

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Badanie katalizatorów
technikami temperaturowo-programowanymi

ĆWICZENIE LABORATORYJNE
(sala 235, Gmach Technologii Chemicznej)

Prowadzący: mgr inż. Hubert Ronduda
hubert.ronduda.dokt@pw.edu.pl
(GTCh, sala 235)

Warszawa 2020

WPROWADZENIE

Techniki temperaturowo-programowane

U podstaw katalizy heterogenicznej leży oddziaływanie reagentów z fazy gazowej z powierzchnią katalizatora. Jeżeli właściwości fizyczne katalizatora lub produkty reakcji zachodzącej przy jego udziale są mierzone w funkcji temperatury, podczas gdy badany katalizator poddawany jest kontrolowanemu programowi zmiany temperatury, to mamy do czynienia z analizą temperaturowo-programowaną (nazywaną też analizą termiczną).

Technikami stosowanymi powszechnie w katalizie do określania właściwości fizykochemicznych układów katalitycznych są badania:

- TPR (temperaturowo-programowana redukcja),
- TPO (temperaturowo-programowane utlenianie),
- TPD (temperaturowo-programowana desorpcja),
- TPSR (temperaturowo-programowana reakcja powierzchniowa),
- sorpcja gazów metodą impulsową.

Cechą charakterystyczną tej grupy metod badawczych jest to, że badana substancja (katalizator) przed lub w trakcie termoprogramowanego pomiaru pozostaje w kontakcie z gazem, w którym znajduje się składnik oddziaływujący z powierzchnią próbki.

Metoda TPR może być stosowana w badaniach katalizatorów metalicznych i nośnikowych, w tym dla układów zawierających kilka metali. W wyniku pomiaru uzyskuje się profil charakterystyczny dla danego katalizatora, odzwierciedlający jego naturę, jak również dostarczający informacji o ilości fazy zredukowanej. Pomiar TPR pozwala na określenie: początkowej temperatury redukcji, ilości zredukowanego składnika, stanu utlenienia metalu, obecności różnych faz powierzchniowych, a także możliwych oddziaływań metalu z nośnikiem oraz czynników wpływających na jego dyspersję. Pomiar TPR wykonuje się, przepuszczając przez złożę prekursora katalizatora, będącego w formie utlenionej, mieszaninę redukcyjną, podnosząc jednocześnie w kontrolowany sposób jego temperaturę. Najczęściej stosowana mieszanina redukcyjna to 5÷10% H₂ w argonie.

Metoda TPO może być stosowana do charakteryzacji katalizatorów metalicznych oraz w badaniach depozytów węglowych na katalizatorach zdezaktywowanych. Czynnikiem utleniającym jest najczęściej tlen rozcieńczony gazem obojętnym.

Stosuje się również łagodniejsze utleniacze jak N_2O . W przypadku utleniania katalizatorów metalicznych zasada pomiaru TPO jest analogiczna do metody TPR. Postęp reakcji monitoruje się mierząc ubytek tlenu w mieszaninie utleniającej lub rejestrując zmianę masy utlenianego katalizatora. Badania techniką TPO wykorzystywane są do określania ilości metalu na powierzchni katalizatora, jego dyspersji i stopnia utlenienia.

Metoda TPSR obejmuje grupę pomiarów, w których monitorowany jest skład produktów reakcji biegnącej gdy:

- na powierzchni katalizatora adsorbowane są dwa składniki (zwykle jeden po drugim), a następnie podnoszona jest temperatura,
- chemisorbowany jest jeden składnik, gaz nośny przełącza się na gaz zawierający drugi czynnik aktywny i uruchamia program termiczny,
- na powierzchni katalizatora nie ma zaadsorbowanych cząsteczek, a w strumieniu gazu przepływającego w trakcie TPSR znajduje się jeden lub kilka reagujących składników.

Metoda TPD jest najszerzej stosowaną techniką termoprogramowaną. Pomiar ten prowadzi się dwuetapowo. Pierwszym krokiem jest przeprowadzenie adsorpcji wybranego gazu (np. H_2 lub N_2) na powierzchni metalu w badanej próbce w temperaturze zapewniającej adsorpcję jednowarstwową. Drugim etapem jest kontrolowany wzrost temperatury w przepływie gazu obojętnego, przy jednoczesnej detekcji sygnału pochodzącego od desorbującego gazu badanego. Pole powierzchni pod tym sygnałem odpowiada ilości adsorbatu pokrywającej powierzchnię metalu warstwą monomolekularną. Na podstawie ilości zaadsorbowanego gazu oblicza się liczbę atomów powierzchniowych metalu. Adsorpcja prowadzona jest zazwyczaj izotermicznie. Stosowane temperatury adsorpcji mieszczą się w szerokim zakresie – od kriogenicznych (np. H_2 lub N_2 na metalach), poprzez temperaturę pokojową (najczęściej stosowaną), do $150-200^\circ C$. Najczęściej używane cząsteczki – sondy to: H_2 , CO , CO_2 , N_2 , NO , SO_2 , H_2S , H_2O i NH_3 . Kształt uzyskanego widma TPD pozwala określić ilość centrów adsorpcyjnych dla danego reagenta, ocenić ich względną moc. Z badań TPD można wyznaczyć również dyspersję fazy metalicznej.

Sorpcja gazów, a dokładniej selektywna chemisorpcja w warunkach, w których gaz pokrywa powierzchnię metalu warstwą monomolekularną, jest najczęściej stosowaną metodą wyznaczania dyspersji metalu. Pomiar ten realizowany jest najczęściej metodą impulsową. Polega on na przepuszczaniu przez reaktor,

w którym umieszczona jest próbka, mieszaniny gazów. Składają się na nią: gaz nośny (inertny), np. Ar lub He oraz dodawany do niego porcjami (impulsowo) gaz badany, np. O₂ lub CO. Składnik, który może się adsorbować na powierzchni próbki, jest konsumowany do momentu wysycenia powierzchni monowarstwą adsorpcyjną. Z tej przyczyny nie można zaobserwować jego obecności w strumieniu opuszczającym reaktor. Po wypełnieniu się wszystkich aktywnych w procesie adsorpcji miejsc na powierzchni metalu każda dodatkowa ilość adsorbentu przepływa przez reaktor bez zmiany ilościowej. Pojawienie się w strumieniu gazów za reaktorem gazu badanego w takich ilościach, jak podawane na wlocie, jest sygnałem do zakończenia pomiaru. Znajomość liczby i objętości wprowadzonych impulsów adsorbentu pozwala wyznaczyć jego ilość, która została zużyta w procesie sorpcji. Na podstawie ilości zaadsorbowanego gazu i stechiometrii zachodzącej chemisorpcji oblicza się liczbę atomów powierzchniowych metalu. Liczba atomów powierzchniowych metalu odniesiona do liczby wszystkich jego atomów jest podawana jako dyspersja, lub oznaczana przez FE (ang. *fraction exposed*), czyli ułamek atomów metalu eksponowanych dla danego gazu. Znajomość tego parametru umożliwia obliczenie średniego wymiaru cząstek danego metalu.

APARTURA

W ćwiczeniu wykorzystywany jest aparat AutoChem II 2920 (rysunek poniżej). Jest to w wysokim stopniu zautomatyzowany układ przeznaczony do charakteryzacji katalizatorów.



Jakkolwiek poszczególne pomiary temperaturowo-programowane mogą być realizowane według złożonej procedury, to ich przebieg można podzielić, w dużym uproszczeniu, na następujące etapy:

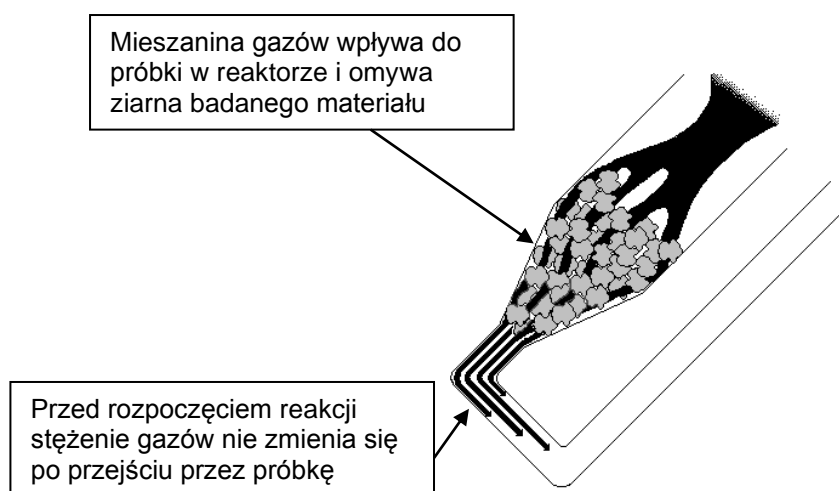
- gaz wpływa do reaktora, w którym znajduje się próbka katalizatora,
- gaz oddziałuje z próbką w trakcie zmiany jej temperatury,
- gaz o zmienionych parametrach przepływa przez detektor,
- detektor wychwytuje zmiany parametrów gazu i na tej podstawie generuje sygnały,
- oprogramowanie przetwarza sygnały detektora i oblicza parametry próbki katalizatora.

Zanim przejdziemy do szerszego omówienia przebiegu pomiaru przydatne będzie zrozumienie zasady działania detektora. W badaniach temperaturowo-programowanych powszechnie stosowany jest detektor przewodnictwa cieplnego – katarometr (TCD – ang. *thermal conductivity detector*). W katarometrze umiejscowione są dwa ogrzewane żarniki, omywane przez gaz przepływający przez próbkę oraz przez gaz odniesienia (o niezmiennym składzie, takim jak przed kontaktem z próbką). Mierzone są różnice i zmiany w przewodnictwie cieplnym tych gazów. Gaz omywając żarniki katarometru schładza je, odbierając od nich ciepło. Jak szybki jest to proces zależy od przewodności cieplnej tego gazu. Gdy próbka reaguje z gazem, zmienia się jego skład, a w konsekwencji także i wypadkowa przewodność cieplna. Zmiany te są odczytywane przez detektor jako wzrost lub spadek mocy wymaganej do utrzymania stałej temperatury żarników w trakcie analizy i przeliczane na napięcie (w woltach) wymagane do przyłożenia. Substancje o wysokiej przewodności schładzają elementy detektora szybciej i większa moc jest niezbędna do utrzymania ich stałej temperatury. Gazy o przewodności niższej schładzają żarniki wolniej. Katarometr to detektor niespecyficzny, o stosunkowo niedużej czułości. Dlatego też, aby umożliwić wygenerowanie dostatecznie silnego sygnału (zwiększającego dokładność pomiaru) wskazane jest, aby różnice przewodnictwa cieplnego gazu badanego i gazu nośnego (odniesienia) były jak największe. Zagadnienie czystości używanych gazów ma zasadnicze znaczenie przy prowadzeniu badań katalizatorów. Niewielkie zanieczyszczenie używanych gazów tlenem lub parą wodną może doprowadzić do błędnych wskazań detektora, a w konsekwencji błędnych wyników w oznaczaniu na przykład ilości metalu na powierzchni katalizatora czy ilości grup kwasowych. Ma to znaczenie m.in.

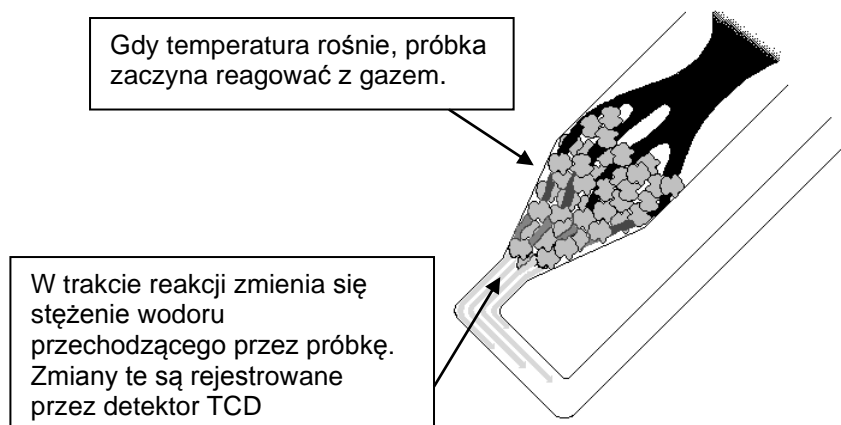
w pomiarze TPR, w którym powstającą w reakcji wodę należy wymrozić ze strumienia gazów opuszczających reaktor pomiarowy, zanim gazy trafią do detektora.

Rozważmy teraz przykładowy pomiar temperaturowo-programowanej redukcji (TPR). Podczas tego procesu tlenek metalu reaguje z wodorem wyniku czego powstaje czysty metal i woda. W trakcie pomiaru jako gaz nośny stosowany jest argon (o bardzo niskiej przewodności cieplnej). Jest on mieszany z wodorem (gazem analitycznym, o dużo wyższej przewodności) do uzyskania mieszaniny o stałym składzie. Następnie, gaz ten jest kierowany przez detektor (1 cela, uzyskiwana jest wartość odniesienia), dalej przez badaną próbkę i ponownie do detektora (2 cela, uzyskiwana jest wartość badana).

Kiedy mieszanina gazów zaczyna omywać próbkę, detektor ustala wartość bazową sygnału. Sygnały te są generowane w temperaturach, w których nie zachodzi jeszcze redukcja próbki, a więc mierzona wartość określa przewodność mieszaniny gazów o stałym składzie. Innymi słowy stężenie gazu dodanego (wodoru) na wyjściu z reaktora jest takie samo jak na wejściu, a reakcja redukcji nie rozpoczęła się.



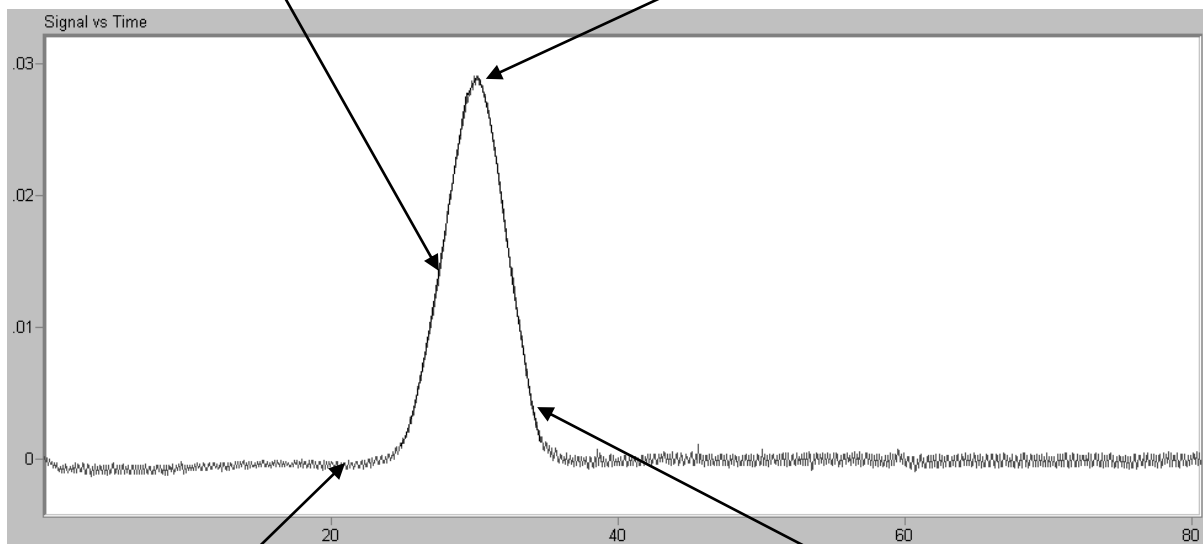
Po ustaleniu się linii bazowej, rozpoczyna się podnoszenie temperatury próbki. Po osiągnięciu odpowiednio wysokiej temperatury wodór zaczyna reagować z atomami tlenu w próbce z wytworzeniem pary wodnej, przechodzącej do strumienia gazów. Przed trafieniem na detektor, mieszanina gazów przepływa przez wymrażalnik, w którym powstająca wcześniej woda jest usuwana ze strumienia. W trakcie reakcji zawartość wodoru w mieszaninie zmniejsza się. Stosunek gazu dodanego do nośnego przesuwają się w kierunku argonu, to samo dzieje się z przewodnością cieplną mieszaniny, tj. zbliża się do przewodności cieplnej Ar.



Jako, że argon ma niższą przewodność cieplną od wodoru, wypadkowa przewodność mieszaniny zmniejsza się. W związku z tym gaz omywający żarniki katarometru odbiera ciepło coraz wolniej i coraz mniejszy prąd jest wykorzystywany do utrzymania ich stałej temperatury. Wielkość prądu mierzona jest ciągle, w funkcji zmieniającej się, badanym zakresie, temperatury. Różna temperatura pomiaru zmienia szybkość procesu i tym samym powoduje zróżnicowanie zmian stężenia gazu dodanego. Powstające sygnały gromadzone są w postaci wykresów wartość sygnału-temperatura próbki (lub czas pomiaru, jeżeli wzrost temperatury prowadzony jest ze stałą szybkością [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]). W zależności od zmian przewodności gazu powstające na wykresie piki mogą być pozytywne lub negatywne. Przykładowa krzywa TPR zawierająca pik negatywny przedstawiona jest na rysunku poniżej.

2. Wraz ze zmianą temperatury, próbka zaczyna reagować z jednym ze składników mieszaniny. Wówczas zmienia się ilościowy stosunek gazów. Powoduje to zmiany w przewodności cieplnej strumienia i wykrywane jest zmiana wielkości prądu płynącego przez katarometr.

3. Temperatura próbki rośnie, co zwiększa szybkość procesu redukcji i ilość konsumowanego wodoru. Im więcej wodoru jest zużywane tym mniejsza jest przewodność cieplna mieszaniny H_2/Ar i tym silniejszy sygnał jest generowany, aż do osiągnięcia maksimum szybkości, w konkretnej temperaturze.



1. Linia bazowa. Skład gazu przed i za próbką jest identyczny. Brak różnicy w stężeniach gazu nie powoduje powstaniu sygnału, do momentu osiągnięcia temperatury krytycznej i rozpoczęcia reakcji.

4. Im mniej próbki pozostało niezredukowanej tym mniej wodoru jest zużywane w procesie. Mniejszy ubytek wodoru w strumieniu generuje coraz mniejszy sygnał, aż do powrotu sygnału do linii bazowej. Gaz na wejściu i wyjściu z reaktora znów ma taki sam skład.

Jakkolwiek wartość sygnału detektora w konkretnej temperaturze jest istotną informacją pozwalającą wnioskować o zachodzących w próbce przemianach, to pełniejszy obraz uzyskać można poprzez skalibrowanie takiego pomiaru. Wówczas, prowadząc TPR na próbce o znanej i precyzyjnie oznaczonej zawartości tlenu, możemy przypisać jednostkę sygnału konkretnej ilości wodoru w strumieniu gazu. Wartość tę możemy wykorzystać do kwantyfikacji innych profili TPR i uzyskać dzięki temu dużo więcej ilościowych danych na temat badanych materiałów. Całkowitą ilość wodoru zużytą w procesie redukcji uzyskuje się poprzez całkowanie krzywej redukcji.

CEL I WYKONANIE ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z techniką TPR oraz aparaturą do badań temperaturowo-programowanych poprzez przeprowadzenie procesu redukcji katalizatora kobaltowego. Eksperymenty mają na celu określenie zawartości kobaltu w próbkach oraz identyfikację przemian zachodzących w trakcie procesu.

Wykonanie ćwiczenia polega na przygotowaniu próbki do pomiaru, zaplanowaniu programu temperaturowego, według którego zachodzić będzie redukcja, przeprowadzeniu właściwego pomiaru TPR, a następnie obróbce uzyskanego profilu redukcji aby uzyskać dane niezbędne w dalszej analizie. Cały cykl należy przeprowadzić dla dwóch próbek nośnikowego katalizatora kobaltowego, o różnej zawartości fazy aktywnej.

OPRACOWANIE I ANALIZA WYNIKÓW

Głównym założeniem prowadzonej analizy próbek jest wyznaczenie zawartości kobaltu w próbkach katalizatorów. Aby to zrobić należy na podstawie uzyskanych profili redukcji:

- zidentyfikować przemiany zachodzące w trakcie procesu i przypisać im odpowiednie równania reakcji,
- wyznaczyć ilość wodoru użytego do zredukowania próbki i na podstawie uzyskanej wartości, zaproponowanych równań reakcji oraz ogólnych zależności fizycznych obliczyć zawartość metalu w próbce.

LITERATURA

1. „Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych” – praca zbiorowa pod redakcją Mieczysławy Najbar, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2000.
2. „Elementy katalizy heterogenicznej” – Barbara Grzybowska-Świerkosz, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
3. AutoChem 2920 Automated Catalyst Characterization System – instrukcja obsługi V4.05, Micromeritics 2014