**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПО ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Чижевский А.А., Абдуллин И. Ш., Ибрагимов Р.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, РФ, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68.* [*chaaman@mail.ru*](mailto:chaaman@mail.ru)

Рассмотрим основные принципы работы катализаторов для данных процессов.

Современные гетерогенные катализаторы по селективности, надёжности и активности вплотную приближаются к гомогенным. Плазмохимическая технология позволяет получать материалы с геометрическими параметрами в несколько нанометров и имеет широчайший диапазон по температуре. Ионизированные частицы более активно взаимодействуют с поверхностями, придавая им например такие свойства, как повышенная адгезионная способность. В то же время из параметров плазменного состояния понятно, что возможно селективное действие по определённым группам или поверхности.

Одним из вариантов действия катализаторов [1-4] предполагается возбуждение цепного механизма путём образования на поверхности частицы аккумулирующей энергию в химической форме и способной передать её нескольким другим частицам. Предполагается, что для осуществления такого механизма требуется создание такого взаимодействия катализатор – реагент при котором значительно нарушится равновесное распределение свободной энергии системы.

Так же объясняется данный катализ увеличением стадийности процесса, что уменьшает сумму энергий стадий. При дополнении данного механизма ассоциативным, осуществляющий электронные переходы между реагентами через катализатор и перемещение отдельных атомов между молекулами.

Структурно гетерогенный катализ объясняется сочленением активных центров катализатора с участками реагентов имеющих целевое строение активированного комплекса. Априори центры катализатора геометрически могут совмещаться с отдельными атомами реагентов.

Скелетная модель показывает, что из элементов только металлы с кубической и гексагональной решеткой могут быть активными катализаторами. Так при размерах решетки 0,2775 нм Pt и 0,2492 нм Ni активны в отношении процессов гидрирования шестичленных циклов.

Сочетаются такие характеристики в катализаторе состоящем из носителя имеющего разветвлённую поверхность, на котором размещены активные центра. Носитель имея заданную форму и вид поверхности, наличие пор на нужных размеров модифицируется атомами d и f элементов. d- переходные металлы имеют небольшую энергию валентных изменений их ионов, что облегчает электронные переходы.

Можно как создать носитель с уже развитой пористой структурой, так модифицировать имеющиеся. Для большей технологичности применения носители изготовляются в виде каталитических блоков. Конструктивно носитель состоит из подложки типа колец Рашига, гофрожестяной ленты, сотовой структуры из алюминия или термокерамики; нанесённого, силикагеля, алюмогеля или их комбинации, другие соли или оксиды. В качестве как катализаторов так носителей часто используют искусственные цеолиты [4].

Обычно цеолиты синтезируют в гидротермальных условиях из геля, образующегося при добавлении гидроксида натрия к раствору силиката и алюмината натрия. Часто осажденный гель оставляют стареть при комнатной температуре, после чего нагревают до 50—200°С. Давление при этом равно давлению насыщенных паров присутствующей воды. В условиях синтеза все цеолиты нестабильны. В первую очередь образуются цеолиты с широкими порами, при более высокой температуре преобладают цеолиты с более компактной структурой. Синтез определенной кристаллической фазы определяется выбором состава исходной смеси, условиями и продолжительностью реакции и применением затравки. Даже при одинаковом составе исходной смеси можно получить разные продукты в зависимости от применяемого реагента, например при замене силиката натрия на коллоидный кремнезем.

Каталитические блоки двух окисления СО имеют различные конфигурации. В одной из них благородный металл наносился на тонкие пластины из оксида алюминия, собранные в слоистую структуру в стальном контейнере. Газовый поток распространялся вдоль слоя такого катализатора. Блоки второй конфигурации представляли собой ячеистый сотоподобный монолит, состоящий из параллельных непересекающихся каналов. Эти блоки изготавливали из кордиерита, магниево-алюминиевого силиката Mg2Al3(AlSi5O18), который имеет низкий коэффициент теплового расширения и обладает хорошей механической прочностью. Поверхность монолита покрывали тонким слоем оксида алюминия, на который затем путем пропитки наносили благородный металл. В поперечном сечении монолита обычно около 70 % площади свободно (от 31 до 62 ячеек на 1 см2, толщина стенок от 0,25 до 0,15 мм). Конструкция с большим числом ячеек более трудна в изготовлении, однако позволяет уменьшить размеры каталитического блока. Чем меньше масса блока, тем он быстрее нагревается до температуры зажигания реакции. По этой же самой причине в конструкции блока с неподвижным слоем гранулированного катализатора используются специальным образом приготовленные таблетки оксида алюминия, обладающие малой массой.

Платина и палладий чаще всего применяют в качестве элемента активного центра катализатора. Они активны в реакции окисления предельных углеводородов окисления СО и ненасыщенных углеводородов, гидрирования, дегидрирования. Вообще металлы наносят различными способами, но классическим является насыщение растворами солей, с последующим восстановлением и активацией.

Известен способ [5] получения хром алюминевого катализатора введением алюминия в плазму обрабатывающую объём заполненный газом – носителем и гексакарбонилом хрома. Так же известен способ получения нанопорошков [6], применяемых как носители или собственно катализаторы, вводом соединения металла в плазму с параметрами 30 кВт частота тока, подаваемого в индукционную катушку 3 МГц, рабочий газ кислород – аргон.

В процессе плазмохимической обработки [7] нанесённых катализаторов на основе NASICO в тлеющем разряде аргона на NaZr2(PO4)3 /NZP/ наносили химическим способом медь и обрабатывали плазмой аргона, что увеличило селективность за счёт увеличения энергетического барьера побочных процессов. При этом общая конверсия неизменилась.

В работе [8] создавались катализаторы состава: I. - 0.64%мас. Рt/SiO2, II. - 1.0%мас Pt/SiO2, III. - [0.64%мас. Pt -0.096%мас. Cu/SiO2, IV.- [1.0%мас Pt -0.15%мас.Сu]/SiO2, V. - Cu 5%мас./SiO2, VI. - Cu20%мас./SiO2.

Обработку катализаторов в плазме тлеющего разряда в кислороде, водороде и аргоне проводили в проточной электроразрядной установке переменного тока с частотой 50 Гц. Предварительную откачку образца проводили до 10-4 мм рт. ст. ток разряда 200 мА, напряжение 1.8 кВ, давление газа 0.5-1 мм рт. ст., время разряда 15 мин. при 433 К. После опыта образец охлаждали до комнатной температуры. Обработку образцов безэлектродной высокочастотной плазмой в водороде проводит в вакуумной установке. Параметры разряда: частота 40.68 МГц, мощность на выходе из генератора 50Вт, давление водорода 0.1 мм рт. ст., время горения - 20 минут.

После исследования образцов на электронном микроскопе было установлено, что в присутствии Cu доля Pt увеличивается, изменяется влияние активного углерода который находится в активных центрах катализатора, увеличивается доля поляризованных частиц с 0,37 и выше. При длительной ПХО доля таких частиц не изменяется.

Обработка платиновых катализаторов плазмой тлеющего разряда в О2 и Аr снижала каталитическую активность. Обработка же медно Cu – Pt катализаторов увеличивает активность, а ВЧ-H2 наоборот снижает. После таких обработок увеличиваются размеры частиц металла на катализаторе.

В следующей работе изучались металлические катализаторы на силикагеле, такие как Ir с добавками Cu, промышленный Pt катализатор АП-64. На эти катализаторы действовали плазмой тлеющего разряд в О2 и Аr с частотой 50 гц при токе 200мА давлении 0,5 – 1,5мм рт ст напряжении 1,8 кВ время разряда 15 минут температура 433 К. Показано, что обработка плазмой и последующее востановление H2 увеличивает селективность на 15 % катализатора.

ВЧ-плазма. Максимальное количество десорбированного водорода после плазменной обработки увеличивалось в 2,3 раза. Для ферромагнитного интервала температур значение энергии активации десорбции до плазменной обработки 48 кДж/моль, а после 76,5 кДж/моль; после отжигов и закалок эти величины уменьшаются, а предэкспоненты изменяются в незначительной степени. В парамагнитном состоянии Едес = 180 кДж/моль до обработки в плазме; после обработки в плазме увеличивается до 244,8 кДж/моль. Полученные результаты свидетельствуют об увеличении общей поверхности адсорбента и формировании новых центров десорбции под действием ВЧ-плазмы, а отжиг и закалка нивелируют указанное действие плазмы.

Плазма тлеющего разряда в кислороде снижает общее количество десорбированного водорода по сравнению с исходным образцом. Как и в случае ВЧ-плазмы значения энергии активации десорбции различны в ферромагнитной и парамагнитной областях температур (изломы в точках Кюри и Кюри-Вейса).

Из приведённого материала следует, что основным направлением получения катализаторов является моно или поли этапный процесс. Так получение катализатора метанола оксосинтезом предполагается осуществить по следующей схеме. На сотовый каркас плазменным или лазерно – испарительным методом наносят носитель -- Al2O3. В случае плазменного нанесения предполагается производить несимметричной ВЧИ плазмой при атмосферном давлении, рабочий газ Ar при напряжении около 1-5 кВ. Таким способом будет предпринята нанесения диспергированных частиц высокой плотности. Для регулирования пористости предполагается подмешивать до 1% Cl2 как подтравливающего агента. Известна высокая летучесть и гигроскопичность AlCl3 что позволить термовыщелачивание до нужной пористости. Далее наносится металл или композиция в виде порошков стабильного состава низкотемпературной плазмой в системе H2 – O2. Применение подобного метода обосновано глубоким проникновением металла в поры носителя и одновременная активация поверхности. Планируется подвести указанный процесс под классический катализатор на основе CuO – ZnO – Cr2O3 промотированного Fe.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980.

2. Сокольский Д. В., Друзь В. А. Введение в теорию гетерогенного катализа: Учеб. пособие для студентов вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1981.–215 с.

3. Абдуллин И.Ш. и др. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления / Монография / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.Р. Сагбиев, М.Ф. Шаехов — Казань, КГТУ, 2007. — 355 с

4. Абдуллин И.Ш., Шаехов М.Ф., Высокочастотный разряд пониженного давления в процессах обработки пористых тел /Вестник Казанского технологического университета.- Казань.- "Отечество".- 2002.- №1-2.-С.75-78.

5. Пат. 2318597 РФ, МПК B01J37/34. Плазмохимический способ получения катализатора для дегидрирования углеводородов/ Алдошин С. М. Балихин И. Л., — Заяв. 17.11.2006; Опубл. 10.03.2008, Бюл. № 11— 2 с.: ил.;

6. Пат. 2351535 РФ, МПК C01B13/28. Плазменный синтез нанопорошка оксида металла и устройство для его осуществления/ БОУЛОС М И. (CA), ЮРЕВИЧ Е. В. (CA), НЕССИМ К. А. Абдель Мессих (CA) — Заяв. 01.12.2003; Опубл. 10.04.2009, Бюл. № 10— 6 с.: ил.;

7. Галимова Н. А. Влияние плазмохимических обработок поверхности платиновых, медно-платиновых и медных катализаторов на их каталитические и адсорбционные свойства : Дис.... канд. хим. наук;. — М., 2004. — 151с

8. Псху З. В. Влияние химического модифицирования, термических и плазмохимических обработок Rh, Ir, Ni и Сu на их каталитические и адсорбционные свойства: Дис.... канд. хим. наук;. — М., 2005. — 148с