

А. А. Чижевский, И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин,
М. Ф. Шаехов

ГАЗОРАЗРЯДНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ключевые слова: катализатор, носитель, газовый разряд, поверхность, гетерогенный.

Носители катализаторов позволяют увеличить ресурс каталитической системы, увеличивают выходы и улучшают качество продукта. Часто хорошо подобранный носитель помогает в несколько раз удешевить продукты реакции. Так же упрощается выделение катализатора и уменьшается его потеря.

Keywords: catalyst, carrier, gas discharge, surface, heterogeneous.

Catalyst carriers can increase the life of the catalyst system, increasing yields and improve product quality. Often, a well-chosen carrier helps several times cheaper products of the reaction. Just simplifies selection of the catalyst and reduces its loss.

Введение

В тонком химическом синтезе необходимым является применение катализаторов. Нефтеперерабатывающая промышленность использует их в значительном количестве и, кроме того, требования, предъявляемые к катализаторам, становятся всё более жёсткими. Гомогенные катализаторы достаточно практичны, но имеют низкий ресурс. Теория и технология гетерогенного катализа пытается приблизить физико – химические и механические свойства гетерогенных катализаторов к достоинствам гомогенных с целью их замены [1].

Современные гетерогенные катализаторы, у которых стабилизированы параметры, представляют собой иммобилизованные на носителях системы. В работе [2] предпринята попытка выбора стратегии получения новых катализаторов газоразрядным методом.

Параметры катализаторов диктуют создание системы (каталитический комплекс) с повышенными механохимическими свойствами, поскольку современный гетерогенный катализатор представляет собой жесткую подложку, ядро или сферу, на которую нанесён важнейший компонент катализатора – носитель.

Так, производство катализаторов начинается с получения соответствующего носителя.

Таблица 1 - Ориентировочные параметры носителей для иммобилизованных катализаторов [1]

Фиксированная поверхность	$>400\text{ м}^2/\text{г}$
Пористость	50%
Объём пор	$0.3 - 3\text{ см}^3/\text{г}$
Диаметр пор	10 – 200 нм
Предел прочности	$\sim 450\text{ кгс/см}^2$
Диаметр частиц	10 – 120 мкм

Продолжительное время считалось, что носитель – это инертное вещество, на которое нанесен дорогостоящий активный компонент катализатора в дисперсном состоянии, что необходимо для его непосредственного использования и повышения его механических свойств [3,4].

При изучении свойств носителя оказалось, что он вносит значительный вклад в каталитическую активность путем взаимодействия с другими компонентами реакционной смеси, что увеличивает селективность процесса. Как правило, не все носители обладают широким спектром свойств, необходимых для проведения реакции [3,4].

В качестве традиционных носителей применяются Al_2O_3 и SiO_2 . Такие носители могут сами являться катализаторами, например, в парофазном конвертировании метана в углеводороды.

В связи с этим выбирают оксид алюминия, кремнезём или активированный уголь, у которых параметры во многих характеристиках являются оптимальными.

Другие оксиды, например MgO или ZnO применяются в качестве добавок, поскольку они либо не прочны, либо восстанавливаются. Cr_2O_3 и TiO_2 в качестве носителей обладают лучшими свойствами, чем Al_2O_3 , но поскольку они являются более дорогостоящими, то применяются только в качестве добавок [5].

Основной источник гамма оксида алюминия является гидроксид, полученный гидролизом NaAlO_2 . На определенных режимах гидроксид превращается в бемит, который при 400- 500 °С трансформируется в гамма оксид алюминия, содержащий 0.5% конституционной воды (рис. 1).

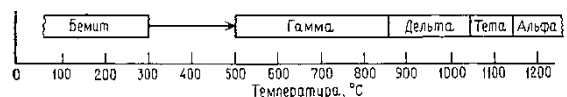


Рис. 1 - Термограмма превращения $\text{Al}(\text{OH})_3$

На поверхностях с малой пористостью низкой удерживающей способностью гидроксид не только наносят, но и получают его из сублимированного алюминия, используемого в качестве переходного удерживающего слоя [1].

Можно сформулировать некоторые требования к новым носителям. Так, они не должны отслаиваться, истираться, термически деградировать, но иметь высокую теплопроводность и подвергаться формовке. Носитель не должен подвергаться спеканию в условиях проведения химического процесса и

иметь высокую *температуру Таммана*, и *Хюттига* [6]. Для увеличения температурной стойкости и поддержания свойств в носитель добавляют текстурный промотор, предотвращающий контакт между кристаллитами [7].

Выделим некоторые этапы создания активного носителя:

- химический или физический перенос носителя на подложку,
- создание разветвлённой поверхности носителя и его пористости, если ранее данные параметры не были получены при нанесении,
- активация поверхности,
- защита поверхности тонким проницаемым покрытием.

Носители применяют в формованном виде, но наиболее перспективно их использовать нанесёнными на подложку [3,4].

В качестве подложек выбирают металлы, стали или керамику. Тонкие подложки имеют толщину в среднем 0,15 мм, что продиктовано минимальным тепловым сопротивлением [7], и это обеспечивает более быстрый устойчивый выход каталитической системы на тепловой режим.

В работе [8] показано, что в качестве тонких подложек перспективными являются стали типа или медная лента.

Формовку подложки, как правило, осуществляют после получения каталитической системы.

Монолитные подложки катализатора образуют сотовые структуры и имеют небольшие параллельные каналы, работающие линейно. Другое их название "проточные" блоки. Поперечное сечение блоков может быть круглым или овальным. Главные преимущества монолитных подложек – большая площадь геометрической поверхности на единицу объема (GSA), низкий перепад давления и устойчивость к истиранию [9,10].

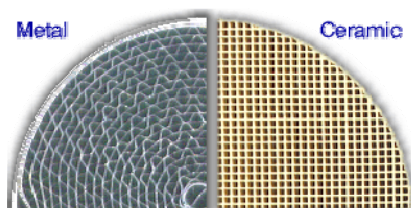


Рис. 2 – Сотовая подложка

Керамические подложки [3,4, 9,10] (соты) (рис 2), как правило, имеют квадратные клетки, в то время как большинство металлических подложек имеют гофрированные каналы. Другие сечения канала возможны, в том числе треугольной, шестиугольной, трапецевидной формы. Число клеток может варьировать от 10 до 1000 клеток на квадратный дюйм (CPSI), однако может быть и большим. Блоки подложек для ДВС имеют плотности клеток от 200 до 600 CPSI. Удаётся использовать блоки с более высокой плотностью клеток сверх 1000 CPSI, изготовленные из керамики.

Подложки сот из керамики имеют большие поры и очень низкие удельные площади поверхности – около 0,3 м²/г. Для носителей катализаторов

требуется создание ячеек с высокой удельной поверхностью покрытия на стенках канала. Такое покрытие, называется омываемым.

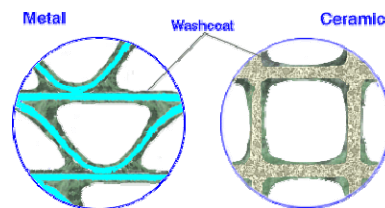


Рис. 3 – Исполнение сотовой структуры

Омываемое покрытие слоя на металлической основе и на керамической подложке проиллюстрировано на рис.3. Толщина нанесённого слоя может достигать 20 – 40 мкм. В клеточных углах слой носителя намного толще основного, особенно в синусоидальных каналах металлических подложек. Можно изготавливать подложки из различных жестких пенопластов, полученных из кордиерита, карбида кремния [9] или металлов [10]. Они нашли очень ограниченное применение в качестве подложек, поскольку имеют высокие гидродинамические и тепловые потери. Подложки также могут изготавливаться в виде гранул и сфер.

В промышленности химический способ получения носителей является основным [1]. Газоразрядные способы позволяют увеличить чистоту и качества носителей [11]. Тем более, что альтернативой другим методам осаждения является активация процессов (например, нанесение) с помощью низкотемпературного газового разряда (НГР), при которой снимаются температурные ограничения, что позволяет осаждать пленки на ранее созданные структуры и устранять возникновение внутренних напряжений в пленках при последующем охлаждении пластин, НГР – это слабоионизованный разреженный газ (давление 10³ – 10 Па) со степенью ионизации 10⁻⁶ – 10⁻⁴ (концентрация электронов 10¹⁵ – 10¹⁸ м⁻³), в котором электроны имеют среднюю энергию 1-10 эВ (температура порядка 10⁴ – 10⁵ К), в то время как тяжелые газовые частицы (ионы, атомы, молекулы) имеют среднюю энергию на два порядка ниже (температура 300-500 К) [12].

Исходя из анализа литературы, можно предложить новые подходы получения носителей иммобилизованных катализаторов.

А. При получении проточного блока:

1. Газоразрядная сублимация элемента Al на подложку из сталей или керамики.
2. Синтез композиции (оксигидроксид) частичным окислением алюминиевой плёнки.
3. Получение γ -Al₂O₃ газоразрядной модификацией плёнки композиции Al/Al(O)ОН. Предлагаемый режим: рабочий газ состоит из газа 8 группы и кислорода, и пары H₂O с расходом 0,1 г/мин, с энтальпией плазмы 9 – 12 кДж/г. Термообработка гидроокиси алюминия либо градиентным нагревом, либо газоразрядным через маску, либо точечным термоосканированием.

Литература

Подобная обработка позволяет точно, на наноразмерном уровне (5-50 нм) получать γ - Al_2O_3 , в тоже время неактивная часть поверхности может быть заполнена более прочным и удерживающим α - Al_2O_3 . Это позволит достигнуть большую селективность катализатора.

- Нанесение кремнезёма можно осуществить непосредственным напылением или ионным испарением.
- Активацию поверхности производить подтравливанием полученной объёмной поверхности и модификацией её внесением в плазму дополнительных оксидов (Cr, Zr, Ce)
- Эквивалентное внесение d – элементов совместно с Al. В данном случае в качестве рабочего газа берётся смесь, применённая по п.3.

В. При получении гранул:

- Получение фракционированных сферических частиц алюминия для последующего нанесения из высокодисперсного Al [9].
- Нанесение оксигидроксида алюминия с промоторами в эквивалентных количествах аналогично пути, предложенному выше..
- Получение γ - Al_2O_3 аналогично пути, предложенному выше.
- Возможно гранулирование или последующая обработка полученной субстанции.
- SiO_2 наносят на алюминиевую подложку при том же расходе и составе газа, но с увеличением мощности до 40 – 70 кДж/г. Это связано с необходимостью закрепления SiO_2 на поверхности.

При нанесении конкретных оксидов осуществляют введение в плазму кристаллов, имеющих предопределённую пористость и структуру, с тем, чтобы при дальнейшей обработке происходила деградация поверхности [14].

Промотор вносится в слой носителя в том же режиме, что и при плазменном нанесении предыдущих элементов, но с двух потоков, причем первый поток вносит компоненты в высокотемпературную часть плазмы недалеко от конца факела, а второй – низкотемпературный, в среднюю. Второй поток образуется подачей компонентов носителя. В качестве промотора можно использовать: f-элементы и их соединения [1, 15, 16].

Работа осуществляется при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проект № 2196 базовой части государственного задания.

©А. А. Чижевский - к.х.н., с.н.с. каф. PMTBM КНИТУ, chaaman@mail.ru; И. Ш. Абдуллин – д-р техн. наук, проф., зав. каф. PMTBM КНИТУ, abdullin_i@kstu.ru; В. С. Желтухин - д.т.н., проф., гл. науч. сотр. той же кафедры; М. Ф. Шаехов д.т.н., проф., гл. науч. сотр. той же кафедры, shaechov@kstu.ru.

© А. А. Chizhevsky - Ph.D., p.n.s. Univ. Department PMTVM KNRTU, chaaman@mail.ru; I. Sh. Abdullin - Professor, DN, Ph.D Head of the Department Plazmohimicheskim macromolecular materials and nanotechnology KNRTU, abdullin_i@kstu.ru; V. S. Zheltukhin - Chief Scientist, Professor DN Department PMTVM KNRTU; M. F. Shaehov - Professor, DN, Ph.D Department PMTVM KNRTU, shaechov@kstu.ru.

- Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1988. – 304 с.
- А.А. Чижевский, И.Ш. Абдуллин, Р.Г.Ибрагимов Вест. Казан.технол. ун-та, 10, 199-203 (2014)
- Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа: Пер. с англ.– М.: Мир, 1984.– 520 с.
- Научные основы производства катализаторов, под ред. Р. А. Буянова, Новосиб., 1982.
- Технология катализаторов, под ред. И. П. Мухленова, 3 изд., Л., 1989. О. В. Крылов.
- Moulijn, J.A. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? / J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn // Applied Catalysis A: General. - 2001. – Vol. 212. – PP. 3 - 16.
- Косенко Н.Ф., Смирнова М.А. Конкурентное активированное модифицирование оксида алюминия // Перспективные материалы, 2007, №2, с. 90-93
- Юрков М.А., Красиков А.В., Яковлева Н.В., Шолкин С.Е., Бобкова Т.И. Разработка технологии микроплазменного напыления объемно-пористых покрытий на основе интерметаллидов системы Ni-Al. - Вопросы материаловедения. - 2011. - №2(66). - с. 77-87.
- Stankiewicz, E.P., et al., 1998. "Properties and Performance of UltraCat Open-Cell Silicon Carbide Foam Catalyst Substrate", SAE Technical Paper 980669, doi:10.4271/980669
- Jatkar, A.D., 1997. "A New Catalyst Support Structure for Automotive Catalytic Converters", SAE Technical Paper 971032, doi:10.4271/971032
- Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высококачественная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. - Казань: Изд-во Казан.ун-та, 2000.-348с.
- Данилин Б.С. Вакуумные процессы и оборудование микроэлектроники. - М.: Машиностроение, 1987. 72 с.
- Пат. № 2351535 РФ, МПК C01B13/28, C01G23/07, Плазменный синтез нанопорошка оксида металла и устройство для его осуществления / БОУЛОС Махер И. и др.; ТЕКНА ПЛАЗМА СИСТЕМЗ ИНК. (СА) – Заявка 2009119914/04; Опубликовано 10.04.2009
- Смирнов В.К., Усманов И.Ф., Поняткова З.Ю., Бодрый А.Б., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л. Производство катализаторов гидроочистки по бессточной и безотходной технологии в ООО «Стерлитамакский завод катализаторов». - Мир нефтепродуктов. 2008 №3. - с.16-18.
- Матиенко Л.И., Мосолова Л.А., Бинюков В.И., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Харлампиди Х.Э., Абзальдинов Х.С. Механизм селективного окисления этилбензола молекулярным кислородом при катализе комплексами никеля $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{Mst} \cdot \text{PhOH}$ ($\text{Mst}=\text{Na}, \text{Li}$) Вест. Казан.технол. ун-та, 21, 43-49 (2013).
- Тамаев Н.Р., Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Пути снижения содержания бензола в катализаторах риформинга Вест. Казан.технол. ун-та, 24, 133-137 (2013).