

Badanie redukowalności katalizatorów metodą TPR-H₂

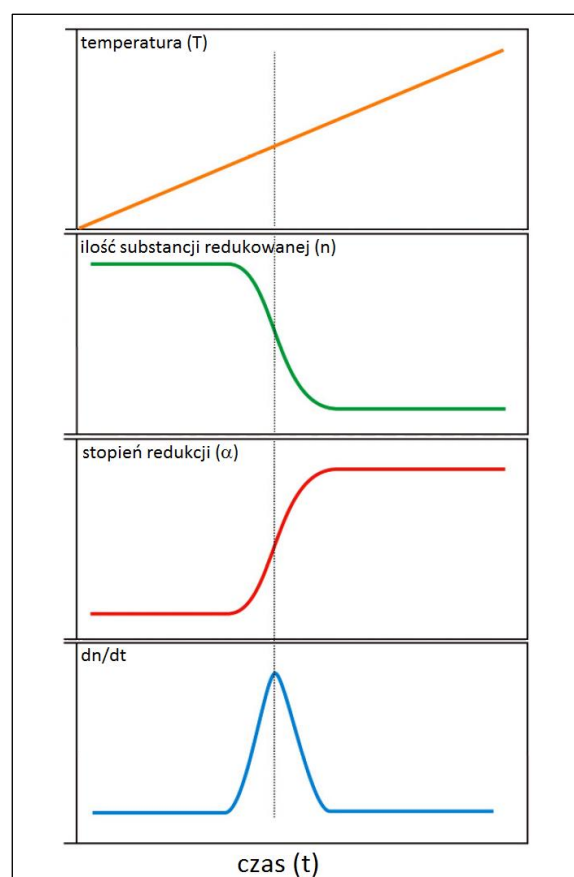
Zasada pomiaru

Temperaturowo programowana redukcja (TPR) jest jedną z metod wykorzystywanych do badań fizykochemicznych własności katalizatorów metalicznych oraz ich oddziaływania z nośnikiem. Podczas pomiaru złożę katalizatora pozostaje w ciągłym kontakcie z gazową mieszaniną redukcyjną składającą się z gazu obojętnego i czynnika redukującego (zazwyczaj H₂ lub CO). Cząsteczki czynnika redukującego oddziałują z powierzchnią katalizatora powodując powstawanie charakterystycznego profilu TPR, na podstawie którego można określić (i) temperaturę początku i końca redukcji, (ii) ilość redukowanego składnika, (iii) stan utlenienia metalu^[1]. Schemat ideowy pomiarów TPR został przedstawiony na rysunku 1.

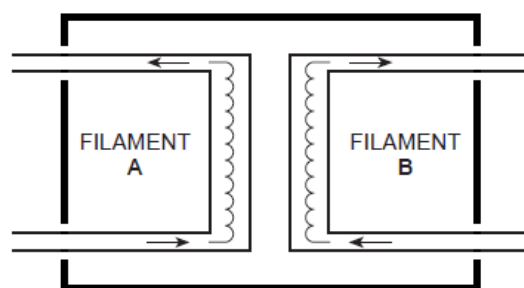
Podczas pomiaru metodą TPR temperatura zmienia się w sposób kontrolowany, zazwyczaj liniowy. Szybkość narostu temperatury jest jednym z czynników wpływających na kształt otrzymanego profilu i dobierana jest indywidualnie w zależności od charakteru próbki i wymogów eksperymentu. Zazwyczaj narost temperatury zawiera się w granicach 5-15 K min⁻¹. Podczas przepływu gazu przez złożę na detektorze rejestrowane jest przewodnictwo cieplne mieszaniny, które w momencie rozpoczęcia reakcji redukcji ulega zmianie. Wraz z postępem redukcji ilość substancji redukowanej w funkcji czasu zmniejsza się do $n=0$, natomiast stopień redukcji próbki zwiększa się aż do uzyskania wartości $\alpha=1$. Pierwsza pochodna krzywej opisującej zmiany ilości substancji redukowalnej (n) określa szybkość redukcji.

Detektor cieplno-przewodnościowy

Najczęściej stosowanym detektorem w pomiarach TPR-H₂ jest detektor cieplno-przewodnościowy (TCD). Detektor ten zbudowany jest z elektrycznie nagrzewanych spiral umieszczonych w komorze o ustalonej temperaturze. Jedna z spiral stanowi układ odniesienia, natomiast druga pozwala na rejestrację przewodnictwa cieplnego mieszaniny gazowej wpływającej z reaktora. W wyniku zmiany przewodnictwa cieplnego zmienia się temperatura i w rezultacie oporność włókna.

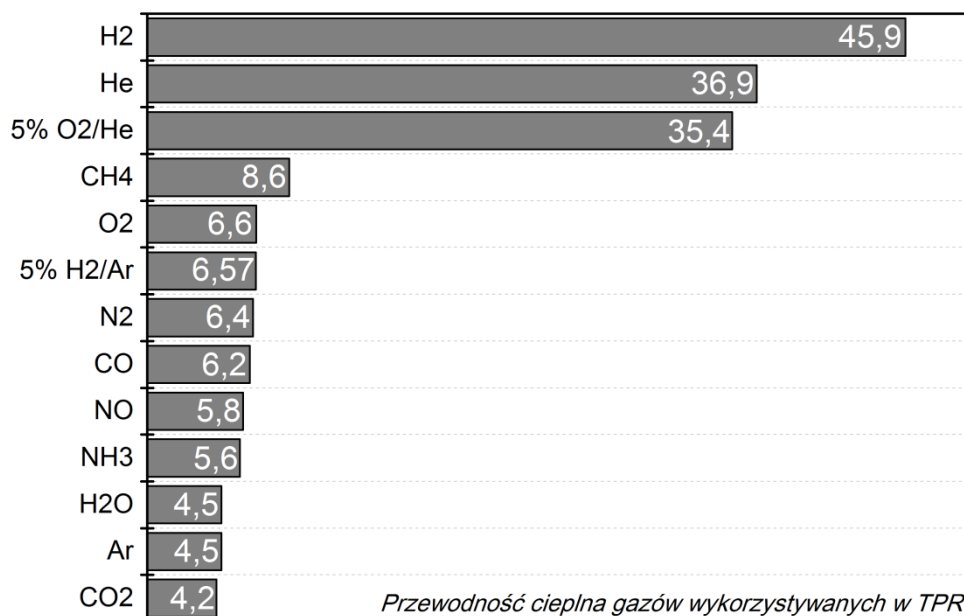


Rysunek 1. Schemat ideowy metody TPR^[2]



Rysunek 2. Schemat budowy detektora TCD

Z powodu dużej czułości detektora na skład mieszaniny reakcyjnej konieczne jest odpowiednie przygotowanie badanego złoża. Próbkę, w trakcie pomiaru, powinna ulegać wyłącznie reakcji redukcji, być dokładnie odgazowana lub utleniona, a materiały nośnikowe powinny być uprzednio skalcynowane. Współczynniki przewodnictwa cieplnego poszczególnych gazów wchodzących w skład mieszaniny powinny w sposób zasadniczy różnić się od siebie. Duża różnica tych wartości pozwala na zarejestrowanie nawet najmniejszych zmian w zawartości czynnika redukującego. W praktyce najczęściej wykorzystywaną mieszaniną jest 5% H₂/Ar. Zastosowanie argonu jako gazu nośnego pozwala dodatkowo wyeliminować wpływ pary wodnej na otrzymany profil TPR-H₂.^[1-3]



Rysunek 3. Przewodność cieplna gazów najczęściej wykorzystywanych w pomiarach TPR

Warunki prowadzenia procesu TPR:

Obok szybkości narostu temperatury (β =[K/s]) największy wpływ na profil TPR, a więc kształt i położenie maksimum redukcyjnego, mają: początkowa ilość redukowanej substancji (n_0 =[mol]), szybkość przepływu gazu (F =[ml/s]) i stężenie diwodoru w mieszaninie redukcyjnej (c_0 =[mol/ml]).

Zależność, która łączy wszystkie wspomniane parametry opisana jest wzorem:

$$P = K \cdot \beta \quad \text{gdzie: } K = \frac{n_0}{F \cdot c_0}$$

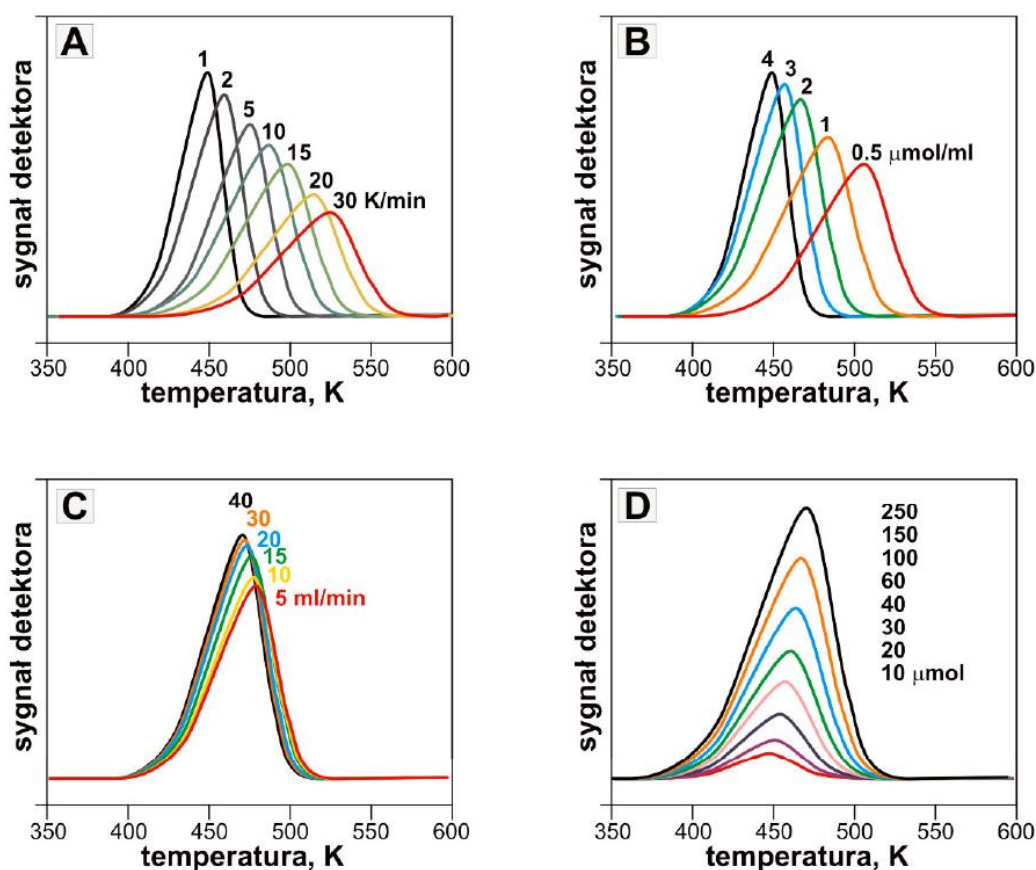
optymalne warunki pomiaru uzyskujemy gdy:

- **Parametr K** zawiera się w przedziale od 55s do 140s; poniżej 55s czułość metody zbyt niska, powyżej 140 s konsumpcja wodoru zbyt wysoka;
- **Parametr P:** wartość mniejsza bądź równa 20 K.

Fizyczne znaczenie parametru K, to: minimalny czas przepływu danej mieszaniny redukcyjnej przez warstwę katalizatora, konieczny do zupełnego zużycia składnika redukowalnego.

Wpływ warunków pomiaru na kształt profili TPR:

	wpływ na położenie maksimum redukcyjnego	wpływ na intensywność maksimum redukcyjnego	wpływ na powierzchnię rejestrowanego piku
szybkość narostu temperatury	TAK	TAK	NIE
stężenie H ₂ w mieszaninie redukującej	TAK	TAK	NIE
szybkość przepływu gazu	TAK (w minimalnym stopniu; nie wpływa na analizę jakościową)	TAK (w dość małym stopniu; wpływa na analizę ilościową)	NIE
ilość redukowanej substancji	TAK (nie utrudnia analizy jakościowej)	TAK	TAK



Rysunek 4. Wpływ warunków procesu na kształt profili TPR. A) wpływ szybkości narostu temperatury; B) wpływ stężenia H₂ w mieszaninie redukującej; C) szybkość przepływu gazu redukującego; D) ilość redukowanej substancji

Literatura dodatkowa:

- [1] ŁOJEWSKI T., DZIEMBAJ R., Techniki temperaturowo programowane, s.214-216.
- [2] WOJCIECHOWSKA M., PIETROWSKI M., ZIELIŃSKI M., Chemia ciała stałego. Ćwiczenia laboratoryjne., Wydział Chemii UAM, Poznań 2006, s. 45-55
- [3] CZAJKA B., PIETROWSKI M., WACHOWSKI L., Techniki termo-programowane (TP) w badaniu składników mieszanin wysokoenergetycznych, s. 11-20