

## **Изучение процессов восстановления в катализаторах методом температурно-программированного восстановления**

*Голубина Е.В.*

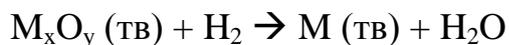
Температурно-программированное восстановление является информативным методом, который позволяет установить как температуру, так и степень восстановления металлов - активных компонентов катализаторов. Данная работа направлена на исследование невосстановленных прекурсоров нанесенных катализаторов и количественное определение содержания нанесенного металла.

### **I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ**

Метод температурно-программированного восстановления (ТПВ) находит широкое применение для качественного и количественного описания процессов восстановления гетерогенных катализаторов. ТПВ используют для определения методик восстановления при приготовлении, исследования процессов восстановления активного компонента, а также изучения влияния на природы носителя, различных обработок и наличия промоторов на процессы восстановления в катализаторе. Метод заключается в регистрации изменений количества водорода в смеси до и после пропускания ее через катализатор при программированном восстановлении. В настоящее время метод ТПВ является важным и широко применяемым благодаря своей простоте и высокой чувствительности. Более того, проводить восстановление можно в условиях, максимально приближенных к реальным. Это делает полученные результаты более полезными по сравнению с результатами других аналитических методов, полученных, например, в условиях вакуума или инертной атмосферы. Существенно расширяет границы применимости метода ТПВ возможность совмещения с современными физико-химическими методами, например, масс-спектрометрический анализ газов в процессе восстановления.

Температурно-программированное восстановление катализаторов позволяет установить как температуру, так и степень восстановления металлов в катализаторе. Такая информация часто помогает судить о составе и изменениях активного компонента, например, при хранении образцов.

Методика ТПВ заключается в восстановлении водородом невосстановленной формы катализатора при линейном повышении температуры. Реакция восстановления оксида металла водородом можно записать в виде общего уравнения:



Условия, при которых будет протекать восстановление определяется уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left( \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) \quad (13.1)$$

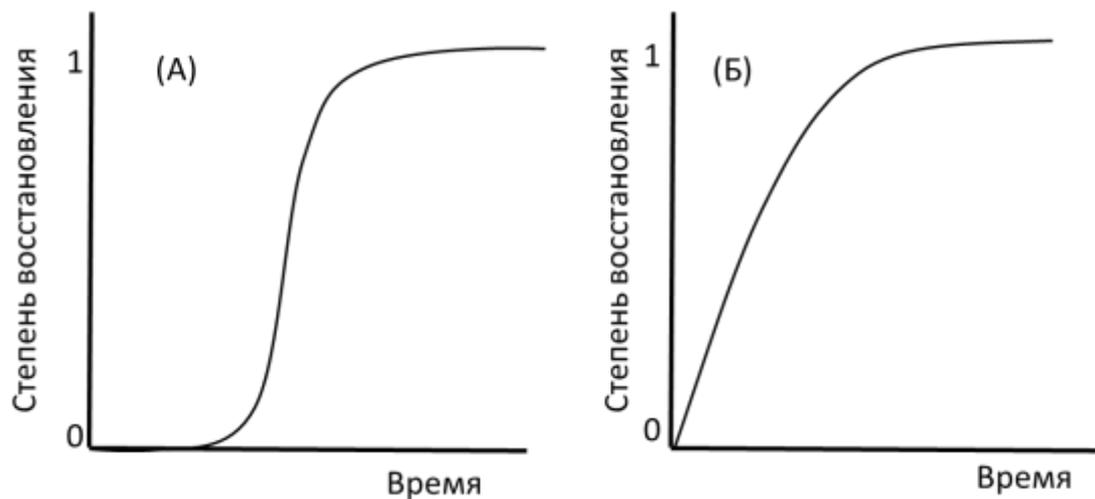
где  $\Delta G_T$  – энергия Гиббса реакции при температуре  $T$ ,

$\Delta G_T^0$  – стандартная энергия Гиббса реакции при температуре  $T$ ,

$p_{H_2O}$  и  $p_{H_2}$  – парциальные давления  $H_2O$  и  $H_2$

Восстановление оксидных форм будет происходить при отрицательных значениях энергии Гиббса. Поскольку в ходе ТПВ восстановление протекает в потоке газа, образующаяся вода выводится из реактора, и второе слагаемое в уравнении (13.1) всегда отрицательное. Для большинства оксидов, таких как оксиды кобальта, никеля, благородных металлов и др.,  $\Delta G_T^0$  имеет отрицательное значение, и, следовательно, процесс восстановления будет протекать самопроизвольно. В этом случае в ходе ТПВ исследования нужно лишь зафиксировать температуру, при которой скорость реакции достигает максимального значения. Когда  $\Delta G_T^0 > 0$  (например, для  $Fe_2O_3$  и  $SnO_2$ ), протекание реакции восстановления зависит от величины второго слагаемого в уравнении (13.1). Реакция будет протекать самопроизвольно, если соотношение  $(p_{H_2O}/p_{H_2})$  будет меньше равновесного. В этом случае эффективность выведения воды из реакционной смеси играет решающее значение.

В ходе ТПВ происходит восстановление твердого оксида, и степень восстановления существенно зависит от механизма взаимодействия с водородом. Вид зависимостей степени восстановления оксида от времени для разных типов механизмов показан на Рис.13.1.

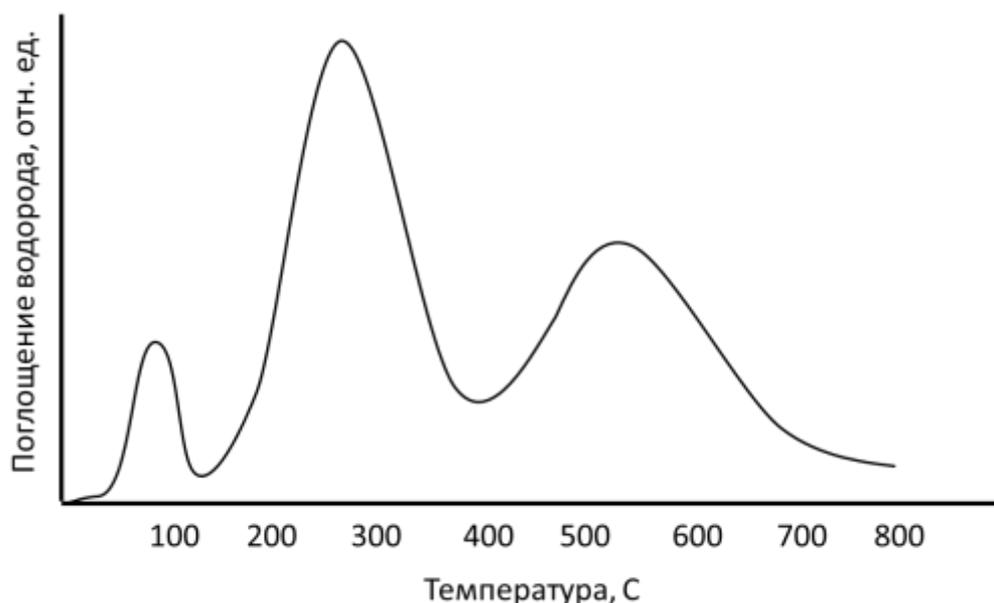


*Рис. 13.1. Вид зависимости степени восстановления оксида при восстановлении по (А) механизму нуклеации и (Б) контактной схеме.*

Восстановление оксида металла начинается с диссоциативной адсорбции водорода, которая на поверхности оксида протекает значительно труднее, чем на поверхности металлов. В зависимости от того, насколько быстро или медленно протекает диссоциативная адсорбция по сравнению с последующей стадией восстановления, различают два пограничных механизма. Если активация водорода протекает медленно, то для начала восстановления необходимо какое-то время. Затем образуются зародыши металла и величина степени восстановления начинает заметно расти (Рис.13.1 А). Если активация водорода протекает быстро, то реакция протекает по контактной схеме (Рис.13.1 В). Образующиеся зародыши металла образуют на поверхности частицы слой восстановленного металла. Последующее восстановление частицы определяется диффузией решеточного кислорода к поверхности. Степень восстановления при таком механизме реакции на начальной стадии растет, а затем замедляется в связи с образованием поверхностного слоя металла.

Основными частями установки ТПВ являются трубчатый реактор, помещенный в печь, и катарометр. Исследуемый образец помещают в кварцевую трубку, находящуюся в трубчатой печи, температура которой линейно программируется. Достаточно простая конструкция экспериментальной установки позволяет проводить обработку образца различными газами непосредственно перед ТПВ исследованием. Когда образец готов к измерениям ТПВ, через реактор начинают пропускать поток газовой смеси, содержащей 5 об.%  $H_2$  и 95 об.% Ar. Газовый поток проходит сначала

через камеру сравнения катарометра, затем через реактор и поступает в измерительную камеру катарометра. По изменению теплопроводности регистрируют изменение концентрации водорода в газовом потоке, вызванное любым процессом восстановления. Поскольку газовый поток через образец постоянен, изменение концентрации водорода пропорционально скорости восстановления катализатора. В результате, восстановление отдельных форм образца отражается пиками на профиле ТПВ, пример которого приведен на Рис.13.2.



*Рис. 13.2. Пример типичного вида профиля ТПВ*

Пики на профиле ТПВ включают в себя восстановление различных форм образца. Поскольку концентрация водорода в газовой смеси мала, то значение температуры максимума восстановления чувствительно к малейшим изменениям химического состава. Поэтому метод ТПВ является высокочувствительным и эффективным при исследовании роли добавок и промоторов. Метод ТПВ успешно применяется для исследования нанесенных металлических катализаторов с низким содержанием металла ( $< 1\%$  масс.) и небольшим размером частиц (менее 1 нм), в то время как многие другие физико-химические методы анализа не могут дать достаточно информации. Метод ТПВ позволяет проводить комплексное исследование. Например, сравнение профилей ТПВ исходного и ранее восстановленного позволяет сделать выводы о процессах окисления поверхностного слоя.

При проведении ТПВ можно варьировать следующие параметры: (1) скорость газового потока, (2) концентрацию водорода, (3) скорость нагрева, (4) массу исследуемого образца.

Следует помнить, что вид профиля ТПВ чувствителен к условиям проведения восстановления, и поэтому сравнение результатов различных авторов иногда бывает затруднительным. В тоже время сравнение результатов в рамках одинаковых условий является высокоэффективным.

## II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

Какие сведения о катализаторе можно получить методом ТПВ?

Почему для измерения поглощения водорода используют смесь  $H_2$ -Ar?

Как происходит измерение поглощения водорода?

## III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Аппаратура

На рис. 13.2 представлена схема установки для проведения температурно-программируемого восстановления (ТПВ) катализаторов. Установка снабжена системой подготовки газов, реактором с трубчатой печью и детектором по теплопроводности.



**Рис. 13.2.** Схема установки для проведения ТПВ: 1 - система очистки газов, 2 – блок регулировки расхода газов, 3 –печь с реактором.

## 2. Проведение эксперимента

Последовательность проведения эксперимента:

1. Включить установку не менее, чем за 1,5 часа до начала эксперимента, для выхода термопар в стационарный режим (выполняется преподавателем)
2. Навеску образца поместить в реактор, предварительно закрепив в нем кварцевую бумагу
3. Поместить реактор в печь и установить термопары.
4. Открыть баллон с газовой смесью
5. Запустить программу «ЭкоХром» и начать анализ: Для начала пуска анализа необходимо с помощью мыши переместить курсор в окно канала «1», нажать F10 (меню), затем в подменю «анализ» нажать «пуск». Ввести название файлов данных сигнала катарометра и термопары.
6. Открыть краны блоков регулировки расхода газов  
В этот момент реактор начнет заполняться газовой смесью, и на спектре ТПВ будет наблюдаться хорошо заметный излом. Необходимо дождаться, пока система выйдет на стационарный режим (сигнал катарометра не будет меняться).
7. Запустить программу линейного нагрева печи (скорость нагрева 13°/мин) на контроллере температуры
8. После окончания программы нагрева остановить анализ на компьютере, нажав F12, файл с расширением \*.raw запишется автоматически.

## 3. Меры предосторожности

При работе на установке ТПВ необходимо соблюдать следующие меры предосторожности:

1. Перед включением программы нагрева **обязательно** проверить установлены ли термопары печи и реактора
2. В процессе записи данных программой ЭкоХром не разрешается сворачивать окно программы и выполнять другие операции на компьютере во избежание сбоя программы.

## IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Данные для обработки необходимо перевести в текстовый формат. Чтобы записать файл в формате \*.txt необходимо: нажать F2, выбрать «сохранить txt»,

затем выбрать параметры файла (если все правильно, нажать «Esc»), ввести название файла и нажать «Enter».

Данные из \*.txt файла переносят в Excel или Origin и строят зависимость величины поглощения водорода (в относительных единицах) от температуры.

Для расчета площади пика поглощения водорода непосредственно в программе ESOChrom необходимо:

1. В основном окне программы войти в меню «Коррекц» и нажать одновременно «Ctrl+Insert». Далее следовать в соответствии с меню программы
2. В подменю «Обработка» выбрать «Таблица результатов - Да» и нажать «Запуск».
3. Из таблицы результатов выписать площади пиков восстановления (мВ×с)
4. По калибровочному уравнению рассчитать количество водорода для каждого пика восстановления:

$$n_{H_2} (\text{ммоль}) = 4 \cdot 10^{-5} \times S_{\text{пика}} + 0,0082$$

В зависимости от типа и природы исследуемого образца необходимо:

- Провести отнесение всех пиков на спектре ТПВ
- Проанализировать полученные зависимости температуры восстановления от состава образцов
- Рассчитать поглощение водорода для каждого пика
- Рассчитать массу контрольной навески NiO

## V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт должен содержать цель и краткое описание работы, а также профиль ТПВ с указанием температур максимумов пиков восстановления, соответствующее им количество поглощенного водорода.

## VI. ЛИТЕРАТУРА

1. Alan Jones, B. D. McNicol «Temperature-programmed Reduction for Solid Materials Characterization» // CRC Press, 1986, 199 p.