

Дәріс 8. Мұнай химиясындағы процестерде қолданылатын катализаторлардың сипаттамаларын анықтау. Рентгендік құрылымдық талдау, рентгендік электронды спектроскопия, электрондық микроскопия (ТЭМ, СЭМ), температуралық-программаланған сутегімен тотықсыздандыру.

Дәрістің мақсаты: дайындалған катализатордың негізгі сипаттамаларын осы заманғы физика-химиялық әдістер көмегімен баға беру және осы әдістердің қолдану аймағын терең түсіну.

Катализатор характеристикасы анықтау катализдің маңызды саласы болып табылады. Спектроскопия, микроскопия, дифракция және адсорбция мен десорбцияға немесе көлемді реакцияларға (тотықсыздану, тотығу) негізделген әдістердің барлығы белсенді катализатордың табиғатын зерттеуге арналған құралдар болып табылады. Осындай білім арқылы біз катализаторларды жақсырақ түсінуге мүмкіндік аламыз, осылайша біз оларды жетілдіре аламыз немесе тіпті жаңа катализаторлар дизайнының жобалай аламыз. Көптеген іргелі бағытталған зерттеулерде күрделі катализатор жақсырақ анықталған жеңілдетілген модельмен ауыстырылады. Мұндай модельдер барлық промоутерлер алынып тасталған субстраттағы бөлшектерден бастап, көлемді субстраттарға қолданылатын нақты бөлшектердің көмегімен монокристалдарға дейін қамтиды (сурет. 1). Соңғысын біз беттік ғылым саласына жатқызуға болады, онда катализаторларда жұмыс істейтін көптеген ақпараттық әдістер бар.



1-сурет. Кремний тотығы немесе алюминий оксиді сияқты жоғары беттік тасымалдағыштағы шағын бөлшектерден тұратын катализатор және екі жеңілдетілген модельдік жүйе, жалпы алғанда молекулалық деңгейде сипаттама үшін әлдеқайда жақсы мүмкіндіктер ұсынады.

Катализаторларды зерттеу үшін бірнеше спектроскопиялық, микроскопиялық және дифракциялық әдістер қолданылады. Мысалы, катализаторды рентгендік фотондармен сәулелендіру рентгендік фотоэлектрондық спектроскопияда (XPS) қолданылатын фотоэлектрондарды тудыра отырып сипаттамаларды анықтайтын ең пайдалы құралдардың бірі. Сондай-ақ, пайдаланылған катализаторды қыздыруға болады және аралық реакция өнімдері мен өнімдері бетінен қандай температурада сіңірілетінін көруге болады (бағдарламаланатын температуралы десорбция, TPD).

Рентген сәулелерінің дифракциясы (XRD)

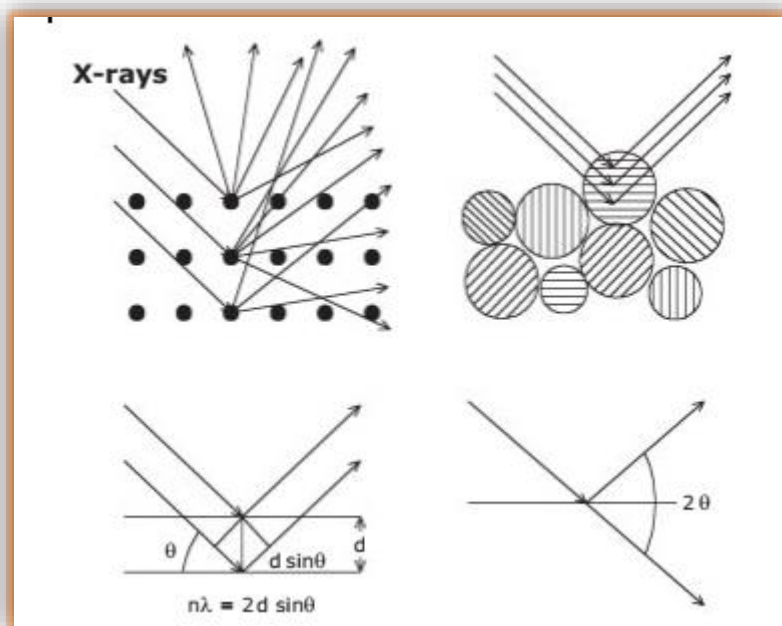
Рентгендік дифракция-катализаторлардың сипаттамаларын анықтайтын ең көне және жиі қолданылатын әдістердің бірі. Ол катализаторлардың ішіндегі кристалды фазаларды тордың құрылымдық параметрлері арқылы анықтау және бөлшектердің мөлшері туралы ақпарат алу үшін қолданылады.

Рентгендік дифракция периодтық тордағы атомдармен рентгендік фотондардың серпімді шашырауы кезінде пайда болады. Фазадағы шашыраңқы монохроматикалық рентген сәулелері конструктивті кедергі жасайды. 2-суретте Кристалл жазықтықтарымен рентген сәулелерінің дифракциясы Брагг қатынасын қолдана отырып, торлар арасындағы қашықтықты қалай анықтауға болатындығы көрсетілген:

$$n\lambda = 2d\sin\theta; n = 1, 2, \dots$$

(1)

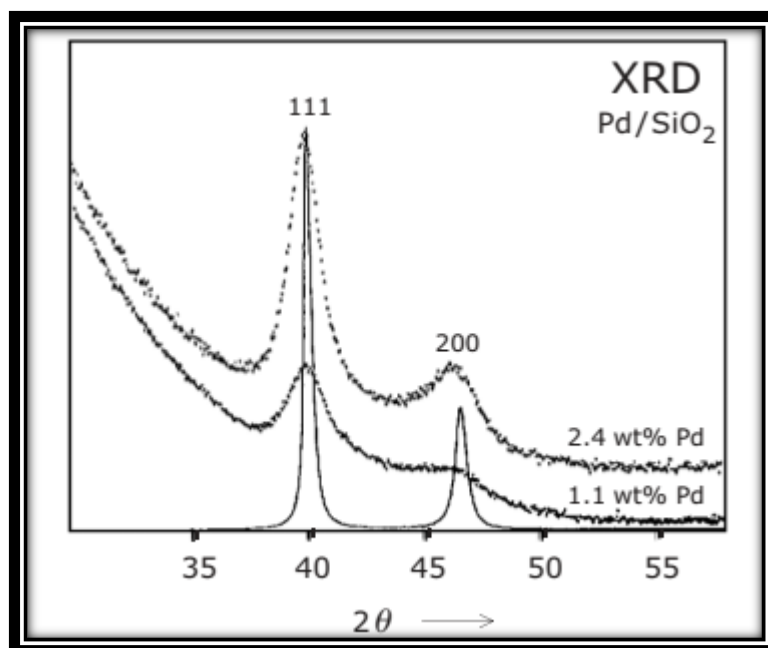
мұндағы λ -рентген сәулелерінің толқын ұзындығы, d -тордың екі жазықтығы арасындағы қашықтық, θ -кіріс рентген сәулелері мен тордың шағылысатын жазықтығына қалыпты бұрыш, n -шағылысу реті деп аталатын бүтін сан.



2-сурет. Реттелген торда атомдармен шашыраған рентген сәулелері Брагг Заңымен белгіленген бағыттарда конструктивті түрде араласады.

Егер бұрыштар өлшенсе, 2θ , оның астында құрылымдық араласатын рентген сәулелері кристалдан шығады, Брэгг қатынасы (1) белгілі бір қосылысқа тән торлар арасындағы тиісті қашықтықты береді.

Катализаторды сипаттау кезінде дифракциялық суреттер негізінен катализатордағы кристаллографиялық фазаларды анықтау үшін қолданылады. 3-суретте рентгенография екі Pd /SiO₂ катализаторындағы Pd шағылыстарын оңай анықтайды.



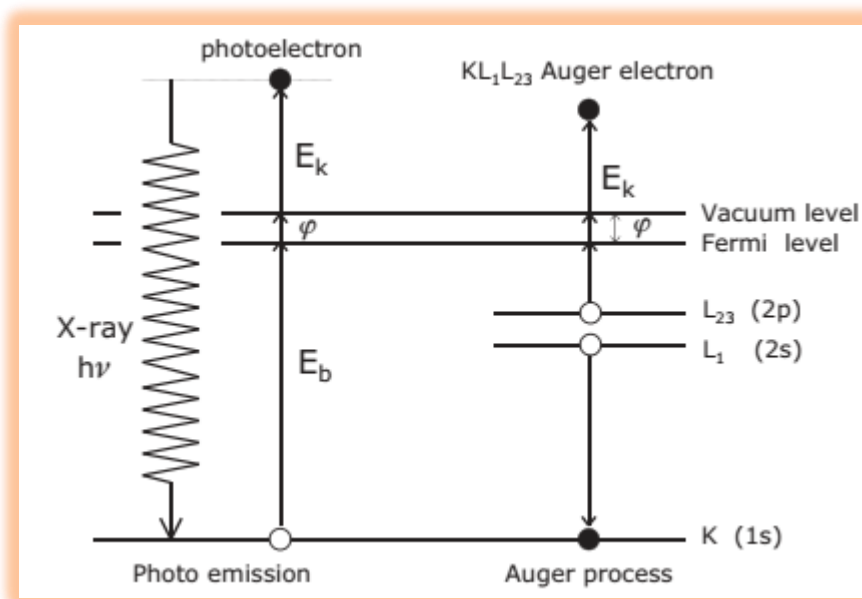
2-сурет. Pd /SiO₂ катализаторларының рентгенограммасы

Катализаторды сипаттау үшін рентген сәулесінің күші оның мөлшерін бағалаумен қатар жеткілікті үлкен бөлшектердің құрылымы туралы нақты және бір мәнді ақпарат береді және реакция жағдайында бұл ақпаратты аша алады. Рентгенографияның шектелуі-бұл тым кішкентай немесе аморфты бөлшектерді анықтай алмайды. Демек, рентгенография арқылы анықталғаннан басқа фазалар жоқ екеніне ешқашан сенімді бола алмайсыз. Атап айтқанда, каталитикалық белсенділігі бар бет стандартты рентгендік зерттеуде көрінбейді.

Рентген фотоэлектрондық спектроскопия (XPS)

Рентген фотоэлектрондық спектроскопия (РФЭС) -катализде жиі қолданылатын әдістердің бірі. Ол элементтердің құрамы, элементтердің тотығу күйі және қолайлы жағдайларда бір фазаның дисперсиясының екіншісіне ауысуы туралы ақпарат береді.

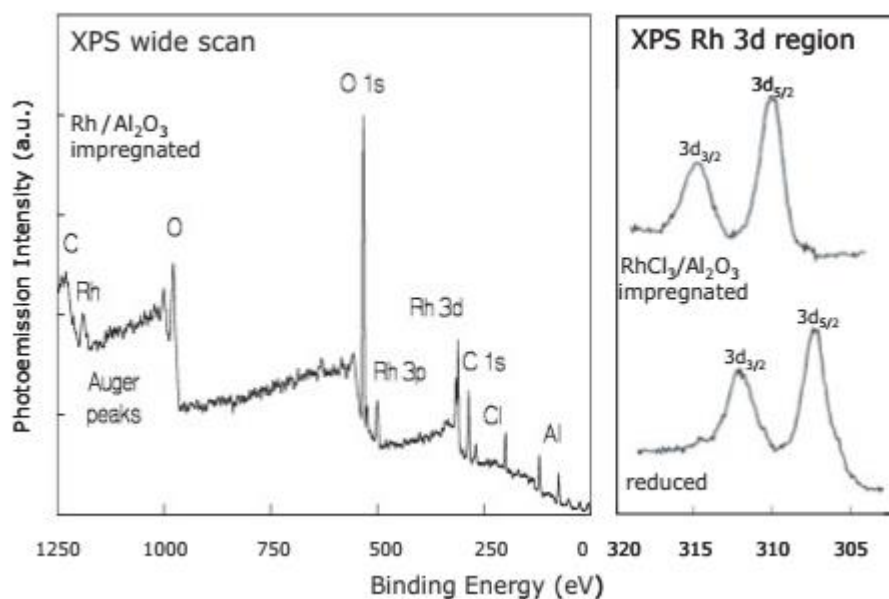
РФЭС фотоэлектрлік әсерге негізделген: атом $h\nu$ энергиясының фотонын сіңіреді, сондықтан E_b байланыс энергиясы бар ядро немесе валенттік электроны кинетикалық энергиямен шығарылады (4-сурет):



4-сурет.

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi$$

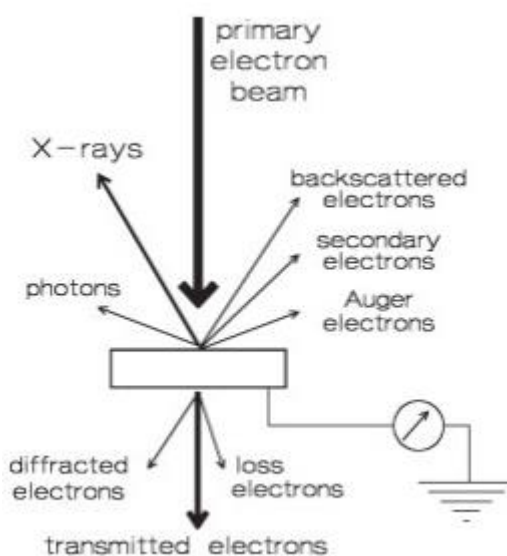
мұндағы E_k -фотоэлектронның кинетикалық энергиясы, h -Планк тұрақтысы, ν - қоздырғыш сәулелену жиілігі, E_b - Ферми үлгісінің деңгейіне қатысты фотоэлектронның байланыс энергиясы, ал φ -спектрометрдің жұмысы. 5-суретте мысал ретінде спектрде Огер электрондарына байланысты шыңдар көрсетілді.



5-сурет. Rh/Al₂O₃ катализаторының РФЭС спектрі

Электронды микроскоптар

Электронды микроскопия-қолданылатын бөлшектердің мөлшері мен пішінін анықтаудың әдісі. Электрондардың толқын ұзындығы 1-ден аз және атом бөлшектерін басқаруға жақын. 6-суретте 100-ден 400 кэВ-қа дейінгі энергиясы бар бастапқы электронды сәуле үлгіге түскен кезде не болатыны көрсетілген:



6-сурет. Электрондық микроскоптағы бастапқы электронды сәуле мен үлгінің өзара әрекеттесуі бірқатар анықталған сигналдарға әкеледі.

- Үлгінің қалыңдығына байланысты электрондардың бір бөлігі үлгіні энергия жоғалтпай өтеді. Сәуленің түсуі тығыздық пен қалыңдыққа байланысты болғандықтан, берілген электрондар үлгінің екі өлшемді проекциясын құрайды.

- Электрондар бөлшектер арқылы бөлінеді, егер олар сәулеге бағытталған болса, бұл кристаллографиялық ақпарат алуға мүмкіндік береді.

- Электрондар үлгідегі атомдармен соқтығысып, кері шашырай алады; атомның массасы өскен сайын кері шашырау тиімдірек болады. Егер Үлгі аймағында қоршаған ортаға қарағанда ауыр атомдар болса (мысалы, Pt), оны кері таралған электрондардың жоғары шығуымен ажыратуға болады.

- Электрондар үлгідегі тән ауысуларды қоздырады, оларды бастапқы электрондардың әсерінен болатын энергия шығынын талдау арқылы зерттеуге болады.

- Көптеген электрондар дәйекті серпімді емес соқтығысу каскадында энергияны жоғалтады. Үлгі шығаратын қайталама электрондардың көпшілігі беткі аймақта жоғалудың соңғы процесіне ұшырайды.

- Катодолюминесценция деп аталатын ультракүлгін–инфрақызыл Фотон диапазонының сәулеленуі негізінен үлгідегі электронды тесік жұптарының рекомбинациясынан туындайды.

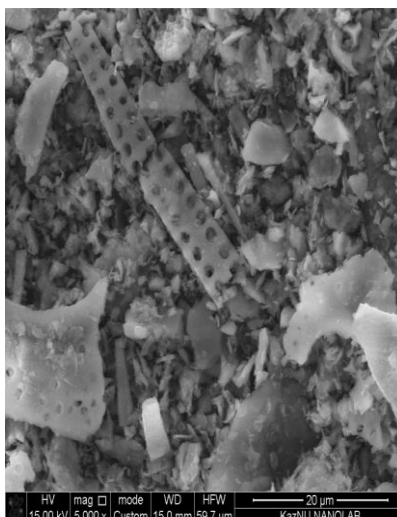
Сканерлейтін электронды микроскопия (СЭМ) тар электронды сәулені жер бетіне сызып тастауды және бастапқы сәуленің орналасуына байланысты екінші немесе кері шашыраған электрондардың шығуын анықтауды қамтиды. Контраст бағдарға байланысты: детекторға қарайтын беткі бөліктер қалыпты беті детекторға бағытталған беткі бөліктерге қарағанда жарқын көрінеді. Екінші электрондар негізінен төмен энергияға ие (5-50 эВ) және үлгінің беткі аймағынан шығады. Кері шашыраған электрондар тереңдіктен шығады және үлгінің құрамы туралы ақпарат алады, өйткені ауыр элементтер тиімді диффузорлар болып табылады және кескінге анық көрінеді. 8-суретте диатомит катализатор тасымалдағышының СЭМ фотосуреті көрсетілген.



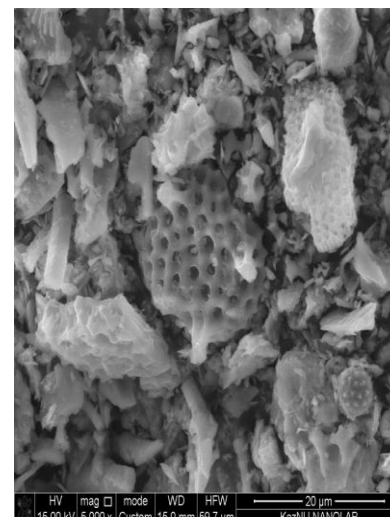
7-сурет. СЭМ құрылғысы



(а) Д



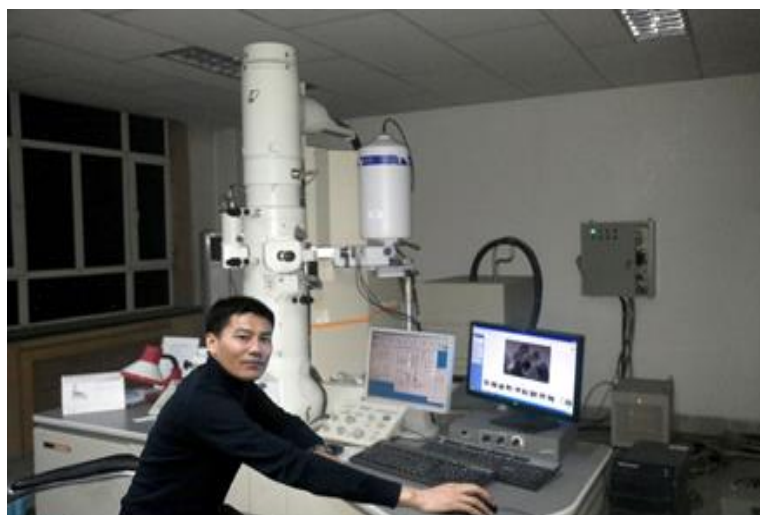
(б) Д-500



(б) Д-НСІ-500

8-сурет. Диатомит тасымалдағышының СЕМ фотосуреті.

(ТЕМ) - үлгі арқылы өтетін электрондар шоғы арқылы кескін алуға арналған құрылғы. Ол электронды микроскоптардың басқа түрлерінен ерекшеленеді, өйткені электронды сәуле үлгіні көрсетеді, үлгінің әртүрлі бөліктеріндегі электрондардың гетерогенді жұтылуынан өткен электронды ағынның тығыздығының таралуының екі өлшемді көрінісін береді. Үлгі арқылы өткен ағын содан кейін магнитті электрондық линзалармен (электрондық оптика) ұлғайтылған мөлшерде тіркеуші бетке назар аударады. Тіркеу беті ретінде фосфор қабатымен жабылған флуоресцентті экрандар, фотоленка немесе фотопластинка немесе заряд бар құрылғылар қолданылады. Мысалы, фосфор қабатында жарқыраған көрінетін сурет пайда болады.

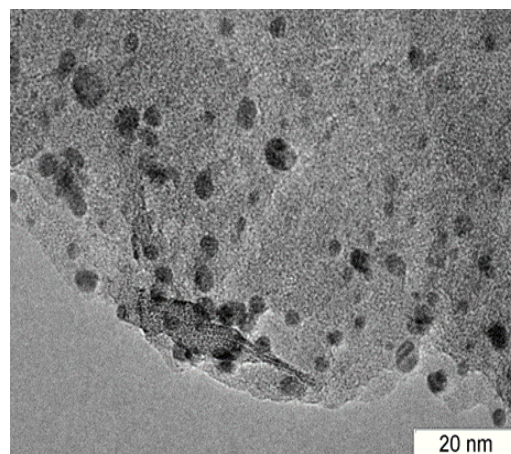
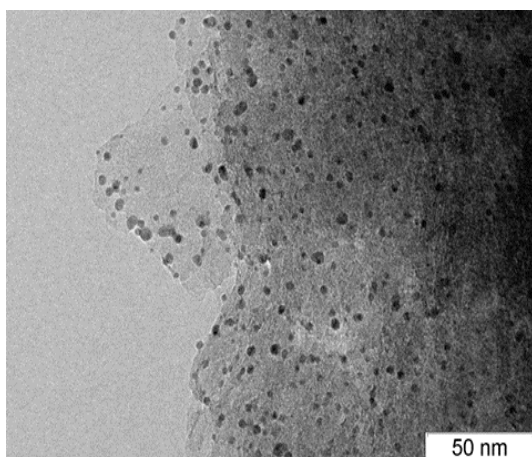


9-сурет. ТЭМ JEM-2010 (JEOL, Tokyo, Japan)

Тұтастай алғанда, тасымалдаушыдағы бөлшектерді анықтау бөлшектер мен тасымалдаушы арасында жеткілікті контраст болған жағдайда мүмкін болады. ТЭМ-нің шектелуі ретінде тасымалдағышта жақсы дисперстелген оксидтерде металдарды анықтау кезінде қолдануға кедергі келтіруі мүмкін.

Бөлшектердің мөлшерін немесе олардың таралуын анықтау қазіргі уақытта жиі кездеседі, дегенмен ол көрсетілген бөлшектің мөлшері нақты бөлшектің мөлшеріне пропорционалды және олардың мөлшеріне қарамастан барлық бөлшектер үшін табу ықтималдығы бірдей деген болжамға негізделген.

Тәжірибе электрондары әдетте вакуумде орындалуы керек болса да, оның қатысуымен жасалған соңғы тәжірибелік әзірлемелер газдың төмен қысымындағы катализаторлардың әрекетін зерттеуге мүмкіндік берді. Бұл өте маңызды, өйткені ұсақ бөлшектердің морфологиясы көбінесе газ тәрізді ортаға байланысты. 9-суретте әртүрлі размердегі 0,2%Pd/Диатомит катализаторының ТЭМ суреті көрсетілген.

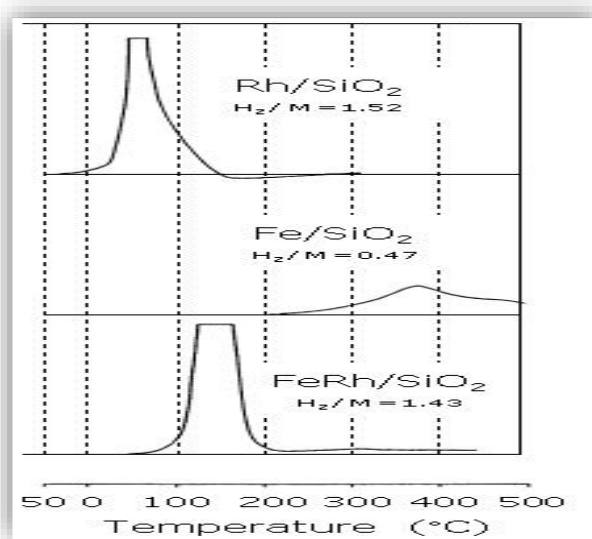


9-сурет. 0,2%Pd/Диатомит катализаторының ТЭМ суреті

Температуралық-программаланған сутегімен тотықсыздандыру

Температуралық-программаланған сутегімен тотықсыздандыру (TPR) қатты материалдардың сипаттамасына арналған әдіс және жиі гетерогенді катализ саласында ең тиімді қалпына келтіру шарттарын табу үшін және тасымалдаушы табиғатқа әсерін, әртүрлі өңдеулерді және катализаторларды қалпына келтіру процестеріне промоторлардың әсерін зерттеу үшін қолданылады, тотықтырылған катализатор прекурсоры тотықсыздандырылған газ қоспасы кезінде бағдарламаланған температура көтерілуіне жіберіледі.

10-суретте кремний тотығы бар темір және родий катализаторларының TPR үлгілері көрсетілген. Назар аударатын үш нәрсе бар. Біріншіден: асыл металл родий мен асыл металл емес темір арасындағы редукция температурасының айырмашылығы. Екінші: TPR немесе TPO қисығы астындағы аудан сутегінің жалпы тұтынуын білдіреді және әдетте металл атомдарының бір мольіне тұтынылатын H_2 мольдерімен көрсетіледі, H_2/M .



10-сурет. Катализаторлардың тотықсыздану спектрі

Суреттің оң жақ панеліндегі родий үшін шамамен 1,5 қатынасы. родий Rh_2O_3 түрінде болғанын көрсетеді. Темір үшін H_2/M қатынасы айтарлықтай төмен, бұл металдың тек ішінара азайғанын көрсетеді. Үшіншіден: биметаллдық катализатордың TPR үлгісі биметалдық комбинацияның темір катализаторына қарағанда төмен температурада төмендейтінін көрсетеді, бұл родий аз асыл темірдің тотықсыздануын катализдейтінін көрсетеді. Бұл родий мен темірдің жаңа катализаторда жақсы араласатынын дәлелдейді. Тотықсыздану механизмі келесідей: Родий металға айналғанда сутекті диссоциациялайды; атомдық сутегі металдық родиймен байланыста темір оксидіне ауысады және оксидті бірден төмендетеді.

Бақылау сұрақтары:

- 1) Катализатор сипаттамасын анықтаудағы негізгі физика-химиялық әдістерді атаңыз.
- 2) Катализаторды температуралық-программаланған сутегімен тотықсыздандырудың мәнісін түсіндіріңіз.
- 3) Сканерлеуші электронды микроскопия әдісі арқылы қандай мәлімет аламыз?
- 4) Рентгендік құрылымдық талдау катализатордың қандай параметрлерін анықтауға болады?

Әдебиеттер:

- 1) Штайгер М. Г. и др. Использование методов сканирующей электронной микроскопии для металлографии рельсовых сталей //Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2017. – №. 4 (56). – С. 189-196.
- 2) Черноруков Н. Г., Нипрук О. В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа //Нижний Новгород. – 2012.-57с.
- 3) ЧАНТУРИЯ В. А. и др. Изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изменения состава и химического состояния атомов поверхности халькопирита и сфалерита до и после обработки наносекундными электромагнитными импульсами //Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2013. – №. 3. – С. 157-168.