

**Kierunek**

**Technologia Chemiczna**

**Specjalność**

**Technologia Materiałów Zaawansowanych**

**Laboratorium**

**Analiza materiałów**

**Ćwiczenie**

**N1: Techniki termoprogramowane w analizie materiałów katalitycznych (TPR, TPD-NH<sub>3</sub>)**

**Miejsce ćwiczeń**

**Bud. F1, p. 109**

## 1. WSTĘP TEORETYCZNY

Metody temperaturowo programowane są szeroko stosowane w badaniach katalizatorów i adsorbentów. Badaną, stałą próbkę, poddajemy w sposób kontrolowany działaniu odpowiedniego gazu przepływającego w sposób ciągły oraz programowanemu wzrostowi temperatury. W czasie programowanego wzrostu temperatury rejestrowane są sygnały odpowiadające różnym własnościom próbki np. jej masie (termograwimetria TG), temperaturze (DTA), składzie fazy gazowej podczas reakcji rozkładu lub desorpcji zaadsorbowanego adsorbentu w czasie programowanego ogrzewania próbki. Charakterystyczna temperatura, w której zachodzi dany proces, zależy od natury próbki i od czynników wpływających na kinetykę procesu. Dobierając odpowiednie warunki doświadczenia tj. warunki aktywacji próbki, szybkość przepływu gazu, masę próbki, szybkość ogrzewania próbki, można otrzymać informacje o właściwościach badanej próbki.

Wyróżnia się następujące metody temperaturowo programowane:

- ✚ temperaturowo programowaną desorpcję TPD (ang. Temperature programmed desorption),
- ✚ temperaturowo programowaną redukcję TPR (ang. Temperature programmed reduction),
- ✚ temperaturowo programowane utlenianie TPO (ang. Temperature programmed oxidation),

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wroclawskiej”

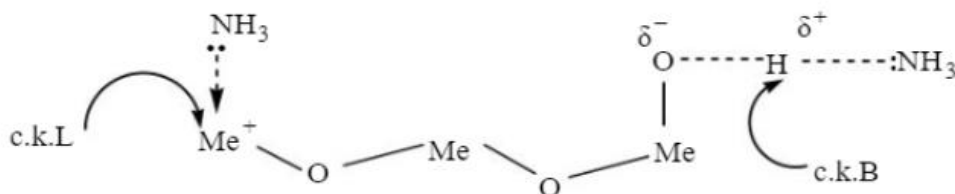
- temperaturowo programowane reakcje powierzchniowe TPSR (ang. Temperature programmed surface reaction).

**Temperaturowo programowana desorpcja TPD** jest prostą techniką oceniającą siły oraz natury wiązań między gazem a ciałem stałym. W metodzie tej próbka poddana jest w ściśle określonych warunkach procesowi adsorpcji. Po ustaleniu się równowagi pomiędzy sorbowaną substancją a próbką rozpoczyna się ogrzewanie ze stałą szybkością przy równoczesnej analizie ilości desorbowanego gazu. Pomiar prowadzi się najczęściej w przepływie gazu obojętnego, a skład fazy gazowej w czasie śledzi się metodami chromatografii gazowej lub spektrometrii mas. Dla procesu desorpcji zachodzącego zgodnie z równaniem kinetycznym pierwszego rzędu, przy założeniu, że badana powierzchnia jest jednorodna, a ponowną desorpcję gazu zdesorbowanego można pominąć, gdyż jest niezmiernie mała, otrzymuje się następującą zależność pomiędzy temperaturą maksimum pików na termogramie (krzywej zależności ilości desorbowanego gazu od temperatury),  $T_M$ , a energią aktywacji desorpcji  $E_{des}$  i stałą Arrheniusa w równaniu kinetycznym desorpcji:

$$2 \log T_M - \log \beta = E_{des}/2,303RT_M + \log (E_{des}/AR),$$

gdzie  $\beta$  jest szybkością wzrostu temperatury.

Badania techniką TPD stosuje się często do oceny kwasowości powierzchni tj. zarówno stężenia centrów kwasowych oraz ich mocy. Jako sondę stosuje się zasadę – najczęściej amoniak. Pojawienie się kilku pików o różnej wartości  $T_M$  świadczy o istnieniu centrów o różnej mocy kwasowej. Amoniak chemisorbuje się nieselektywnie, gdyż oddziałuje z centrami kwasowymi Lewisa (c.k.L) i Brønsteda (c.k.B) (Rys.1). Należy jednak podkreślić, że metodą TPD-NH<sub>3</sub> wyznaczamy jedynie sumę kwasowości Lewisa i Brønsteda jako tzw. kwasowość całkowitą (ogólną).



**„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

**Rys.1.** Oddziaływanie cząsteczki amoniaku z centrami kwasowymi Lewisa (c.k.L) i Brønsteda (c.k.B) tlenku metalicznego (MeO), gdzie Me oznacza metal.

Zaletami metody TPD -NH<sub>3</sub> są:

- ✓ stosowanie jako cząsteczki – sondy amoniaku, który ze względu na małe rozmiary cząsteczki (0,37 x 0,311 nm) wnika w bardzo wąskie pory; o średnicy mniejszej niż 0,4nm,
- ✓ pomiar prowadzi się w temperaturze zbliżonej do rzeczywistej temperatury pracy katalizatora w procesie przemysłowym,
- ✓ znaczna stabilność termiczna amoniaku,
- ✓ duża moc zasadowa cząsteczki amoniaku, co pozwala się chemisorbować na centrach kwasowych o szerokim zakresie mocy centrów kwasowych.

Wadą metody TPD-NH<sub>3</sub> jest brak selektywności w odniesieniu do centrów kwasowych, ponieważ amoniak chemisorbuje się zarówno na centrach kwasowych Brønsteda jak i Lewisa oraz na niektórych miejscach niekwasowych, a ilościowa zależność pomiędzy ciepłem adsorpcji amoniaku a funkcją kwasową nie została dotąd dobrze określona.

**Temperaturowo programowana redukcja** jest to metoda polegająca na rejestracji efektów redukcji tlenkowej (utlenionej) formy katalizatora gazem o właściwościach redukcyjnych – zwykle wodorem rozcieńczonym obojętnym gazem nośnym – najczęściej argonem (5%H<sub>2</sub>/Ar). Wraz z liniowym wzrostem temperatury rejestrowane jest zużycie (konsumpcja) wodoru. Szybkość redukcji rejestruje się analizując zawartość wodoru bądź produktu redukcji (wody) na wyjściu z reaktora metodą chromatografii gazowej. Pojawienie się kilku maksimów na krzywej TPR wskazuje na istnienie centrów o różnej redukowalności.

Metoda TPR znalazła zastosowanie w badaniu:

- stopnia redukcji tlenków metali,
- stopnia redukcji metali,
- w przypadku kilkuskładnikowych katalizatorów metalicznych – do określenia stopnia wymieszania składników,

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

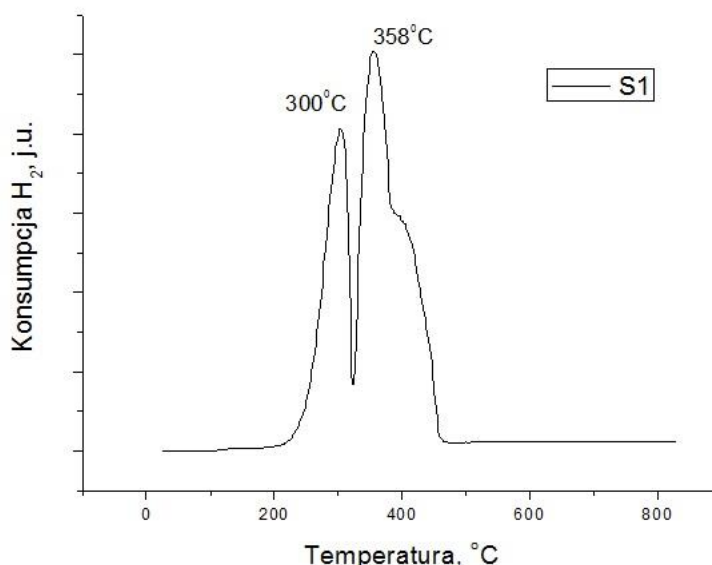
- silnych oddziaływań metal-nośnik,
- silnych oddziaływań tlenek-tlenek.

Pomiary 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.

Wpływ na kształt widma TPR, poza rodzajem samego redukowanego tlenku lub tlenków, ma szereg parametrów takich jak:

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

Przykładowy profil temperaturowo programowanej redukcji wodorem przedstawiono na rys.2.



Rys. 2. Profil TPR-H<sub>2</sub> ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S1)

Jak wynika z Rys.2, ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (S1) ulega redukcji w dwóch wyraźnych etapach – profile TPR-H<sub>2</sub> zawierają dwa piki konsumpcji wodoru. W zależności od metody preparatyki katalizatora, maksima tych pików mogą być przesunięte względem siebie. Pierwszy etap redukcji z maksimum w temperaturze 300°C jest przypisywany redukcji Co<sup>3+</sup>

**„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

do  $\text{Co}^{2+}$ ; drugi zaś z maksimum w temperaturze  $358^\circ\text{C}$  to redukcja  $\text{Co}^{2+}$  do metalicznego kobaltu.

**Temperaturowo programowane utlenianie** jest to metoda polegająca na rejestracji sygnałów powstających w wyniku reakcji utleniania. 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 np.  $\text{N}_2\text{O}$ . W przypadku utleniania katalizatorów metalicznych zasada pomiaru TPO jest analogiczna do metody TPR. Najczęściej stosuje się program termiczny około  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Postęp reakcji monitoruje się mierząc ubytek tlenu z mieszaniny utleniającej (TCD lub spektrometr masowy) lub rejestrując zmianę masy utlenianego katalizatora (termograwimetr).

**Temperaturowo programowana reakcja powierzchniowa** jest pojęciem szerokim i jak wynika z literatury – różnie stosowanym. Termin TPSR – Temperature Programmed Surface Reaction stosowany jest w badaniach, w których monitorowany jest skład produktów reakcji biegnącej gdy:

- ✓ na powierzchni katalizatora adsorbowane są dwa składniki, 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.

Ze względu na różnorodność stosowanych reagentów i uzyskiwanych produktów, najbardziej uniwersalnym detektorem dla badań TPSR jest spektrometr masowy.

## 2. CEL I ZAKRES ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest określenie właściwości fizyko-chemicznych mieszanego tlenku metalu, a w szczególności wyznaczenie temperatur redukcji mieszanego tlenku metalu oraz określenie liczby a także mocy centrów kwasowych na jego powierzchni.

**„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

Do zrealizowania celu należy wykonać analizę powierzchni mieszanego tlenku metalu metodą TPR-H<sub>2</sub> oraz TPD-NH<sub>3</sub>.

Na podstawie uzyskanych profili konsumpcji wodoru w funkcji temperatury, należy określić temperatury redukcji mieszanego tlenku, korzystając z wiedzy ogólnej oraz dostępnej literatury, zapisać równania redukcji badanej próbki.

Na podstawie wyników TPD-NH<sub>3</sub> należy określić moc oraz ilość poszczególnych centrów kwasowych (słabej mocy, średniej mocy oraz dużej mocy) a także kwasowość całkowitą badanej próbki, wyrażoną w mmol/g.

Wyniki należy przedstawić w formie graficznej i tabelarycznej.

UWAGA: próbkę do badań Studenci otrzymują od Prowadzącego.

Zabrania się uruchamiania aparatury i manipulowania przy niej bez wiedzy Prowadzącego lub Asystenta.

### 3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Podatność mieszanych tlenków metali na redukcję należy określić metodą temperaturowo programowanej redukcji wodorem (TPR-H<sub>2</sub>) na aparacie firmy Micrometrics: Pulse Chemisorb 2705. Wynik pomiaru - widmo TPR-H<sub>2</sub> - jest źródłem informacji na temat podatności na redukcję wodorem danego tlenku, w tym wartości temperatur, w których zachodzi redukcja oraz ilości związanego z materiałem tlenu, ulegającego redukcji.

Wykonanie doświadczenia:

- 1) 50mg katalizatora (uprzednio wykalcynowanego) umieszcza się w „u-rurce“ kwarcowej o średnicy 6,3mm,
- 2) przez złożę katalizatora przepuszcza się mieszaninę 5% obj. H<sub>2</sub> w Ar; przepływ 30ml/min,
- 3) po ustaleniu się linii bazowej, reaktor orzewa się od temperatury pokojowej do 700-900°C ze stałą szybkością ogrzewania 10°C/min.,
- 4) zawartość wodoru w mieszaninie gazów opuszczających reaktor określa się przy pomocy detektora TCD.

**„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

Pomiar kwasowości metodą TPD-NH<sub>3</sub> polega na określeniu zależności od temperatury, ilości amoniaku desorbującego z powierzchni ciała stałego (wysyconej wcześniej gazowym NH<sub>3</sub>) w warunkach programowanego wzrostu temperatury. Metodą tą oznacza się zarówno liczbę jak i moc centrów kwasowych. Centra kwasowe definiowane jako centra słabej, średniej oraz dużej mocy oblicza się w funkcji desorbującego amoniaku w zakresie temperatur 180-550°C (180-300°C centra słabe; 300-450°C centra średnie; 450-550°C centra dużej mocy).

Wykonanie doświadczenia:

- 1) wstępne suszenie katalizatora w suszarce w temperaturze 120°C przez 3h,
- 2) przygotowanie reaktora : ok.4cm<sup>3</sup> próbki o uziarnieniu 0,2 – 0,4 mm umieszcza się w reaktorze pomiędzy dwiema warstwami porcelanki o uziarnieniu 0,4 - 0,63 mm,
- 3) obróbka termiczna w układzie pomiarowym w przepływie helu (30ml/min) w zakresie od temperatury pokojowej do 550°C z szybkością ogrzewania 10°C/min przez 1h,
- 4) schłodzenie reaktora do temperatury poniżej 180°C,
- 5) dogrzanie reaktora do temperatury 180°C z szybkością ogrzewania 5°C/min,
- 6) adsorpcja amoniaku - podawanie amoniaku realizowane w sposób ciągły w warunkach p<sub>NH3</sub>= 0,5 bar, V= 35ml/min, t = 10min,
- 7) desorpcja fizyczna w temperaturze 180°C, t = ok.1h
- 8) desorpcja chemiczna w temperaturze 180 - 550°C

Na podstawie uzyskanego widma należy wyznaczyć moc oraz ilość poszczególnych centrów kwasowych oraz wyznaczyć kwasowość całkowitą.

Obliczenia kwasowości:

$$a = \frac{k \cdot w \cdot q \cdot s}{m} \text{ [mmol/g]},$$

gdzie:

$$k - \text{stała katarometru} = 1,1 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{\text{mmol} \cdot \text{min}}{\text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{j.u.}} \right]$$

w – przepływ gazu, [ml/min]

q – szybkość rejestracji = 10s

s – pole powierzchni, [j.u.]

**„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

m – masa próbki, [g]

Kwasowość całkowita:

$$a_c = a_1 + a_2 + a_3$$

#### **4. BIBLIOGRAFIA**

1. Metody instrumentalne w badaniach adsorbentów i katalizatorów. Zenon Sarbak, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Im. Adama Mickiewicza w Poznaniu 2005
2. Elementy katalizy heterogenicznej. Barbara Grzybowska – Świerkosz, Wydawnictwo Naukowe PWN 1993
3. Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych, M.Najbar, WUJ Kraków 2000, Wydanie I
4. Steam reforming of ethanol on zinc containing catalysts with spinel structure. S.Hull, J.Trawczyński, IJoHE 39(2014) 4259-4265