

**Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej**  
**KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ**

**Badanie katalizatorów**  
**technikami temperaturowo-programowanymi**

**ĆWICZENIE LABORATORYJNE**  
(sala 232, Gmach Technologii Chemicznej)

**Prowadzący: mgr inż. Wojciech Patkowski (GTCh, sala 311)**

Warszawa 2017

## WPROWADZENIE

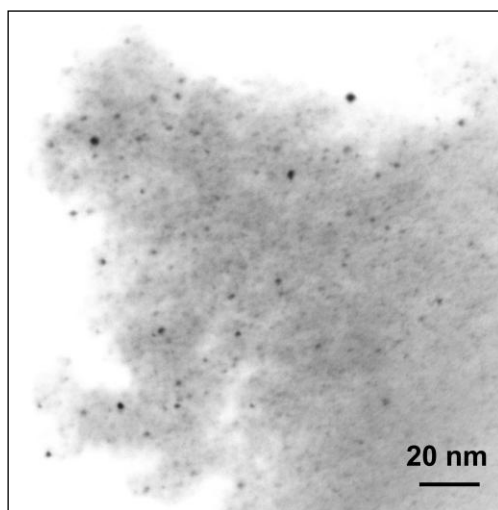
Układami katalitycznymi często stosowanymi w procesach chemicznych są metale osadzone na różnego typu nośnikach (np. na węglu aktywnym, wysokopowierzchniowych tlenkach, zeolitach itp.). Zastosowanie odpowiedniej metody preparatyki katalizatora pociąga za sobą pewne rozproszenie składnika aktywnego (metal) na powierzchni podłoża. Ta właściwość katalizatora nazywana jest dyspersją. Pod tym pojęciem rozumie się liczbę powierzchniowych atomów metalu, odniesioną do wszystkich atomów tego metalu w próbce katalizatora (FE - ang. *fraction exposed*). Możliwość uzyskania dobrego rozproszenia fazy aktywnej stanowi największą zaletę katalizatorów nośnikowych, ponieważ obecność bardzo małych krystalitów pociąga za sobą wytworzenie dużej powierzchni kontaktu pomiędzy reagentami a składnikiem aktywnym katalitycznie w danym procesie. Znajomość wymiaru krystalitów fazy aktywnej ma istotne znaczenie w katalizie. Pozwala bowiem na optymalizację formuły otrzymywania katalizatora. Przede wszystkim jednak znajomość tego parametru pozwala na wyciąganie wniosków o powiązaniach między wielkością krystalitów składnika aktywnego, a efektywnością pracy katalizatora w warunkach badanego procesu chemicznego.

### **Metody wyznaczania dyspersji fazy aktywnej**

Dyspersję fazy aktywnej, a co za tym idzie również średni wymiar krystalitów metalu dla katalizatorów nośnikowych, można określać na różne sposoby. Największą popularnością cieszą się:

- ✓ metody chemisorpcyjne,
- ✓ obrazy uzyskane z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM),
- ✓ widma dyfrakcji rentgenowskiej (XRD).

Przykładowy obraz uzyskany za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego przedstawia Rys. 1.

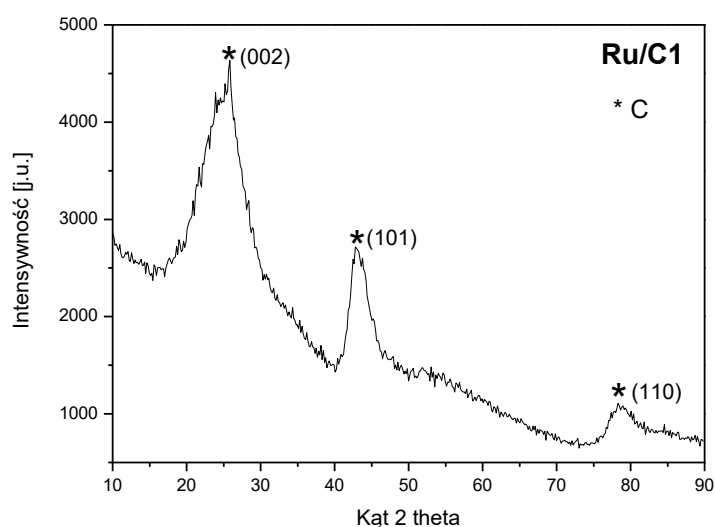


Rys. 1. Obraz TEM próbki katalizatora rutenowego na nośniku węglowym (Ru/C).

TEM jest techniką pozwalającą na oszacowanie średniego wymiaru krystalitów fazy aktywnej (metal rozproszony na nośniku) i rozkładu wielkości tych cząstek poprzez analizę obrazów o wysokiej rozdzielczości. Powiększenia uzyskiwane za pomocą tej techniki wynoszą  $10^2$ - $10^7$  razy, a zdolność rozdzielcza sięga nawet 0,12-0,16 nm. Wiązka elektronów o energii najczęściej 100-200 keV przechodzi przez cienką próbkę o grubości mniejszej od kilkuset nanometrów. Następnie, po przejściu przez układ soczewek obiektywu, tworzy na odpowiednim ekranie obraz prześwietlanego obszaru. Obraz powstaje dzięki rejestracji elektronów rozproszonych sprężycie i ich dyfrakcji (obraz w tzw. „ciemnym polu”) lub rejestracji elektronów nierozproszonych (obraz w tzw. „jasnym polu”). Obserwacja próbek w transmisyjnym mikroskopie elektronowym pozwala także na identyfikację składu fazowego (dyfrakcja elektronów).

Badania metodą dyfrakcji promieni X stosowane są do identyfikacji faz w badanych układach oraz do określania średniego wymiaru cząstek krystalicznych, zarówno fazy aktywnej, jak i nośnika. Technika ta opiera się na oddziaływaniu promieni X z uporządkowanymi zespołami płaszczyzn krystalograficznych, które dla tej długości fali stanowią rodzaj siatki dyfrakcyjnej. W zetknięciu z obiektem, który posiada w swojej strukturze fragmenty wykazujące uporządkowanie, promienie rentgenowskie ulegają zjawiskom falowym, takim jak załamanie (dyfrakcja) czy nakładanie się (interferencja). Rejestracja promieniowania rozproszonego pozwala uzyskać tzw. dyfraktogram (widmo dyfrakcyjne), który przedstawia intensywność sygnałów w funkcji kąta rozproszenia  $2\theta$ . Na charakter i natężenie refleksów dyfrakcyjnych wpływa wielkość krystalitów, do wyznaczenia

której stosuje się metody oparte na analizie poszerzenia linii dyfrakcyjnej. Przykładowy dyfraktogram przedstawia Rys. 2.



Rys. 2. Profil dyfrakcyjny uzyskany dla próbki katalizatora rutenowego na nośniku węglowym (Ru/C1).

Dwie przedstawione powyżej techniki pomiarowe należą do grupy metod fizycznych. Dla uzyskania pełnych informacji o właściwościach fizykochemicznych katalizatora nośnikowego należy jednak opierać się na kilku technikach jednocześnie, uzupełniając je metodami chemicznymi. Należą do nich wymienione wcześniej metody chemisorpcyjne, wykorzystujące zjawisko adsorpcji gazu na powierzchni ciała stałego. Polegają one na przeprowadzeniu na katalizatorze reakcji modelowych, charakteryzujących chemiczną naturę centrów na powierzchni lub na stosowaniu cząsteczek, które działają jako sondy właściwości powierzchni (np.  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO$ ,  $CO$ ). Metody te zaliczane są do grupy technik temperaturowo-programowanych.

### 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 aktywny składnik oddziałujący 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 tak naturę samego zredukowanego tlenku, jak również dostarczający informacji o dyspersji fazy zredukowanej. Pomiarzy TPR pozwalają 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 katalizatora, będącego w formie utlenionej, mieszaninę redukcyjną, podnosząc jednocześnie w kontrolowany sposób jego temperaturę. Najczęściej stosowana mieszanina redukcyjna to 5÷10% H<sub>2</sub> w argonie.

Metoda TPO może być stosowana do charakteryzacji katalizatorów metalicznych oraz w badaniach depozytów węglowych na katalizatorach zdeaktywowanych. Czynnikiem utleniającym jest najczęściej tlen rozcieńczony gazem obojętnym. Stosuje się również łagodniejsze utleniacze jak N<sub>2</sub>O. 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 najszerszej stosowaną techniką termoprogramowaną. Pomiar ten prowadzi się dwuetapowo. Pierwszym krokiem jest przeprowadzenie adsorpcji wybranego gazu (np. H<sub>2</sub> lub N<sub>2</sub>) 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 adsorbentu 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<sub>2</sub> lub N<sub>2</sub> na metalach), poprzez temperaturę pokojową (najczęściej stosowaną), do 150-200°C. Najczęściej używane cząsteczki – sondy to: H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O i NH<sub>3</sub>. 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. O<sub>2</sub> 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 zapełnieniu 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 oblicza się liczbę atomów powierzchniowych metalu. Dla określenia tej wartości konieczna jest znajomość stechiometrii chemisorpcji danego gazu na danym metalu w ustalonych warunkach. Stechiometrię chemisorpcji różnych gazów na rutenie przedstawia Tab. 1. 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

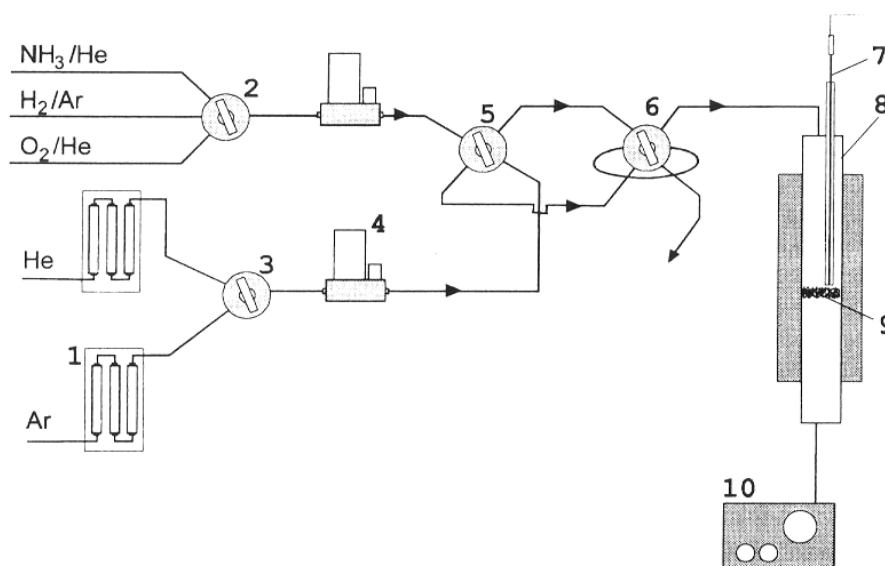
eksponowanych dla danego gazu. Znajomość tego parametru umożliwi obliczenie średniego wymiaru krystalitów danego metalu.

Tab. 1. Stechiometria chemisorpcji gazów na rutenie

adsorbat	warunki chemisorpcji	stechiometria adsorbatów na rutenie
H <sub>2</sub>	0°C	H/Ru = 1
O <sub>2</sub>	0°C	O/Ru = 1,1
CO	T <sub>otoczenia</sub>	CO/Ru = 0,60

### Aparatura

Na Rys. 3 pokazano przykładowy schemat aparatury pozwalającej na prowadzenie pomiarów temperaturowo-programowanych.



Rys. 3. Schemat aparatury do badań metodami temperaturowo-programowanymi: 1-układ filtrów, 2- selektor gazu, 3, 5 i 6- zawory: trójdrożny, czterodrożny i sześciodrożny z pętlą, 4- regulator przepływu gazu, 7- termopara, 8- reaktor, 9- złożo katalizatora, 10- detektor.

Gaz nośny (Ar lub He) po przejściu przez zestaw filtrów (1) usuwających wodę, CO<sub>2</sub> i tlen kierowany jest zaworem trójdrożnym (3) do regulatora przepływu gazu (4). Zawór (2) pozwala na wybór jednej z podłączonych do niego mieszanek gazowych dla przeprowadzenia danego typu eksperymentu. Zmiana pozycji zaworu czterodrożnego (5) przełącza rodzaj gazu płynącego do reaktora, odpowiednio – gaz nośny lub gaz reaktywny. Zawór sześciodrożny z pętlą służy do wykonania kalibracji detektora oraz do pomiarów sorpcji gazów metodą

impulsową. Można stosować nastrzyki gazu z pętli o różnej objętości (np. 0.5, 1, 2 i 5 ml). Pomiar temperatury w reaktorze zapewnia termopara umieszczona w szklanej lub kwarcowej kapilarze, zamocowanej współśrodkowo w reaktorze. Próbkę badanego katalizatora umieszcza się w środku wysokości reaktora na zwitku waty kwarcowej. Aby nie dopuścić do kondensacji pary wodnej powstającej w trakcie TPR, połączenie gazowe pomiędzy reaktorem a detektorem (10) powinno być dodatkowo ogrzewane (np. elektryczną taśmą grzejną).

Zagadnienie czystości używanych gazów ma zasadnicze znaczenie przy prowadzeniu badań katalizatorów. Niewielkie zanieczyszczenie używanych gazów tlenem lub parą wodną może doprowadzić do całkowicie błędnych wyników w oznaczaniu odpowiednio ilości metalu na powierzchni katalizatora czy ilości grup kwasowych.

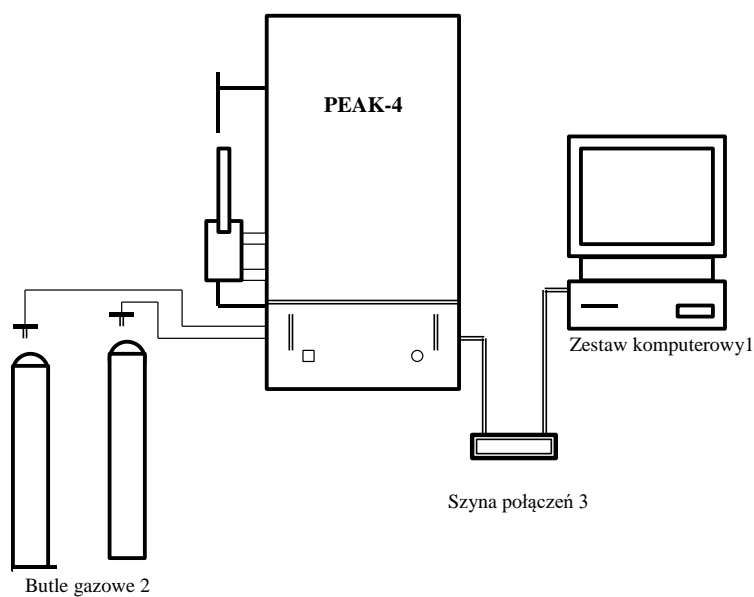
Powszechnie w badaniach temperaturowo-programowanych w roli detektora stosowany jest detektor przewodnictwa cieplnego – katarometr (TCD – ang. *thermal conductivity detector*). Katarometr mierzy zmiany przewodnictwa cieplnego gazów, dlatego wskazane jest, aby różnice przewodnictwa cieplnego gazu badanego i gazu nośnego były jak największe. Jest to detektor niespecyficzny, o stosunkowo niedużej czułości. Jednak dzięki dużym różnicom we współczynniku przewodnictwa cieplnego pomiędzy  $H_2$  a  $Ar/N_2$  oraz  $O_2/CO$  a  $He$  uzyskuje się odpowiedni poziom sygnału detektora TCD.

#### **Budowa i zasada działania aparatu PEAK-4**

Do wykonania ćwiczenia stosowany jest w pełni zautomatyzowany aparat PEAK-4 (zbudowany przez pracowników Instytutu Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej). Głównym założeniem konstruktorów aparatu było maksymalne uproszczenie wszystkich procedur związanych z prowadzeniem badań oraz z rejestracją i późniejszą obróbką matematyczną otrzymanych wyników. Badana próbka umieszczona w reaktorze po odpowiednim zaprogramowaniu zadań może być poddawana różnym badaniom TP w określonej sekwencji. Sekwencja tych badań może być wielokrotnie powtarzana na żądanie eksperymentatora. Możliwa jest zmiana sekwencji badań, jak i parametrów danych procesów badawczych nawet podczas ich realizacji. Eksperymentator może cały czas obserwować zmiany wszystkich sygnałów sterujących urządzeniem, jak i sygnałów pomiarowych. Wyniki ilościowe są opracowywane na bieżąco i wyświetlane na ekranie komputera. Aparat sam diagnozuje swoje działanie i wprowadza odpowiednie korekty do programu. Jeżeli nie ma możliwości skorygowania danego błędu to aparat wyłącza zasilanie. Opcja ta jest niezwykle pożyteczna, może zapobiec np. zniszczeniu czujników katarometru czy przepalenia się pieca reaktora. Aparat umożliwia wykonywanie mieszanek gazowych w szerokich zakresach

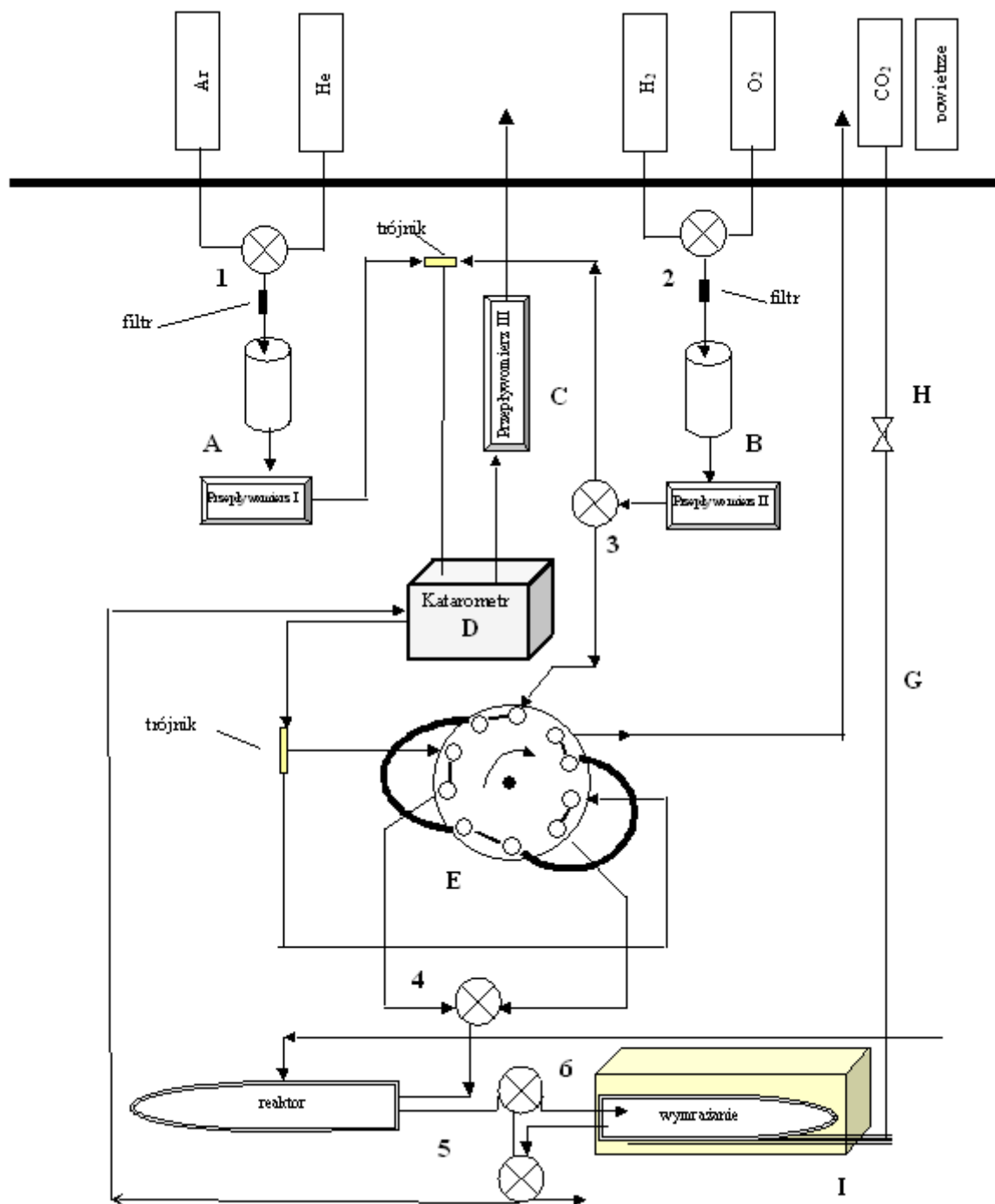


stężeń. Na Rys. 4 przedstawiono zestaw do badania katalizatorów metodami temperaturowo-programowanymi.



Rys. 4. Schemat blokowy aparatu PEAK-4

W skład układu wchodzi: aparat PEAK-4, komputer (1), butle gazowe (2) z odpowiednimi gazami oraz „szyna połączeń” (3), która zapewnia połączenie aparatu z komputerem. Najważniejszą częścią tego zestawu jest aparat PEAK-4, wewnątrz którego znajdują się odpowiednie układy elektroniczne oraz układ gazowy, przedstawiony szczegółowo na Rys. 5.



Rys. 5. Schemat linii gazowej aparatu PEAK-4: przepływomierze z regulatorami przepływu (A i B), przepływomierz bez regulatora (C), 6 zaworów trójdrożnych (1 – 6), zawór 10 – drożny (E), układ wymrażania pary wodnej (I), układ detekcji - katarometr (D), zawór powietrzny (G), zawór do ciekłego CO<sub>2</sub> (H) oraz filtry gazów, różnego asortymentu trójniki, łączniki, króćce gazowe.

Podczas procesu sorpcji metodą impulsową gaz, którego sorpcja jest badana (O<sub>2</sub> lub CO), wprowadzany jest do strumienia gazu nośnego przez zawór 10-drożny (E). Zawór ten jest umieszczony za pierwszą celą katarometru, a przed reaktorem, jak pokazano na Rys. 5. Wprowadzenie gazu na zawór (E) odbywa się poprzez zawór trójdrożny (3). Do wyboru są

dwie objętości nastrzykiwanego gazu:  $0.057 \text{ cm}^3$  i  $0.14 \text{ cm}^3$  - wyboru rodzaju i wielkości nastrzykiwanego gazu dokonuje się programując proces sorpcji. Nastrzykiwany gaz przepływa przez przepływomierz (B) z prędkością równą  $\frac{1}{2}$  prędkości przepływu gazu nośnego i po napełnieniu kapilar 1 i 2, podłączonych do zaworu (E), wypływa on na zewnątrz aparatu. Zmiana położenia pokrętki zaworu 10–drożnego (E) powoduje wprowadzenie do strumienia gazu nośnego żądanej objętości gazu sorbowanego. Gaz ten wraz z gazem nośnym płynie przez reaktor, a następnie wpływa na drugą celę katarometru. Po przepłynięciu przez przepływomierz (C) gaz opuszcza aparat. Rys. 6 przedstawia ekran umożliwiający programowanie pomiaru sorpcji.



Rys. 6. Ekran umożliwiający programowanie procesu sorpcji

## CEL I WYKONANIE ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest określenie właściwości fizykochemicznych (dyspersji oraz średniego wymiaru kryształitów fazy aktywnej) katalizatorów typu metal/nośnik stosując jedną z technik temperaturowo-programowanych - **sorpcję gazów ( $\text{O}_2$  lub  $\text{CO}$ ) metodą impulsową**. Przeprowadzone pomiary mają posłużyć do określenia wpływu ilości fazy aktywnej wprowadzonej na nośnik na jej dyspersję w badanych katalizatorach.

Próbkę badanego katalizatora o określonej masie umieścić w reaktorze i połączyć z przewodem doprowadzającym i odprowadzającym strumień gazowy. W celu przygotowania próbki do pomiaru przeprowadzić redukcję próbki świeżej w temperaturze 400°C przez ok. 5 godzin w mieszaninie wodoru w helu ( $V = 40\text{ml/min}$ ). Zaprogramować cały cykl badań według następującej kolejności:

1. redukcja próbki w temperaturze 400°C przez ok. 5 godzin w mieszaninie 80%  $\text{H}_2$  w He ( $V = 40\text{ ml/min}$ ),
2. przepłukanie układu helem w warunkach  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $V = 40\text{ ml/min}$ ,  $t = 45\text{ min}$ ,
3. obniżenie temperatury w przepływie helu,
4. przeprowadzenie sorpcji  $\text{O}_2$  (w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ ) lub  $\text{CO}$  (w temperaturze otoczenia) metodą impulsową.

Podczas ćwiczenia zostaną wykonane pomiary dla dwóch próbek katalizatorów nośnikowych różniących się zawartością fazy aktywnej.

## OPRACOWANIE I ANALIZA WYNIKÓW

Uzyskane wyniki wykorzystać do wyznaczenia:

- 1) dyspersji metalu (FE) – wyrażonej jako stosunek liczby powierzchniowych atomów metalu do liczby wszystkich atomów metalu w próbce
- 2) średniego wymiaru krystalitów metalu ( $d$ ).

Do obliczeń wielkości krystalitów metalu zastosować równania zaproponowane przez Borodzińskiego i Bonarowską (*Langmuir* **13** (1997) 5613-5620):

$$d = 5,01 d_{\text{Me}}/\text{FE} \quad \text{dla FE} < 0,2$$

$$d = 3,32 d_{\text{Me}}/\text{FE}^{1,23} \quad \text{dla FE} \geq 0,2$$

gdzie:  $d$  – średni wymiar krystalitów metalu [nm]

$d_{\text{Me}}$  – średnica atomu metalu [nm] (dla rutenu  $d_{\text{Ru}} = 0,269\text{ nm}$ )

FE – ułamek atomów metalu eksponowanych dla danego gazu ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ).

Założenia odnośnie stechiometrii poszczególnych adsorbatów na rutenie, niezbędne do wyznaczenia liczby powierzchniowych atomów Ru, a w konsekwencji jego dyspersji (FE), podano w Tab. 1.

**Przy zaliczaniu ćwiczenia brana jest pod uwagę: obecność na zajęciach, zaliczenie kolokwium wejściowego, aktywny udział w ćwiczeniu oraz pozytywna ocena ze sprawozdania.**

## 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.