

В.В. Бойчук

ТОВ «АЛТ Україна Лтд», Київ

НОВІТНІ ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ ТЕНДЕНЦІЇ В ДОСЛІДЖЕННЯХ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЇ КАТАЛІЗАТОРІВ



Наведено короткий огляд методів характеристики каталізаторів. Завдяки новітнім розробкам провідних приладобудівників наведені методи перейшли з розряду науково-дослідницьких в рутинні. Наведено короткий опис та порівняння двох автоматичних систем для характеристики каталізаторів.

Ключові слова: каталізатор, площа поверхні, імпульсне титрування, активна поверхня, дисперсія нанокластерів.

Постійно зростаючі проблеми захисту навколишнього середовища від антропогенного впливу вимагають від багатьох галузей промисловості ефективно та з мінімальними витратами використовувати хімічну сировину та ресурси. Багато промислових процесів потребують в тій чи іншій мірі стимулювання, а отже розвиток дослідження, розробки та впровадження різноманітних каталізаторів зростає лавиноподібно, про що свідчать численні публікації. Майже кожна наукова установа, яка має відношення до хімії чи хімічної промисловості, займається вивченням каталізаторів. При сучасних темпах розвитку науки та техніки створюється велика кількість каталізаторів та їх носіїв. Тому науковці не можуть витрачати багато часу на характеристику каталізаторів, методи якої на сьогоднішній день перетворилася з наукових досліджень у рутинні процедури. Враховуючи саме цей фактор, провідні приладобудівники почали виготовляти автоматичні системи, призначені саме для характеристики каталізаторів, що значно спрощують та пришвидшують виконання досліджень науковцями.

Серед таких виробників слід відмітити всевітньо відомі корпорації Quantachrome Instru-

ments Inc. (США) та Hiden Analytical (Великобританія), які розробили автоматичні системи характеристики каталізаторів **Pulsar** (Quantachrome) та **CatLab** (Hiden Analytical) відповідно. Успішність даних систем підтверджується їх використанням в провідних наукових установах — Університет Оксфорд, Університет Кембрідж, Університет Макса Планка та ін. Нами переслідувалась мета ознайомити читача з основами методів характеристики каталізаторів, які реалізовані в вищезгаданих інструментах, а також провести порівняння цих двох систем (див. таблицю), що дасть можливість науковцям зорієнтуватися, який з інструментів краще задовольняє їх потреби.

Назвемо найбільш часто вживані методи характеристики каталізаторів.

ПЛОЩА ПОВЕРХНІ: ФІЗИЧНА СОРБЦІЯ

Pulsar дозволяє визначати загальну площу поверхні (*BET*) з неперевершеною чутливістю. Пропускаючи різні суміші азоту та гелію над зразком, охолодженим рідким азотом, площу поверхні можна визначити від 0,1 м². Використовуючи суміш криптону і гелію, межа визначення зменшується в 10 разів і досягає 0,01 м². Визначення поверхні методом *BET* по одній точці може бути здійснено за 10 хв. Програмне забезпечення TPRWin записує сигнал автома-

тично, розраховує ВЕТ, константу C , перетин y , нахил та коефіцієнт кореляції найкращої моделі, розрахованої методом найменших квадратів.

ТПВ: ТЕРМО-ПРОГРАМОВАНЕ ВІДНОВЛЕННЯ

Багато гетерогенних катализаторів використовуються як метали з нульовою валентністю, але починають працювати як оксиди. Важливим моментом створення та використання катализаторів є легкість відновлення оксидів до металу і саме термо-програмоване відновлення — це є метод вимірювання даного процесу. Відновлювальна газова суміш (зазвичай 2–5 % H_2 у азоті), протікаючи над катализатором, температура якого змінюється лінійно з часом, при певній температурі починає вступати в реакцію відновлення. Зміну температури катализатора та сигналу детектора з часом продемонстровано на рис. 1.

Сигнал, який показує витрату водню, прямо пропорційний ступеню реакції та проходить через максимум при температурі, яка є характеристичною для оксиду та швидкості нагрівання.

Повторюючи цей самий експеримент на свіжій порції катализатора та змінюючи швидкість нагрівання, можна визначити енергію активації процесу. При низькому завантаженні оксиду металу (особливо поверхневого оксиду) утворюється мало води, проте вдалий експеримент можна провести без додаткового її уловлювання. Велика кількість вологи, яка утворюється через відновлення основної маси

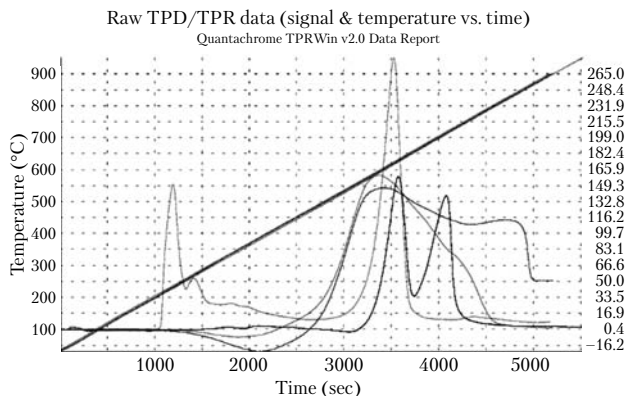


Рис. 1. Типовий профіль ТПВ, що показує зміну температури катализатора та сигналу детектора з часом

оксиду, може бути уловлена перед детектором, залишаючи чистий сигнал, котрий базується тільки на зміні концентрації водню.

ТПО: ТЕРМО-ПРОГРАМОВАНЕ ОКИСЛЕННЯ

Вуглецеві матеріали та карбіди можна досліджувати окисленням у процесі нагрівання. Потік розведеного кисню (2–10 % в гелії) пропускають над зразком при його нагріванні з постійною швидкістю та записують сигнал, який утворюється внаслідок витрат кисню. Продукти окислення — CO та CO_2 — не треба поглинати, оскільки вони не заважають детектуванню. Спеціально сконструйована нитка розжарення в детекторі ДТП станції Pulsar стійка до дії кисню та здатна працювати в звичайному режимі в таких газових сумішах.

Порівняння деяких особливостей автоматичних систем Pulsar та CatLab для характеристики катализаторів

	Pulsar	CatLab
Дизайн	Виконаний у вигляді моноблоку, що поєднує в собі реактор та детектор	Виконаний у вигляді двох блоків, окремо стоячий мас-спектрометр може бути використаний як окремий прилад
Температура печі	до 1100 °C, охолодження до кімнатної за 25–30 хв	до 1000 °C, примусове охолодження для швидкого остигання
Детектор	Детектор по теплопровідності, стійкий до дії окисників та реактивних газів	Квадрупольний мас-спектрометр з детекцією мас до 200 Да
Особливості	П'ять окремих портів вводу для різноманітних газів	Можливість одночасного багатокомпонентного аналізу

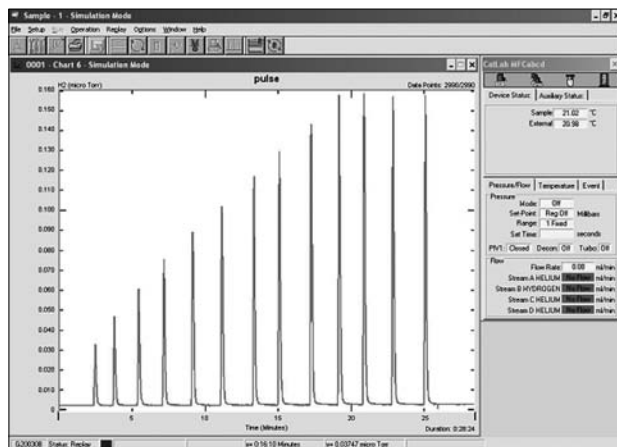


Рис. 2. Знімок екрана комп'ютера з загальним профілем імпульсного титрування після 14-и імпульсів, пропущених над каталізатором. Імпульс 1 повністю адсорбований зразком. Імпульси 2–10 частково адсорбовані. Піки 11–14 представляють імпульси, які пройшли над каталізатором після його повного насичення

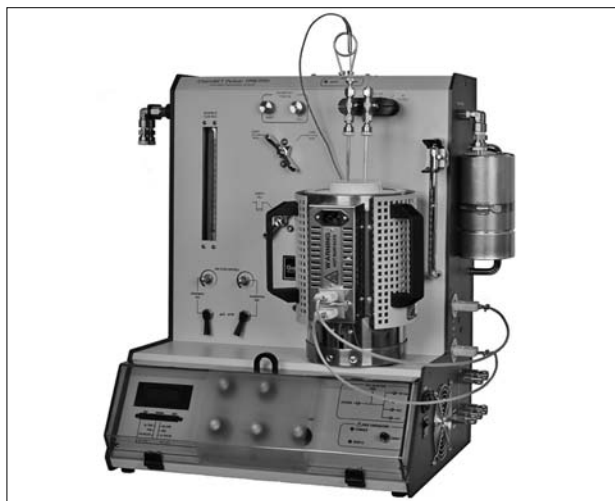


Рис. 3. Автоматична станція характеристики каталізаторів Pulsar, Quantachrome Instruments

Різні форми вуглецевих матеріалів, такі, як аморфний вуглець, нанотрубки, волоконподібні чи графіт, окислюються при різній температурі завдяки різній реактивній здатності зв'язків *вуглець—вуглець*. Завдяки цьому фулерени, сажа та закоксованість каталізаторів можуть бути швидко визначені та охарактеризовані. Каталізатори окислення (напр., хром, кобальт, мідь та марганецьвмісні),

а також носії окисно-відновлювальних каталізаторів, такі, як оксид церію, також можуть бути охарактеризовані методом ТПО.

ТПД: ТЕРМО-ПРОГРАМОВАНА ДЕСОРБЦІЯ

Певні попередньо адсорбовані речовини можуть бути десорбовані в потоці чистого газу носія та давати характеристичний відбиток досліджуваного матеріалу. Найбільш часто використовувана речовина — це аміак, за допомогою якого можна оцінити відносну силу кислотних центрів (напр., в цеолітах). Основні центри можна також оцінити методом ТПД, використовуючи вуглекислий газ як адсорбат.

Деякі матеріали можуть бути охарактеризовані не десорбцією попередньо поглинутого адсорбату, а вивільненням речовини в процесі термального розкладу. Так, наприклад, вивчають видалення залишків карбонатів з носіїв каталізаторів та розклад гідридів при вивченні потенціальних матеріалів для зберігання водню.

ІМПУЛЬСНЕ ТИТРУВАННЯ: КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Цей метод використовується для визначення таких даних про каталізатор: здатність до міцної хемосорбції, встановлення активної поверхні металу, дисперсія металу, середній розмір нанокластеру (кристаліту).

Після відповідної підготовки, яка може включати в себе комбінацію ТПВ/ТПО, зразок автоматично титрується малою кількістю відомого об'єму реактивного газу (рис. 2). Детектор, чутливий до надлишку реактивного газу, що не вступив у взаємодію з каталізатором, фіксує сигнал. Загальний об'єм газу, що прореагував зі зразком, автоматично визначається зворотнім розрахунком за допомогою програмного забезпечення TPRWin.

АВТОМАТИЧНІ АНАЛІЗАТОРИ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦІЇ КАТАЛІЗАТОРІВ

Система Pulsar — це відмінний інструмент для характеристики каталізаторів з використанням автоматичних методів дослідження. Будучи досить новим інструментом в продукто-



Рис. 4. Фотографія автоматичної системи характеристики каталізаторів з мас-спектрометричним детектором CATLAB, Hiden Analytical

вій лінійці Quantachrome, Pulsar збудовано на основі загальновідомого аналізатора ChemBET, поєднуючи його доступність з високим ступенем автоматизації Autosorb-1C.

Загальний вигляд станції характеристики каталізаторів Pulsar наведено на рис. 3.

Повністю автоматичний цикл аналізу задається та контролюється програмним забезпеченням TPRWin. При титруванні для визначення поверхні металу та дисперсії використовується новий петельний інжектор та автоматичний перемикач газів. При нагріванні печі для термопрограмованих методів та підготовці зразка використовують прискорене повітряне охолодження для підвищення пропускну здатності. Pulsar — це надійний, підтверджений практикою в ChemBET, детектор теплопровідності, стійкий як до дії окисників, так і аміаку, з стабільним сигналом, що забезпечує стабільну базову лінію та відтворюваність сигналів. Всі трубопроводи в Pulsar виготовлені з неіржавіючої сталі для максимальної сумісності з різними газами. Pulsar має високотемпературну кварцову комірку з внутрішньою термопарою для максимально точного вимірювання температури зразку.

Система CATLAB (рис. 4) — це комбінація мікрореактора та мас-спектрометра, сконструйована спеціально для характеристики і оцінки каталізаторів та для дослідження речовин, що виділяються в термальних процесах. Модульна настільна система включає термальну піч ма-

лої маси з швидким відгуком і інтегрованим повітряним охолодженням та квадрупольний мас-спектрометр. Капіляр QIC Series з «гарячою зоною» дозволяє в неперервному режимі проводити відбір зразка на мінімальній відстані та з мінімальним «мертвим» об'ємом і ефектом пам'яті. Новітня система картриджа каталізатора забезпечує просте та відтворюване розташування зразка з мінімальною витратою часу на заміну. Термопара розташована в безпосередній близькості до каталізатора і дозволяє з високою точністю слідкувати за температурою зразка та вимірювати екзотерми реакції.

Аналітичний цикл повністю програмований та автоматизований для лінійного нагрівання з різними швидкостями. Типові застосування включають характеристику каталізатора методами ТПО/ТПВ, ТПД та вивчення реакцій на каталізаторах з багатокомпонентним детектуванням.

Мас-спектрометр може бути окремо використаний як самостійний аналізатор під управлінням програмного забезпечення Hiden MASsoft.

В.В. Бойчук

НОВЫЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ИССЛЕДОВАНИЯХ И ХАРАКТЕРИЗАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Приведен краткий обзор методов характеристики каталиторов. Благодаря новейшим разработкам ведущих приборостроителей наведенные методы перешли из разряда научно-исследовательских в рутинные. Приведено краткое описание и сравнение двух автоматических систем для характеристики каталиторов.

Ключевые слова: каталитор, площадь поверхности, импульсное титрование, активная поверхность, дисперсия нанокластеров.

Vasyl Boichuk

THE LATEST INSTRUMENTAL TENDENCIES IN CATALYST INVESTIGATION AND CHARACTERIZATION

The brief review of catalyst characterization methods is given. Due to latest development of leading instrument manufacturers, the methods are turned from scientific to simple routine. The brief description and comparison of two automatic systems for catalyst characterization is given.

Key words: catalyst, surface area, pulse titration, active area, nanocluster dispersion.

Стаття надійшла до редакції 24.12.12