

XII. TECHNIKI TEMPERATUROWO PROGRAMOWANE

Tomasz ŁOJEWSKI i Roman DZIEMBAJ

Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii UJ
Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii UJ

1. Techniki temperaturowo programowane

U podstaw katalizy heterogenicznej leży oddziaływanie reagentów z fazy gazowej z powierzchnią katalizatora. Badanie natury tych oddziaływań jest jednym z podstawowych zadań badacza katalityka. Narzędzia służące do tego celu można podzielić na dwa zasadnicze typy: wymagające wysokiej próżni oraz pozwalające na pracę pod ciśnieniem atmosferycznym. Ta ostatnia grupa ma szczególną zaletę, gdyż pozwala badać stan katalizatora w warunkach zbliżonych do tych, jakie panują w trakcie przebiegu realnych procesów katalitycznych. Spośród technik ciśnieniowych (przez ten termin rozumie się tak ciśnienie atmosferyczne, jak i ciśnienia wyższe) szczególnie często wykorzystywane są metody temperaturowo programowane, zwane również analizą termiczną. Analiza termiczna to grupa technik, w których własność fizyczna substancji lub produkty reakcji zachodzącej przy jej udziale są mierzone w funkcji temperatury, podczas gdy badana substancja poddana jest kontrolowanemu programowi zmiany temperatury (definicja według Międzynarodowej Konfederacji Analizy Termicznej – rok 1979).

Spośród metod należących do analizy termicznej tylko niektóre pozwalają badać fizykochemiczne własności powierzchni ciał stałych. Cechą charakterystyczną tej podgrupy 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 oddziaływający z powierzchnią próbki. W niniejszym rozdziale zostaną omówione:

- termicznie programowana redukcja (TPR),
- termicznie programowane utlenienie (TPO),
- termicznie programowana desorpcja (TPD),
- termicznie programowana reakcja powierzchniowa (TPSR).

W przypadku wyżej wymienionych metod najczęściej stosowany jest liniowy wzrost temperatury w zakresie od ułamka do kilkudziesięciu stopni na minutę. W próżniowych pomiarach TPD stosowane są również znacznie szybsze programy termiczne,

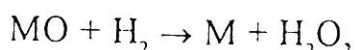
rzędu 10^3 – 10^6 °C/s (*flash desorption*). Nieliniowe programy ogrzewania są rzadko stosowane, chociaż teoretycznie dają dodatkowe możliwości charakteryzacji.

1.1. Temperaturowo programowana redukcja

Po raz pierwszy termicznie programowaną redukcję zastosowano jako narzędzie do charakteryzacji katalizatorów w 1975 roku. Obecnie metoda ta jest szeroko stosowana – w „Chemical Abstracts” tylko za rok 1997 można znaleźć odnośniki do 80 prac, w których posłużono się techniką TPR.

Metoda TPR może być stosowana w badaniach katalizatorów metalicznych i nośnikowych, w tym do układów zawierających kilka metali. W wyniku pomiaru uzyskuje się profil charakterystyczny dla danego katalizatora, odzwierciedlający tak naturę samego redukowanego tlenku, jak również dostarczający informacji o dyspersji fazy redukowanej. Pomiarzy TPR pozwalają na określenie: początkowej temperatury redukcji, ilości redukowanego składnika, stanu utlenienia metalu, obecności różnych faz powierzchniowych, a także możliwych oddziaływań metalu z nośnikiem oraz czynników wpływających na jego dyspersję. Informacja o tylu naraz zależnościach jest sumaryczna i rozłożenie jej na czynniki składowe w szeregu przypadków jest zadaniem bardzo skomplikowanym i wymagającym dodatkowo skorzystania z innych metod eksperymentalnych.

Ze względu na ograniczenia termodynamiczne redukcja tlenków metali może być bardzo trudna. Jednakże nawet wtedy, gdy dla reakcji redukcji



wartość ΔG^0 jest wyraźnie dodatnia, podnosząc temperaturę i usuwając parę wodną ze środowiska reakcji, można doprowadzić do tego, że wartość wyrażenia

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \log (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})$$

będzie mniejsza od zera. Cel ten najłatwiej można osiągnąć w aparaturze próżniowej.

Pomiar TPR wykonuje się, przepuszczając przez złożę katalizatora, będącego w formie utlenionej, mieszaninę redukcyjną, podnosząc jednocześnie w kontrolowany sposób jego temperaturę. Stosowane są mieszaniny redukcyjne o różnym składzie. Wybór medium redukującego wynika najczęściej z przyjętego sposobu detekcji postępu procesu redukcji. Powszechnie w badaniach TPR używany jest detektor przewodnictwa cieplnego (TCD). Jest to detektor niespecyficzny, o stosunkowo niedużej czułości. Jednak dzięki temu, że współczynnik przewodnictwa cieplnego wodoru jest ponad dziesięciokrotnie większy niż argonu i siedmiokrotnie większy niż azotu, niewielki ubytek wodoru z mieszaniny z Ar lub N_2 powoduje dużą zmianę przewodnictwa cieplnego takiej mieszaniny jako całości, co pozwala na uzyskanie odpowiedniego poziomu sygnału detektora TCD. Za użyciem argonu jako gazu rozcieńczającego przemawia dodatkowo fakt, że współczynnik przewodnictwa cieplnego produktu redukcji – pary wodnej, jest taki sam jak argonu. Dzięki temu, nie jest konieczne usuwanie pary wodnej z produktów reakcji. Wymrażanie wody przed detektorem TCD, niezbędne przy stosowaniu mieszanki H_2/N_2 , zwiększa całkowitą objętość układu pomiarowego pomiędzy reaktorem a detektorem, co

proceedzi do poszerzenia rejestrowanych pików redukcyjnych. Najczęściej stosuje się mieszaninę około 5% H₂ w argonie.

Jeśli do redukcji używa się czystego wodoru, to wobec dużego nadmiaru H₂ detektorem TCD w praktyce rejestruje się zmiany stężenia pary wodnej powstającej w reakcji. Ten sposób detekcji nadaje się jedynie do próbek o niewielkiej powierzchni właściwej. W przypadku próbek o dużej powierzchni, jak to jest najczęściej w przypadku katalizatorów nośnikowych, readsorpcja pary wodnej w porach nośnika prowadzić będzie do przesunięcia pików TPR w stronę wyższych temperatur i ich znacznego poszerzenia. W krańcowym przypadku, duża powierzchnia i hydrofilowość nośnika prowadzić może prawie do zaniku rejestrowanych maksimów pary wodnej, pomimo postępu redukcji naniesionego metalu.

Użycie detektora TCD w pomiarach TPR wymaga przygotowania badanej próbki w taki sposób, aby w trakcie pomiaru jedynym biegnącym procesem była redukcja. Oznacza to, że przed pomiarem TPR próbka musi być dokładnie odgazowana i nie może ulegać w trakcie pomiaru rozkładowi czy innym reakcjom. Wyklucza to więc użycie detektora TCD w badaniach redukcji katalizatorów nośnikowych, gdy pominięto etap kalcynacji prekursora dla osiągnięcia lepszej dyspersji nanoszonego metalu. Detektorem, który pozbawiony jest tej wady, jest coraz częściej obecnie stosowany spektrometr masowy.

Wpływ na kształt widma TPR, poza rodzajem samego redukowanego tlenu lub tlenków, ma szereg parametrów. Są to:

- wielkość próbki (ilość redukowanego tlenu),
- rozmiar ziarn katalizatora i ich porowatość,
- skład procentowy mieszanki redukującej,
- szybkość przepływu gazu,
- szybkość ogrzewania,
- rodzaj i rozmiar reaktora,
- objętość linii gazowej pomiędzy reaktorem a detektorem.

Aby wyniki pomiarów TPR były pozbawione artefaktów nie związanych z kinetyką samego procesu, a co za tym idzie aby możliwe było porównywanie wyników uzyskanych w różnych laboratoriach, sformułowano kryteria, jakie powinna spełniać poprawnie wykonana temperaturowo programowana redukcja (D. Monti i A. Baiker). Zdefiniowano liczbę kryterialną K , której wielkość obliczona dla danego eksperymentu pozwala stwierdzić, czy obrane parametry nie fałszują uzyskanego profilu redukcji. Wielkość liczby K oblicza się według wzoru:

$$K = S_0 \cdot V^{-1} \cdot c_0^{-1} \quad [s]$$

gdzie S_0 – początkowa ilość redukowanego tlenu (μmol),

V – całkowita szybkość przepływu gazu (ml/s),

c_0 – początkowe stężenie wodoru w mieszaninie redukcyjnej ($\mu\text{mol/ml}$).

Dla szybkości ogrzewania katalizatora $\beta = 0,1-0,3^\circ\text{C/s}$ wartość liczby K powinna mieścić się w zakresie 55-140 s. Liczbie tej można nadać następujący sens fizyczny: jest to minimalny czas przepływu danej mieszaniny redukcyjnej przez warstwę katalizatora, konieczny do zupełnego zużycia składnika redukowanego. Taki sens liczby K nie oznacza wcale, że wodór jest całkowicie zużywany w toku właściwie prowadzonego pomiaru TPR.

Jeśli szybkość przepływu oraz stężenie wodoru w mieszaninie redukcyjnej są niewielkie, to szybkość reakcji może być hamowana ze względu na brak tego reagenta („głód

wodorowy”). Stąd też przyjęto, że w maksimum piku redukcyjnego, konsumpcja wodoru nie powinna przekraczać 2/3 jego zawartości w mieszaninie.

Dodatkowo, aby uniknąć efektów związanych z dyfuzją wewnątrz- oraz międzyziarnową, ziarna katalizatora powinny być nie większe niż 0,4 mm. Wartość tę obliczono, stosując moduł Thiele (ϕ), będący miarą udziału szybkości dyfuzji wewnątrz ziarna w procesie redukcji powierzchniowej. Jeśli $\phi \leq 0,3$ (co odpowiada właśnie wielkości ziarna około 0,4 mm), to gradienty dyfuzyjne wewnątrz ziarna są zanedbywalnie małe.

Na podstawie analizy profili TPR możliwe jest wyznaczenie parametrów kinetycznych dla reakcji redukcji danego tlenku. W literaturze przedmiotu znaleźć można różne podejścia do tego problemu. Zasadniczo proponowane modele kinetyczne opierają się na:

- klasycznych równaniach kinetycznych n -tego rzędu,
- modelu kurczącego się ziarna,
- modelu nukleacyjnym.

Wychodząc z klasycznych równań kinetycznych, opracowano metody wyznaczania parametrów kinetycznych redukcji, korzystając z serii pomiarów TPR wykonanych przy różnych β oraz w oparciu o pojedynczy pomiar TPR. Model pierwszego rodzaju, opracowany przez Jonesa i McNicola, pozwala na wyznaczenie pozornej energii aktywacji dla redukcji, przy założeniu jej pierwszorzędowości ze względu na wodór i tlenek metalu.

Wszystkie opracowane modele, stosując szereg uproszczeń koniecznych przy zastosowaniu proponowanych metod obliczeniowych, zanedbują wpływ gradientów masy i ciepła, które mogą w istotny sposób zmieniać kształt i położenie rejestrowanych widm TPR. Zakłada się więc, że eksperymentator zadbał o taki przebieg pomiaru, aby w rozważaniach kinetycznych można było pominąć dyfuzję wodoru w ziarnach i pomiędzy ziarnami katalizatora, jego readsorpcję, desorpcję oraz dyfuzję pary wodnej w złożu (może hamować postęp reakcji) i gradienty temperatury w złożu, powodujące poszerzenie rejestrowanego piku. W praktyce uzyskanie takiego idealnego wyniku pomiaru TPR jest trudne, a dla katalizatorów o złożonej strukturze praktycznie niemożliwe. Stąd też, aby wyznaczone wielkości kinetyczne niosły rzeczywistą informację, rozważania takie należy prowadzić dla próbek, dla których kontrola wymienionych powyżej czynników jest możliwa.

1.2. Temperaturowo programowane utlenienie

Metoda TPO stosowana może być 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_2O .

W przypadku utleniania katalizatorów metalicznych zasada pomiaru TPO jest analogiczna do metody TPR. Najczęściej stosuje się program termiczny około $10^\circ C/min$. Postęp reakcji monitoruje się mierząc ubytek tlenu z mieszaniny utleniającej (TCD lub spektrometr masowy) lub rejestrując zmianę masy utlenianego katalizatora (termograwimetr).

Jeśli stosowany jest detektor TCD, to tlen rozcieńcza się helem. Hel ma blisko sześciokrotnie większy współczynnik przewodnictwa cieplnego niż O_2 i stąd nawet bardzo mała zmiana jego stężenia w mieszaninie daje mierzalny efekt zmiany przewodnictwa.

Badania techniką TPO są użyteczne w określaniu ilości metalu na powierzchni katalizatora, jego dyspersji i stopnia utlenienia. W związku z tym, że metale przejściowe (najczęściej stosowane i badane w katalizie) występują na wielu stopniach utlenienia, interpretacja wyników eksperymentów TPO bywa trudna. Ilościowe obliczenia wymagają założenia określonej stechiometrii reakcji, a więc wiedzy o charakterze powstałego tlenku.

W badaniach depozytów węglowych szeroko stosuje się ich temperaturowo programowaną gazyfikację. Termin ten obejmuje tak reakcję koksu z wodorem (*Temperature Programmed Hydrogenation* – TPH) oraz z tlenem (TPO). W przypadku badań techniką TPO możliwe jest określenie ilości depozytu węglowego, ewentualnych różnych jego typów, stosunku H/C oraz uzyskanie wskazówek dotyczących usytuowania depozytu na powierzchni katalizatora. Termicznie programowane utlenienie, prowadząc do usunięcia złożeń węglowych oraz powierzchniowej siarki, może być traktowane jako technika regeneracji katalizatorów. Pomiar postępu utleniania złożeń węglowych może być dokonywany za pomocą:

- termograwimetru,
- termicznej analizy różnicowej (DTA),
- ciągłej analizy spektrometrem masowym,
- systemu detekcji składającego się z metanizatora (konwertującego ilościowo CO₂ i CO w metan) i detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID),
- okresowej analizy chromatograficznej ilości powstałego CO₂,
- detektora TCD *on-line*, z wcześniejszym usuwaniem produktów utleniania na stałym KOH.

Jedynie pełna analiza produktów reakcji, możliwa przy zastosowaniu spektrometru masowego lub metanizatora, pozwala na wyznaczenie wartości stosunku H/C. Najprostszą, ostatnią z podanych metod prowadzenia detekcji można stosować do badań TPO depozytu węglowego na próbkach katalizujących utlenianie CO do CO₂. Przy tym sposobie detekcji monitoruje się całkowite zużycie tlenu, w tym również w reakcji z wodorem. Jednakże w związku z tym, że wartość stosunku H/C jest zwykle mała oraz biorąc pod uwagę stechiometrię reakcji C+O₂ i H₂+O₂ (C:O=1:2 i H:O=2:1), popełniany błąd można uznać za niewielki.

Badanie kinetyki utleniania depozytu węglowego jest trudne ze względu na złożoność tego procesu. Istniejący model pomija efekty związane z transportem masy (dyfuzja tlenu i przemieszczanie się złożeń węglowych na powierzchni katalizatora) i ciepła (reakcja jest silnie egzotermiczna). Wzrost temperatury w trakcie eksperymentu TPO może powodować dalsze odwodornienie depozytu, który po takiej przemianie będzie utleniał się w wyższej temperaturze, co wygeneruje kolejne piki na krzywej TPO. Prawdopodobieństwo takiej komplikacji uzasadnia fakt, że współczynnik H/C dla pików niskotemperaturowych jest zwykle większy niż dla pików wysokotemperaturowych, chociaż heterogeniczność złożeń węglowych może istnieć już przed rozpoczęciem pomiaru TPO.

1.3. Temperaturowo programowana desorpcja

Metoda TPD jest najstarszą i najszerzej stosowaną techniką termoprogramowaną. Do praktyki badań katalizatorów w latach sześćdziesiątych wprowadzili ją R.J. Cvetanovic i Y. Amenomiya. W metodzie tej, na powierzchni próbki chemisorbowany jest gaz, na-

stępnie po przepłukaniu układu gazem obojętnym podnoszona jest temperatura i rejestrowane zmiany stężenia desorbujących produktów. Technika ta może być stosowana pod ciśnieniem atmosferycznym lub w warunkach próżniowych. Adsorpcja prowadzona jest zawsze izotermicznie. Stosowane temperatury adsorpcji mieszczą się w szerokim zakresie – od kriogenicznych (np. H_2 lub N_2 na metalach), poprzez temperaturę pokojową (najczęściej), do $150\text{--}200^\circ\text{C}$. Najczęściej używane cząsteczki-sondy to: H_2 , CO , CO_2 , N_2 , NO , SO_2 , H_2S , H_2O i NH_3 . Amoniak, pirydyna i chinolina są stosowane w badaniach kwasowości zeolitów. Ze względu na różnorodność stosowanych adsorbatów i uzyskiwanych produktów desorpcji detekcję TPD prowadzi się najczęściej spektrometrem masowym. Stosowane są również TCD, termograwimetr, kalorymetr skaningowy oraz (przy obniżonym ciśnieniu) techniki spektroskopowe (np. XPS, IR).

TPD znajduje zastosowanie w badaniach relatywnie prostych układów, takich jak monokryształy czy filmy metaliczne, oraz do badania ciał stałych o złożonej morfologii i składzie chemicznym, jak metaliczne katalizatory nośnikowe czy zeolity. Kształt widma TPD pozwala określić ilość centrów adsorpcyjnych dla danego reagenta, ocenić ich względną moc. Pojawienie się kilku pików na widmie TPD może jednak pochodzić nie tylko od centrów adsorpcyjnych o różnym cieple adsorpcji. Przyczyną powstawania złożonego widma TPD może być także wzajemne oddziaływanie pomiędzy zaadsorbowanymi molekułami (heterogeniczność indukowana) lub dyfuzja adsorbatu w warstwach przypowierzchniowych katalizatora. Analiza produktów desorpcji pozwala uzyskać informacje o ewentualnych przemianach chemicznych, jakim uległ adsorbat, i wnioskować na tej podstawie o charakterze jego oddziaływań z powierzchnią. Ilość centrów adsorpcyjnych danego typu wyznacza się poprzez całkowanie widma TPD. Jeśli znany jest mechanizm reakcji katalitycznej, to korzystając z tej wielkości, określić można wprost ilość centrów aktywnych na powierzchni katalizatora.

Jakkolwiek sama technika prowadzenia pomiarów TPD nie jest skomplikowana, to ilościowa analiza widm TPD, prowadząca do uzyskania wiarygodnych parametrów kinetycznych dla procesu desorpcji, jest zadaniem złożonym. Podobnie jak dla TPR i TPO, stopień komplikacji problemu rośnie dla preparatów o wysokiej porowatości, gdzie istotny wpływ na kształt rejestrowanego widma TPD ma m.in. readsorpcja adsorbatu oraz jego dyfuzja w złożu próbki. Położenie i kształt maksimum termodesorpcyjnych zależy więc od takich parametrów, jak wielkość ziaren katalizatora, wysokość złoża, rodzaj oraz szybkość przepływu gazu nośnego. Większość metod analizy korzysta z założeń upraszczających to zagadnienie. W najprostszej postaci, dla desorpcji pierwszego rzędu bez uwzględnienia readsorpcji, jej szybkość można wyrazić wzorem:

$$d\theta/dt = -A/\beta \exp(-E_{des}(\theta)/RT)\theta$$

Przy założeniu niezależności energii aktywacji desorpcji E_{des} oraz stałej szybkości A , od stopnia pokrycia θ i temperatury, parametry te wyznaczyć można, korzystając z rozwiązania powyższego równania w postaci:

$$\ln(T_m^{-2}/\beta) = E_{des}/RT_m + \ln(E_{des}/AR)$$

poprzez wykreślenie zależności $\ln(T_m^{-2}/\beta)$ od $1/T_m$ (gdzie T_m – temperatura maksimum pików). Wymaga to wykonania serii pomiarów TPD przy tym samym stopniu pokrycia, a znacząco różnej szybkości ogrzewania β . W celu wyznaczenia parametrów kinetycz-

nych w oparciu o bardziej złożone modele kinetyki przeprowadza się dopasowanie funkcji modelowej (zwykle jest to nieliniowe równanie różniczkowe) do danych z pomiaru TPD.

1.4. Temperaturowo programowana reakcja powierzchniowa

Termin „termicznie programowana reakcja powierzchniowa” jest pojęciem szerokim i w literaturze można spotkać się z jego różnym stosowaniem. Terminu TPSR (*Temperature-Programmed Surface Reaction*) używa się na określenie 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,

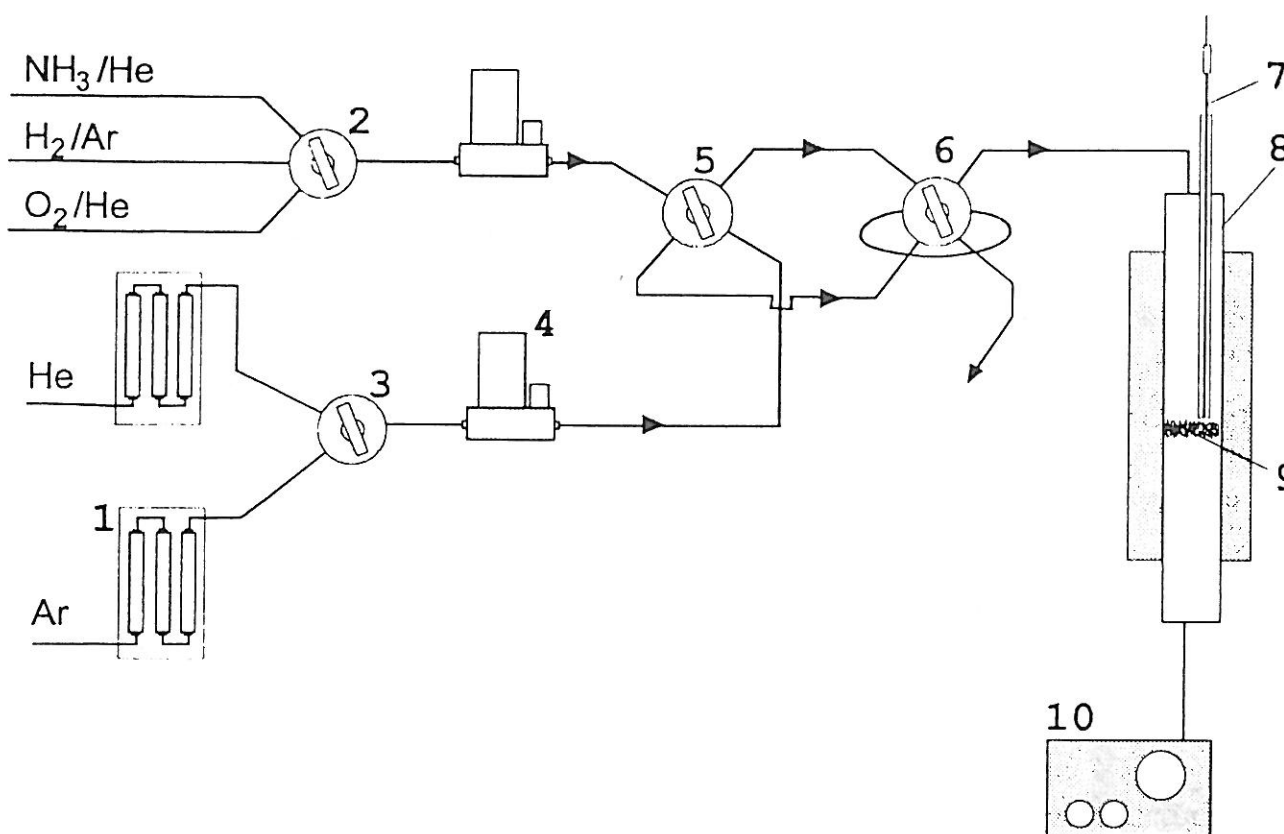
- na powierzchni katalizatora nie ma zaadsorbowanych cząsteczek, a w strumieniu gazu przepływającego w trakcie TPSR znajduje się jeden lub kilka reagujących składników.

Tak ogólna definicja obejmuje również opisane wcześniej techniki TPR i TPO. W ich przypadku używa się jednak powszechnie ich nazw własnych.

Podobnie jak dla termicznie programowanej desorpcji, ze względu na różnorodność stosowanych reagentów i uzyskiwanych produktów, najbardziej uniwersalnym detektorem dla badań TPSR jest spektrometr masowy. W konkretnych sytuacjach znajdują zastosowanie detektory chromatograficzne (FID, TCD).

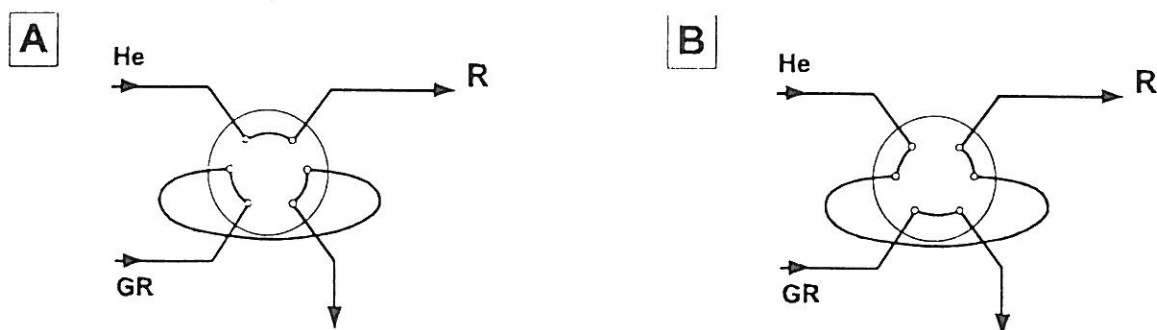
2. Aparatura

Na rysunku 1 pokazano przykładowy schemat aparatury pozwalającej na prowadzenie pomiarów TPR, TPO i TPD. Gaz nośny (Ar lub He) po przejściu przez zestaw filtrów (1) usuwających wodę, CO₂ 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 wykonywania kalibracji detektora. W pozycji A (rys. 2) gaz nośny płynie do reaktora (R) a gaz reaktywny (GR) przepłukuje pętlę, w pozycji B teraz gaz nośny przechodzi przez pętlę i wprowadza zawarty w niej gaz reaktywny do reaktora. Stosując nastrzyki gazu z pętli o różnej objętości (np. 0,5, 1, 2 i 5 ml), wyznaczyć można krzywą kalibracyjną detektora. Pomiar temperatury w reaktorze zapewnia termopara umieszczona w szklanej lub kwarcowej kapilarze, zamocowanej współśrodkowo w reaktorze. Próbkę 20–200 mg 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).



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

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 oznaczeniu odpowiednio ilości metalu obecnego na powierzchni katalizatora czy ilości grup kwasowych.



Rys. 2. Zasada działania zaworu sześciadrożnego z pętlą

3. Przykłady zastosowania technik temperaturowo programowanych

Poniżej przedstawiono dwa proste przykłady wykorzystania metod temperaturowo programowanych. Dołączony do nich opis sposobu przeprowadzenia eksperymentów

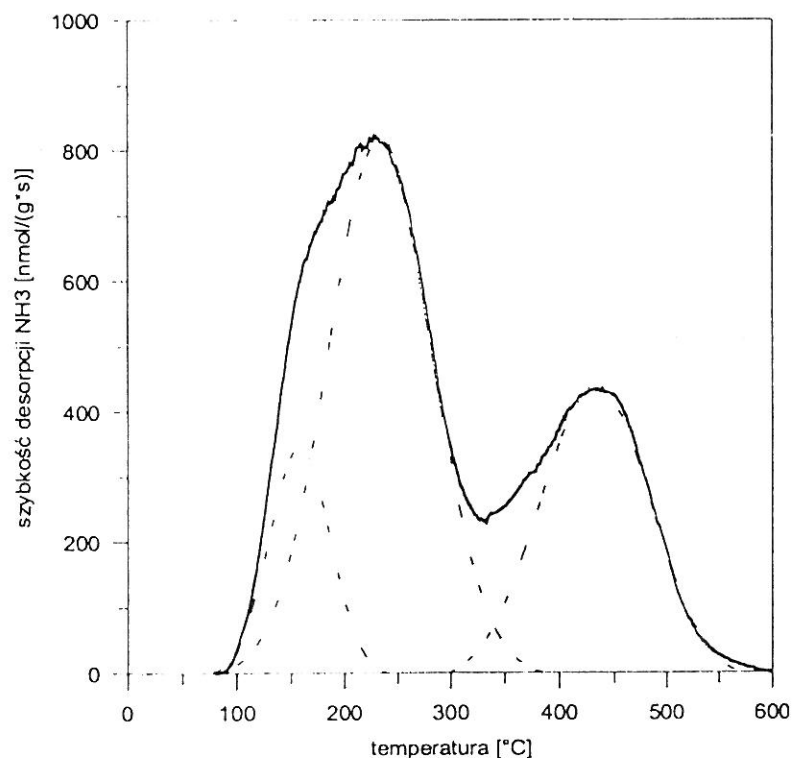
pozwoić może na samodzielne wykonanie analogicznych pomiarów dla dostępnych próbek katalizatorów zeolitowych (pomiar kwasowości) czy metalicznych katalizatorów nośnikowych (TPR).

3.1. Wyznaczanie centrów kwasowych na zeolicie ZSM5 poprzez TPD-NH₃

Termicznie programowana desorpcja amoniaku jest szeroko przyjętą metodą określania mocy centrów kwasowych występujących np. w zeolitach. Z widma TPD-NH₃ można odczytać, ile typów centrów występuje w badanym preparacie, oraz określić ilość każdego z nich. Poniżej przedstawiono widmo termodesorpcyjne amoniaku zmierzone dla próbki ZSM-5 (70 mg). Eksperyment składa się z następujących etapów:

- 1) odgazowanie w przepływie helu (25 ml/min) do temp. 600°C,
 - 2) sorpcja amoniaku: 70°C, przez 10 min przepływ 1% NH₃/He (25 ml/min),
 - 3) TPD-NH₃: program termiczny 20°C/min od 70 do 450°C, He (25ml/min),
- schemat aparatury – jak wyżej, detektor – spektrometr masowy.

Widmo (rys. 3) składa się z trzech nałożonych na siebie pików desorbującego amo-



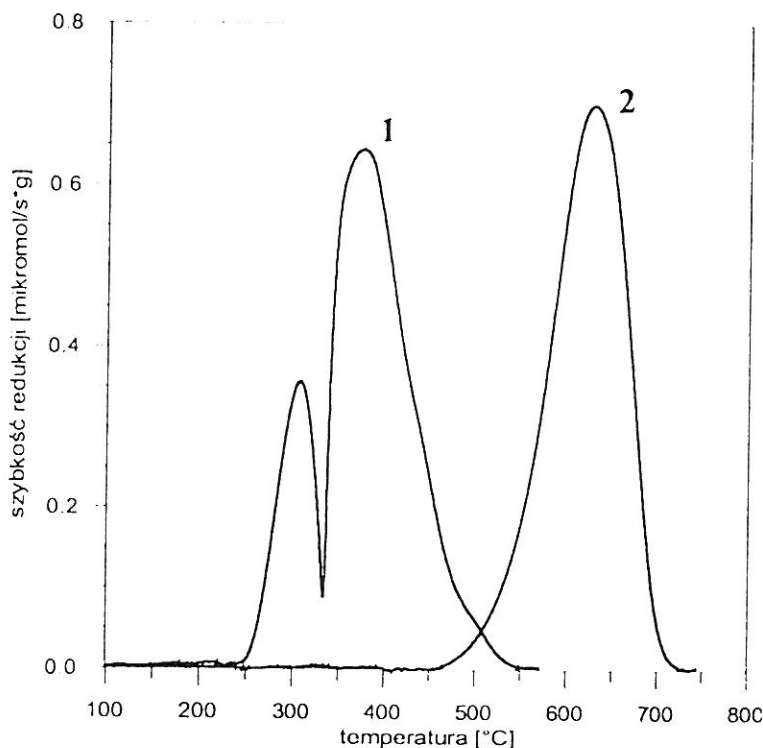
Rys. 3. Widmo desorpcji amoniaku dla zeolitu ZSM-5, linie przerywane opisują dopasowane maksima składowe

niaku. Całkowita ilość NH₃ wyrażona w mikromolach na gram zeolitu, wynosi 183,5 (maksimum 1–24,8, maksimum 2–100,9, maksimum 3–57,7).

3.2. Temperaturowo programowana redukcja katalizatora kobaltowego

Jak już powiedziano, pomiary TPR pozwalają określić ilość metalu obecnego na powierzchni katalizatora. Poniżej przedstawiono wyniki uzyskane dla katalizatora kobaltowego osadzonego na TiO_2 (5% wag. Co).

Pomiar składa się z dwóch etapów:



Rys. 4. Widmo TPR dla Co/TiO_2 po nisko- (1) i wysokotemperaturowym (2) utlenianiu

1) odgazowanie próbki do temp. 250°C (He , 25 ml/min , 50 mg katalizatora o ziarnach $0,25\text{--}0,75\text{ mm}$), a następnie schłodzenie do 100°C ,

2) temperaturowo programowana redukcja (5% H_2/Ar , 20 ml/min , program termiczny 10°C/min w zakresie $100\text{--}600^\circ\text{C}$).

Zarejestrowane widmo (rys. 4, linia 1) charakteryzuje się dwoma maksimami, którym można przyporządkować kolejne etapy redukcji tlenku Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$), co potwierdza dodatkowo analiza ilości wodoru zużytego w kolejnych etapach redukcji (1:3).

Ponowne utlenienie próbki Co/TiO_2 prowadzi do przemiany metalicznego kobaltu w tlenek Co_3O_4 . W wyniku przeprowadzenia utleniania do temperatury powyżej 700°C Co_3O_4 ulega częściowemu rozkładowi. Powstały wtedy CoO reaguje z nośnikiem, dając tytanian CoTiO_3 , który redukuje się jednoetapowo dopiero w wysokiej temperaturze (rys. 4, linia 2).

4. Ćwiczenie

Zredukowany katalizator miedziowy (5% wag. Cu) przed rozpoczęciem pomiaru TPC pozostawiono w reaktorze w przepływie helu, który zawierał 5 ppm tlenu. Po ilu godzinach utlenieniu ulegnie połowa miedzi zawartej w 40 mg próbki?

Literatura polecana

1. Paryczak T.: *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, PWN, Warszawa 1986.
2. Tompkins F.C.: *Chemisorpcja gazów na metalach*, PWN, Warszawa 1985.
3. Hurst N.W., Gentry S.J., Jones A., McNicol B.D.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1982, 24 (2), 233.