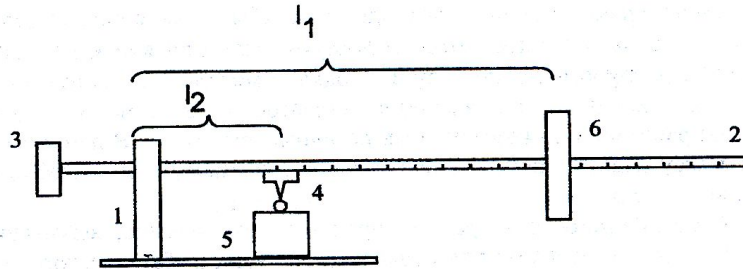


# **Катализ в химической технологии**

# Методы исследования катализаторов

## 1. Физико-механические характеристики катализаторов



Прибор для определения механической прочности гранул катализатора методом раздавливания:

1 – стойка; 2 - рейка; 3 - противовес; 4 – стальной нож; 5 – подставка; 6 - сменные грузы

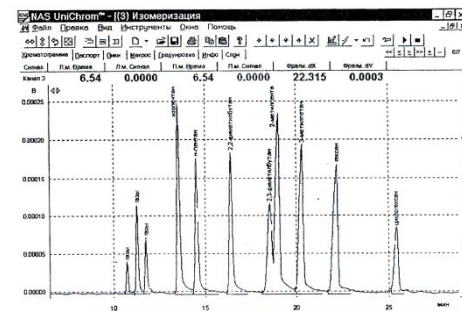
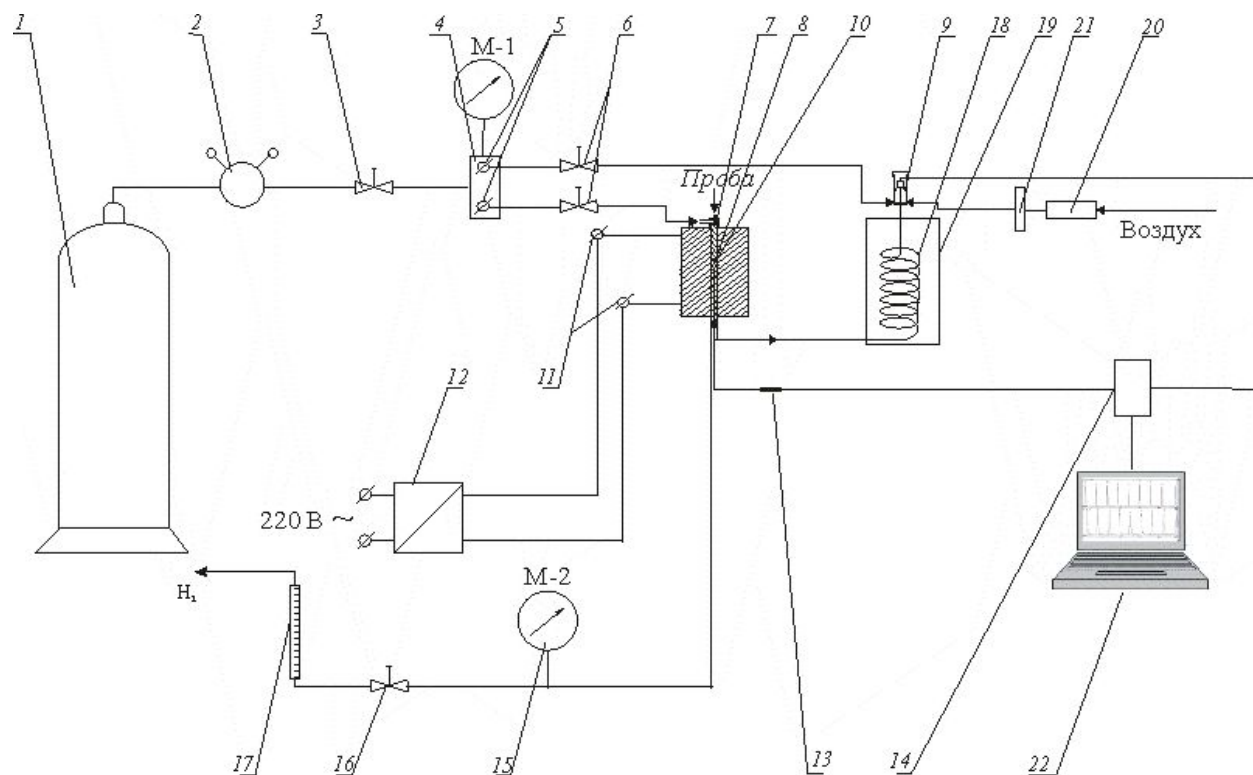
## 2. Химический состав катализаторов

## 3. Методы измерения каталитической активности катализаторов

### 3.1. Статические методы.

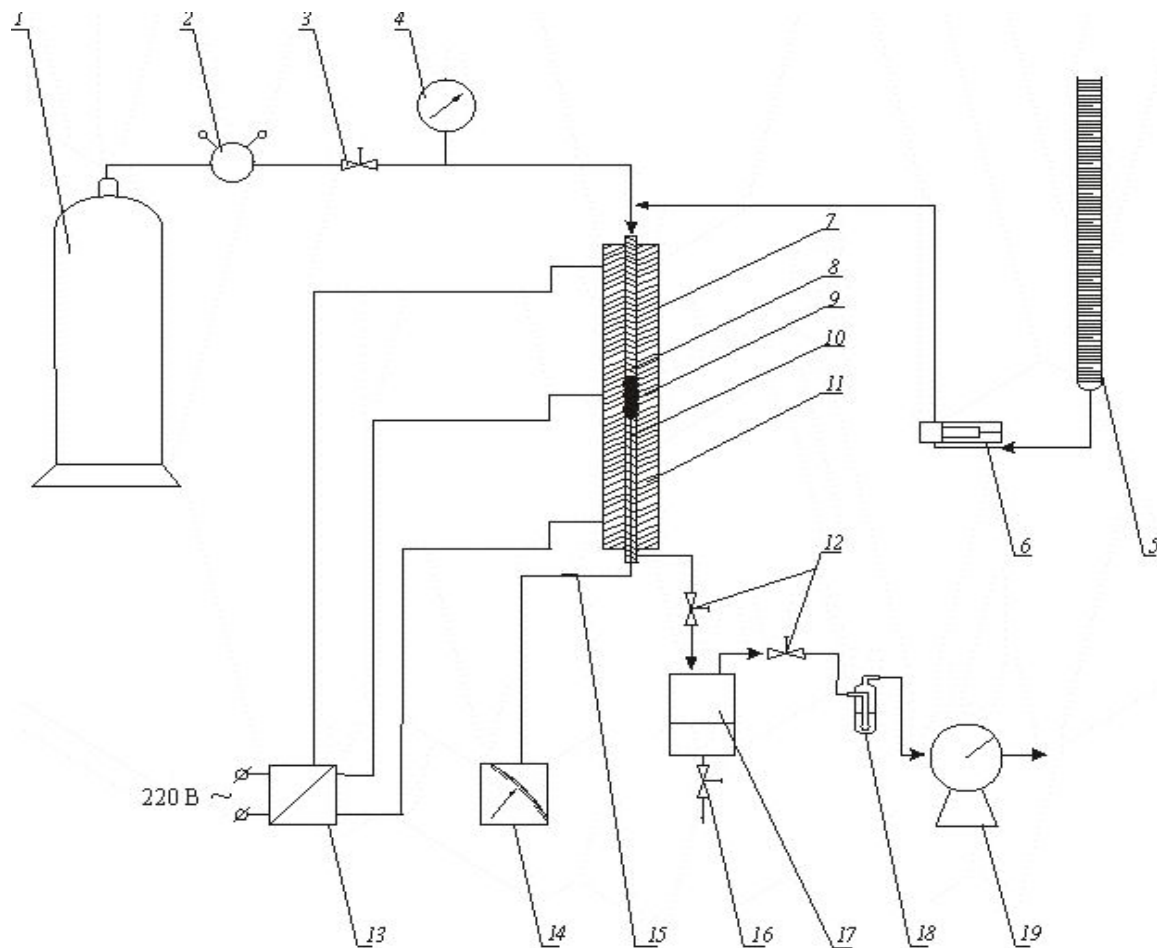
### 3.2. Проточные методы (*идеальное вытеснение* или *полное смешение* реакционной смеси вдоль реактора).

# Лабораторные реакторы и установки для определения активности катализаторов



**Схема импульсной микрокаталитической установки**

- 1 - баллон с водородом; 2 - редуктор; 3 - запорный вентиль; 4 - блок подготовки водорода; 5 - регулятор водорода; 6 - вентиль тонкой регулировки; 7 - испаритель; 8 - микрореактор; 9 - пламенно-ионизационный детектор; 10 - катализатор; 11 - электрообмотка; 12 - ЛАТР; 13 - контрольная термопара; 14 - АЦП; 15 - вентиль тонкой регулировки; 16 - ротаметр; 17 - капиллярная колонка; 18 - термостат; 19 - микрокомпрессор; 20 - фильтр; 21 – ПЧМ**



**Схема проточной установки под давлением водорода для испытания каталитической активности**

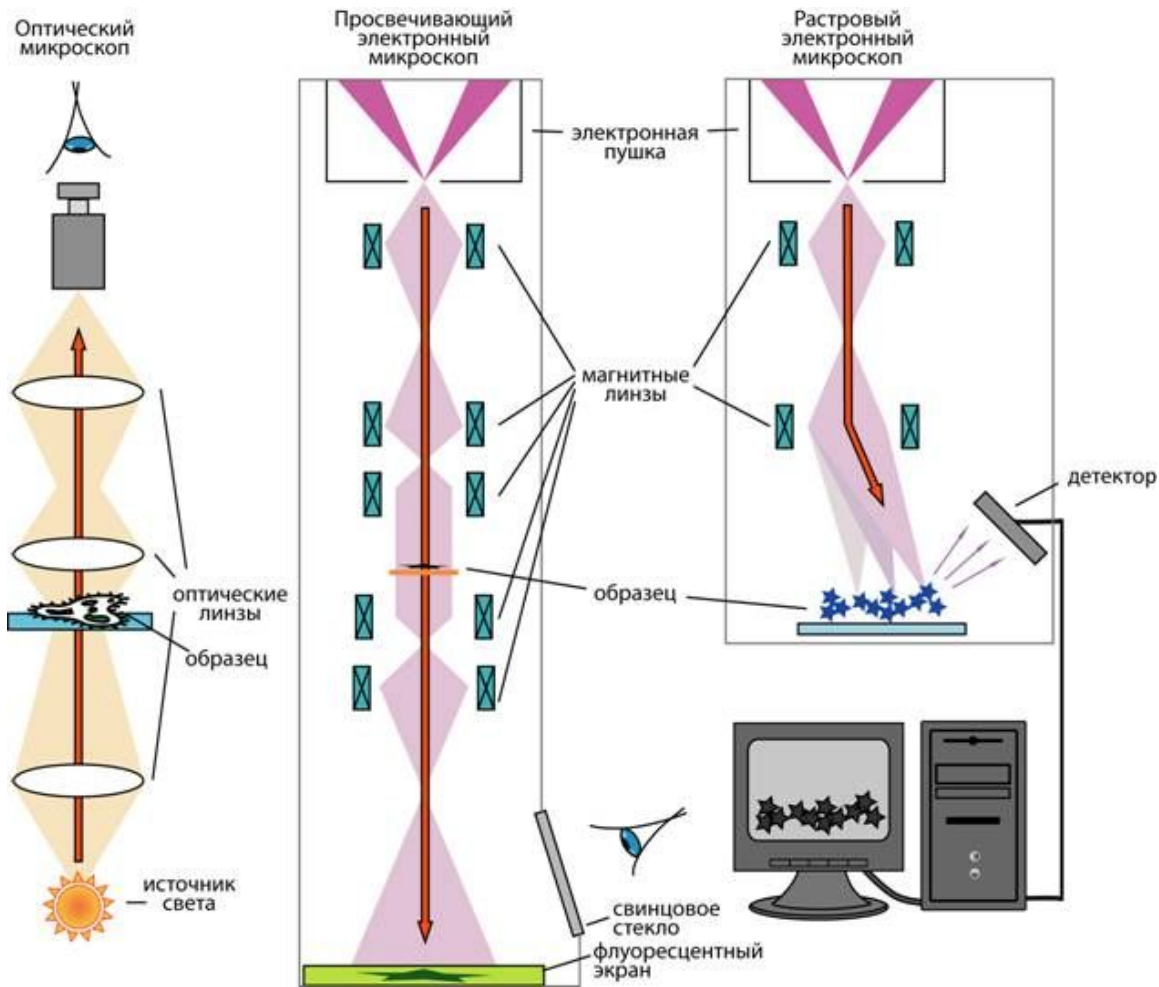
**1 – баллон с водородом; 2 – редуктор; 3, 12, 16 – вентили тонкой регулировки; 4 – манометр; 5 – бюретка с сырьем; 6 – поршневой насос для подачи сырья; 7 – реактор; 8, 10 – слой инертного материала (фарфора); 9 – катализатор; 11 – силовая обмотка реактора; 13 – лагометр; 14 – регистрирующий прибор; 15 – контролирующая термопара; 17 – сепаратор; 18 – поглотитель сероводорода; 19 – газовый счетчик**



$$d=0,61\lambda/n$$

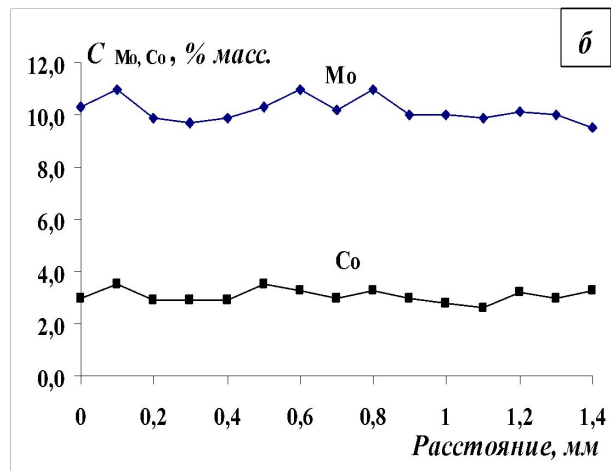
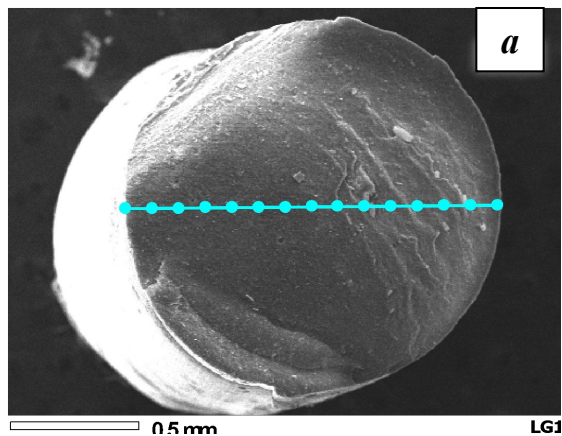
$\lambda$  – длина волны излучения,  $n$  – показатель преломления среды)

## Электронная микроскопия

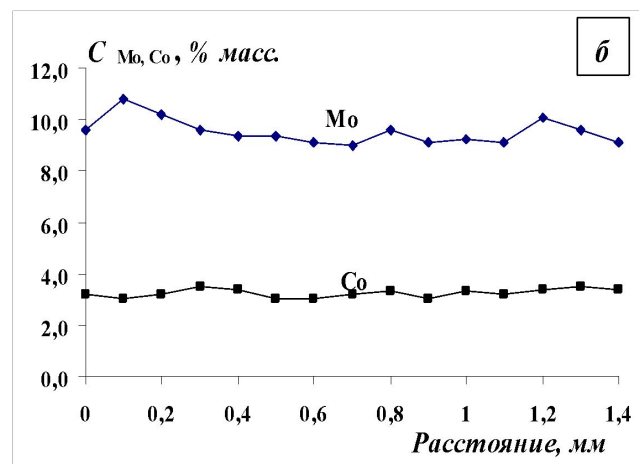
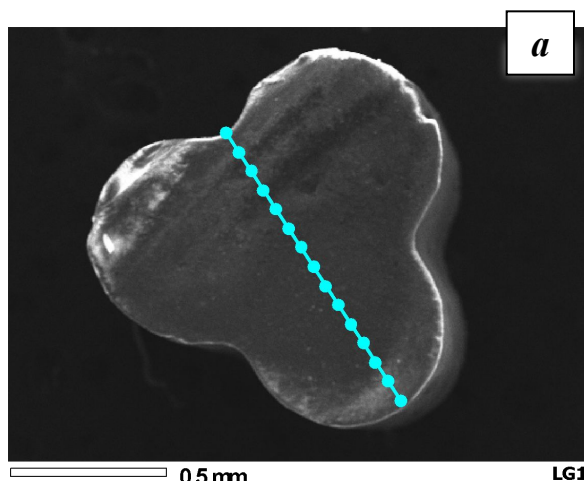


Общие принципы работы оптического и электронных микроскопов

# Сканирующая электронная микроскопия

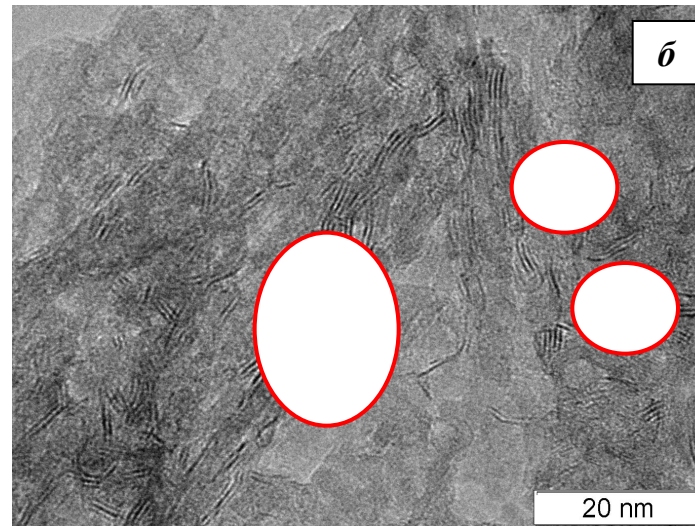
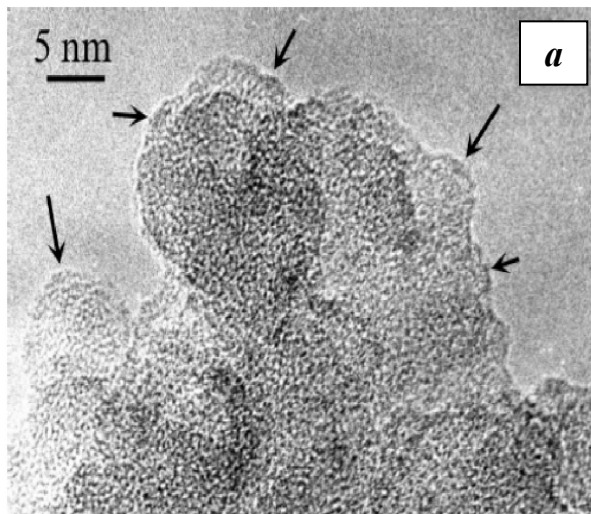


СЭМ-снимок гранулы катализатора (а) и распределение Мо и Со по цилиндрической грануле (б)



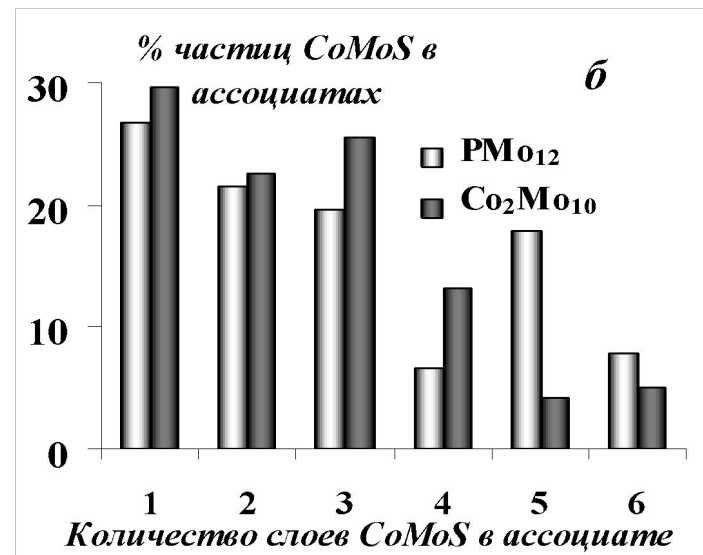
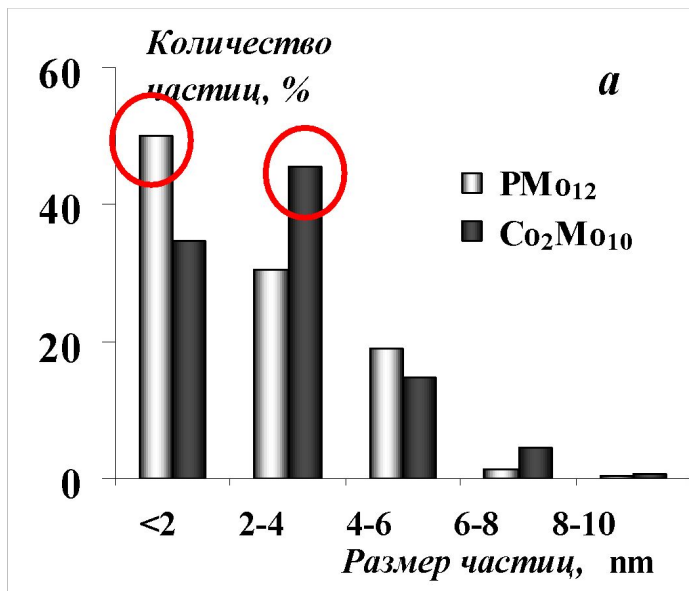
СЭМ-снимок гранулы катализатора (а) и распределение Мо и Со по грануле в форме трилистника (б)

# Просвечивающая электронная микроскопия



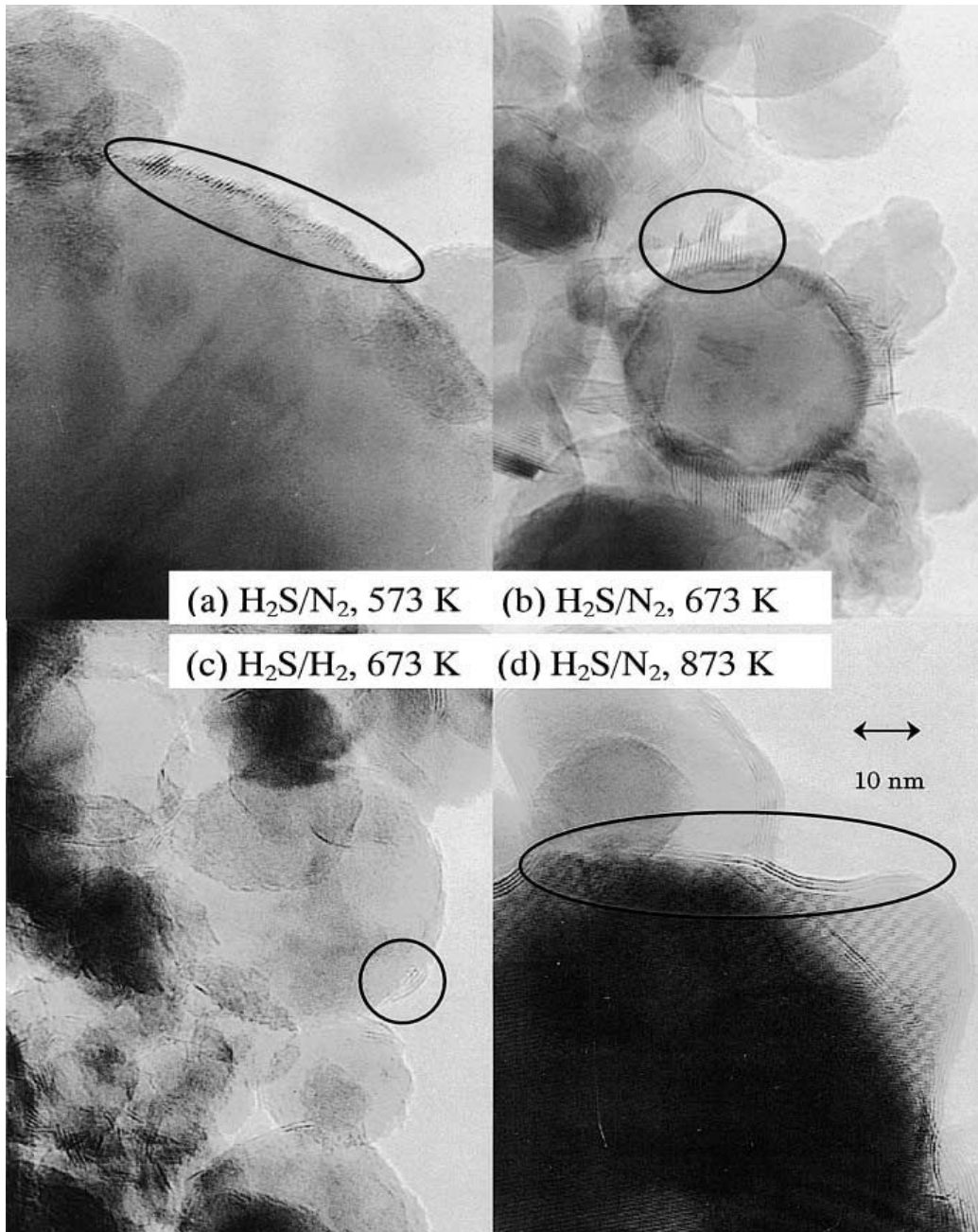
Электронная микрофотография

(а) катализатора алкилирования изобутана бутенами  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  
(б)  $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора гидроочистки



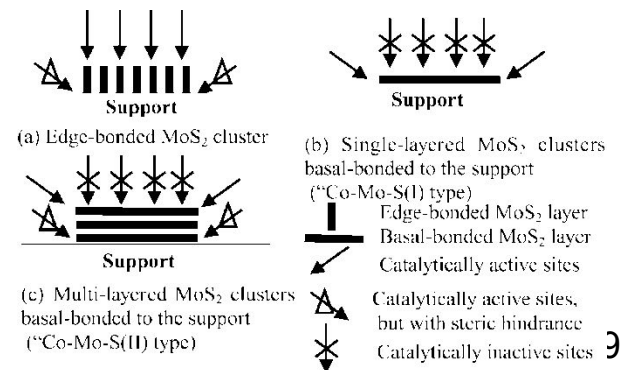
Распределение частиц фазы “CoMoS” по длине (а) и по количеству частиц в многослойных ассоциатах (б)



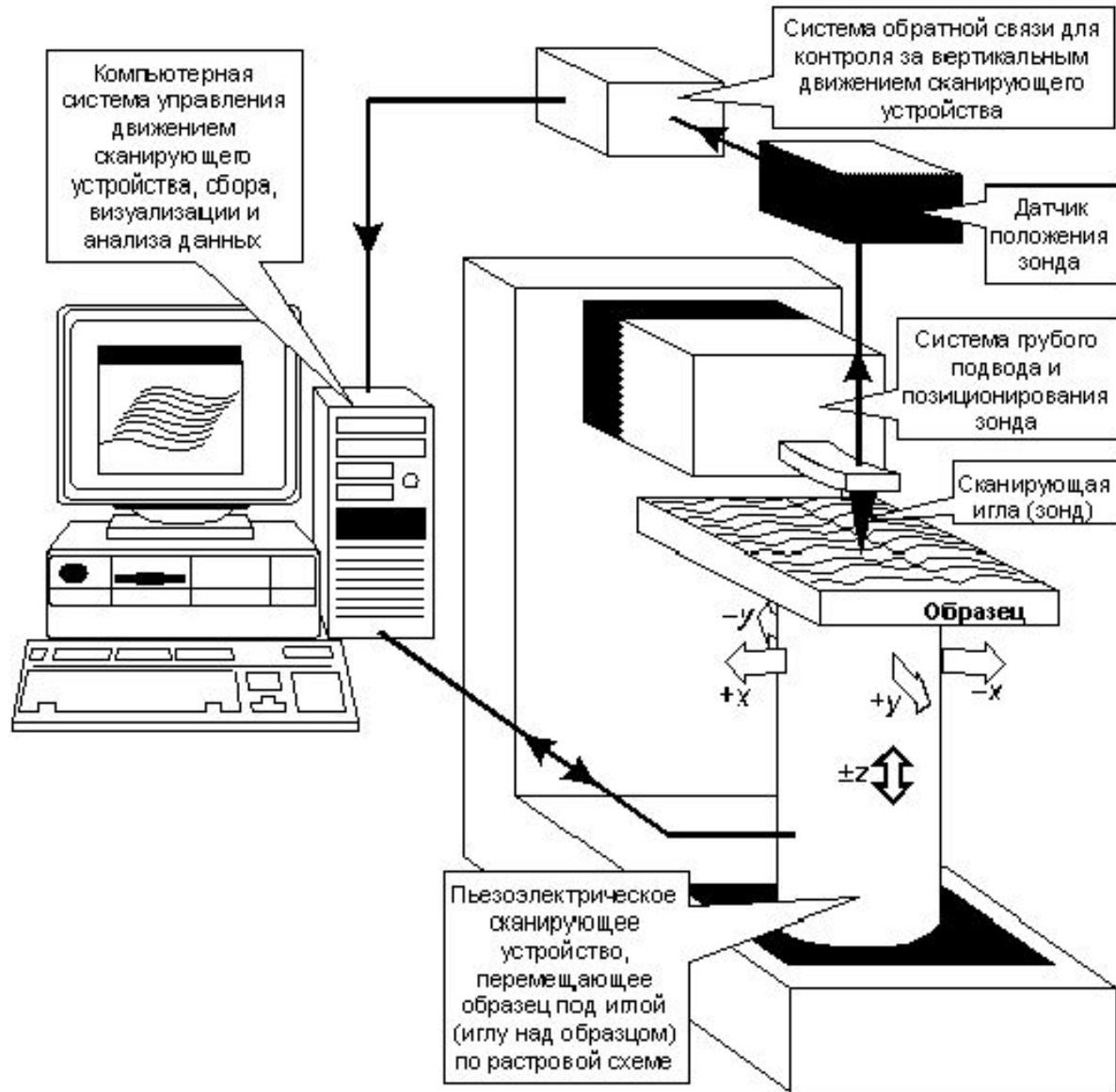


Transmission electron microscopy (TEM) images of MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts calcined in N<sub>2</sub> and then sulfided in (a) H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> at 573 K (circle indicates edge-bonded MoS<sub>2</sub> cluster), (b) H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> at 673 K (circle indicates edge-bonded MoS<sub>2</sub> cluster), (c) H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> at 673 K (circle indicates basal-bonded MoS<sub>2</sub> cluster), (d) H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> at 873 K (circle indicates basal-bonded MoS<sub>2</sub> cluster).

*Journal of Catalysis* 207, 361–370 (2002)

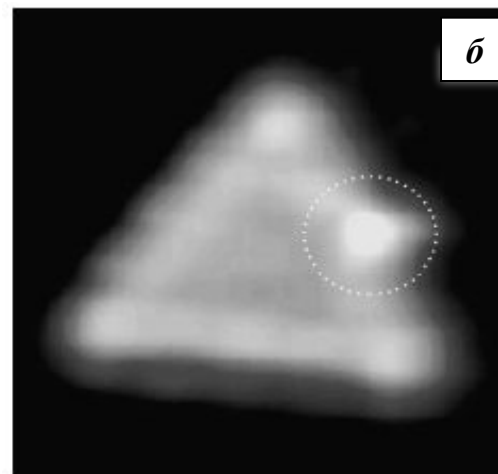
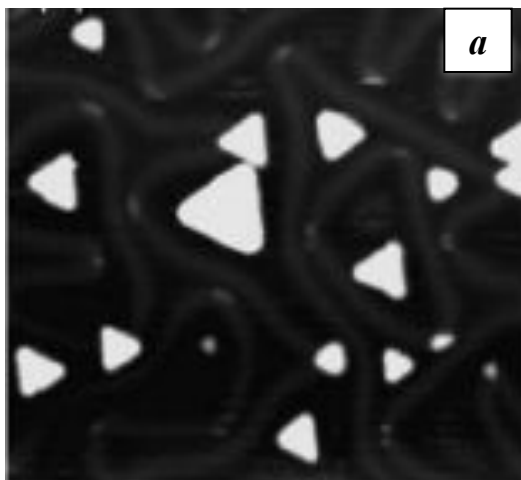


# Сканирующая туннельная микроскопия



Обобщенная структурная схема сканирующего зондового микроскопа

# Сканирующая туннельная микроскопия



STM – изображения кластеров MoS<sub>2</sub>, нанесенных на подложку Au  
а – 404x409 Å<sup>2</sup>; б – 67x69 Å<sup>2</sup>

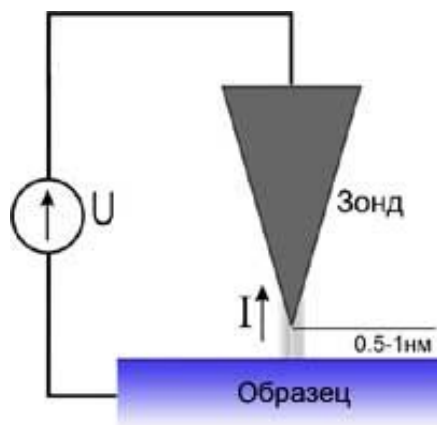
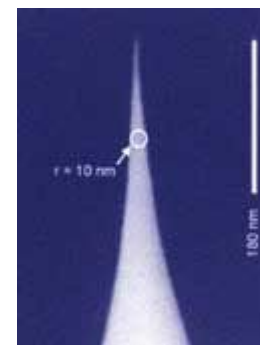


Схема работы  
сканирующего туннельного микроскопа

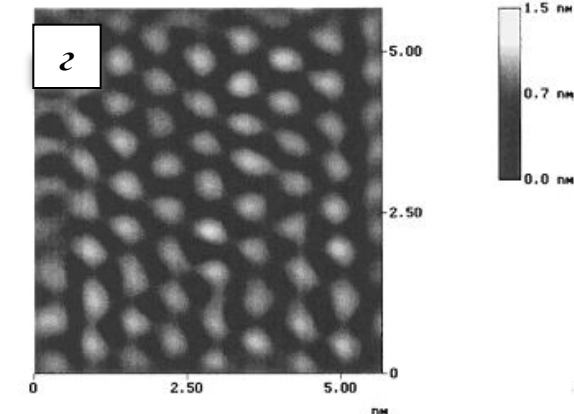
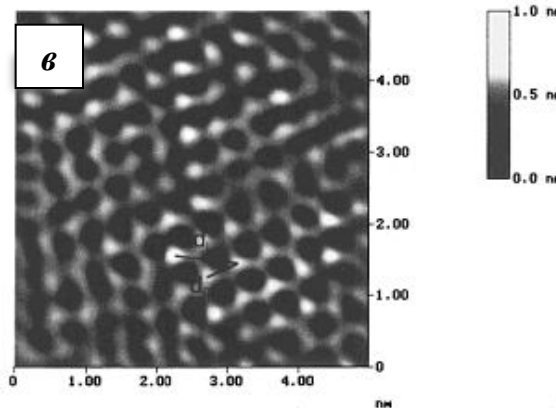
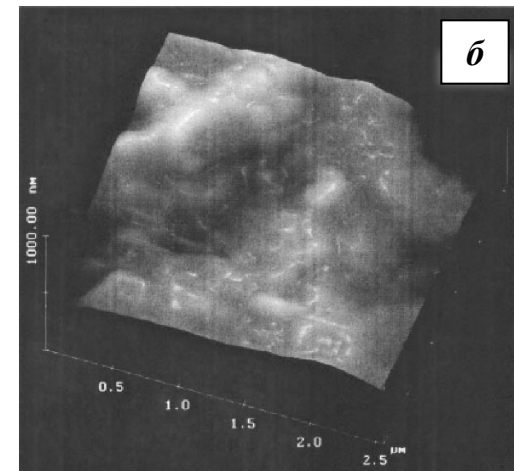
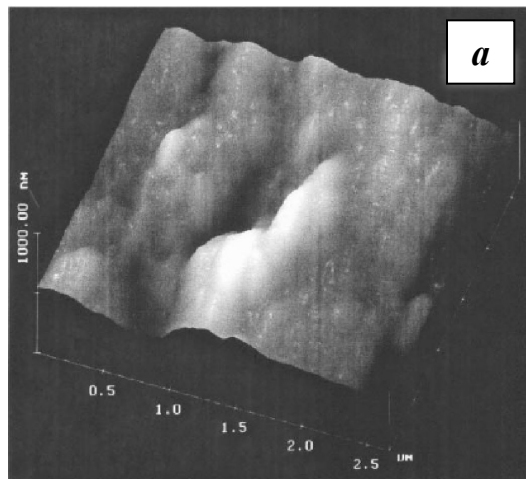


Слева - консоль; справа - острие иглы

# Атомно-силовая микроскопия

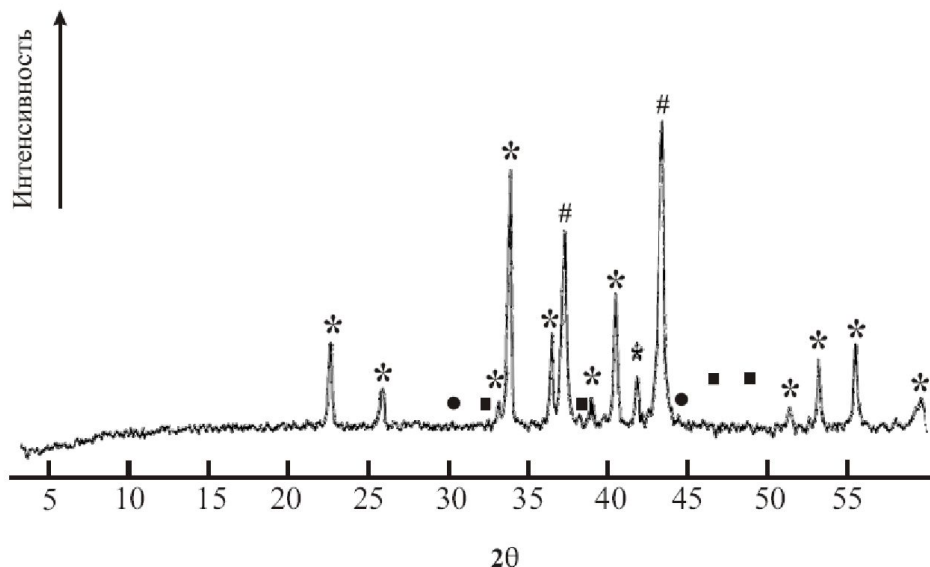


Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния между острием и образцом



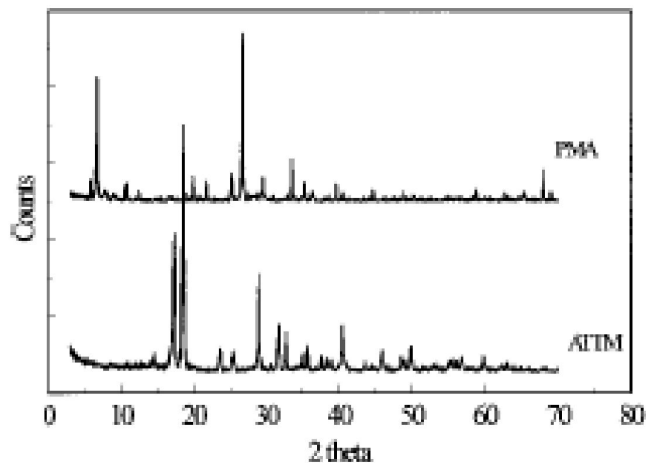
Морфологии поверхности катализатора каталитического крекинга свежего (а, в) и отработанного (б, г), полученные с помощью АСМ (а) и (б) – 3D изображения, (в) и (г) – 2D изображения

# Рентгенографический анализ

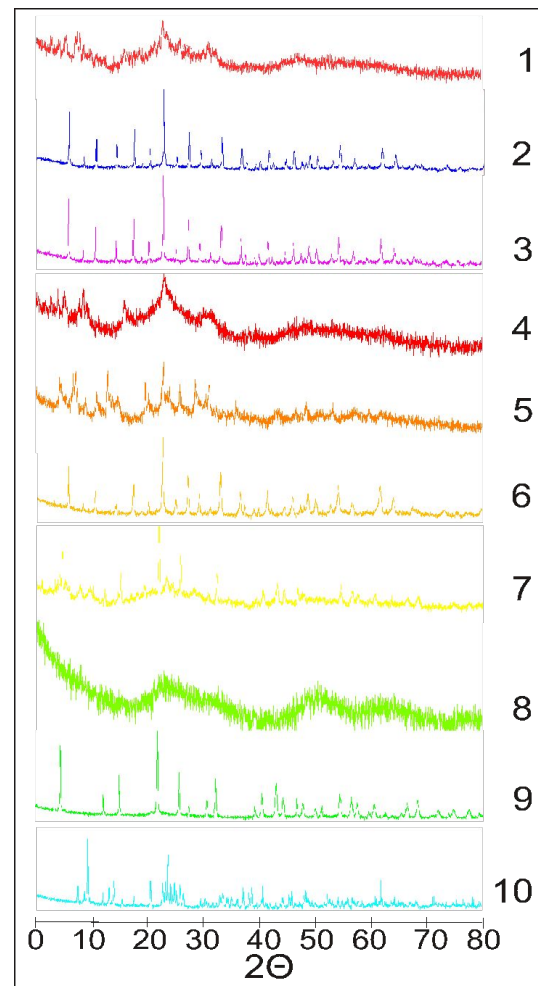


Дифрактограмма NiV катализатора гидрирования

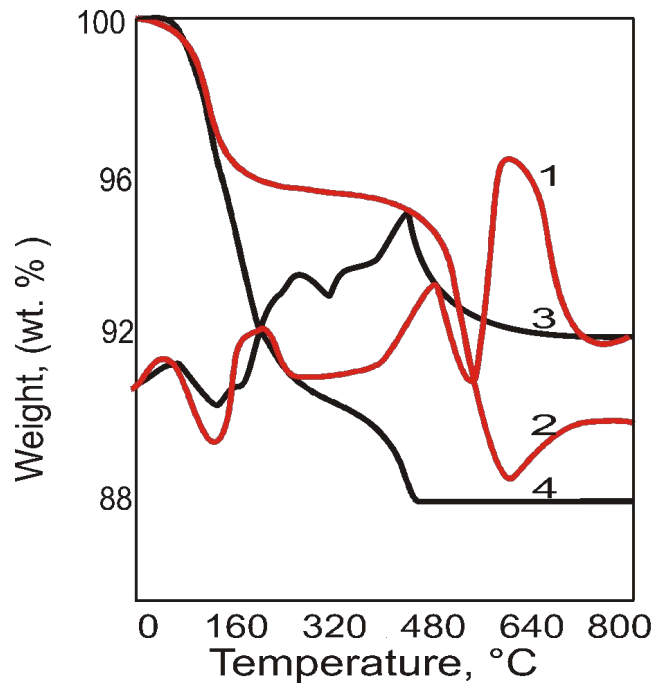
\* –  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ , # –  $\text{NiO}$ , ● –  $\text{NiB}$ , ■ –  $\text{Ni}$



XRD spectra of the fresh catalysts,  
 ATTM (ПМА) and PMA ( $\text{PMo}_{12}$ -ГПК)  
*Energy & Fuels* 1998, 12, 598-606

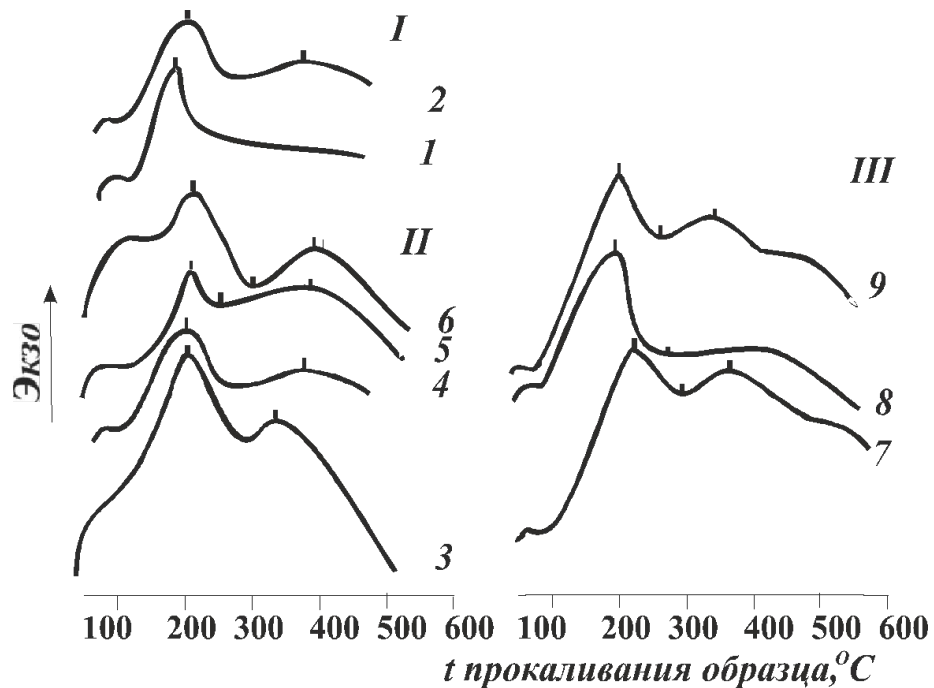


1 –  $\text{VMo}_{12}$ -HPC, 2 –  $\text{SiMo}_{12}$ -HPC,  
 3 –  $\text{PMo}_{12}$ -HPC, 4 –  $\text{VMo}_{12}$ -HPC,  
 5 –  $\text{ZnMo}_{12}$ -HPC, 6 –  $\text{GeMo}_{12}$ -HPC,  
 7 –  $\text{ZrMo}_{12}$ -HPC, 8 –  $\text{SnMo}_{12}$ -HPC,  
 9 –  $\text{CeMo}_{12}$ -HPC, 10 – ПМА



**DTA and TGA curves  
for PMo12 (1,2) and VMo12 (3,4) HPCs**

## ДТА-ТГА



**Результаты термоаналитических исследований  
NiMoV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов**

**Указано содержание V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в образце:**

**(I): 1 – NiMoV(0.5) после сульфидирования H<sub>2</sub>S;**

**2 - NiMoV(0.5) после испытания**

**(II): Образцы на основе ПМА и NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (после испытания):**

**3 - NiMoV(0.25); 4 - NiMoV(0.5);**

**5 - NiMoV(1.0); 6 - NiMoV(2.6);**

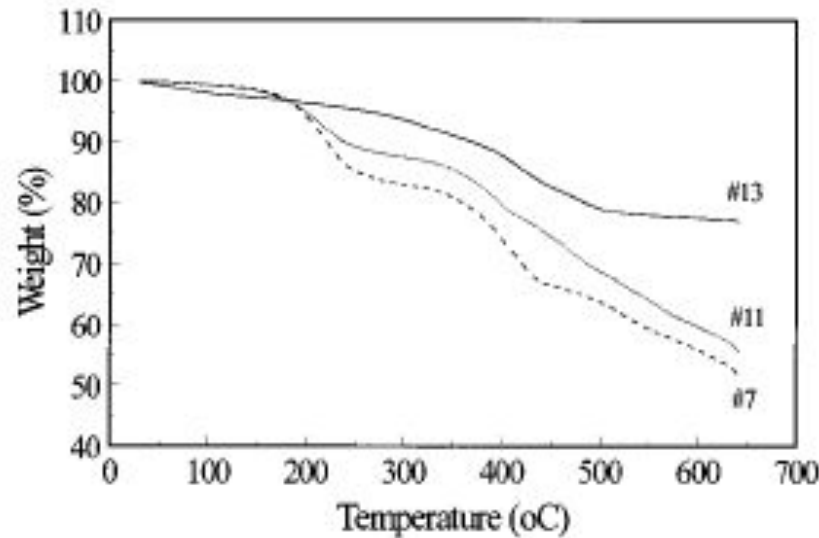
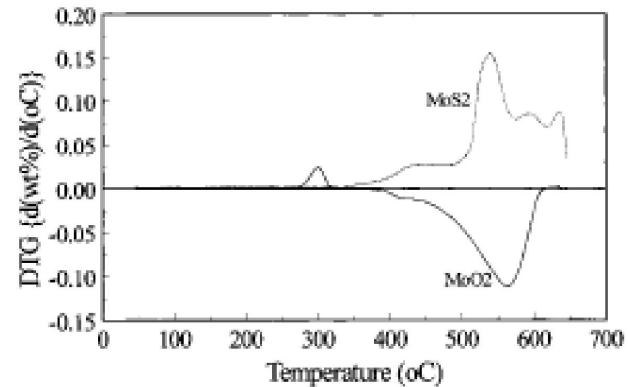
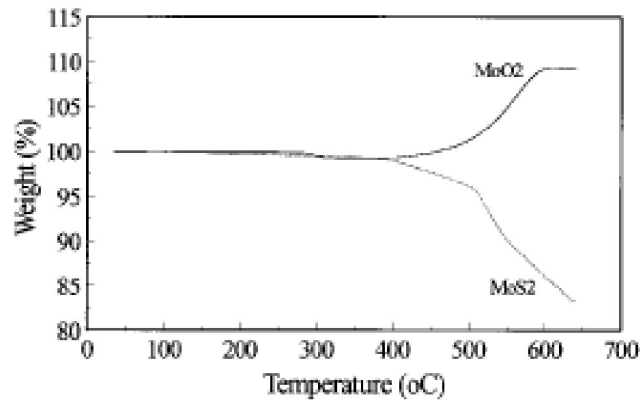
**(III): Образцы на основе ПМА и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (после испытания):**

**7 – Ni-Mo(0);**

**8 – Ni-Mo(0.5); 9 - Ni-Mo(2.5)**

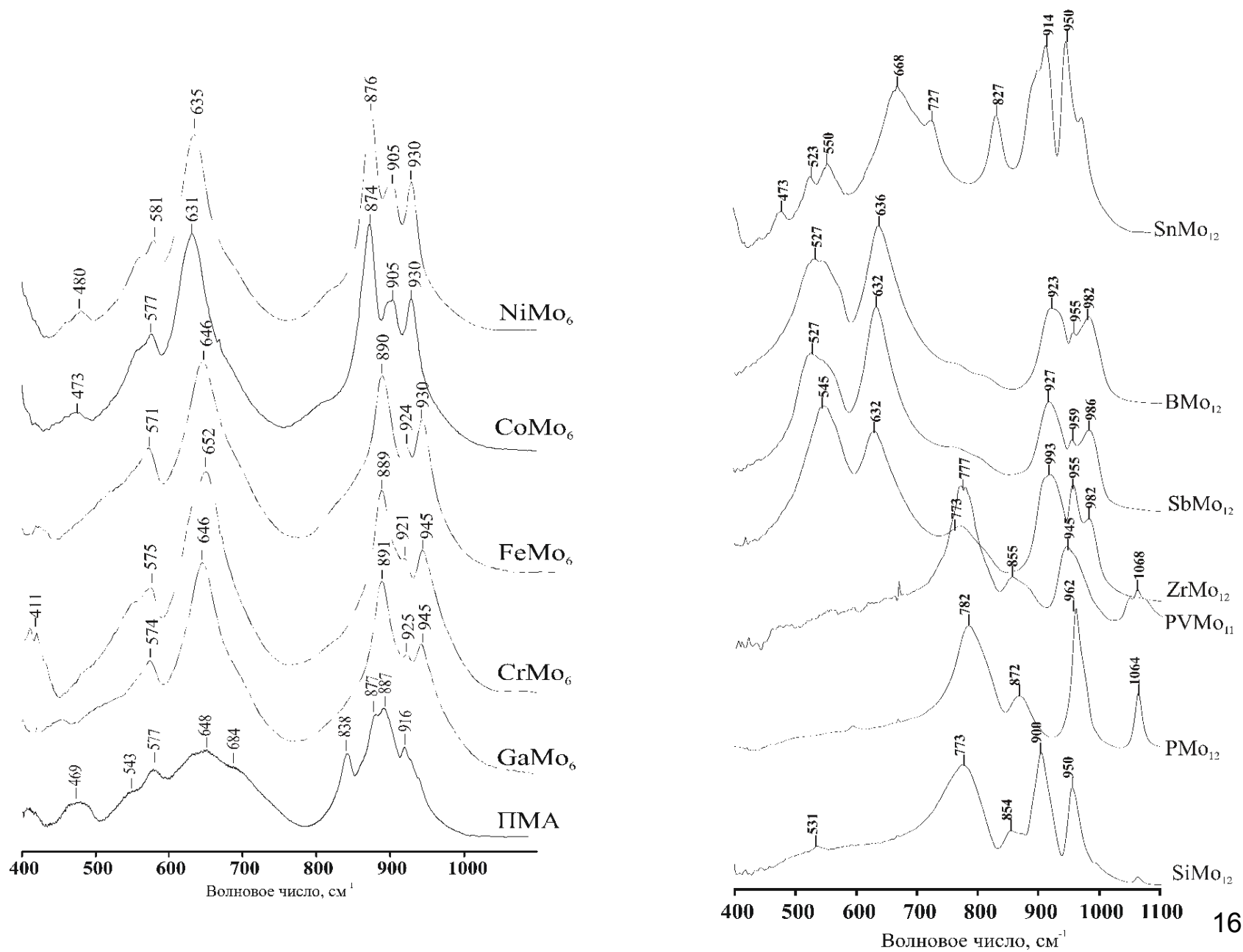
# ДТА-ТГА

## Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор окисления

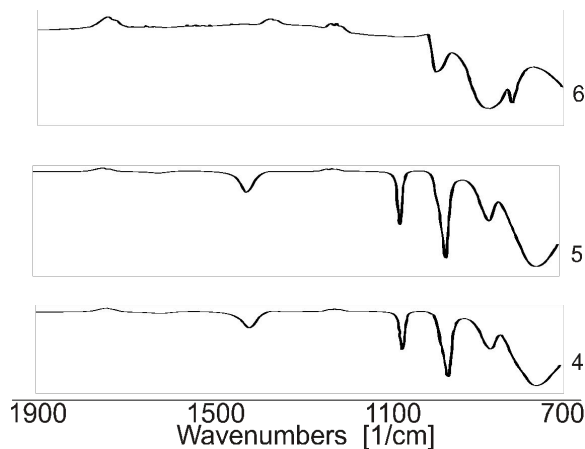
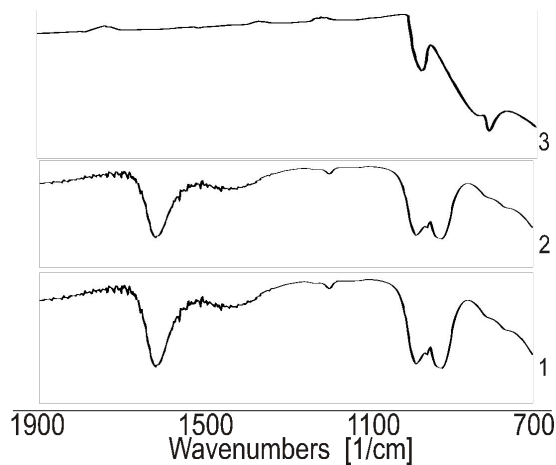


Plots of weight loss with increasing temperature for spent ATTM (ПМА) catalysts:  
H<sub>2</sub> (13); CO/H<sub>2</sub>O (11); H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

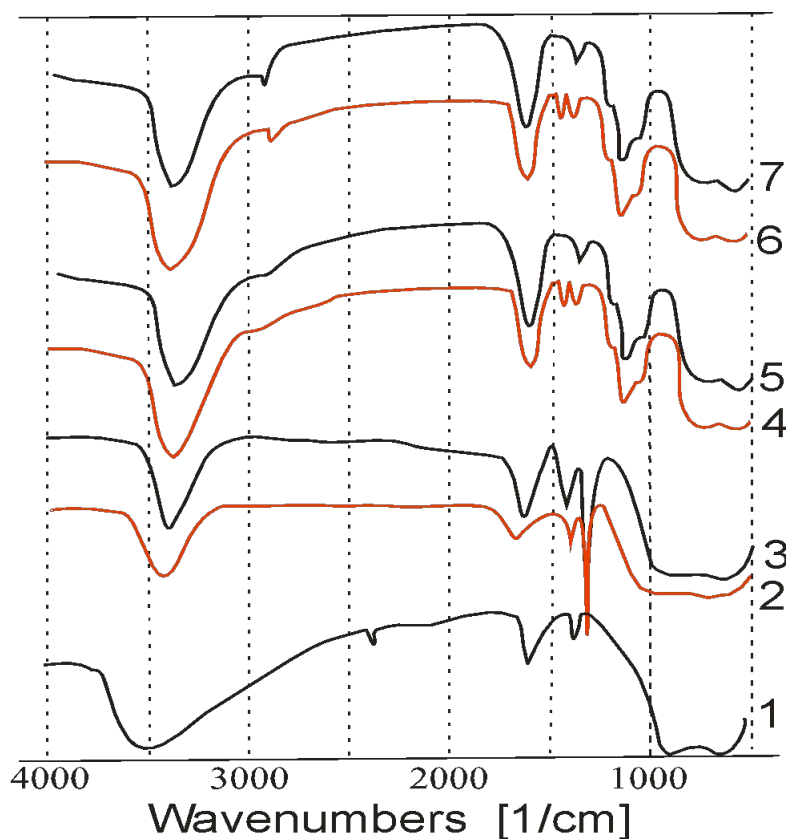
# ИК-спектроскопия





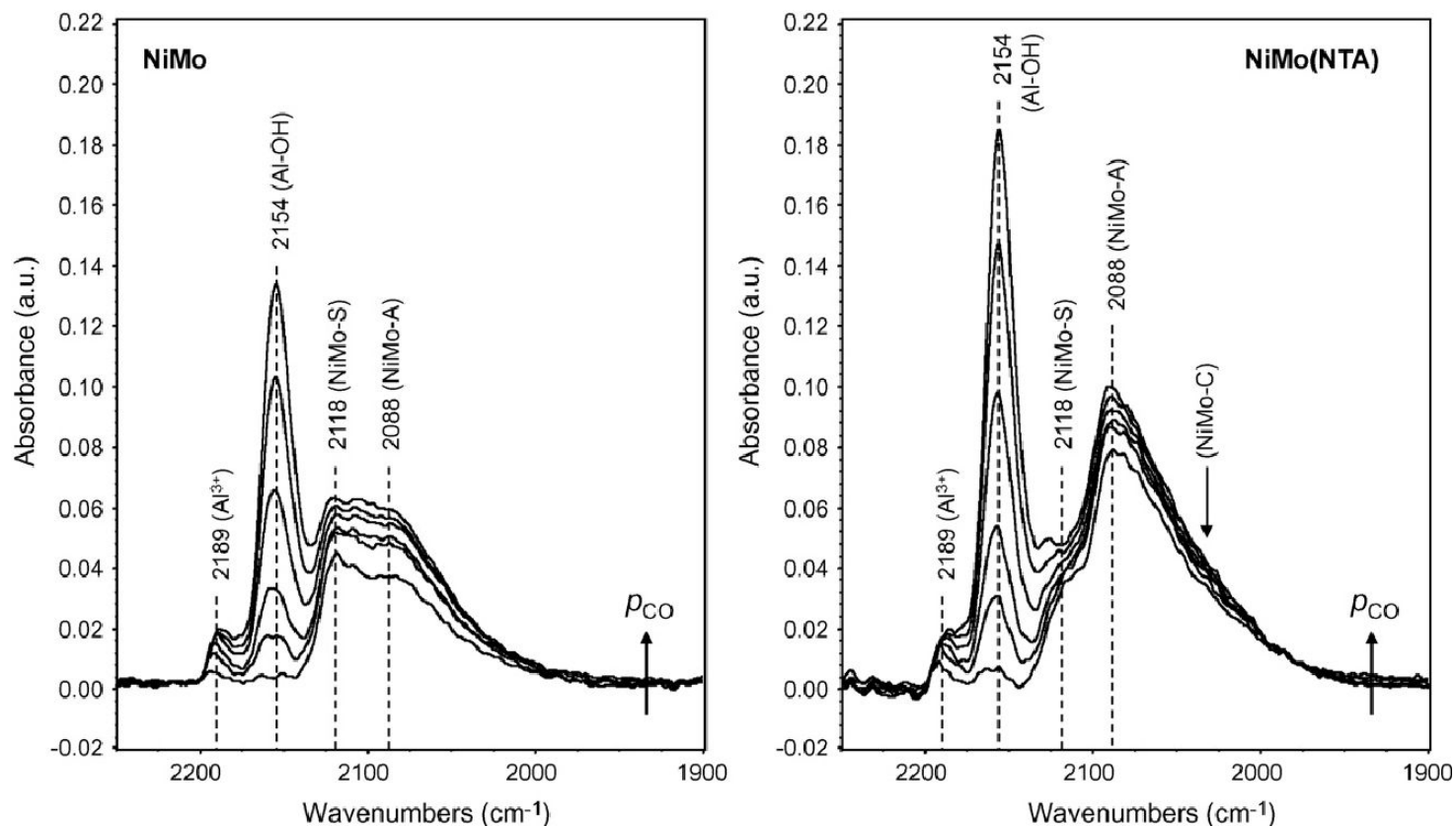


**FTIR spectra of BMo<sub>12</sub> (a) and PMo<sub>12</sub> (b) HPCs:**  
**1,4 – fresh HPCs, 2 - 315°C, 3 - 420°C, 5 - 380°C, 6 - 530°C**

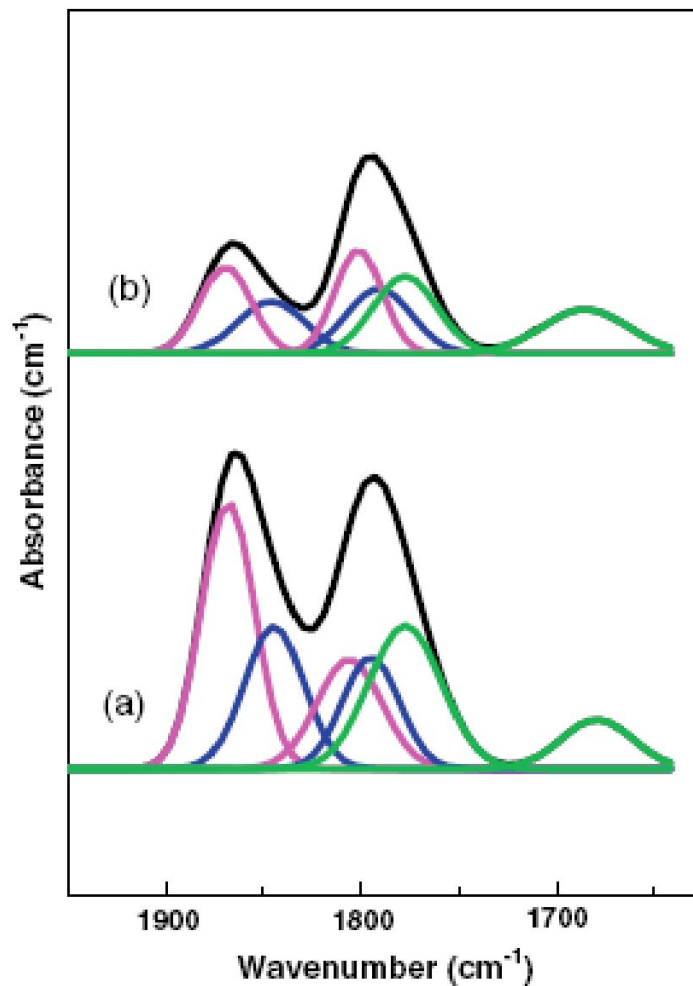


**FTIR spectra of catalysts:**  
**1 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 - dried Co-BMo<sub>12</sub>, 3 - dried Co-PMo<sub>12</sub>, 4 - sulphided Co-BMo<sub>12</sub>, 5 - sulphided Co-PMo<sub>12</sub>, 6 - spent Co-BMo<sub>12</sub>, 7 - spent Co-PMo<sub>12</sub>**

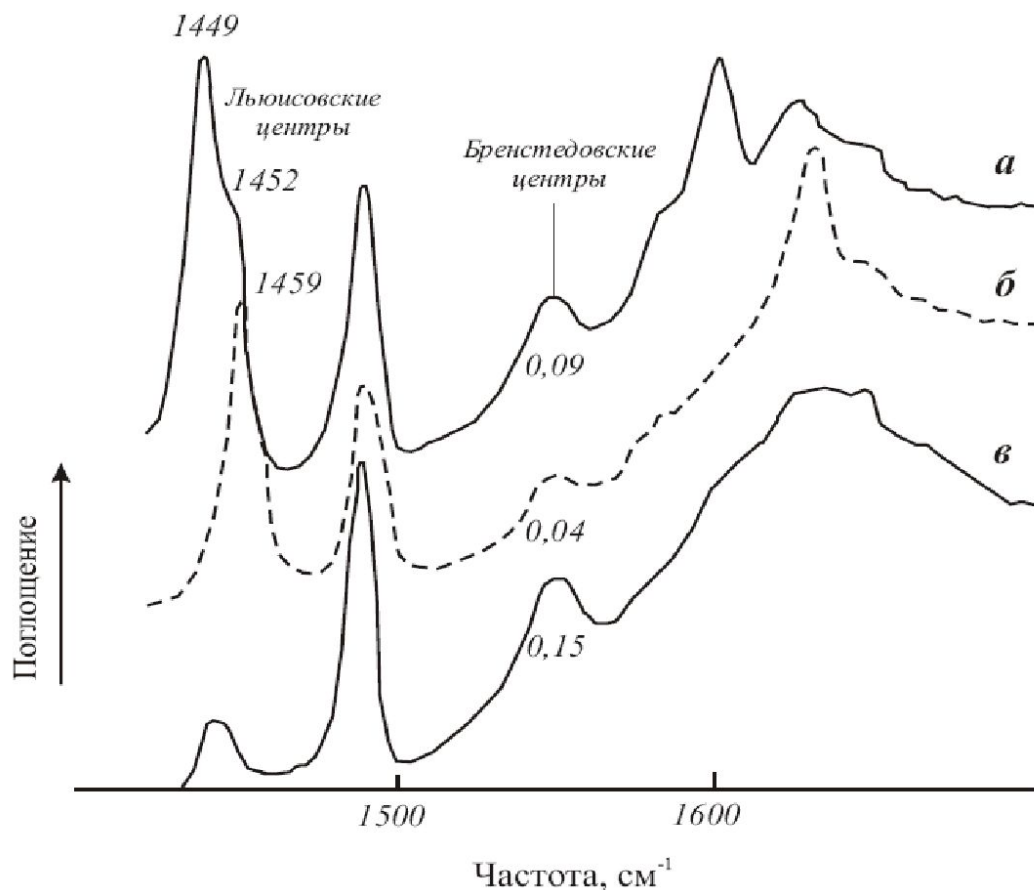
## ИК-спектроскопия адсорбированных молекул



**IR spectra of CO adsorbed at increasing pressure on NiMo and NiMo(NTA) catalysts after sulfiding and treatment in H<sub>2</sub> for 0.5 h.**  
*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 309 (2009) 79–88

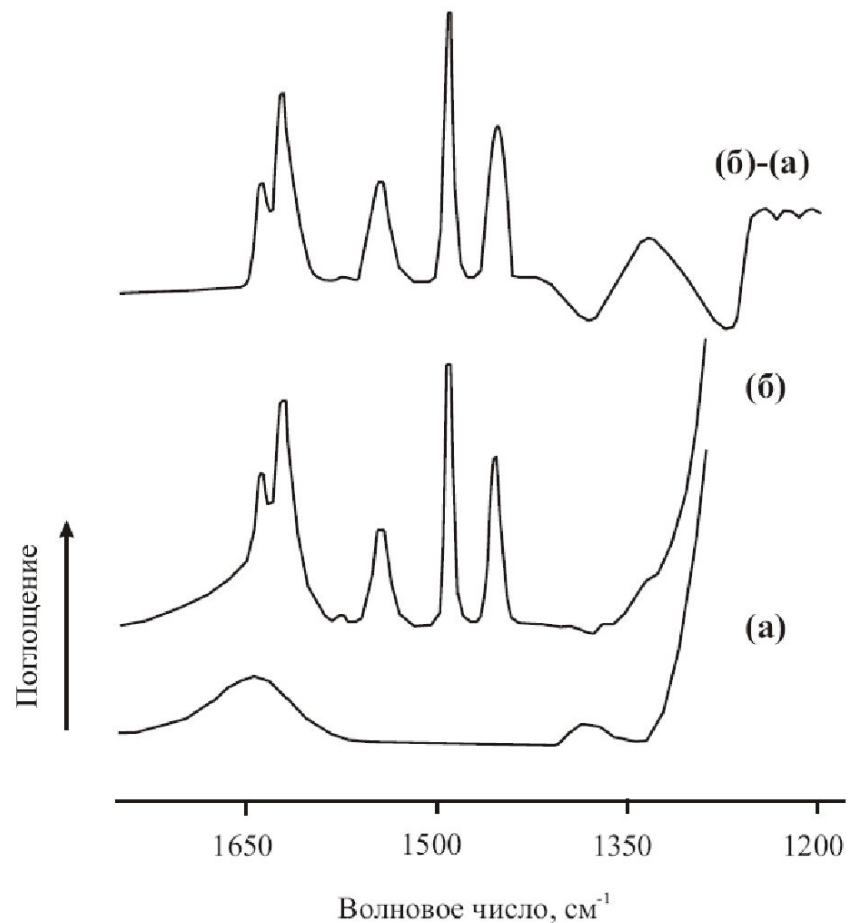


**FT-IR spectra of NO adsorbed on fresh sulfided (673 K)  
 $\text{Co}_3\text{Mo}_{10}/\text{HMS}$  (a) and  $\text{Co}_3\text{Mo}_{10}/\text{SBA-15}$  (b) catalysts.  
*Microporous and Mesoporous Materials 118 (2009) 189–201***



### ИК-спектры пиридина, адсорбированного на алюмосиликатном катализаторе крекинга

*a* – после установления равновесия и вакуумирования при комнатной температуре;  
*б* – после вакуумирования при 300 °С; *в* – после добавления 0,05 ммоль  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 Цифры на полосах при 1540  $\text{cm}^{-1}$  представляют собой оптические плотности и отражают относительные концентрации структур, которым принадлежат эти полосы. 20



**ИК-спектр (а) катализатора изомеризации *n*-алканов Pt/цеолит β, (б) после адсорбции на него пиридина, (б) – (а) – разностный спектр, полученный при вычитании из спектра (б) спектра (а)**  
*J. Catal.* 2006. V. 237. pp.337 – 348

## Другие методы исследования катализаторов

## Мультиплетная теория катализа Баландина

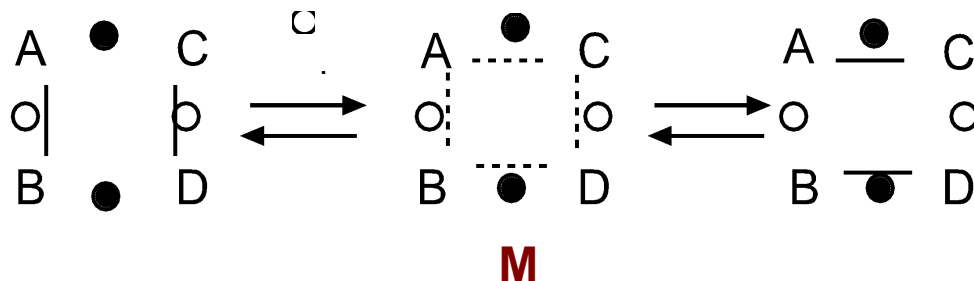
Конкретные химические реакции рассматриваются с точки зрения **конфигурации молекул и решеток твердых тел**, а также **длин и энергий химических связей**.

Основная предпосылка теории: атомы взаимодействуют при соприкосновении, т.е. при сближении на расстояние длины связей.

Имеется представление о предварительной адсорбции одного или нескольких реагентов. Предполагается, что притяжение молекулы осуществляется одновременно к нескольким центрам (2, 4, 6 и т.д.). Эти несколько силовых центров Баландин назвал **мультиплетом**.

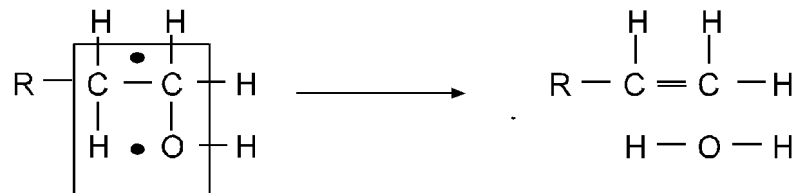
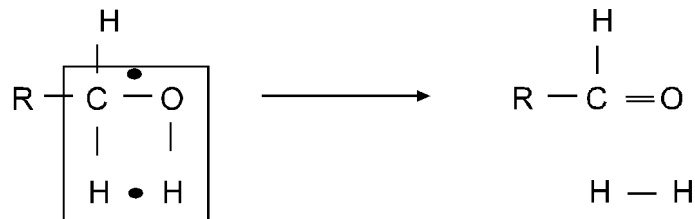
Реагирующие атомы в молекуле, между которыми происходит перераспределение связей, и которая соприкасается с атомами катализатора, носят название **индексной группы**.

Притяжение молекулы одновременно к нескольким силовым центрам на поверхности катализатора - **мультиплетная адсорбция**.



Центры прямой реакции -●, обратной -○

Для реакций, идущих в одном направлении,  
достаточно двух центров



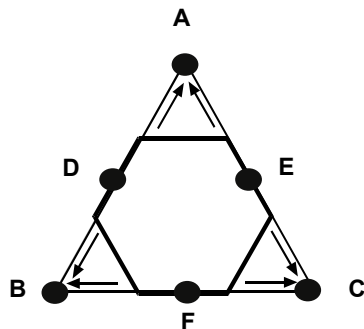
Для осуществления реакции необходимо геометрическое и энергетическое соответствие

### Геометрическое соответствие

*Металлы с благоприятной кристаллической структурой для дегидрирования циклогексана (по А.А.Баландину)*

Гранецентрированная кубическая решетка		Гексагональная решетка		
Металлы	Межатомное расстояние, Å	Металлы	Межатомное расстояние, Å	
Pt	2,77	Re	2,71	2,76
Pd	2,75	Tc	2,70	2,73
Ir	2,71	Os	2,67	2,74
Rh	2,69	Ru	2,65	2,71
Cu	2,55			
Ni	2,49			
Co	2,51			

Секстетная адсорбция  
циклогексана





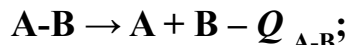
## Энергетическое соответствие

Рассматриваются вопросы о соотношении энергий связей между атомами индексной группы и энергий связей этих атомов с катализатором

**Газ АВ.**

$Q_{A-B}$  – энергия связи атомов в молекуле газа.

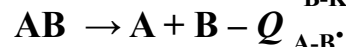
$Q_{A-K}$  и  $Q_{B-K}$  – энергия связей между атомами А и В и катализатором:



где  $E_{AB,K}$  – энергия, которую нужно затратить для разрыва  $A-B$  на атомы, адсорбированные катализатором.

Согласно мультиплетной теории  $E_{AB,K} \neq Q_{A-B}$ .

Энергия выделяется при адсорбции:



Суммируем:



Из предыдущих уравнений следует

$$+E_{AB,K} = -Q_{A-B} + Q_{A-K} + Q_{B-K}.$$

Если

$$-Q_{A-B} + Q_{A-K} + Q_{B-K} < 0, \text{ но} \\ \left| -Q_{A-B} + Q_{A-K} + Q_{B-K} \right| < \left| -Q_{A-B} \right|,$$

то связь между А и В будет ослаблена.

Если

$$-Q_{A-B} + Q_{A-K} + Q_{B-K} > 0,$$

связь А-В при адсорбции разорвется.

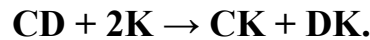
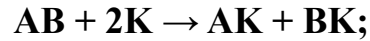
Таким образом, энергетический барьер процесса разрыва связи А-В снижается в результате сочетания его с процессами образования связей А[К] и В[К].

## Реакция обменного типа:

**К**



Первая стадия - разрыв связей (упрощение). На самом деле происходит их деформация и ослабление.



Теплота образования промежуточного мультиплетного комплекса равна:

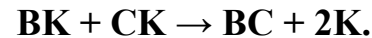
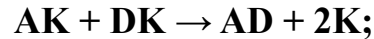
$$E_1 = -Q_{A-B} - Q_{C-D} + Q_{A-K} + Q_{B-K} + Q_{C-K} + Q_{D-K} = -Q_{A-B} - Q_{C-D} + q$$

где  $q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$ ,

т.е. уравнение имеет вид

$$y = -a + x$$

Заключительная стадия - образование продуктов реакции и их десорбция с катализатора:



Теплота распада промежуточного комплекса

$$E_2 = -Q_{AD} + Q_{BC} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = Q_{AD} + Q_{BC} - q$$

$$y = a - x$$

Общий тепловой эффект процесса

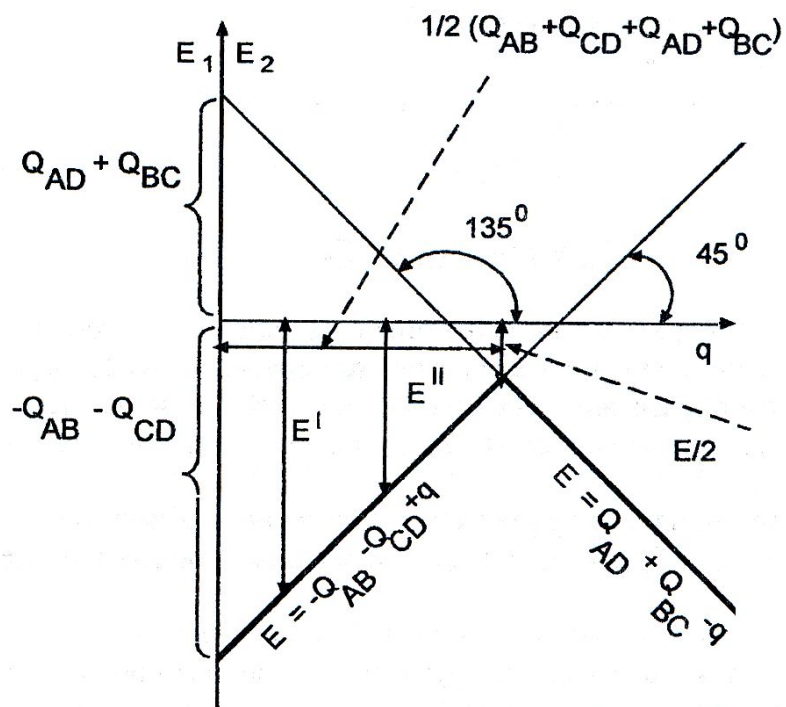
$$E = E_1 + E_2 = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}.$$

**Эндотермический процесс**

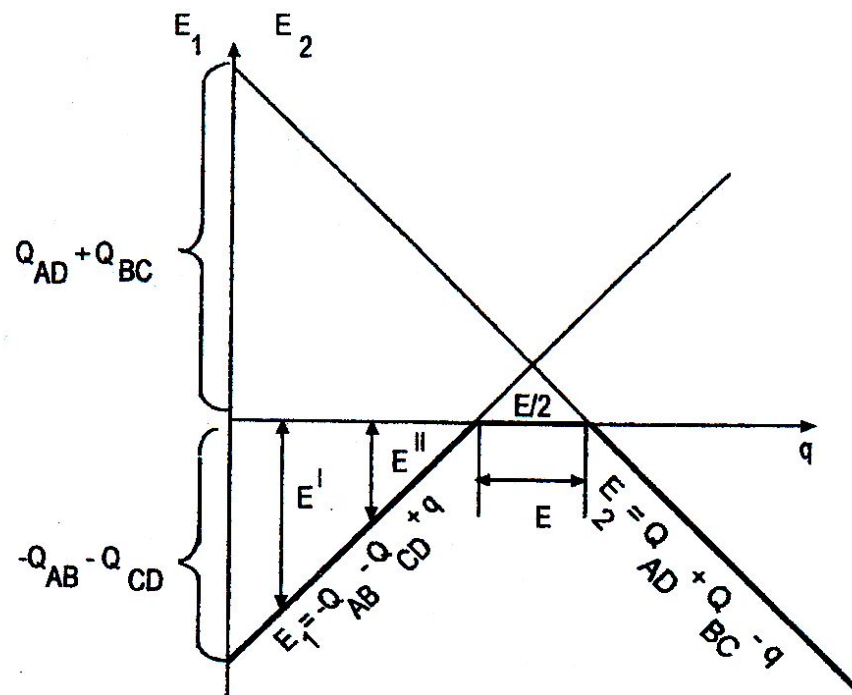
$$Q_{AB} + Q_{CD} > Q_{AD} + Q_{BC}.$$

**Экзотермический процесс**

$$Q_{AB} + Q_{CD} < Q_{AD} + Q_{BC};$$



**Эндотермический процесс**



**Экзотермический процесс**

**Зависимость энергии активации от теплот образования гетерогенных промежуточных соединений при эндотермической и экзотермической реакциях**

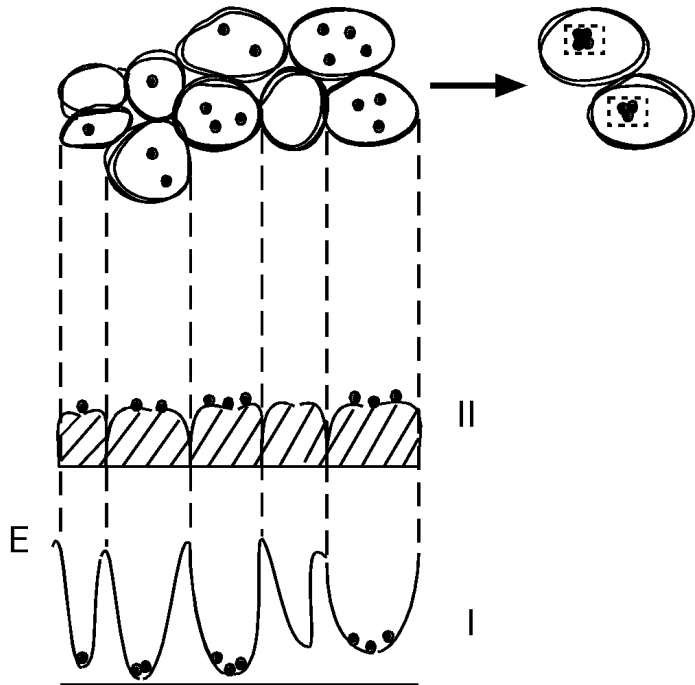
$$\alpha = \frac{N\sigma}{S}$$

## Теория активных ансамблей Кобозева

1. Каталитически активной является атомная (докристаллическая) фаза катализатора. Поверхность носителя выполняет роль инертной подложки.

2. Для каждого процесса активным центром является группировка (ансамбль) из определенного числа атомов катализатора.

3. Атомы катализатора, случайно попавшие в одну область миграции, скатываются в потенциальную яму и ассоциируются в  $n$  – атомный ансамбль.



Вводится понятие  $\alpha$  - степень заполнения поверхности. Это отношение нанесенного количества металла к тому количеству, которое образовало бы моноатомный слой на поверхности.

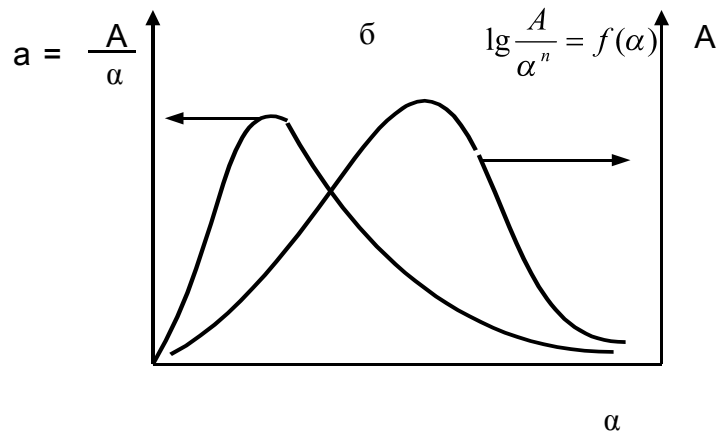
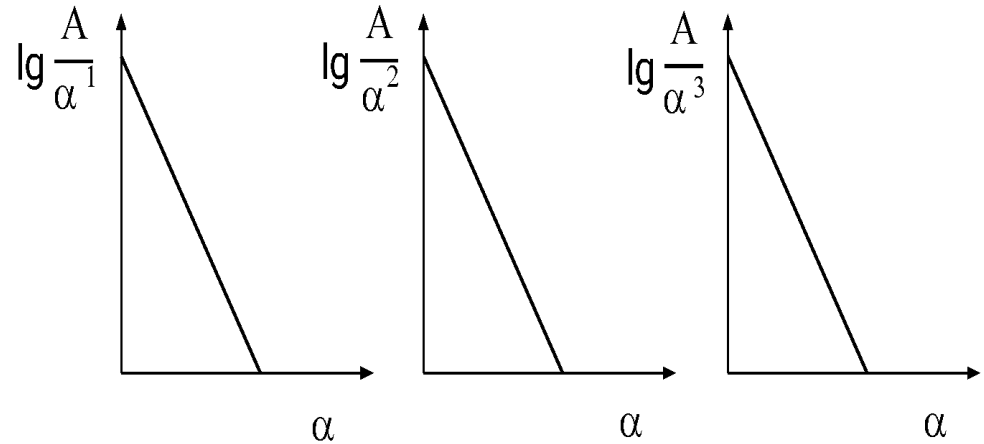
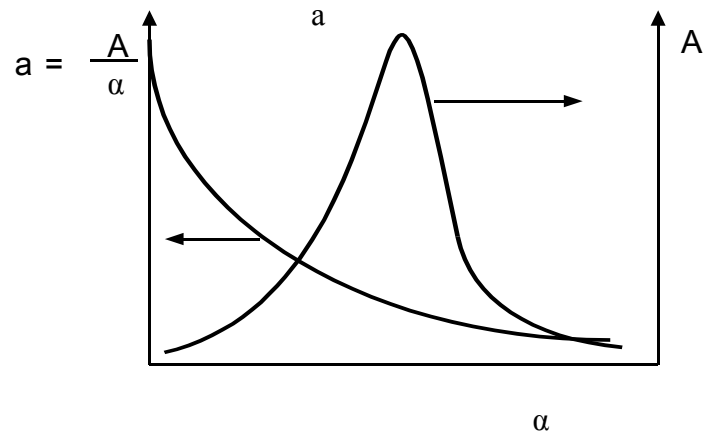
$$\alpha = \frac{N\sigma}{S}$$

где  $N$  – число атомов металла на поверхности;  $S$  – удельная поверхность носителя,  $\text{см}^2/\text{г}$ ;  $\sigma$  – площадь, занимаемая одним атомом,  $\text{см}^2$ .

Распределение атомов катализатора по областям миграции носителя:

I – энергетические барьеры на поверхности носителя; II - геометрические барьеры на поверхности носителя

**Общая  $A$  и удельная  $A/\alpha$  активности проходят через максимум при очень небольшой степени заполнения, хотя следовало бы ожидать непрерывного роста активности с увеличением количества наносимого металла.**



**Определение величины области миграции из зависимости**

$$\lg \frac{A}{\alpha^n} = f(\alpha)$$

**Зависимость общей  $A$  и удельной  $a$  активности катализатора от степени заполнения  $\alpha$ .  
 **$a$  – окисление сернистого газа на нанесенной на силикагель платине,  $n = 1$ .  $b$  – синтез аммиака на железе, нанесенном на силикагель,  $n = 3$ .****