алюминиды никеля. Сначала, при обработке поверхности никеля алюминиевым электролов образуется слой из низших алюминидов никеля или близких по составу к моноалюминиду никеля. Покрытие плохо выщелачивается и каталитически малоактивно. При обработке полученного алюминидного покрытия никелевым электролов образуется слой, состоящий из низших алюминидов никеля и никеля, который сосредоточен на поверхности. Далее при обработке полученного покрытия алюминиевым электролов происходит образование высших алюминидов никеля Ni_3Al_4 и $NiAl_3$. Полученное покрытие хорошо выщелачивается и образует на поверхности слой с высоко-развитой поверхностью из так называемого скелетного никеля - собственно никеля Ренея с высокой каталитической активностью.

Оптимальные режимы электроискровой обработки поверхностей для получения равномерного сплошного покрытия с малой шерховатостью - рабочее напряжение в диапазоне 18-24 В, сила рабочего тока до 2 А, скорость обработки до 2,5 см²/мин.

В научно-технической и патентной литературе отсутствуют данные по применению технологии электроискрового легирования для получения каталитически активных материалов. Также прием многократного электроискрового легирования поверхностей с применением различных электродов для управления фазовым составом покрытий не был описан.

Пример 1.

Никелевую пластину размерами 30x80 мм, толщиной 0,1 мм подвергают электроискровой обработке на установке, собранной по стандартной схеме. Принципиальная схема установки изображена на рис. 1. Режимы обработки: рабочее напряжение в диапазоне 18-24 В, сила рабочего тока до 2 А, скорость обработки до 2,5 см²/мин. Толщина покрытия составила 5-10 мкм (рис. 2). Рентгенофазовый анализ показал образование алюминида никеля $Al_{0,96}Ni_{1,04}$ с небольшой примесью фазы $NiAl_{32}O_{49}$ (рис. 3). Далее покрытие подвергают выщелачиванию 30 % раствором гидроксида натрия, отмывают водой и подвергают испытанию на каталитическую активность.

Каталитическую активность оценивают на примере реакции жидкофазного гидрирования бензальдегида до толуола. Процесс проводят в растворе этанола при температуре 80 °С при атмосферном давлении, при непрерывной подаче водорода в течение 2 часов. Выход продукта реакции определяют фракционной перегонкой. Согласно полученным данным выход составил 40 % от теоретического. На эталонном катализаторе Ренея состава 40 % Ni и 60 % Al выход составил 78 % от теоретического.

Пример 2.

Никелевую пластину размерами 30x80 мм, толщиной 0,1 мм подвергают электроискровой обработке при режимах аналогичных примеру 1. Сначала применяют алюминиевый рабочий электрод для нанесения первичного слоя, затем никелевый электрод для нанесения второго слоя и далее снова алюминиевый электрод. Толщина покрытия составила в среднем 20 мкм (рис. 4). Фазовый состав покрытия по сравнению с примером 1 радикально изменился, обнаруживается наличие высших алюминидов никеля Ni_3Al_4 и $NiAl_3$ (рис. 5). Выщелоченный катализатор подвергают испытанию аналогично примеру 1 в реакции гидрирования бензальдегида. Выход толуола составил 78 % как и на эталонном катализаторе.

Пример 3.

Алюминиевую пластину размерами 30x80 мм, толщиной 0,1 мм подвергают электроискровой обработке при режимах аналогичных примеру 1 с применением рабочего электрода из никеля. Выщелоченный катализатор (проводится осторожно при внимательном контроле во избежание растворения алюминиевой подложки) подвергают испытанию аналогично примеру 1 в реакции гидрирования бензальдегида. Выход продукта составил 38 % от теоретического.

Пример 4.

Алюминиевую пластину размерами 30x80 мм, толщиной 0,1 мм подвергают электроискровой обработке при режимах аналогичных примеру 2 с поочередным применением сначала никелевого рабочего электрода, затем алюминиевого и далее опять никелевого электрода. Выщелоченный катализатор подвергался испытанию аналогично примеру 1 в реакции гидрирования бензальдегида. Выход продукта составил 77 % от теоретического.

Таким образом, катализатор Ренея, полученный в виде покрытия электроискровым легированием, не уступает по каталитической активности порошковому катализатору Ренея, полученному по классической технологии.

Формула изобретения

1. Способ получения катализатора Ренея в виде покрытия, включающего плазмохимическое формирование никель - алюминидного слоя на металлической поверхности с последующим выщелачиванием полученного материала раствором гидроксида натрия, отличающийся тем, что процесс электроискровой обработки осуществляют на воздухе.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что для формирования многослойного каталитически активного покрытия, содержащего высшие алюминиды никеля, процесс электроискрового легирования проводят многократно с поочередным применением никелевого и алюминиевого рабочих электродов.

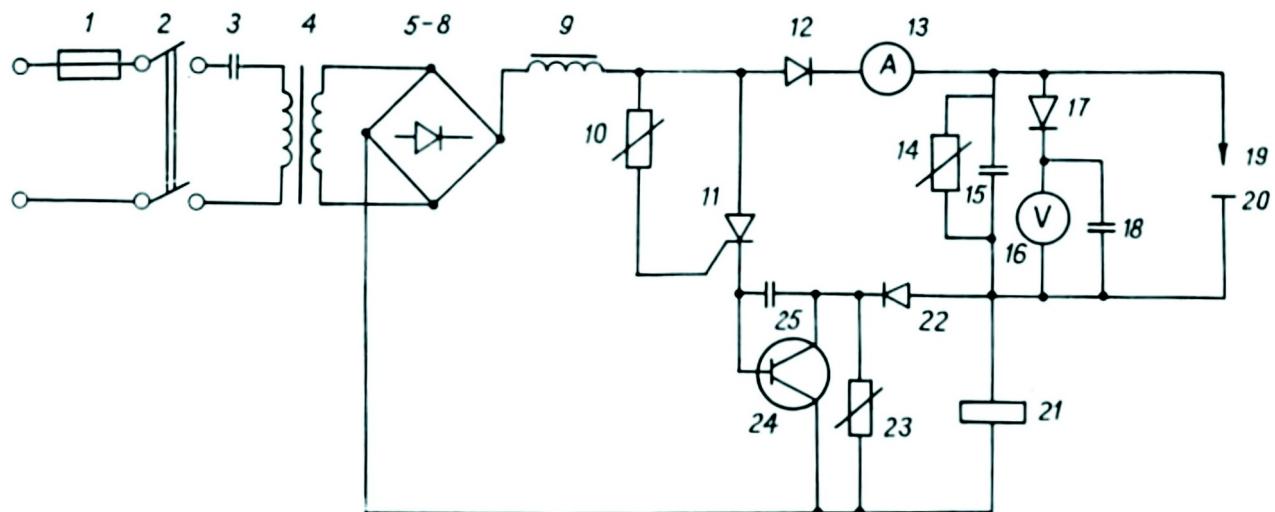


Рис. 1. Принципиальная схема установки электроискрового легирования

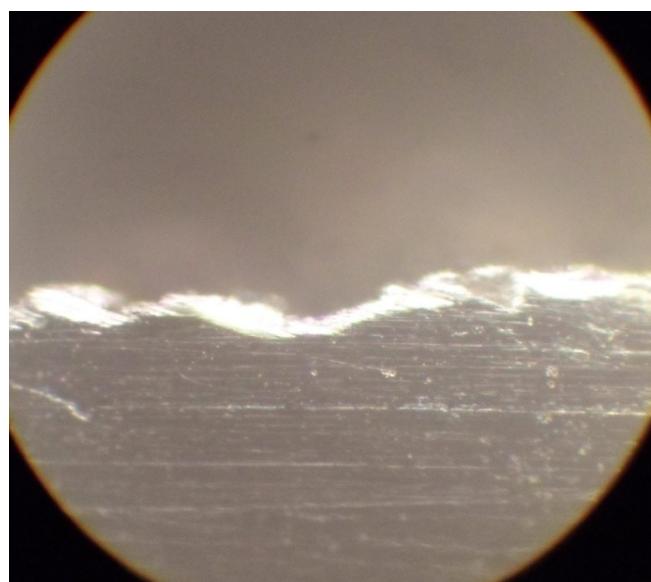


Рис. 2. Боковой микролифшиф однослойного покрытия Ni-Al на никелевой подложке, увеличение x500

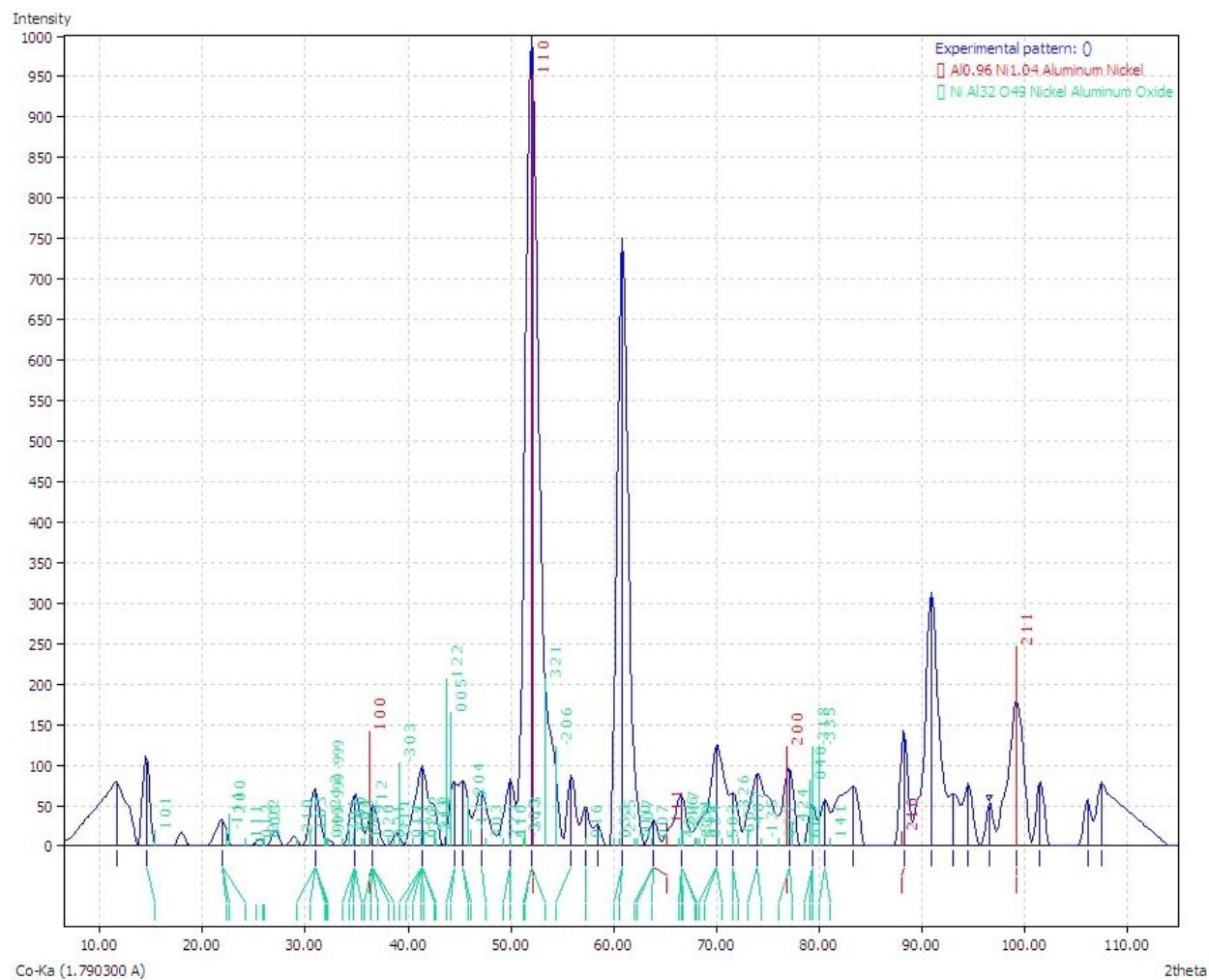


Рис. 3. Дифрактограмма однослойного покрытия Ni-Al на никелевой подложке

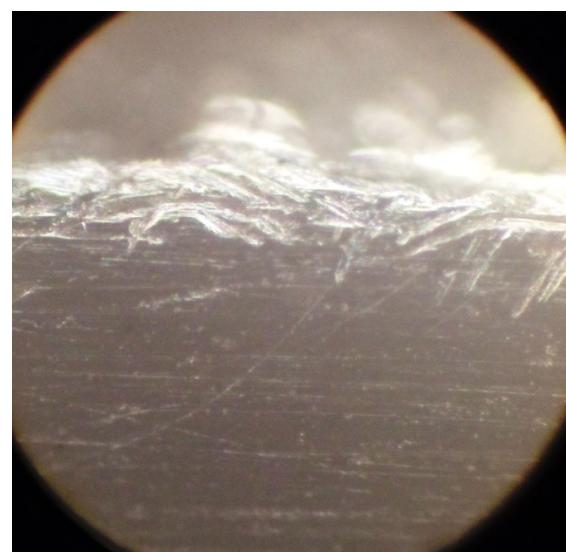


Рис. 4. Боковой микролифшиф многослойного покрытия Ni-Al на никелевой подложке, увеличение x500

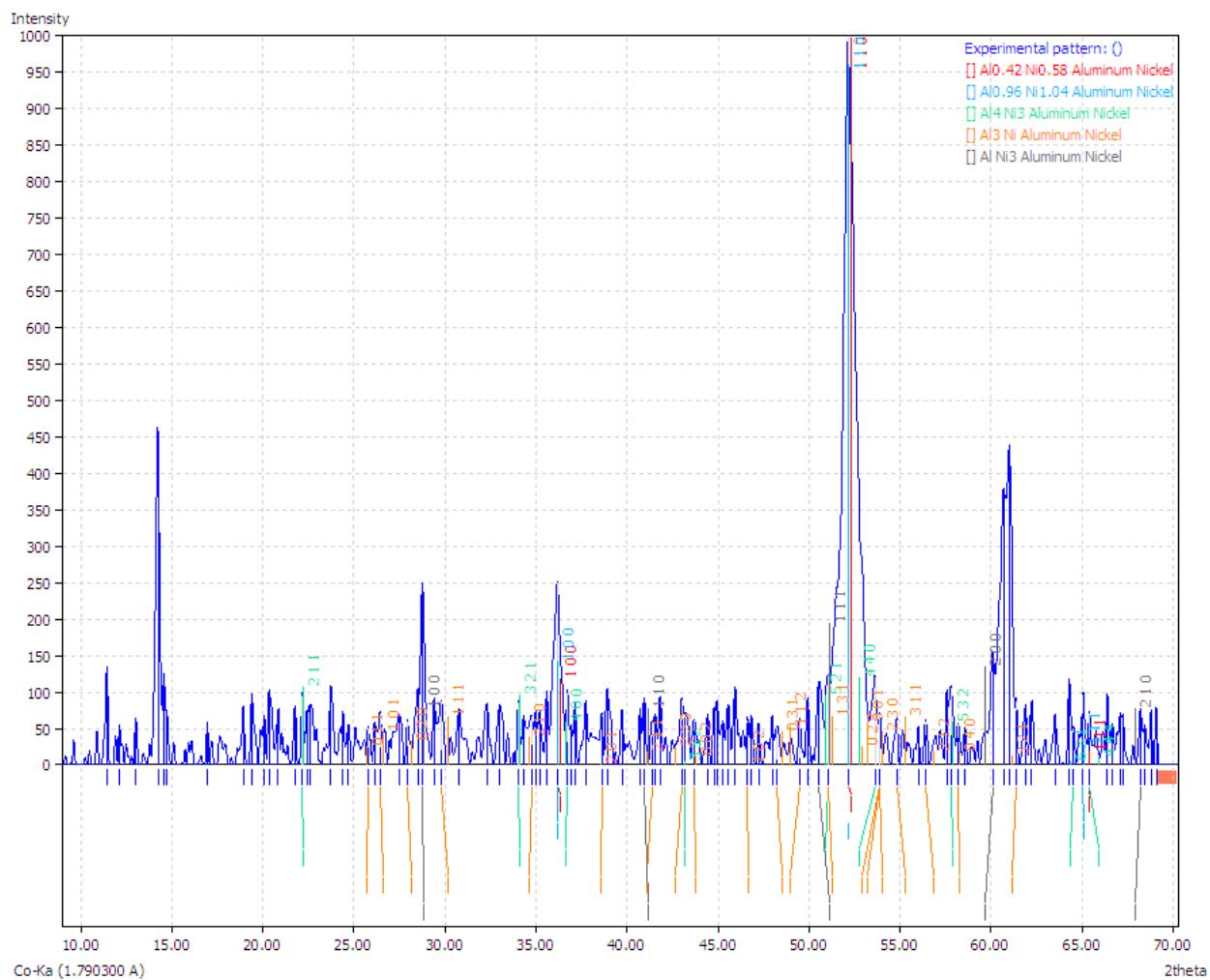


Рис. 5. Дифрактограмма однослойного покрытия Ni-Al на никелевой подложке

Выпущено отделом подготовки материалов

Государственная служба интеллектуальной собственности и инноваций при Правительстве Кыргызской Республики,
720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03