

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 см ³ /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 выбираются 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]. Основным источником гамма оксида алюминия является гиббсид, полученный гидролизом NaAlO_2 . На определенных режимах гиббсид превращается в бёмит, который при 400- 500 оС 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 гиббсит	

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, трапециевидной 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 $10^3 - 10$ Па) со степенью ионизации $10^{-6} - 10^{-4}$ (концентрация электронов $10^{15} - 10^{18} \text{ м}^{-3}$), в котором электроны имеют среднюю энергию 1-10 эВ (температура порядка $10^4 - 10^5$ 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ газоразрядной модификацией плёнки композиции Al/Al(O)OH. Предлагаемый режим: рабочий газ состоит из газа 8 группы и кислорода, и пары H_2O 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. Подобная обработка позволяет точно, на наноразмерном уровне (5-50 нм) получать $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в тоже время неактивная часть поверхности может быть заполнена более прочным и удерживающим $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это позволит достигнуть большую селективность катализатора. 4. Нанесение кремнезёма можно осуществить непосредственным напылением или ионным испарением. 5. Активацию поверхности производить подтравливанием полученной объёмной поверхности и модификацией её внесением в плазму дополнительных оксидов (Cr, Zr, Ce) 6. Эквимольное внесение d - элементов совместно с Al. В данном случае в качестве рабочего газа берётся смесь, применённая по п.3. 7. В. При получении гранул: 1. Получение фракционированных сферических частиц алюминия для последующего нанесения из высокодисперсного Al [9]. 2. Нанесение оксигидроксида алюминия с промоторами в эквимольных количествах аналогично пути, предложенному выше.. 3. Получение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ аналогично пути, предложенному выше. 4. Возможно гранулирование или последующая обработка полученной субстанции.

5. SiO₂ 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 SiO₂ на поверхности. При нанесении конкретных оксидов осуществляют введение в плазму кристаллов, имеющих предопределенную 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].