



Zakład Technologii Chemicznej

Procesy katalityczne

Skrypt do ćwiczeń

Kraków 2012

"Zwiększenie liczby wysoko wykwalifikowanych absolwentów kierunków ścisłych Uniwersytetu Jagiellońskiego" UDA-POKL.04.01.02-00-097/09-00 www.zamawiane.uj.edu.pl







S	Spis treści:	
1.	Wstęp	4
2. 3	Synteza katalizatorów	7
	2.1 Cel ćwiczenia	8
	2.2 Metoda strącania (współstrącania) [(co-)precipitation method]	8
	2.3 Metoda stracania (współstracania) homogenicznego	10
	2.4 Metoda zol-żel [sol-gel method]	12
	2.5 Metoda z dodatkiem surfaktantu lub polimeru	14
3.	Nanoszenie fazy aktywnej katalizatora	15
	3.1. Cel Ćwiczenia	16
	3.2. Nanoszenie fazy aktywnej katalizatora poprzez impregnację	16
	3.3 Ćwiczenie	18
4.]	Procesy dyfuzyjne w złożu katalizatora	19
	4.1 Etapy transportu reagentów przez złoże katalizatora	20
	4.2. Czynniki wpływające na szybkość dyfuzji	21
	4.3. Zależność szybkości dyfuzji od temperatury	21
	4.4. Zależności opisujace proces dyfuzji	22
	4.5. Ćwiczenie	24
5.	Badania termicznej obróbki prekursorów katalitycznych metodami analizy termicznej (ΓA)
	oraz formowanie monolitów ceramicznych metoda "gelcasting".	
	5.1. Metody analizy termicznej (TA)	27
	5.2 Analiza termograwimetryczna – TGA	27
	5.3 Analiza wydzielonego gazu (EGA)	
	5.4 Różnicowa analiza termiczna (DTA) i różnicowa analiza kalorymetryczna (DSC)	
	5.5 Techniki łaczone	
	5.6 Formowanie nowoczesnych materiałów ceramicznych metoda "gelcasting"	
6.	Oznaczanie centrów kwasowych na powierzchni katalizatorów na przykładzie Temperat	urowo
	Programowanei Desorpcii amoniaku (TPD – NH ₃)	
	6.1 Centra kwasowe.	
	6.2. Kwasowość – po co ja badać?	34
	6.3. Jak można wyznaczyć kwasowość?	
	6.4. Aparatura do pomiarów TPD	
	6.5. Podsumowanie	40
	6.6. Ćwiczenie.	
7.	Badanie aktywności i selektywności katalizatora w reakcji dopalania lotnych zwiazków	
	organicznych	45
	7.1. Istota działania katalizatora	46
	7.2. Wielkości charakteryzujące działanie katalizatora	
	7.3. Rodzaje katalizy	
	7.4. Centra aktywne na powierzchni katalizatora	
	7.5. Substancie stosowane jako katalizatory	
	7.6. Etapy heterogenicznej reakcii katalitycznej	
	7.7. Lotne zwiazki organiczne	48
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	





	7.8 Ćwiczenie	49
8.	Badanie aktywności katalizatora w reakcji rozkładu N ₂ O	53
	8.1. Wstęp	54
	8.2. Detekcja produktów rozkładu N ₂ O za pomocą chromatografu gazowego (Rys. 8.2)	58
	8.3. Cel ćwiczenia	62
	8.4. Wykonanie	63
	8.5. Sprawozdanie	63





1. Wstęp

<u>Katalizator</u> – substancja, która zwiększa szybkość zbliżania się układu do stanu równowagi i kieruje reakcję do określonego, możliwego z punktu widzenia termodynamiki produktu, nie będąc w istotny sposób zużywana w tej reakcji.

Podstawowe właściwości katalizatorów:

- <u>Aktywność</u> (miara szybkości reakcji)
- <u>Selektywność</u> (preferencja jednego kierunku przemiany)
- <u>Stabilność</u> (żywotność katalizatora w czasie jego eksploatacji)
- Zakres temperaturowy efektywnego działania katalizatora

Ze względu na fazy reakcji katalitycznej możemy ją podzielić na:

- <u>Homogeniczna</u> jedna faza w układzie, katalizator nie wyróżnialny
- <u>Heterogeniczna</u> katalizator występuje w innej fazie niż substraty

Katalizatory heterogeniczne charakteryzuje łatwość opracowania i oddzielenia z mieszaniny reakcyjnej. Ze względu na te cechy są częściej stosowane (ok. 80%), mimo iż są bardziej podatne na zatrucia i mniej selektywne niż katalizatory homogeniczne.

Katalizator w fazie stałej składa się kilku elementów:

- <u>Nośnik</u> jego zadaniem jest zwiększenie powierzchni fazy aktywnej i zwiększenie wytrzymałości mechanicznej i termicznej katalizatora. Może być źródłem centrów aktywnych innego typu niż faza aktywna, albo modyfikować jej strukturę elektronową. Przykłady nośników to SiO₂, γ-Al₂O₃, α-Al₂O₃, Cr₂O₃, MgO, CaO.
- <u>Faza aktywna</u> jest źródłem centrów aktywnych jednego bądź różnych typów, na których powstają kompleksy przejściowe. Przykłady fazy aktywnej to Fe, Ni, Pt, Cu Pd, Ag, Ni O, ZnO.
- <u>Promotory</u> modyfikują strukturę fizyczna i elektronową substancji aktywnej, hamują jej niekorzystne przemiany fazowe i ułatwiają regenerację. Przykłady promotorów to ZrO₂, HCl, MgO, K₂O, pierwiastki ziem rzadkich



Najważniejsze etapy preparatyki katalizatora przedstawia rysunek 1.1.



Rysunek 1.1. Schemat etapów preparatyki katalizatora

Nanoszenie fazy aktywnej może odbywać się kilkoma metodami:

- 1. Wytrącanie
- 2. Adsorpcja
- 3. Wymiana jonowa
- 4. Impregnacja mokra
- 5. Impregnacja sucha (pierwszej wilgotności)

Charakterystykę fizykochemiczną sporządzonych katalizatorów przeprowadza się za pomocą następujących metod:

- BET metoda badania powierzchni katalizatorów, daje informacje o porowatości i powierzchni właściwej materiału
- XRD rentgenowska dyfraktometria proszkowa służy do wyznaczania średniej wielkości krystalitów, oraz do monitorowania parametrów mikrostrukturalnych
- SEM skaningowy mikroskop elektronowy, za pomocą którego bada się mikrostrukturę (morfologia, skład chemiczny warstwy powierzchniowej) materiałów katalitycznych







- TEM transmisyjny mikroskop elektronowy, służy do identyfikacji faz w katalizatorach, określania wielkości ich ziaren, oraz do obrazowania struktury i określania rodzaju defektów
- 5. **AES** spektroskopia elektronów Augura, daje informacje o składzie powierzchniowej fazy aktywnej i stopniach utlenienia poszczególnych jej składników
- FT-IR spektroskopia fourierowska w podczerwieni, podaje informacje o własnościach kwasowych (moc centrów Brönsteda) materiałów katalitycznych
- 7. NMR magnetyczny rezonans jądrowy, informacja o strukturze sieci krystalicznej katalizatorów
- TGA termiczna analiza grawimetryczna, oraz inne techniki temperaturowo programowane, dają informacje o zmianach zachodzących w próbce podczas kontrolowanej zmiany temperatury
- Testy katalityczne dają informacje o aktywności, selektywności, stabilności i zakresie temperaturowym pracy katalizatorów
- MS spektrometria mas, najczęściej używana do detekcji gazów wylotowych z reaktora katalitycznego

Literatura

- Bortel E., Koneczny H., Zarys technologii chemicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992
- Grzybowiska-Świerkosz B., Elementy katalizy heterogennej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993





UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ SPOŁECZNY

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

2. Synteza katalizatorów

Ćwiczenie opracowała dr Agnieszka Węgrzyn

Przykłady metod wykorzystujących roztwory wodne do otrzymywania nośników katalitycznych lub katalizatorów z grupy tlenków metali









2.1 Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie syntezy nośnika katalitycznego/katalizatora stosując jedną z metod otrzymywania prekursorów w środowisku wodnym. Wybrane przykłady metod pozwalają otrzymać materiał o wysokiej dyspersji składników (wymieszanie kationów metali na poziomie atomowym) albo o wysokiej porowatości.

Przykłady metod syntezy prekursorów nośników/katalizatorów w środowisku wodnym

2.2 Metoda strącania (współstrącania) [(co-)precipitation method]

Metoda strącania jest jedną z najprostszych metod otrzymywania zawiesiny ciała stałego w wodzie. Jako substraty (źródło składników docelowego nośnika lub katalizatora) wykorzystuje się zwykle proste sole nieorganiczne rozpuszczalne w wodzie. Czynnikiem strącającym mogą być wodorotlenki rozpuszczalne w wodzie, np. NaOH, KOH, lub sole słabych kwasów ulegające hydrolizie pod wpływem wody, np. Na₂CO₃, NaHCO₃, NH₄CO₃.

Zaletą metody jest jej szybkość i możliwość ilościowego przeprowadzenia reakcji przy zachowaniu odpowiednich wartości pH. Do wad metody należą np.: powstawanie gradientów stężenia i możliwość niehomogenicznego strącania składników w zależności od lokalnego pH, duży rozkład wielkości powstających krystalitów ciała stałego.

Na rysunku 1. przedstawiono przykład otrzymywania katalizatora Cu-Zn-Np. metodą współstrącania. Dodawaniu kolejnych porcji czynnika strącającego towarzyszą zmiany pH oraz przewodnictwa, które oznaczają strącanie kolejnych wodorotlenków. Taki sposób syntezy może skutkować segregacją poszczególnych faz tlenkowych w katalizatorze.

Uzyskany produkt należy oddzielić (sączenie) i wypłukać wodą destylowaną w celu usunięcia niepożądanych składników, np. jonów Na⁺, Cl⁻ np. Końcowym etapem opisywanej metody jest suszenie, a następnie kalcynacja prekursora, zwykle wodorotlenku lub uwodnionego tlenku. Niekiedy produktem syntezy może być sól np. wodorowęglan amonowo-glinowy zidentyfikowany pośród produktów strącania za pomocą NH₄HCO₃ (schemat 2.1.).

A.: Np.³⁺ + 4 NH₄HCO₃ \rightarrow NH₄AlO(OH)HCO₃ \downarrow + 3 CO₂ \uparrow + H₂O + 3 NH₄⁺

B.: Np.³⁺ + 3 NH₄HCO₃
$$\rightarrow$$
 AlOOH \downarrow + 3 CO₂ \uparrow + H₂O + 3 NH₄⁺

Schemat 2.1. Powstawanie wodorowęglanu amonowo-glinowego (A.) oraz pseudo-bohemitu (B.).

Metoda opisana powyżej stosowana jest do otrzymywania nośników katalizatorów lub katalizatorów bez określonych wyraźnie parametrów takich jak porowatość lub homogeniczność składu.







Rysunek 2.1. Zakres strącania poszczególnych wodorotlenków – składników katalizatora | Cu-Zn-Np. (A.) oraz zmiany pH i przewodnictwa podczas współstrącania (B.), k – krystaliczne ciało stałe.





UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ SPOŁECZNY

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

2.3 Metoda strącania (wspólstrącania) homogenicznego [homogeneous (co-)precipitation method]

2.3.1 Metoda mocznikowa

Metoda strącania homogenicznego wykorzystuje powolną reakcję hydrolizy czynnika strącającego – mocznika. Na podstawie równania reakcji przedstawionego poniżej (schemat 2.) można przewidzieć ilość mocznika potrzebnego do strącania, jednak zwykle stosuje się jego nadmiar wyznaczony eksperymentalnie.

 $CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow 2 NH_4^+ + HCO_3^- + OH^-$

Schemat 2. Hydroliza mocznika.

Jony amonowe i hydroksylowe powstają w całej objętości roztworu w temperaturze 90-100°C, dzięki czemu kationy metali są strącane jednocześnie oraz są wymieszane na poziomie atomowym.

Uzyskany produkt należy oddzielić od nadmiaru roztworu i wypłukać wodą destylowaną w celu usunięcia niepożądanych składników, np. anionów pozostałych z soli strącanych metali. Podobnie jak w metodzie strącania, końcowym etapem syntezy jest suszenie i kalcynacja prekursora – wodorotlenku lub uwodnionego tlenku, ewentualnie wodorowęglanu.

Produktem metody mocznikowej są drobnokrystaliczne tlenki o wysokiej dyspersji składników. Metoda może być wykorzystywana także do nanoszenia fazy aktywnej na przygotowany wcześniej nośnik. W takim przypadku hydrolizę prowadzi się w zawiesinie nośnika w roztworze zawierającym prekursory fazy aktywnej.

Wadą metody jest jej energochłonność – konieczność długotrwałego ogrzewania mieszaniny reakcyjnej, aż do uzyskania całkowitej hydrolizy mocznika, oraz trudność regulowania warunków reakcji w przypadku nieprawidłowo dobranej ilości czynnika strącającego. Na rysunku 2.2. przedstawiono na przykładzie strącania prekursora Np.₂O₃ zmiany zachodzące w roztworze podczas hydrolizy mocznika w podwyższonej temperaturze.



Rysunek 2.2. Zmiany w roztworze azotanu glinu w funkcji czasu, podczas hydrolizy mocznika w podwyższonej temperaturze.







2.3.2 Metoda spaleniowa – mocznikowa [combustion urea method]

Wyjściowymi związkami w metodzie spaleniowej – mocznikowej są azotany metali – składników katalizatora lub nośnika, oraz mocznik. Mieszaninę wymienionych związków przygotowuje się w niewielkiej ilości wody, tak aby otrzymać przejrzysty roztwór. Po odparowaniu nadmiaru rozpuszczalnika, przeprowadza się kalcynację powstałego żelu. W podwyższonej temperaturze następuje samozapłon mieszaniny zawierającej utleniacz (azotany) oraz paliwo (związki organiczne) z wydzieleniem dużej ilości gazów: O₂, N₂, NO₂, NH₃, H₂O i CO₂. Ilość mocznika w stosunku do azotanów dobiera się stechiometrycznie lub eksperymentalnie w zależności od właściwości, jakimi ma się charakteryzować końcowy materiał. Zwykle stosuje się niewielki nadmiar mocznika, ponieważ przy niedoborze paliwa lub jego dużym nadmiarze spontaniczny zapłon nie następuje.

Katalizatory (nośniki) otrzymywane w opisany powyżej sposób charakteryzują się rozwiniętą powierzchnią właściwą i wysoką dyspersją składników, przy czym i powierzchnia, i wielkość krystalitów zależą od stosunku utleniacza do paliwa. Reakcja przebiega najgwałtowniej, z wytworzeniem najwyższych temperatur przy stechiometrycznym stosunku paliwa do azotanów prowadząc do powstawania dużych cząstek lub aglomeratów. Gwałtowne wydzielenie większej ilości gazów (nadmiar mocznika) ochładza mieszaninę i zapobiega nadmiernej aglomeracji krystalitów.

Wadą metody może być sposób, w jaki przebiega reakcja samozapłonu – wybuchowa niekontrolowana reakcja powodująca rozpryskiwanie składników mieszaniny.

2.3.3 Metoda spaleniowa – cytrynianowa [combustion citrate method]

Metoda spaleniowa – cytrynianowa opiera się na podobnych zasadach jak opisana powyżej metoda mocznikowa. Kwas cytrynowy zmieszany z azotanami i rozpuszczony w niewielkiej ilości wody pełni dodatkowo funkcję czynnika kompleksującego. Na rysunku 2.3. przedstawiono żel zawierający azotan glinu po odparowaniu nadmiaru rozpuszczalnika oraz tlenek glinu powstały na skutek kalcynacji mieszaniny w 500°C przez 2.5 h. Brunatna barwa próbki wskazuje na obecność pozostałości związków organicznych.



Rysunek 2.3. Żel otrzymany po odparowaniu roztworu zawierającego kwas cytrynowy i azotan glinu (A.), próbka kalcynowana w 500°C przez 2.5 h (B.).





UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ SPOŁECZNY

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

2.4 Metoda zol-żel [sol-gel method]

Metoda zol-żel polega na utworzeniu zolu (postaci koloidalnej), a następnie związaniu jego składników w postaci żelu i kserożelu (wysuszonego żelu). Kserożele poddaje się kalcynacji w celu uzyskania jednorodnych drobnokrystalicznych tlenków.

Prekursorami składników katalizatora/nośnika są w metodzie zol-żel związki ulegające kontrolowanej hydrolizie i kondensacji, zwykle alkoholany metali i niemetali. Rozpuszczalność alkoholanów (alkoksylanów) w wodzie jest ograniczona, dlatego zwykle wymagane jest dodatkowo stosowanie rozpuszczalnika organicznego.

Stosując powyższą metodę otrzymuje się katalizatory (nośniki), w których składniki są wymieszane homogenicznie, jednakże wadą jest wysoki koszt stosowanych w syntezie odczynników.

2.4.1 Metoda pechiniego [Pechini method]

W metodzie Pechiniego wybrane α-hydroksykwasy karboksylowe tworzą związki kompleksowe z kationami metali, kompleksy ulegają estryfikacji po dodaniu wielohydroksyalkoholi, a następnie po podwyższeniu temperatury następuje polimeryzacja. W wyniku kalcynacji żelu powstają preparaty proszkowe lub w postaci cienkich warstw, o nanometrycznym rozmiarze krystalitów. W porównaniu z innymi metodami z grupy zol-żel, metoda Pechiniego charakteryzuje się większą homogenicznością otrzymanych produktów, niższym kosztem oraz toksycznością.

Najprostsza z procedur opiera się na estryfikacji i polimeryzacji glikolu etylenowego przy udziale kwasu cytrynowego. Źródłem składników katalizatora (nośnika) mogą być proste sole nieorganiczne np. azotany. Sole metali i kwas cytrynowy rozpuszcza się w niewielkiej ilości wody, następnie do roztworu dodawany jest glikol etylenowy. Podniesienie temperatury sprzyja przebiegającej reakcji poliestryfikacji. Kompleksy kationów metali zostają rozproszone homogenicznie w trójwymiarowej matrycy polimerowej. W wyniku kalcynacji otrzymanej żywicy można uzyskać drobnokrystaliczne tlenki o wysokiej dyspersji składników, dużej porowatości a jednocześnie spójnej strukturze tlenkowej.

Rysunek 2.4. przedstawia schematyczną budowę żywicy na bazie kwasu cytrynowego i glikolu etylenowego. Za dyspersję kationów odpowiada ilość powstałego poliestru i jego masa cząsteczkowa – im wyższa, tym większe prawdopodobieństwo stabilizacji kationów w sieci polimeru. Największą porowatość tlenków po kalcynacji (a także najwyższą masę cząsteczkową polimeru) uzyskuje się stosując w syntezie równomolowy stosunek kwasu i glikolu etylenowego.







Na rysunku 2.5. przedstawiono etany przekształcania żywicy poliestrowej pod wpływ

Na rysunku 2.5. przedstawiono etapy przekształcania żywicy poliestrowej pod wpływem temperatury.



Rysunek 2.5. Etapy przekształcania żywicy poliestrowej pod wpływem temperatury: odparowywanie nadmiaru rozpuszczalnika (A-B) oraz początek rozkładu termicznego (C-D).







2.5 Metoda z dodatkiem surfaktantu lub polimeru

Surfaktanty lub polimery mogą stanowić istotny składnik mieszaniny podczas syntezy metodą strącania lub zol-żel, zmieniający właściwości otrzymywanych osadów. Poprzez wpływanie na procesy olacji i oksolacji związki organiczne mogą modyfikować proces wzrostu krystalitów i co za tym idzie, właściwości teksturalne otrzymywanych katalizatorów. Dodatkowa porowatość może zostać wygenerowana także na etapie kalcynacji, podczas rozkładu części organicznej otrzymanego prekursora.





3. Nanoszenie fazy aktywnej katalizatora ćwiczenie laboratoryjne

Ćwiczenie opracowała mgr Małgorzata Rutkowska









3.1. Cel Ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się ze sposobami nanoszenia fazy aktywnej na nośnik katalityczny, na przykładzie impregnacji metodą pierwszej wilgotności.

3.2. Nanoszenie fazy aktywnej katalizatora poprzez impregnację

Fazę aktywną katalizatora można nanosić kilkoma metodami. Jedną z nich jest impregnacja sucha zwana również impregnacją pierwszej wilgotności. Metoda ta polega na bezpośrednim nanoszeniu składników aktywnych, poprzez wypełnienie porów katalizatora roztworem soli o odpowiednim stężeniu.

Chcąc uzyskać założoną zawartość procentową metalu aktywnego w próbce niezbędne jest przygotowanie roztworu soli o odpowiednim stężeniu.

Przed wprowadzeniem fazy aktywnej należy wyznaczyć pojemność sorpcyjną nośnika. Najczęściej dokonuje się tego poprzez miareczkowanie materiału wodą destylowaną, otrzymując wartość chłonności nośnika w cm³/g. W trakcie tej czynności należy ściśle przestrzegać zasady, że objętość wprowadzanego roztworu soli powinna być dokładnie równa, bądź tylko o kilka procent większa od porowatości nośnika. Schemat zaimpregnowanego nośnika przedstawia rysunek 3.1.



Rysunek 3.1. Nośnik katalizatora po impregnacji

Zaimpregnowany materiał należy wysuszyć w celu usunięcia rozpuszczalnika. Parametry suszenia należy dobierać w taki sposób, aby zapobiec rekrystalizacji fazy aktywnej. Przy wolnym suszeniu większość fazy aktywnej gromadzi się na dnie porów, a w przypadku suszenia szybkiego ze





względu na gradient temperatur faza aktywna gromadzi się na zewnątrz porów. Po wysuszeniu materiału należy go kalcynować w celu usunięcia reszt kwasowych pochodzących z użytych soli (np. azotany, octany, szczawiany). Schemat zaimpregnowanego nośnika po kalcynacji przedstawia rysunek 3.2.



Rysunek 3.2. Zaimpregnowany nośnik po kalcynacji

Ze względu na minimalne straty nanoszonych faz aktywnych, metoda ta często stosowana jest w przypadku drogich metali takich jak np. platyna.

Na efektywność procesu impregnacji wpływ maja następujące czynniki:

- Współczynnik dyfuzji składników
- Stężenie roztworu soli
- Lepkość roztworu soli
- Rozmiar ziaren nośnika
- Porowatość nośnika
- Stosunek objętości impregnanta do porowatości nośnika
- Szybkość i temperatura suszenia







3.3 Ćwiczenie

Odczynniki i przyrządy:

- nośniki katalityczne
- azotan miedzi(II) Cu(NO₃)₂·3H₂O
- azotan żelaza(III) Fe(NO₃)₃·9H₂O
- woda destylowana
- biureta
- zlewki
- szpatułka

Wykonanie:

- Wyznaczyć pojemność sorpcyjną nośników poprzez miareczkowanie wodą destylowaną (dla każdego nośnika pomiar wykonać dwukrotnie).
- Sporządzić 1% roztwory azotanów miedzi(II) i żelaza(III) poprzez rozpuszczenie odpowiednich ilości soli w 250cm³ wody destylowanej (obliczenia masy soli, należy wykonać przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczenia).
- Do wybranych nośników używając tej samej biurety, co przy wyznaczaniu pojemności sorpcyjnej wkroplić odpowiednie ilości soli żelaza lub soli miedzi.
- Próbki pozostawić do odparowania rozpuszczalnika na powietrzu i kalcynować w temp 500°C przez 5 h.

Literatura

- 1. Bortel E., Koneczny H., Zarys technologii chemicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992
- Grzybowiska-Świerkosz B., Elementy katalizy heterogennej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993





4. Procesy dyfuzyjne w złożu katalizatora

Ćwiczenie opracowała mgr Małgorzata Rutkowska









4.1 Etapy transportu reagentów przez złoże katalizatora

Całkowita szybkość reakcji heterogenicznej (katalizator jest obecny w innej fazie niż substraty) zależy od szybkości poszczególnych etapów procesu katalitycznego.

- 1. Transport substratów z fazy gazowej do powierzchni katalizatora (dyfuzja zewnętrzna)
- 2. Dyfuzja substratów do wewnętrznych powierzchni porów katalizatora (dyfuzja wewnętrzna)*
- 3. Zjawiska powierzchniowe (chemisorpcja, reakcja katalityczna)
- 4. Dyfuzja produktów reakcji z wnętrza porów katalizatora na powierzchnię zewnętrzną (dyfuzja wewnętrzna)*
- Transport produktów reakcji z powierzchni katalizatora do fazy gazowej (dyfuzja zewnętrzna)
 * W przypadku katalizatorów nieporowatych nie ma etapów dyfuzji wewnętrznej

Schemat etapów katalitycznej reakcji heterogenicznej przedstawiono na rysunku 4.1.



Rysunek 4.1. Schemat etapów transportu reagentów przez złoże katalizatora





4.2. Czynniki wpływające na szybkość dyfuzji

Etapy dyfuzji zewnętrznej zależą od:

- Rozmiaru ziaren katalizatora
- Szybkości przepływu reagentów
- Własności dyfuzyjnych reagentów

Etapy dyfuzji wewnętrznej zależą od:

- Porowatości materiału katalitycznego
- Wielkości porów i rozkładu wielkości porów
- Charakterystyki systemu porów
- Rozmiaru ziaren materiału katalitycznego

Całkowita szybkość procesu katalitycznego zależy od szybkości etapu najwolniejszego (etap determinujący szybkość reakcji). Gdy etapem limitującym jest dyfuzja (zewnętrzna lub wewnętrzna) to szybkość całego procesu jest zależna od jej szybkości, a o takich warunkach mówi się, że reakcja przebiega w obszarze dyfuzyjnym. Z kolei, gdy najwolniejszym etapem są zjawiska powierzchniowe, a zwłaszcza reakcja katalityczna, to proces przebiega w obszarze kinetycznym.

Przeprowadzając eksperymenty katalityczne należy tak dobierać parametry, aby proces zachodził w obszarze kinetycznym. Wtedy otrzymujemy informacje na temat szybkości przebiegu reakcji powierzchniowej, a nie o szybkości dyfuzji.

4.3. Zależność szybkości dyfuzji od temperatury

W niskich temperaturach szybkość reakcji determinują zjawiska w obszarze kinetycznym, a w wysokich temperaturach reakcje w obszarze dyfuzyjnym. Równanie opisujące zależność szybkości dyfuzji od temperatury ma postać podobna do równania Arrheniusa i dane jest wzorem 1.

$$w_{dyf} = const \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \tag{1}$$

Gdzie: w_{dvf} - szybkość dyfuzji

E_A - współczynnik dyfuzji

R - stała gazowa

T - temperatura

Obszary determinujące szybkość reakcji w zależności od temperatury procesu obrazowane są wykresem Arrheniusa (rysunek 4.2).







Rysunek 4.2. Obszary determinujące szybkość reakcji w zależności od temperatury

4.4. Zależności opisujące proces dyfuzji

Podstawowym prawem opisującym dyfuzję jest I prawo Ficka. Mówi ono o tym, że szybkość dyfuzji zależy od ujemnego gradientu stężeń danej substancji, oraz od współczynnika dyfuzji. Równanie to dane jest wzorem 2:

$$Q_m = -DA \frac{dc}{dx} \tag{2}$$

Gdzie: Q_m - masowe natężenie przepływu

D - współczynnik dyfuzji *A* - płaszczyzna powierzchni dyfuzji $\frac{dx}{dc}$ - gradient stężenia substancji

W przypadku cząsteczek kulistych współczynnik dyfuzji dany jest wzorem 3:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \tag{3}$$

Gdzie: k_B - stała Boltzmanna

1

T - temperatura

 η - lepkość rozpuszczalnika

r - promień cząsteczki

Gdy katalizowana reakcja zachodzi w obszarze dyfuzyjnym szybkość jej można przyśpieszyć poprzez zwiększenie liniowej prędkości przepływu reagentów. Wszystkie etapy transportu reagentów wnoszą wkład do całkowitego oporu, jaki jest stawiany strumieniowi przepływającego płynu (ciecz lub





gaz). Opór ten powoduje wzrost ciśnienia przepływającego strumienia płynu, gdy dokonujemy pomiaru przed złożem katalizatora), bądź spadku ciśnienia po przejściu przez reaktor. Całkowity opór przepływu płynu rzeczywistego dany jest wzorem 4, zwanym równaniem Darcy-Weisbacha:

$$Z = \frac{\Delta p}{\rho g} = \lambda \frac{l w^2}{d_z 2g} \tag{4}$$

Gdzie: Z - całkowity opór przepływu

 Δp - spadek ciśnienia

 ρ - gęstość płynu

g - przyśpieszenie ziemskie

l - długość reaktora

- w prędkość przepływu
- d_z średnica zastępcza reaktora

Średni czas przebywania cząstek w reaktorze zależy od objętości reaktora, i od natężenia przepływu. Dany jest wzorem 5.

$$\bar{\beta} = \frac{V_r}{Q_V} \tag{5}$$

Gdzie: $\bar{\beta}$ - średni czas przebywania cząstek w reaktorze

 V_r - objętość reaktora

 Q_V - objętościowe natężenie przepływu





POMPA POWETRZA

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

4.5. Ćwiczenie

Cel ćwiczenia:

Badanie wzrostu ciśnienia reagentów spowodowanego oporem złoża katalizatora, w zależności od rodzaju wypełnienia.

Przyrządy i sprzęt:

- reaktor przepływowy ze szkła kwarcowego
- wata kwarcowa
- taśma uszczelniająca
- złącze śrubowe (trójnik)
- klucz płaski
- przepływomierz bąbelkowy
- przyrząd do pomiaru ciśnienia
- pompa powietrza
- materiały katalityczne o różnym uziarnieniu

<u>Wykonanie:</u>

- Ustawić prędkość liniową przepływu gazu za pomocą przepływomierza bąbelkowego na 40ml/min
- Umieścić watę kwarcową w reaktorze, i skręcić go według schematu (rysunek 3) (końcówka reaktora musi być owinięta taśmą izolacyjną)
- 3. Zmierzyć wzrost ciśnienia spowodowany oporami reaktora bez wypełnienia
- 4. Umieścić w reaktorze katalizator w ilości podanej przez prowadzącego
- 5. Zmierzyć wzrost ciśnienia spowodowany oporami reaktora ze złożem katalizatora
- 6. Rozkręcić i oczyścić reaktor
- 7. Zmierzyć długość i średnicę reaktora

Opracowanie:

- 1. Wyliczyć opór stawiany przez złoże katalizatora
- 2. Porównać wyniki otrzymane dla katalizatorów o różnym uziarnieniu i dla różnych ilości badanego złoża
- 3. Obliczyć średni czas przebywania cząstek w reaktorze
- 4. Wyciągnąć wnioski z przeprowadzonego ćwiczenia



Rysunek 4.3. Schemat układu pomiarowego (reaktor przepływowy ze stałym złożem)





Literatura

- 4. Bortel E., Koneczny H., Zarys technologii chemicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992
- 5. Grzybowiska-Świerkosz B., Elementy katalizy heterogennej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993
- 6. Atkins P. W., Chemia fizyczna Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007





5. Badania termicznej obróbki prekursorów katalitycznych metodami analizy termicznej (TA) oraz formowanie monolitów ceramicznych metodą "gelcasting".

Ćwiczenie opracował dr Marcin Molenda







5.1. Metody analizy termicznej (TA)

Pojęcie metody analizy termicznej (TA) odnosi się do szeregu metod analitycznych, w których określoną właściwość układu mierzy się jako funkcję zmian programu termicznego (al. zmiany temperatury). Rozróżniamy metody termoanalityczne:

- związane ze zmianą masy,
- związane ze zmianą temperatury,
- związane ze zmianą entalpii.

W tabeli 5.1 przedstawiono wybrane metody termiczne w analizie chemicznej.

Nazwa		Właściwość	Aparatura
Analiza termograwimetryczna (ang. <i>Thermogravimetry</i>)	TG	zmiana masy	termowaga
Róznicowa termograwimetria (ang. <i>Derivative thermogravimetry</i>)	DTG	zmiana masy	termowaga
Analiza wydzielonego gazu (ang. <i>Evolved gas-analysis</i>)	EGA	detekcja gazu	analizator gazów
Różnicowa analiza termiczna (ang. <i>differential thermal analysis</i>)	DTA	ciepło wydzielane lub pochłaniane	aparatura do DTA
Skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. <i>differential scanning calorimetry</i>)	DSC	ciepło wydzielane lub pochłaniane	różnicowe kalorymetry
Miareczkowanie termometryczne (ang. <i>Thermometric titration</i>)	TT	pomiar zmian temperatury	kalorymetry

Tabela 5.1. Metody analizy termicznej

5.2 Analiza termograwimetryczna – TGA

Termograwimetria (TG) jest techniką najczęściej stosowaną spośród metod analizy termicznej. W metodzie TG mierzy się masę substancji analizowanej jako funkcję zmian temperatury. Krzywa TG przedstawia wykres zależności zmian masy próbki jako funkcję temperatury (*T*) lub czasu (*t*). Do pomiarów TG stosowane są termowagi, które umożliwiają ciągły zapis masy próbki w procesie jej ogrzewania. Na rysunku 5.1. przedstawiono przykłady krzywych TG w przypadku podgrzewania trzech różnych związków:





AgNO₃, Hg₂CrO₄, CaC₂O₄·H₂O. Krzywe te pozwalają na następujące obserwacje:

- AgNO₃ związek ten jest trwały do temp. 473°C, a następnie rozkłada się z wydzieleniem NO₂ i O₂. Powyżej temp. 608°C pozostaje metaliczne srebro.
- Hg₂CrO₄ związek jest trwały do temp. 256°C, a następnie rozkłada się według reakcji:

 $Hg_2CrO_4 \rightarrow Hg_2O + CrO_3$

Z kolei powyżej temp. 256°C obserwujemy sublimację Hg_2O , do temp. 671°C. Powyżej tej temperatury pozostaje CrO_3 .

3. CaC₂O₄ H₂O – jest to przykład związku, który ulega rozkładowi w sposób wielostopniowy.

Zachodzą mianowicie następujące reakcje: $CaC_2O_4 \cdot H_2O \xrightarrow{100-226^\circC} CaC_2O_4 + H_2O$ $CaC_2O_4 \xrightarrow{398-420^\circC} CaCO_3 + CO$

 $CaCO_3 \xrightarrow{660-838^{\circ}C} CaO + CO_2$

473°C 608°C 256°C nasa próbki [mg] 52°C 671°C 100°C 3 940°C 398°C 18°C 226°C 660°C 420°C) 100 mg 838°C temperatura [°C]

Rysunek 5.1. Krzywe TG rozkładu: 1-AgNO₃, 2-Hg₂CrO₄, 3-CaC₂O₄·H₂O

Krzywe TG przedstawione na rysunku 5.1 obrazują typowe przemiany masy podgrzewanej próbki jako funkcji wzrostu temperatury. Na krzywych wyróżniamy dwa obszary:

- obszary plateau, w których nie zachodzi zmiana masy,
- obszary, w których obserwujemy zmiany masy na skutek wydzielania lotnych sk³adników próbki.

Zamiast krzywych TG lub obok tych krzywych często wykreśla się różnicowe krzywe termograwimetryczne (DTG), będące pierwszą pochodną krzywej TG. Na rysunku 5.2 przedstawiono krzywą TG i DTG w przypadku analizy termicznej dwóch związków: MgCO₃ i CaCO₃. Na krzywej TG trudno rozróżnić obszar odpowiadający MgCO₃ od obszaru rozkładu CaCO₃. Natomiast krzywa DTG daje dwa wyraźne piki.









5.3 Analiza wydzielonego gazu (EGA)

Rozwój aparatury pozwala obecnie w procesie termograwimetrycznym analizować poszczególne składniki gazowe wydzielane z podgrzewanej próbki. Służa do tego celu różnego typu detektory, a m.in.:

- 1. spektrometr mas (np. QMS),
- 2. spektrofotometr FTIR
- 3. detektor płomieniowo-jonizacyjny,
- 4. detektor termokonduktometryczny,
- 5. detektory ciśnieniowe,
- 6. detektory chemiczne z komórkami do miareczkowania.

 $\Delta 7$

Metodę TG w połączeniu z chromatografią gazową można zakwalifikować jako pirolityczną chromatografię gazową. Metoda EGA jest przydatnym narzędziem badania różnych grup związków organicznych w tym polimerów.

5.4 Różnicowa analiza termiczna (DTA) i różnicowa analiza kalorymetryczna (DSC)

Różnicowa analiza termiczna (DTA) jest techniką, w której mierzy się różnicę między temperaturą badanej próbki i próbki odniesienia jako funkcję temperatury pieca, w którym próbki są umieszczone. Typowy przykład krzywej DTA przedstawiono na rysunku 5.3.

Krzywa DTA wskazuje różnicę temperatur (Δ T). Pik dodatni oznacza, że w układzie zachodzi reakcja egzotermiczna, a pik ujemny wskazuje na to, że w układzie zachodzi reakcja endotermiczna. Na rysunku 5.4 przedstawiono schemat ideowy zestawu do badania krzywych DTA. W bloku ogrzewczym są umieszczone dwa tygle: w jednym znajduje się substancja badana, a w drugim próbka odniesienia, nie ulegająca przemianom termicznym w badanym zakresie temperatury (al. A1₂O₃). W tyglu odniesienia jest umieszczone jedno spojenie termoogniwa, a w tyglu z próbka badana drugie. W miarę ogrzewania próbek obserwuje się zachodzące w nich przemiany termiczne. Współczesne aparaty do badania krzywych DTA (a także DSC) sa



Rysunek 5.4. Schemat aparatury do badań DTA/DSC; B - czujnik temperatury bloku, S - czujnik temperatury próbki, R - czujnik temperatury próbki odniesienia (wzorca)

układami sprzężonymi z komputerem (rys. 5.4). Na rysunku 5.5 przedstawiono krzywą DTA minerału haloizytu — $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.







UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Techniką DTA można uzyskać jakościowe dane na temat przemian w próbce spowodowanych ogrzewaniem.

Ilościowe dane o przemianach cieplnych w badanej substancji można osiągnąć techniką skanningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). W metodzie tej, zamiast bloku grzewczego stosowanego w DTA, zastosowano kalorymetr różnicowy. Różnicowa analiza termiczna znalazła zastosowanie w chemii polimerów, metalurgii, mineralogii, w przemyśle ceramicznym, a także w przemyśle farmaceutycznym.

Metoda DTA (DSC) jest szczególnie przydatna do:

- badania zmian strukturalnych w ciałach stałych,
- wyznaczania punktu topnienia i określania czystości ciał stałych (szczególne zastosowanie znajduje w analizie proszkowych preparatów farmaceutycznych).

5.5 Techniki łączone

Już od wielu lat funkcjonują aparaty pozwalające na pomiary:

- krzywej termograwimetrycznej (TG),
- różnicowej krzywej termograwimetrycznej (DTG),
- różnicowej krzywej termicznej (DTA),
- krzywej przedstawiającej temperaturę pieca (T),

i to wszystko w jednym eksperymencie. Na rysunku 5.6 przedstawiono taki wykres nazywany derywatogramem.



Rysunek 5.5. Krzywa DTA minerału haloizytu Al₂Si₂O₅.(OH)₄



Rysunek 5.6. Przykład derywatogramu

5.6 Formowanie nowoczesnych materiałów ceramicznych metodą "gelcasting"

Jedną z metod formowania wyrobów w przemyśle ceramicznym (np. do formowania nośników katalitycznych) jest metoda odlewania tzw. gęstw odlewniczych. Proces "gelcasting" jest połączeniem klasycznej metody odlewania zawiesiny ceramicznej i procesu tworzenia usieciowanego polimeru poprzez polimeryzację "*in situ*". Technika ta umożliwia formowanie materiałów ceramicznych o skomplikowanych kształtach jak również folii ceramicznych. Odpowiednio dobrana kompozycja polimerowa oraz dodatek upłynniacza zapewniają uzyskanie przez gęstwę optymalnych właściwości reologicznych pozwalających na formowanie materiałów ceramicznych charakteryzujących się dużą gęstością, niską porowatością, wysoką wytrzymałością mechaniczną przed i po spiekaniu.

- 1. Przygotowanie roztworu monomerów:
 - akrylamid 4,5 g
 metakrylamid 0,5 g
 HEMA 1,6 cm³
 - NMBA 3.5 cm³ roztworu 0.8% wag.
 - $H_2O 24 \text{ cm}^3$
- 2. <u>Przygotowanie gęstwy ceramicznej</u>:
 - proszek Al.₂O₃ 40 g
 - roztwór monomerów 9 cm³
 - kwas cytrynowy 11 kropli roztworu 10% wag.

Uzyskaną zawiesinę (gęstwę ceramiczną) upłynnia się na mieszadle magnetycznym w czasie 5h w szczelnie zamkniętym naczyniu.

3. Polimeryzacja gęstwy ceramicznej:

Do upłynnionej gęstwy ceramicznej dodaje się 1 cm³ 5% roztworu $K_2S_2O_8$ (inicjator) oraz 10 kropli TEMED (aktywator) i dokładnie homogenizuje. Polimeryzacja gęstwy rozpoczyna się po ok. 5 minutach od momentu dodania inicjatora i aktywatora i w tym czasie musi zostać wykonany odlew do formy lub na folię. Po zakończonym procesie polimeryzacji wilgotny półfabrykat wyjmuje się z formy i suszy w warunkach pokojowych lub w suszarce w odpowiednio dobranych warunkach. Po wysuszeniu odlewu uzyskuje się tzw. *green body*, które poddaje się procesowi spiekania w temperaturze odpowiednio dobranej dla danego materiału ceramicznego. Na tym etapie określenie optymalnych warunków suszenia a następnie spiekania określa się przy użyciu technik analizy termicznej. W ten sposób wyznacza się parametry procesu suszenia zapewniające uzyskanie półproduktu *green body* o odpowiedniej wytrzymałości (brak pęknięć) i zachowanej proporcji kształtu.

6. Oznaczanie centrów kwasowych na powierzchni katalizatorów na przykładzie Temperaturowo Programowanej Desorpcji amoniaku (TPD – NH₃)

(Temperature Programmed Desorption) Ćwiczenie opracował mgr Andrzej Kowalczyk

6.1 Centra kwasowe.

Kwasowy charakter powierzchni katalizatora obejmuje zagadnienia związane zarówno z naturą (centra Lewisa, Brønsteda), stężeniem, jak i mocą centrów kwasowych.

Kwasy są to substancje zdolne do odszczepienia protonu (kwasy Brønsteda). Według teorii Lewisa kwasem jest substancja zdolna do przyjęcia pary elektronowej. Definicje te, choć dotyczą cieczy obowiązuj także w odniesieniu do ciał stałych, na powierzchni których obecne są centra kwasowe. Rolę centrów kwasowych Lewisa pełnią koordynacyjnie nienasycone kationy. Aniony zawierające wodór mogą dysocjować z wytworzeniem protonów – otrzymujemy wówczas centra kwasowe Brønsteda. Na powierzchni ciała stałego mogą być również obecne centra zasadowe, które stanowią powierzchniowe aniony.

6.1.1 Centra kwasowe na przykładzie glinokrzemianów

Wprowadzenie atomów glinu do struktury SiO₄ prowadzi do powstania centrów kwasowych. Wobec faktu, że każdy atom trójwartościowego glinu wprowadzony do sieci tetraedrów SiO₄ związany jest z czterema anionami tlenowymi, tetraedr AlO₄ ma ładunek (-1). Dla zachowania elektroobojętności sieci glinokrzemianów konieczna jest zatem obecność kationów, kompensujących ładunek ujemny.

Rysunek 6.1. Powstawanie centrów kwasowych typu Brønsteda na powierzchni glinokrzemianów

Najprostszym sposobem zrównoważenia ładunku jest wprowadzenie protonu, co prowadzi do powstania powierzchniowych grup OH o charakterze mocnych centrów kwasowych typu Brønsteda. Ich powstawanie można wytłumaczyć przyjmując dysocjacyjną adsorpcję cząsteczki wody, zachodząca na jonie Np. (Rysunek 6.1). Jon glinu na powierzchni, otoczony przez trzy czterowartościowe atomy Si, ma charakter elektrofilowy dzięki przesunięciu ładunku od jonu Np.³⁺ do jonów Si⁴⁺. Może on zatem przyjąć grupę hydroksylową, powstałą przez odszczepienie protonu z cząsteczki wody. Proton ten zostaje związany z sąsiadującym jonem tlenkowym. Powstałe ugrupowanie Si-OH-Al jest silnie spolaryzowane i ma charakter mocnego kwasu. Przy wygrzewaniu glinokrzemianów powyżej ok. 700K następuje dehydratacja powierzchni. Usunięcie cząsteczki wody z centrum kwasowego Brønsteda prowadzi do ekspozycji jonu glinu o własnościach akceptora pary elektronów, to znaczy do powstania centrum kwasowego typu Lewisa (Rysunek 6.2). Na powierzchni katalizatorów glinokrzemianowych w

temperaturze reakcji katalitycznych mamy do czynienia zarówno z centrami typu Brønsteda, jak i Lewisa.

Rysunek 6.2. Powstawanie centrów kwasowych typu Lewisa na powierzchni glinokrzemianów

6.2. Kwasowość – po co ją badać?

Katalizatory kwasowe należą do jednych z najważniejszych kategorii katalizatorów heterogenicznych. Stosowane są w licznych reakcjach chemicznych realizowanych również w skali przemysłowej, takich, jak np.:

- kraking katalityczny ropy naftowej i jej produktów,
- alkilowanie benzenu,
- izomeryzacja ksylenów,
- hydratacja etylenu
- wytwarzanie eterów alkilowych,
- DeNOx katalityczna redukcja tlenków azotu,

przebiegających na centrach kwasowych.

Reakcje te zachodzą zazwyczaj za pośrednictwem karbokationu, który powstaje w wyniku oddziaływania cząsteczki reagenta z centrami kwasowymi katalizatora. Poznanie własności kwasowych ciał stałych ma więc zasadnicze znaczenie dla katalizy.

Znaczenie praktyczne katalizatorów o charakterze kwasowym jest przyczyną dużego zainteresowania metodami pomiaru kwasowości powierzchni ciał stałych. Opracowana szereg metod badania kwasowości powierzchni ciała stałych, najszerzej stosowane z nich to:

- miareczkowanie zasadami (np. butyloaminą) wobec wskaźników kwasowo zasadowych tzw. Metoda indykatorowa
- pomiary mikrokalorymetryczne adsorpcji zasad (np. amoniaku)
- badania spektroskopowe IR adsorpcji amoniaku lub pirydyny
- pomiary temperaturowo programowana desorpcja zasad (np. amoniaku)

6.3. Jak można wyznaczyć kwasowość?

6.3.1 Badania metodą spektroskopii w podczerwieni

Nie wszystkie z przedstawionych powyżej metody rozróżniają centra kwasowe typu Brønsteda od centrów typu Lewisa. Rozróżnienie takie ma znaczenie zasadnicze dla katalizy, bowiem, jak wspomniano oddziaływanie centrów Brønsteda z cząsteczkami reagentów jest zupełnie inne niż oddziaływanie centrów Lewisa. Rozróżnienie takie jest możliwe dzięki zastosowaniu spektroskopii IR.

Zasada tej metody oparta jest na zdolności do tworzenia przez powierzchniowe grupy OH wiązań wodorowych z cząsteczkami zasad. Przy tworzeniu wiązania wodorowego O-H…Y pomiędzy grupą hydroksylową a grupą funkcyjną zasady (Y) następuje przemieszczenie protonu, a tym samym odpowiedniego pasma grupy OH w widmie IR. Przesunięcie to jest tym większe, im większa jest kwasowość grupy OH i im większa jest moc zasady. Czyli dla tej samej zasady przesunięcie pasma powinno zmieniać się zgodnie z kwasowością grupy wodorotlenowej. Pozwala to na ocenę kwasowości ciała stałego na tej drodze.

Do badań kwasowego charakteru powierzchni wykorzystywany jest zakres drgań rozciągających grup OH oraz rozciągających i deformacyjnych drgań adsorbowanej zasady (1400 – 4000cm⁻¹). Izolowane grupy OH, niezależnie od ich skłonności do odszczepiania protonu, dają pasma pochłaniania w przedziale ok. 3500-3800cm⁻¹.

Oprócz przesunięć w widmach IR związanych z grupą hydroksylową O-H, widoczne są również same pasma pochodzące od zaadsorbowanej zasady (pirydyna i amoniak) na powierzchni danych centrów kwasowych typu Brønsteda i Lewisa.

Cząsteczka amoniaku reagując z centrami kwasowymi Brønsteda, tworzy jony amoniowe (NH_4^+) , zaś reagując z centrami kwasowymi Lewisa, tworzy kompleksy, w którym para elektronowa amoniaku tworzy wiązanie koordynacyjne z elektrono akceptorowym centrum Lewisa (NH₃L). Dla jonu amonowego charakterystyczne jest pasmo 1450 cm⁻¹, zaś dla amoniaku związanego z centrum

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Lewisa pasmo około 1620 cm⁻¹ (Rysunek 6.4). Pasma te są nieobecne w widmie amoniaku gazowego lub sorbowanego fizycznie.

Cząsteczki pirydyny reagując z centrami kwasowymi Brønsteda, tworzą jony pirydyniowe (PyH^+), zaś reagując z centrami kwasowymi Lewisa – kompleks PyL. Dla jonu pirydyniowego charakterystyczne jest pasmo 1545 cm⁻¹, zaś dla kompleksu PyL pasmo około 1450 cm⁻¹ (Rysunek 4) Pasma te są nieobecne w widmie pirydyny wolnej lub sorbowanej fizycznie

Rysunek 6.4. Widmo IR amoniaku i pirydyny adsorbowanych na powierzchni katalizatorów kwasowych.

Zarówno pirydyna, jak i amoniak mogą być stosowane do badania obecności centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa na powierzchni katalizatora. W przypadku pirydyny pasma PyH^+ i PyL są znacznie węższe niż w przypadku pasm NH_4^+ praz NH_3L , są one dzięki temu o wiele lepiej "zauważalne" w widmie. Z kolei zaleta amoniaku jest łatwość dyfuzji nawet w bardzo wąskich porach katalizatorów zeolitycznych, które są niedostępne dla znacznie większych cząsteczek pirydyny.

Aby sprawdzić, czy na powierzchni znajduja się centra kwasowe Brønsteda, czy Lewisa, należy zaadsorbować amoniak lub pirydynę. Obecność w widmie IR pasm NH_4^+ lub PyH^+ wskazuje na obecność na powierzchni centrów Brønsteda, zaś pasm NH_3L lub PyL na obecność centrów Lewisa.

6.3.2. Temperaturowo Programowana Desorpcja (TPD). Desorbować? Ale co i po co?

Metoda TPD jest najszerzej stosowaną techniką termoprogramowaną. TPD znajduje zastosowanie do badania ciał stałych o złożonej morfologii i składzie chemicznym, jak metaliczne katalizatory nośnikowe czy zeolity. W metodzie tej, na powierzchni próbki chemisorbowany jest gaz, następnie po przepłukaniu układu gazem obojętnym, podnoszona jest temperatura i rejestrowane są zmiany stężenia desorbujących produktów. Technika ta może być stosowana pod ciśnieniem atmosferycznym ja i w próżni, gdzie można stosować znacznie szybsze programy termiczne (*flash desorption*). Adsorpcja prowadzona jest zawsze izotermicznie. Stosowane temperatury adsorpcji mieszczą się w szerokim zakresie – od kriogenicznych (np. H₂ lub N₂ na metalach), poprzez temperaturę pokojową (najczęściej stosowaną), do 70-200°C.

Najczęściej używane cząsteczki – sondy to: H₂, CO, CO₂, N₂, NO, SO₂, H₂S, H₂O i NH₃.

Jak wspomniano wyżej amoniak i pirydyna są stosowane do w badaniach kwasowości katalizatorów.

Kształt widma TPD pozwala określić ilość centrów adsorpcyjnych dla danego reagenta, ocenić ich względną moc. Z badań TPD można wyznaczyć również dyspersję fazy metalicznej.

6.3.3. Amoniak jako cząsteczka sonda

Zalety amoniaku jako cząsteczki sondy:

- małe rozmiary (3,70Å/3,11Å), które umożliwiają wnikanie w bardzo wąskie pory, w tym kanały i okna zeolitów o wielkości od około 4 Å;
- znaczna stabilność termiczna, dzięki której nie ulega on rozkładowi nawet w wysokich temperaturach;
- wystarczająco duża moc zasadowa, aby chemisorbować się na centrach kwasowych o szerokim spektrum mocy kwasowej.

Wady amoniaku:

- jest nieselektywny w odniesieniu do typu miejsc kwasowych, gdyż sorbuje się zarówno na centrach kwasowych Brønsteda jak i Lewisa oraz na niektórych centrach niekwasowych;
- aspekt ilościowy zależności pomiędzy ciepłem adsorpcji amoniaku a funkcją kwasową nie został dotąd dobrze poznany.

6.3.4. Temperaturowo Programowana Desorpcja amoniaku (TPD – NH₃). Pomiar.

Pomiar rozpoczyna się od tzw. Odgazowania badanej próbki katalizatora, proces ten polega na desorpcji z powierzchni katalizatora zaadsorbowanej z powietrza: wody, ditlenku węgla, azotu, tak aby za każdym razem startowe warunku pomiaru były jednakowe. Proces odgazowania prowadzi się wygrzewając próbkę w temperaturze do 500°C (lub niższej, jeśli natura próbki nie pozwala na zastosowanie wyższej temperatury) obserwując produkty odgazowania na widmie masowym. Po odgazowaniu temperaturę obniża się (zwykle do poziomu 70-150°C) i izotermicznie adsorbuje się pary amoniaku z mieszanki np.: 1% NH₃ w He, cząsteczki amoniaku służą jako sondy penetrująca pory, w których znajdują się centra kwasowe, proces ten również jest obserwowany na widmie masowym w celu określenia końca procesu sorpcji. Kolejnym etapem jest desorpcja sorbowanego fizycznie amoniaku, którą prowadzi się w temperaturze sorpcji już tylko w przepływie gazu nośnego (He). Po usunięciu fizysorbowanych form amoniaku uruchamia się proces desorpcja przy programowanym, liniowym wzroście temperatury (zwykle 10-20°C/min). Proces desorpcji amoniaku jest obserwowany na widmie masowym, na którym uzyskuje się profil jego desorpcji w funkcji temperatury.

6.3.5. Profil TPD amoniaku?

Na krzywych temperaturowo programowanej desorpcji amoniaku katalizatorów kwasowych np. zeolit Y – Rysunek 6.5, na ogół występują dwa piki, oznaczone na rysunku

Rysunek 6.5. Profile TPD-NH3 dla układów zeolitowych

literami LT (low-temperature peak) I HT (high-temperature peak). Pierwszy z nich pochodzi od amoniaku zaadsorbowanego fizycznie i zanika całkowicie po odgazowaniu w 100°C przez 16 h. Drugi odpowiada amoniakowi chemisorbowanemu na miejscach kwasowych.

6.3.6. Opracowywanie matematyczne profilu TPD?

Podczas interpretacji widm TPD – NH₃ często spotykaną trudnością jest nakładanie się pików desorpcyjnych. Rozdzielenie poszczególnych maksimów wymaga dekonwolucji danych, czyli matematycznego rozkładu krzywej eksperymentalnej na krzywe składowe (Rysunek 6.6). Przykład rozdziału profilu TPD-NH₃ na układzie tlenkowym ZrO₂-TiO₂, który w celu zwiększenia kwasowości był dodatkowo podany procesowi sulfonowania prezentuje Rysunek 6.

Krzywa 8 dopasowania Sygnał detektora 6 Krzywe dekonwolucji 4 Krzywa doświadczalna 2 0 200 100 300 400 500 600 Temperatura [°C]

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Rysunek 6.6. Przykład dekonwolucji krzywej TPD-NH₃.

6.4. Aparatura do pomiarów TPD

Wykorzystywany w ćwiczeniu układ do termodesorpcji amoniaku skalda się z następujących elementów:

- 1. Butle z gazami wyposażone w reduktory ciśnienia;
- 2. Regulatory przepływu ze sterownikiem;
- 3. Piec oporowy z reaktorem przepływowy;
- 4. Kontroler temperatury pieca wraz z czujnikiem temperatury;
- 5. Detektor, spektrometr masowy;
- 6. Komputer z oprogramowaniem do sterowania układem pomiarowym.

Rysunek 6.9. Schemat aparatury do TPD-NH₃.

6.5. Podsumowanie

Na tle innych często stosowanych metod oznaczania kwasowości, metoda TPD-NH3 odznacza się:

- stosunkowo krótkim czasem pomiaru;
- umożliwia oznaczenie zarówno ogólnego stężenia centrów kwasowych jak i ich mocy;
- aparatura stosowana do termodesorpcji amoniaku jest stosunkowo prosta i przez to relatywnie tania.

6.6. Ćwiczenie.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stężenia centrów kwasowych na powierzchni katalizatora metodą termodesorpcji amoniaku.

Wykonanie ćwiczenia można podzielić na cztery fazy

Faza I: Przygotowanie układu oraz próbki do pomiaru:

- 1. Odważenie 50 mg badanej próbki katalizatora
- 2. Umieszczenie próbki w reaktorze
- 3. Zamocowanie reaktora w piecu
- 4. Uruchomienie komputera oraz kontrolerów: przepływu, spektrometru masowego, pieca

- 5. Odkręcenie butli z mieszanką NH₃/He
- 6. Nastawienie przepływu oraz otwarcie kontrolera przepływu helu
- 7. Odpowiednie ustawienie zaworu naciekowego

Faza II: Odgazowanie próbki:

- 1. Uruchomienie pomiaru spektrometru masowego
- 2. Uruchomienie programu odgazowania w programie sterowania piecem (415°C)
- 3. Proces odgazowania prowadzić do momentu osiągnięcia przez linie 18 (woda) poziomu bazowego.
- 4. Po skończeniu procesu odgazowania schłodzić reaktor do temperatury sorpcji

Faza III: Sorpcja amoniaku i desorpcja fizysorbowanych form amoniaku:

- 1. W programie sterowania piecem ustawić izotermiczny program sorpcji amoniaku (70°C)
- 2. Uruchomić pomiaru spektrometru masowego.
- 3. Zamknąć kontroler przepływu helu i otworzyć kontroler przepływu dla mieszanki NH₃/He.
- 4. Proces sorpcji prowadzić do osiągnięcia przez linie 16 poziomu stałego (obserwujemy linie 16 ponieważ na linie 17 ma duży wpływ linia 18 pochodząca od pary wodnej)
- 5. Po ustaleniu się poziomu stałego dla linii 16, zamknąć kontroler przepływu na lini mieszanki NH₃/He i otworzyć kontroler przepływu helu.
- 6. W tym momencie następuje desorpcja fizysorbowanego amoniaku z powierzchni katalizatora.
- 7. Po powtórnym ustaleniu się stałego poziomu dla linie 16 zakończyć program sorpcji amoniaku

Faza IV: Termodesorpcja amoniaku:

- 1. Uruchomić pomiaru spektrometru masowego.
- 2. W programie sterowania pieca uruchomić program dla termodesorpcji amoniaku o parametrach: ogrzewanie od 70°C do 650°C z narostem temperatury 10°/minutę.
- 3. Po zakończeniu programu należy schłodzić reaktor

6.6.1. Opracowanie wyników i obliczenia

W procesie pomiaru uzyskujemy dwa pliki dla izotermicznej sorpcji amoniaku i termodesorpcji amoniaku. Pliki zawierają dwie kolumny danych, kolumnę sygnału z spektroskopu masowego i kolumnę dla temperatury próbki.

Z otrzymanych danych wykonuje się dwa wykresy dla sorpcji oraz dla termodesorpcji amoniaku. Wykres dla sorpcji amoniaku posłuży do kalibracji procesu termodesorpcji, określając intensywność sygnału ze spektroskopu masowego dla ustalonego stężenia przepływającej mieszanki gazu NH₃/He.

Rysunek 6.10. Sorpcja i desorpcja fizysorbowanego amoniaku (wartość sygnału przy max sorpcji).

Dla wykresu z termodesorpcji przeprowadza się dekonwolucję i oblicza powierzchnie pików.

Rysunek 6.11. Wykres termodesorpcji NH₃ (oryginalne dane z pomiaru dla Zeolitu Y)

6.6.3. Obliczenia kalibracyjne

Wyliczenie natężenia przepływu masowego:

do TPD używany gaz to 1% NH₃ w helu całkowity przepływ tego gazu wynosi 20 ml/min 20 ml/min \rightarrow 0,2 ml NH₃/min (bo 1% NH₃ w He) 1 mol - 22400 cm³ x <u>- 0,2 cm³</u> x = 8,93 · 10⁻⁶ mol

przepływ NH₃: $8,93 \cdot 10^{-6} \text{ mol/min} = 0,1488 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s} = 148,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/s} = 148,8 \text{ nmol/s}$

Następnie wyliczamy współczynnik w

$$w = \frac{148,8}{\max_{sorpcja}} \left[\frac{nmol}{s} \right] \cdot \frac{1}{m_{próbka}[g]} = \frac{148,8}{30,5} \left[\frac{nmol}{s} \right] \cdot \frac{1}{0,05[g]} = 97,6 \left[\frac{nmol}{s \cdot g} \right]$$

mnożąc otrzymany wykres z termodesorpcji przez współczynnik w otrzymujemy wykres zależności ilości desorbowanego amoniaku w ciągu sekundy na gram próbki od temperatury.

Rysunek 6.12. Wykres termodesorpcji NH₃ po dekonwolucij i kalibracji. (Pik 1 LT – niskotemperaturowy, Pik 2 HT – wysokotemperaturowy)

W celu pozbycia się wielkości czasowej należy pomnożyć wykres lub otrzymany wynik powierzchni pola pod wykresem przez współczynnik uwzględniający program termiczny do TPD czyli:

 $\frac{10^{\circ} \text{C}}{\text{min}} = \frac{10^{\circ} \text{C}}{60 \text{ s}} = \frac{1}{6 \text{ s}}$ i jeżeli pomnożymy przez 6, to otrzymamy liczbę centrów kwasowych

wyrażonych w nmol/g.

Na podstawie uzyskanych danych oblicza się ilość amoniaku chemisorbowanego na próbce katalizatora oraz powierzchniowe stężenie centrów kwasowych.

Wyniki pomiarów umieszczamy w tabeli.

	Całkowita	I pik	II pik
Powierzchnia piku, nmol/s·g	62264	45760	16504
Ilość nmol /g	373585	274561	99024
Stężenie centrów kwasowych, nmol/m ²	392	288	104

Naważka katalizatora: 0,050g Powierzchnia właściwa katalizatora: 953 m²/g

Literatura

- 1. "Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych" praca zbiorowa pod redakcją Mieczysławy Najbar, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego. Kraków 2000. [99 - 100, 108 -112, 213, 217 - 221].
- 2. "Elementy katalizy heterogenicznej" Barbara Grzybowska-Świrkosz, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993. [47 – 48,124 – 125, 143 – 144, 221 – 238]
- 3. "Kataliza heterogeniczna wybrane zagadnienia" Maria Ziółek, Izabela Nowak, Wydawnictwo naukowe UAM. Poznań 1999. [91-98]

7. Badanie aktywności i selektywności katalizatora w reakcji dopalania lotnych związków organicznych

Ćwiczenie opracowała mgr Zofia Piwowarska

7.1. Istota działania katalizatora

Kataliza jest to zjawisko polegające na zwiększeniu szybkości reakcji chemicznej i/lub skierowaniu reakcji na jedną z kilku możliwych termodynamicznie dróg, w obecności niewielkich ilości substancji zwanych katalizatorami. Katalizator nie zmienia położenia równowagi chemicznej, wpływa jedynie na szybkość dochodzenia do tego stanu.

Rozważmy prostą reakcję, w której z dwóch substratów X i Y powstaje produkt Z.

Przebiega ona poprzez pewien stan przejściowy [XY]*, zwany kompleksem aktywnym.

 $X + Y \rightleftharpoons [XY]^* \rightarrow Z$

Rys. 1

Warunkiem zajścia tej reakcji jest pokonanie przez cząsteczki substratów bariery energetycznej, czyli osiągnięcie energii aktywacji równej E_a (krzywa 1 na rys. 1).

Przebieg tej samej reakcji w obecności katalizatora (krzywa 2 na rys. 1) można opisać równaniem:

 $X + Y + K \rightleftharpoons [XYK]^* \to Z$

Kompleks aktywny w tym przypadku tworzy się z udziałem atomów lub jonów katalizatora, a energia jego tworzenia jest mniejsza w porównaniu z kompleksem aktywnym reakcji niekatalizowanej. Zatem udział katalizatora w reakcji polega na obniżeniu energii aktywacji.

7.2. Wielkości charakteryzujące działanie katalizatora

Do oceny działania katalizatora w danej reakcji służą dwie wielkości: aktywność i selektywność. Aktywność jest miarą działania przyspieszającego daną reakcję chemiczną, a selektywność miarą działania ukierunkowującego. Aktywność katalizatora A_k określa się jako różnicę między szybkością reakcji chemicznej zachodzącej w obecności katalizatora v_k i szybkością

reakcji bez udziału katalizatora vh.

 $A_{\mathbf{k}} = \mathcal{V}\mathbf{k} - \mathcal{V}\mathbf{h}$

Ponieważ zwykle $v_h \ll v_k$ jako miarę aktywności przyjmuje się szybkość reakcji w obecności katalizatora.

Inną, często stosowaną, miarą aktywności katalizatora jest określenie konwersji α , czyli stopnia przereagowania substratów.

$$\alpha = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\%$$

gdzie *c* jest stężeniem substratu, a *c*₀ to początkowe stężenie substratu (gdy reakcja jeszcze nie biegnie) Selektywność katalizatora *S*_i definiuje się jako stosunek ilości *c*_{p_i} jednego z kilku możliwych produktów reakcji (P_i) reakcji do całkowitej ilości produktów $\sum c_{p_i}$

$$S_i = \frac{c_{\mathbf{p}_i}}{\sum_i c_{\mathbf{p}_i}}$$

Zarówno aktywność jak i selektywność odnoszą się do działania katalizatora w danej reakcji.

7.3. Rodzaje katalizy

- homogeniczna katalizator i substraty występują w tej samej fazie
- heterogeniczna katalizator i substraty znajdują się w różnych fazach, a reakcja zachodzi na granicy faz katalizator–substraty
- enzymatyczna katalizatorami są polipeptydy

7.4. Centra aktywne na powierzchni katalizatora

Powierzchnia katalizatora nie jest jednorodna. W reakcji katalitycznej aktywność wykazuje nie cała powierzchnia katalizatora, lecz tylko jej niewielka część. Są to atomy, jony lub grupy atomów i jonów, które tworzą wiązanie (wiązania) z cząsteczkami reagującej substancji w procesie powstawania kompleksu aktywnego. Rolę centrów aktywnych mogą pełnić atomy na narożach i krawędziach płaszczyzn krystalograficznych lub defekty.

Ze względu na charakter chemiczny centra można podzielić na kwasowe i zasadowe (typu Brønsteda lub Lewisa) oraz centra redoksowe.

Obecność w reagentach nawet niewielkich ilości substancji, które z centrami aktywnymi tworzą bardzo trwałe połączenia powoduje szybki spadek aktywności katalizatora, tzw. zatruwanie.

7.5. Substancje stosowane jako katalizatory

Niektóre materiały katalityczne stanowi tylko jedna substancja, jednak w większości przypadków na katalizator składają się:

- faza aktywna, odpowiedzialna za reakcje chemiczną,
- nośnik, stosowany przede wszystkim dla rozwinięcia powierzchni,
- promotory zwiększające aktywność katalityczną.

Fazą aktywną najczęściej bywa metal, tlenek lub siarczek.

Faza aktywna	Typy reakcji
metale	uwodornienie, odwodornienie, całkowite utlenianie
siarczki	odsiarczanie, uwodornienie
tlenki metali bloku <i>d</i> (półprzewodniki)	całkowite i selektywne utlenianie oraz odwodornienie
tlenki metali grup głównych (izolatory)	odwodnienie
glinokrzemiany (zeolity)	izomeryzacja, kraking, alkilowanie

7.6. Etapy heterogenicznej reakcji katalitycznej

- 1. transport substratów reakcji z wnętrza fazy gazowej do zewnętrznej powierzchni katalizatora,
- 2. dyfuzja substratów w porach katalizatora do jego powierzchni wewnętrznej (w przypadku katalizatorów porowatych),
- 3. chemisorpcja przynajmniej jednego z substratów na powierzchni katalizatora,
- 4. reakcja powierzchniowa, w której następuje przekształcenie zaadsorbowanych substratów i powstanie produktów reakcji,
- 5. desorpcja produktów z powierzchni katalizatora,
- 6. transport produktów od wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni katalizatora do wnętrza fazy gazowej.

Etapy 1, 2, i 6 to procesy natury fizycznej i zależą od własności fizycznych substratów i tekstury katalizatora. Etapy 3-5 są natury chemicznej, ich szybkość zależy od rodzaju i struktury katalizatora.

7.7. Lotne związki organiczne

Lotne związki organiczne (LZO) są często nazywane VOC, co jest skrótem angielskiego określenia volatile organic compounds. Należą do nich węglowodory alifatyczne i aromatyczne, chlorowcopochodne węglowodorów, tlenowe związki alifatyczne, tlenowe i azotowe związki aromatyczne.

7.7.1. Źródła

Powstają one na skutek naturalnych procesów oraz w związku z działalnością człowieka. Te naturalne procesy to: uwalnianie gazu ziemnego ze skorupy ziemskiej, wybuchy wulkanów, procesy wegetacyjne niektórych organizmów.

Działalność człowieka to przede wszystkim procesy wydobywania, transportu i spalania paliw, przeróbka ropy naftowej, przemysł chemiczny, spożywczy, produkcja i stosowanie rozpuszczalników, utylizacja odpadów stałych, transport oraz hodowla.

7.7.2. Zagrożenia

Niekorzystny wpływ LZO na środowisko naturalne wiąże się z udziałem w powstawaniu ozonu, nadtlenku wodoru, azotanu nadtlenku acetylu (PAN). Mieszanina PAN, ozonu oraz innych produktów reakcji fotochemicznych w zanieczyszczonej atmosferze powoduje powstawanie smogu fotochemicznego.

7.7.3. Sposoby usuwania

- adsorpcja
- absorpcja
- kondensacja
- spalanie termiczne
- spalanie katalityczne

7.7.4. Katalityczne spalanie LZO

Katalityczne dopalanie LZO przebiega w niższych temperaturach, niż spalanie termiczne. Metale szlachetne (Pt, Pd) są od dawna znane jako katalizatory całkowitego utleniania. Mają jednak wady: wysoki koszt i podatność na dezaktywację w obecności związków chloru. Alternatywą są tlenki metali (Fe, Cr, Cu, Mn, Co, Ce).

Literatura:

Barbara Grzybowska-Świerkosz "Elementy katalizy heterogenicznej", Wydawnictwo Naukowe PWN

7.8 Ćwiczenie

7.8.1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie aktywności i selektywności katalizatora w reakcji utleniania metanolu.

Spalanie metanolu przebiega według reakcji: $2CH_3OH + 3O_2 = 2CO_2 + 4H_2O$ Możliwe są również reakcje utleniania: $2CH_3OH + O_2 = 2HCHO + 2H_2O$ $CH_3OH + O_2 = HCOOH + H_2O$ Tlenek węgla(IV) i para wodna są pożądanymi produktami reakcji, związki organiczne (metanal i kwas mrówkowy) niepożadanymi.

7.8.2. Układ pomiarowy i warunki prowadzenia reakcji

• Reagenty: CH₃OH i O₂

Tlen:

mieszanina 5% O_2 w He, stały przepływ 20 ml/min

Metanol:

Gaz płynący do reaktora nasyca się parami metanolu w saturatorze, w tej jego części, która jest w temperaturze pokojowej. Następnie gaz płynie przez palec znajdujący się w termosie z lodem i wodą (0°C). Tam część par się wymraża.

Stały przepływ gazu i stała temperatura saturatora zapewniają

taki sam skład mieszaniny reakcyjnej w kolejnych eksperymentach.

• Reaktor (rys. 7.2)

Reaktor przepływowy – mieszanina reakcyjna przepływa w sposób ciągły przez warstwę katalizatora. Złoże katalizatora leży na warstwie waty kwarcowej, koniec termopary znajduje się w złożu katalizatora.

• Program termiczny

Liniowy wzrost temperatury 10°C/min w zakresie temperatur 50-600°C

- Detekcja składników mieszaniny poreakcyjnej
- Po przejściu przez reaktor mieszaniny reakcyjnej część strumienia gazów Rysu jest kierowana przez kapilarę do spektrometru masowego i tam następuje rejestracja linii masowych odpowiadających substratom i produktom.
- Schemat aparatury

Rysunek 7.3 Schemat aparatury pomiarowej

7.8.3. Wykonanie ćwiczenia

Naważkę 100 mg katalizatora umieścić w reaktorze, na warstwie waty kwarcowej. Przykręcić reaktor, umieścić w nim termoparę. Włączyć przepływ mieszaniny gazowej – O_2 /He. Następnie włączyć program sterujący pomiarem. Po upływie ok. 1 minuty w linię, którą płynie gaz do reaktora wpiąć

Rysunek 7.2. Reaktor

saturator. Po zakończeniu programu termicznego zapisać plik z wynikami eksperymentu, wypiąć saturator, schłodzić reaktor.

7.8.4. Opracowanie wyników

1. Wyznaczanie stopnia konwersji

$$\alpha = \frac{c_0 - c}{c} \cdot 100\%$$

 c_0 – początkowe stężenie substratu (gdy reakcja jeszcze nie biegnie)

c – stężenie substratu

Miarą stężenia substratu jest intensywność linii masowej 31 (jest to główna linia metanolu).

Rys. 7.4

Na wykresie z danych ze spektrometru mogą się pojawić szumy, więc z rys. 7.4b odczytujemy wartości co 25°C i z nich tworzymy nowy wykres (rys. 7.4c).

2. Obliczanie selektywności

Mamy dwa możliwe produkty reakcji: CO₂ i HCHO. Dwutlenek wegla jest pożądanym produktem, więc obliczamy selektywność reakcji w kierunku tworzenia CO₂.

$$S_{\rm CO_2} = \frac{n_{\rm CO_2}}{n_{\rm CO_2} + n_{\rm HCHO}} \cdot 100\%$$

gdzie: $n_{\rm CO2}$ – liczba moli CO₂

*n*_{HCHO} – liczba moli HCHO

Nie znamy liczby moli produktów, ale wiedząc, że intensywności linii masowych są proporcjonalne do stężenia, a stężenie jest proporcjonalne do liczby moli, do wzoru na selektywność podstawiamy wartości odczytane z wykresów zależności intensywności linii masowych od temperatury.

Rys. 7.5 CO_2 – linia masowa 44, HCHO – linia 30.

Wartości odczytane z rys. 7.5a i rys 7.5b dla danej temperatury wstawiamy do wzoru na selektywność, a następnie sporządzamy wykres, jak na rys. 7.5c

Jako podsumowanie zbiorczy rysunek ze wspólną osią temperatur.

Rys. 7.6

8. Badanie aktywności katalizatora w reakcji rozkładu N₂O

Ćwiczenie opracowali mgr Małgorzata Rutkowska i mgr Paweł Boroń

8.1. Wstęp

8.1.1. Szkodliwy wpływ N₂O na środowisko

Podtlenek azotu, znany również jako "gaz rozweselający" przez długi czas uznawany był za substancję obojętną dla środowiska naturalnego i nie był przedmiotem zainteresowania naukowców czy też inżynierów. Jednakże w latach osiemdziesiątych dwudziestego wieku stwierdzono szkodliwe działanie tego tlenku w atmosferze poprzez:

a. Zwiększanie efektu cieplarnianego

N₂O obecny w atmosferze absorbuje promieniowanie podczerwone, przez co zwiększa efekt cieplarniany. Wkład tego tlenku w globalne ocieplenie może stanowić ok. 6%. Tlenek azotu(I) charakteryzuje się bardzo długim czasem życia w atmosferze, wynoszącym ok. 150 lat. Jego wskaźnik GWP (z ang. Global Warming Potential) jest 310 razy większy od jednego z najpopularniejszych gazów cieplarnianych, jakim jest CO₂.

b. Niszczenie warstwy ozonowej

Wpływ N₂O na warstwę ozonową nie jest bezpośredni. W wyniku reakcji zachodzących w wyższych warstwach stratosfery z gazu tego powstają inne tlenki azotu, które reagują z ozonem niszcząc powłokę ochronną.

Do połowy 20 wieku stężenie tej substancji w atmosferze utrzymywało się na stałym poziomie (270 ppb) natomiast w kolejnych latach stężenie N₂O w atmosferze wzrastało o około 0.2-0.3% rocznie.

W związku z szybkim tempem zmian klimatu na konferencji UNFCC (z ang. United Nations Framework on Climate Change) w Kyoto w 1997 zatwierdzono wytyczne dotyczące redukcji sześciu najniebezpieczniejszych gazów cieplarnianych (CO₂, NH₄, N₂O, HFC, PFC, SF₆) w latach 2008-2012. Pierwszy etap do 2010 r. obejmował 8% -ową redukcję poziomu N₂O z roku 1990.

8.1.2. Źródła emisji N₂O

Do wzrostu emisji N₂O przyczyniają się zarówno źródła naturalne jak i antropogeniczne. Do źródeł naturalnych możemy zaliczyć: procesy biologiczne zachodzące w glebach i oceanach oraz procesy chemiczne zachodzące w atmosferze.

Antropogeniczne źródła emisji podtlenku azotu można podzielić na dwie grupy:

- a. <u>Źródła emitujące gazy o dużej zawartości N₂O.</u> Przykładem może być instalacja do produkcji kwasu adypinowego (gazy poprocesowe zawierają około 20% podtlenku azotu). W tym przypadku poszukuje się technologii wykorzystującej N₂O jako "łagodny" utleniacz. Jedna z takich technologii, opracowana w USA dotyczyła zastosowania odpadowego podtlenku azotu jako utleniacza w procesie konwersji benzenu do fenolu.
- <u>Źródła emitujące gazy o małej zawartości N₂O</u> (poniżej 0.5%). Przykładem mogą być instalacje przemysłowe, w których utleniany jest amoniak, a jako produkt uboczny tej reakcji powstaje N₂O (produkcja nawozów sztucznych, kwasu azotowego(V)). W tym przypadku najbardziej obiecującą metodą obniżenia emisji N₂O do atmosfery jest jego katalityczny rozkład do produktów bezpiecznych dla środowiska azotu i tlenu (1).

$$2N_2O = 2N_2 + O_2 \tag{1}$$

8.1.3. Katalizatory – rodzaje oraz warunki pracy

Reakcję tę można prowadzić zarówno w warunkach wysokotemperaturowych (zbliżonych do temperatur utleniania amoniaku 800-950°C), jak i w znacznie niższych temperaturach (250-450°C) tuż przed odprowadzeniem gazów poprocesowych do atmosfery.

W przypadku procesów wysokotemperaturowych od katalizatorów, oprócz wysokiej aktywności katalitycznej, wymaga się również dużej stabilności termicznej (praca katalizatora w bardzo wysokich temperaturach 800-950°C). Wśród materiałów spełniających te wymagania wymienia się perowskity, majenit i różnego rodzaju układy spinelowe.

Wśród katalizatorów badanych w procesie niskotemperaturowego rozkładu N₂O można wyróżnić trzy podstawowe typy materiałów katalitycznych:

- Metale szlachetne zwykle osadzone na wysokopowierzchniowych nośnikach (Rh, Pt, Pd na nośnikach ZnO, CeO₂, Al₂O₃, ZSM-5).
- Tlenki metali przejściowych, ze szczególnym uwzględnieniem układów tlenkowych zawierających kobalt. W tej grupie katalizatorów szczególną role odgrywa spinel kobaltowy Co₃O₄ rozproszony na różnych nośnikach (CeO₂, Al₂O₃, Mn_xO_y, ZnO, MgO).

UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ SPOŁECZNY

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

 Zeolity, ze szczególnym uwzględnieniem zeolitów modyfikowanych żelazem: ZSM-5, ZSM-12, Y, Beta.

Niezależnie od temperatury pracy katalizatora użyty materiał musi być aktywny katalitycznie w obecności wszystkich składników gazów poprocesowych (np. NO (10%), H₂O (16%), O₂ (7%)) oraz nie wykazywać aktywności katalitycznej w reakcji rozkładu NO (pożądanego produktu procesu utleniania amoniaku).

Bez użycia katalizatora rozkład N₂O z mierzalną konwersją zaczyna zachodzić w temperaturach powyżej 600°C. Dlatego prowadzone są badania nad opracowaniem katalizatora umożliwiającego rozkład N₂O w niższej temperaturze i z większą wydajnością, albo materiału katalitycznego, którego struktura będzie stabilna w znacznie wyższych temp. (w procesie rozkładu wysokotemperaturowego).

8.1.4. Mechanizm rozkładu N₂O

Reakcje elementarne rozważane jako składowe rozkładu N₂O przedstawione są za pomocą równań 2-11. Według najczęściej rozważanych hipotez pierwszym etapem rozkładu jest chemisorpcja N₂O na powierzchni katalizatora (równanie 2), po którym następuje desorpcja cząsteczki O₂ (równanie 3). W literaturze pojawiają się również koncepcje zakładające adsorpcję N₂O (równanie 4) i reakcję powierzchniową, w wyniku której powstaje cząsteczkowy azot (równanie 11). Jednak zdecydowana większość naukowców zgodna jest, co do tego, że zaadsorbowana cząsteczka N₂O nie bierze udziału w rozkładzie.

$N_2O + * \rightarrow N_2 + O*$	(chemisorpcja N_2O)	(2)
$2\mathrm{O}^{\boldsymbol{*}} \leftrightarrow \mathrm{O}_2 + 2^{\boldsymbol{*}}$	(desorpcja/adsorpcja cząsteczki O2)	(3)
$N_2O + * \rightarrow N_2O*$	(adsorpcja N_2O)	(4)
$N_2O \rightarrow N_2 + O \ast$	(reakcja powierzchniowa)	(5)
$N_2O + O^* \rightarrow N_2 + O_2 + *$	(mechanizm - Eleya-Rideala)	(6)
$\mathrm{O_2} + * \rightarrow \mathrm{O_2} * \rightarrow 2\mathrm{O} *$	(nieodwracalna adsorpcja tlenu)	(7)
$\mathrm{N_2O} + \mathrm{O^*} \rightarrow \mathrm{N_2} + \mathrm{O_2^*}$	(mechanizm - Eleya-Rideala)	(8)
$O_2^* + * \leftrightarrow 2O^*$	(dysocjacja zaadsorbowanego tlenu)	(9)
$N_2O + * \leftrightarrow N_2O *$	(adsorpcja N_2O)	(10)
$N_2O^{\boldsymbol{*}} \rightarrow N_2 + O^{\boldsymbol{*}}$	(reakcja powierzchniowa)	(11)
* - centrum aktywne		

UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ SPOŁECZNY

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Etapem limitującym szybkość reakcji jest proces desorpcji tlenu z powierzchni katalizatora, przy czym desorpcja poprzez rekombinację dwóch atomów tlenu zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora (wzór 3) jest pomijalna w stosunku do mechanizmu zobrazowanego równaniem 6.

Tlen powstały w wyniku rozkładu N₂O opuszcza powierzchnię katalizatora, głównie w wyniku reakcji zachodzącej wg mechanizmu Eleya-Rideala (ER). Mechanizm ten zakłada, że w trakcie reakcji chemicznej tylko jeden z reagentów jest zaadsorbowany na powierzchni katalizatora, a drugi obecny jest w fazie gazowej. Mechanizm ten na przykładzie reakcji opisanych równaniami 6 i 8 przedstawiono schematycznie na rysunku 8.1.

Rysunek 8.1. Schemat wybranych etapów rozkładu N2O wg. mechanizmu Eleya-Rideala

Innym mechanizmem reakcji katalitycznej jest mechanizm Langmuira-Hinshelwooda, w którym obie cząsteczki reagentów adsorbują na powierzchni. W wyniku zderzeń poruszających się cząsteczek powstają produkty reakcji, które desorbują z powierzchni.

Tlen obecny w gazach poprocesowych działa jako inhibitor reakcji rozkładu N₂O. W wyniku molekularnej adsorpcji i dysocjacji, zajmuje centra aktywne katalizatora i zmniejsza jego aktywność (równanie 3 i 9).

8.2. Detekcja produktów rozkładu N₂O za pomocą chromatografu gazowego (Rys. 8.2)

Rysunek 8.2. Chromatograf gazowy SRI 8610C

8.2.1. Zasada działania chromatografu gazowego

- Gaz nośny ze zbiornika przepływa przez regulator przepływu, osuszacz, odtleniacz oraz przepływomierz do dozownika, a następnie przez kolumnę i detektor. Najczęściej stosowanymi gazami nośnymi są wodór, azot, argon i hel. Przy wyborze gazu nośnego należy kierować się następującymi zasadami:
 - o brakiem reaktywności w stosunku do składników analizowanej próbki;
 - o wymaganiami związanymi z rodzajem stosowanego detektora;
 - o stopniem czystości gazu (duża wykrywalność tylko przy użyciu gazu o dużej czystości)
 - o dostępnością i ceną

UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ SPOŁECZNY

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

- Substancje badane do dozownika (gazy, ciecze i roztwory ciał stałych) wprowadzane są strzykawką lub zaworem dozującym. Za pomocą dozownika próbka wstrzykiwana jest do strumienia gazu nośnego.
- Składniki badanej próbki przenoszone są w strumieniu gazu nośnego do kolumny, gdzie następuje rozdzielenie składników. Kolumna chromatograficzna umieszczona jest w termostacie, a temperatura dozownika, kolumny oraz detektora regulowana jest za pomocą odpowiednich regulatorów.

W kolumnie chromatograficznej przebiega właściwy proces rozdzielania składników badanej mieszaniny, dlatego wybór jej wypełnienia ma decydujący wpływ na jakość wyniku analizy. Rozróżniamy następujące rodzaje kolumn:

- o pakowane (średnica wewnętrzna: 2-6mm ; długość: 1-3 metrów)
- o mikropakowane (0,8-1,2mm ; kilkanaście metrów)
- o kapilarne (0,2-0,6mm ; kilkadziesiąt metrów)
- o preparatywne (ponad 6mm ; kilka metrów)
- o mikrokapilarne (poniżej 0,1mm; kilkadziesiąt metrów)

Rurki kolumn są wytwarzane z materiałów nieaktywnych chemicznie i katalitycznie w stosunku do wypełnienia kolumn i chromatografowanych substancji (stal nierdzewna, szkło, rzadziej miedź i aluminium). Do analizy gazów stosuje się kolumny wypełnione adsorbentami. Można w nich analizować substancje o małych masach cząsteczkowych i dużej lotności.

Wpływ wypełnienia kolumny na rozdział chromatograficzny jest czynnikiem determinującym efektywność tego procesu. Dodatkowo efektywność rozdziału chromatograficznego zależy od rodzaju fazy nieruchomej i warunków chromatografowania (temperatura kolumny, natężenie przepływu gazu nośnego).

Adsorbenty, z punktu widzenia ich zastosowania w chromatografii gazowej, można podzielić na: **nieorganiczne, polimerowe, organiczne i węglowe** (Tab. 8.1). Główne cechy adsorbentów stosowanych jako wypełnienia kolumnowe to:

- o powierzchnia właściwa rzędu kilkuset m²/g materiału
- o odpowiednie rozmiary porów
- fizykochemiczne właściwości powierzchni (homogeniczność powierzchni bez fragmentów o większej aktywności sorpcyjnej)

Wśród adsorbentów nieorganicznych największe znaczenie w chromatografii mają sita cząsteczkowe (molekularne) będące naturalnymi lub syntetycznymi zeolitami – glinokrzemianami.

Tabela 8.1. Podział faz stacjonarnych (adsorbentów) stosowanych w GC.

	NIEORGANICZNE
Przykłady	Sita molekularne (zeolity, glinokrzemiany)
	Rozdzielanie azotu i tlenu, analiza azotu i gazów szlachetnych
Zastosowanie	(Ne, Ar, Xe), analiza chlorowodoru, chloru, związków siarki
Zastosowanie	(adsorbent: żel krzemionkowy), rozdzielanie nasyconych i
	nienasyconych węglowodorów (tlenek glinu).
	ORGANICZNE / POLIMEROWE
Przykłady	Porowate polimery (kopolimery styrenu i diwinylobenzenu)
	Rozdzielanie glikoli, aldehydów, alkoholi, analiza chloru i
	chlorowodoru ("Poropaki"), rozdział mieszanin substancji
	małocząsteczkowych (wody, alkoholi, ketonów, aldehydów),
Zastosowanie	rozdzielanie gazów trwałych (H2, N2, O2, Ar, CO, NO), rozdział
	związków polarnych, oddzielanie tlenku i ditlenku węgla od
	innych składników powietrza oraz węglowodorów ("HayeSep"
	oraz "Chromosorby")
	WĘGLOWE
Przykłady	Węgiel aktywny, sadze grafityzowane,
Zastosowania	Rozdział izomerów, analiza alkoholi, kwasów, amin, ketonów,
Lasiosowaille	fenoli, węglowodorów alifatycznych ("Carbopaki")

Substancje rozdzielone w kolumnie chromatograficznej trafiają do detektora. Istota działania detektora
polega na tym, że reaguje on na różnice właściwości fizykochemicznych samego gazu nośnego, jak i
tego gazu, w którym znajduje się substancja eluowana z kolumny. Obecnie w chromatografach stosuje
się detektory różniczkowe – obrazujące chwilowe zmiany właściwości eluatu (gazu nośnego
zawierającego składniki mieszaniny). Detektor powinien charakteryzować się następującymi cechami:

- **dużą czułością** (sygnał otrzymywany z detektora powinien być możliwie jak największy)
- znaczną wykrywalnością (granica wykrywalności tj. najmniejsza ilość substancji wywołująca sygnał).
- o dużą stabilnością wskazań sygnału chromatografowanej substancji i linii podstawowej
- jak najszerszym zakresem liniowości wskazań (charakteryzowany proporcjonalnością wielkości sygnału do stężenia substancji wykrywanej)
- Sygnały generowane przez detektor po wzmocnieniu we wzmacniaczu rejestrowane są w postaci pików – chromatogramu.

8.2.2. Detektory najczęściej stosowane w chromatografii gazowej

Detektor cieplno-przewodnościowy – TCD (Thermal Conductivity Detector, katarometr). W detektorze tym czujnikiem jest spirala (niklowa, wolframowa), której opór elektryczny zmienia się znacznie przy niewielkiej zmianie temperatury. Temperatura detektora musi być ustalona i utrzymywana na stałym poziomie. Kiedy z kolumny wypływa gaz nośny – temperatura, jak i przewodność czujnika nie zmienia się i na rejestratorze pojawia się linia prosta. W przypadku, gdy z kolumny wraz z gazem nośnym eluowana jest substancja chromatografowana o innym przewodnictwie, niż przewodnictwo gazu nośnego wówczas temperatura, a tym samym przewodność elektryczna czujnika wzrasta lub maleje. W wyniku tych zmian następuje odchylenie wskazań rejestratora od linii podstawowej, trwające tak długo jak długo substancja eluowana z kolumny omywa czujnik. Czułość detektora można zmieniać poprzez zmianę początkowej temperatury czujnika zmieniając natężenie płynącego przez niego prądu.

Detektor cieplno-przewodnościowy reaguje na wszystkie chromatografowane substancje z wyjątkiem gazu nośnego, nie niszcząc analizowanej próbki.

Detektor płomieniowo-jonizacyjny – FID (Flame Ionization Detector). Jest to jeden z najpowszechniej stosowanych detektorów w chromatografii gazowej. Jest to detektor stosowany do oznaczania zawartości w związków organicznych mieszaninach. Do jego działania konieczny jest wodór i sprężone powietrze (można zastąpić tlenem). Czułość oraz wykrywalność detektora FID zależą od natężenia przepływu gazów doprowadzanych. Niewłaściwie dobrany stosunek ilości gazów może być przyczyną gaśnięcia płomienia. W detektorze płomieniowo-jonizacyjnym pomiędzy dwoma elektrodami spalany jest wodór. W przypadku kiedy do płomienia dochodzi tylko gaz nośny wytwarzane są termojony tego gazu,

UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ SPOŁECZNY

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

generujące stały prąd jonowy (linia podstawowa zapisywana na taśmie rejestratora). Kiedy do płomienia wodorowego doprowadzana jest wraz z gazem nośnym substancja wymywana z kolumny dochodzi do jej spalenia, a w detektorze pojawia się większa ilość termojonów (produktów spalania). Prąd jonowy wzrasta i zapisywany jest w postaci piku na taśmie rejestratora w odcinku czasu odpowiadającym czasowi spalania się eluowanej substancji w płomieniu detektora.

Detektor FID jest szczególnie przydatny do wykrywania węglowodorów i ich pochodnych. Tlenki węgla można wykrywać na poziomie śladowym po ich katalitycznej przemianie w metan. Woda nie jest wykrywana przez detektor FID, ponieważ powstaje ona w czasie jego działania (spalania). Aby uniknąć skraplania się pary wodnej na ściankach detektora, nie może być on używany w temperaturze poniżej 100°C. Detektor płomieniowo-jonizacyjny, spalając próbkę, niszczy ją.

Literatura:

- W.C. Trogler, Phisical properties and mechanisms of formation of nitrous oxide, Coord. Chem. Rev. 187(1999) 303-327
- 2. J. Perez-Ramirez, F.Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn, Formation and control of N₂O in nitric acid production. Where do we stay today? Appl. Catal. Environ. 44 (2003)117-151
- Catalytic mechanisms. II. Eley, Rideal et al, Appl. Catal. A: General, Volume 122 No. 1-2 February 1995
- 4. Z. Witkiewicz, Podstawy Chromatografii, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000
- 5. Z. Witkiewicz, J. Hetper, Chromatografia gazowa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001

8.3. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie aktywności katalitycznej materiału wybranego każdorazowo przez prowadzącego, w reakcji rozkładu podtlenku azotu (N₂O). Eksperyment wykonywany jest w mikroreaktorze przepływowym połączonym z chromatografem gazowym (GC), pełniącym rolę detektora w tym układzie.

8.4. Wykonanie

- Odważyć 100 mg próbki i umieścić ją na wacie kwarcowej w reaktorze
- Reaktor umieścić w piecu, podłączyć dopływ i odpływ mieszaniny reakcyjnej, termoparę umieścić w kapilarze reaktora
- Odkręcić butle z helem, tlenem i azotem
- Uruchomić chromatograf i programy do sterowania pieca, szybkości przepływu gazów oraz chromatografu
- Odgazować próbkę
- Wykonać test aktywności katalitycznej badanej próbki w procesie rozkładu N₂O w zakresie temp. 150-600°C

8.5. Sprawozdanie

 Wyniki przeprowadzonego testu katalitycznego przedstawić w tabeli – zanotować pole powierzchni piku N₂O na chromatogramie w określonej temperaturze.

Wyniki odczytane z chromatogramu				
Temperatura	Pole powierzchni piku 1	Pole powierzchni piku 2	Wartość średnia	
150°C				
200°C				
250°C				
300°C				
350°C				
400°C				
450°C				
500°C				
550°C				
600°C				

 Określić stężenie C₀ (reakcja rozkładu nie zachodzi – max. stężenie N₂O) oraz obliczyć stopień konwersji N₂O w każdym punkcie pomiarowym korzystając z równania 12:

$$\alpha \ [\%] = \left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right) \cdot 100\% \tag{12}$$

3. Wykreślić zależność stopnia konwersji (α) podtlenku azotu [%] od temperatury (T)[°C] (Rys. 8.3).

Rysunek 8.3. Przykładowy wykres zależności stopnia konwersji N₂O od temperatury

 Przedstawić wnioski z wykonanego eksperymentu, określić warunki optymalnego działania katalizatora do procesu rozkładu N₂O, oraz zaproponować, w jakich procesach przemysłowych można stosować badany układ katalityczny do oczyszczania gazów poprocesowych.