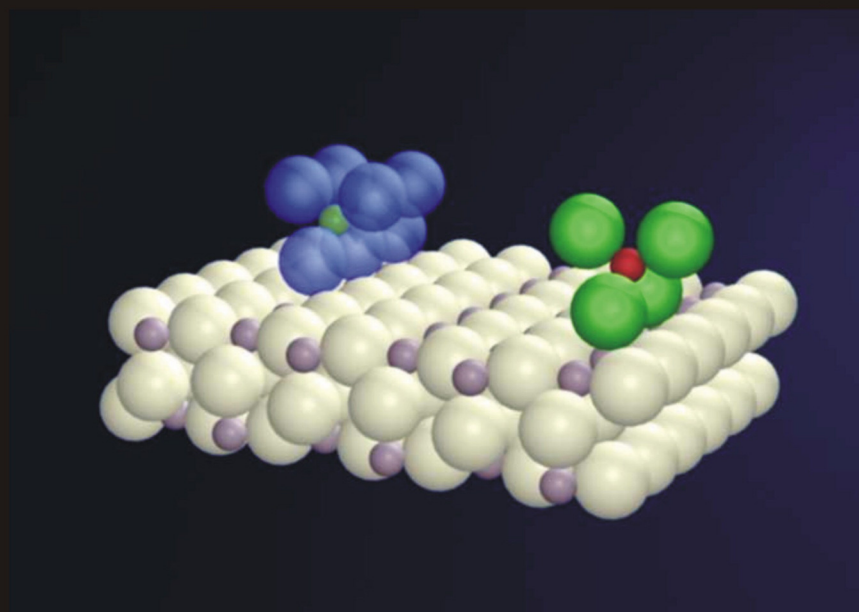


Maria Wojciechowska
Mariusz Pietrowski
Michał Zieliński



CHEMIA CIAŁA STAŁEGO

Ćwiczenia laboratoryjne



Wydział Chemii UAM
Poznań 2006

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii

Zakład Technologii Chemicznej

CHEMIA CIAŁA STAŁEGO

Ćwiczenia Laboratoryjne

Maria Wojciechowska

Mariusz Pietrowski

Michał Zieliński

Poznań 2006

**Skrypt przeznaczony dla studentów studiów stacjonarnych
IV roku chemii,
chemii środowiska,
chemii materiałowej
i zawodowego studium chemii**

**Zespół autorów: Maria Wojciechowska
Mariusz Pietrowski
Michał Zieliński**

Projekt okładki: Mariusz Pietrowski

SPIS TREŚCI

1. Wstęp	7
2. Spis ćwiczeń	9
3. Opisy ćwiczeń	
Ćwiczenie 1. Ciało stałe w procesie katalitycznej redukcji NO węglowodorami	11
Ćwiczenie 2. Zastosowanie nowych materiałów jako katalizatorów do usuwania NO przy pomocy tlenku węgla	29
Ćwiczenie 3. Wykorzystanie ciał stałych w badaniach mechanizmów reakcji katalitycznych. Mechanizm redukcji NO propenem ...	39
Ćwiczenie 4. Temperaturowo programowana redukcja wodorem (TPR-H ₂) w badaniach oddziaływań faza aktywna-nośnik	45
Ćwiczenie 5. Termodesorpcja amoniaku (TPD-NH ₃) jako metoda wyznaczania kwasowości ciał stałych	58
Ćwiczenie 6. Badanie kwasowości ciała stałego metodą FTIR z użyciem cząsteczek sond	65
Ćwiczenie 7. Identyfikacja centrów aktywnych na powierzchni ciała stałego metodą reakcji modelowych	77
Ćwiczenie 8. Wpływ rodzaju warstwy przypowierzchniowej na właściwości chemiczne danego układu	89
4. Regulamin pracowni	101
Telefony alarmowe	102
5. Podstawowe zasady bezpieczeństwa i pracy w laboratorium chemicznym	103

WSTĘP

„Chemia Ciała Stałego. Ćwiczenia Laboratoryjne” są przeznaczone dla studentów studiów stacjonarnych IV roku chemii, chemii środowiska, chemii materiałowej i zawodowego studium chemii odbywających kurs chemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu. Materiały te zawierają opis ćwiczeń oraz regulamin pracowni i opis podstawowych zasad organizacji bezpiecznej pracy laboratoryjnej.

Zestaw opisów ćwiczeń laboratoryjnych jest uzupełniony podstawowymi wiadomościami teoretycznymi obrazującymi poszczególne techniki wykorzystywane w badaniach ciał stałych. Znajomość tych wiadomości jest konieczna do wykonania ćwiczenia.

Celem ćwiczeń z chemii ciała stałego jest zapoznanie studenta z podstawowymi technikami pozwalającymi scharakteryzować strukturę i chemię powierzchni ciała stałego oraz niektóre właściwości katalityczne nowych materiałów. Ogólna koncepcja realizacji tego celu uwzględnia zatem zarówno zapoznanie się studentów z podstawami teoretycznymi jak i praktyczne przeprowadzenie eksperymentów chemicznych.

Prof. dr hab. Maria Wojciechowska
Kierownik Zakładu Technologii Chemicznej

SPIS ĆWICZEŃ

- Ćwiczenie 1. Ciało stałe w procesie katalitycznej redukcji NO węglowodorami
- Ćwiczenie 2. Zastosowanie nowych materiałów jako katalizatorów do usuwania NO przy pomocy tlenku węgla
- Ćwiczenie 3. Wykorzystanie ciał stałych w badaniach mechanizmów reakcji katalitycznych. Mechanizm redukcji NO propenem
- Ćwiczenie 4. Temperaturowo programowana redukcja wodorem (TPR-H₂) w badaniach oddziaływań faza aktywna-nośnik
- Ćwiczenie 5. Termodesorpcja amoniaku (TPD-NH₃) jako metoda wyznaczania kwasowości ciał stałych
- Ćwiczenie 6. Badanie kwasowości ciała stałego metodą FTIR z użyciem cząsteczek sond
- Ćwiczenie 7. Identyfikacja centrów aktywnych na powierzchni ciała stałego metodą reakcji modelowych
- Ćwiczenie 8. Wpływ rodzaju warstwy przypowierzchniowej na właściwości chemiczne danego układu

1

Ciało stałe w procesie katalitycznej redukcji NO węglowodorami

Literatura uzupełniająca:

Peter O'Neill, „Chemia środowiska” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1998, str. 117-138.

Maria Ziótek, Izabela Nowak, „Kataliza Heterogeniczna – wybrane zagadnienia”, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 1999, str. 118-122.

1. Wstęp

„**Wielkość dawki czyni truciznę**” – słowa Paracelsusa. Znaczy to, że toksyczne działanie danej substancji zależy od dawki i że poniżej pewnych ilości nie ma ona trującego działania.

Tej podstawowej prawdzie często przeciwstawia się tak zwaną **hipotezę liniową** która zakłada, że substancja trująca w dużych dawkach musi być trująca także w dawkach małych. Hipoteza ta nie jest jednak zgodna ze zdrowym rozsądkiem, co można wykazać na przykładzie tlenu azotu.

Otóż tlenek azotu jest krótko żyjącą cząsteczką – składającą się z dwu atomów, dwóch najpospolitszych na ziemi gazów, tj. tlenu i azotu. Jest on bezbarwnym i bezwonny gazem. Do niedawna wiadomo było właściwie tyle, że znajdują się w spalinach samochodowych i że wchodzi w reakcję z innymi składnikami atmosfery, przyczyniając się do powstania smogu. Dopiero od **1987** roku wydarzenia związane z tlenkiem azotu okazały się wręcz sensacyjne. W **1992** roku w czasopiśmie „Science” uznano NO za „cząsteczkę roku”. W **1998** roku trzech uczonych uzyskało nagrodę Nobla za prace nad korzystnym wpływem NO na nasz organizm.

2. Pozytywna rola NO

Obecnie wiadomo, że tlenek azotu w małych ilościach pełni bardzo ważne funkcje biologiczne, jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania serca, tj. w ilości **0,6-2,1 $\mu\text{mol/litr}$** (tworzy się w trakcie skurczów serca). Większe ilości NO powodują zbyt

rozszerzanie naczyń i serce nie nadają pompować krwi. Pełni on również bardzo ważne funkcje biologiczne np.:

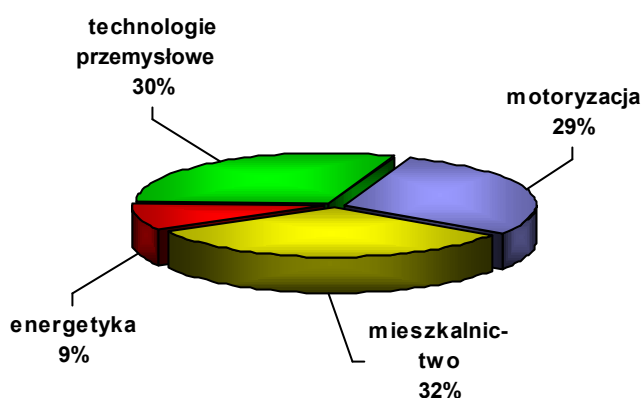
1. W układzie nerwowym jest neurotransmiterem.
2. Pełni funkcje obronne w organizmie – chroni przed pasożytami, bakteriami, być może przed wirusami.
3. Jest czynnikiem kontrolującym ciśnienie krwi.
4. Zapobiega przyleganiu krwinek do ściany i powstawaniu blaszki miażdżycowej.

NO znalazł również wykorzystanie w leczeniu wielu chorób. Kuracja tlenkiem azotu pomaga przeżyć noworodkom, u których wystąpiły problemy z oddychaniem. Stało się również jasne, dlaczego stosowane od lat leki, np. nitrogliceryna, która rozkłada się do NO, są skuteczne w leczeniu chorób układu krążenia.

3. Negatywnie działające tlenki azotu; ich pochodzenie i sposoby ograniczenia

Pozytywna rola NO związana jest z jego ściśle określoną dawką. Jej przekroczenie może doprowadzić do utraty przytomności, a w konsekwencji nawet do śmierci. I tak epidemiolodzy podają, że przebywanie przez 24 godzin w atmosferze zawierającej NO w ilości **0,005 ppm** negatywnie wpływa na nasz organizm. Poziom ten często jest rejestrowany w obszarach uprzemysłowionych i gęsto zaludnionych.

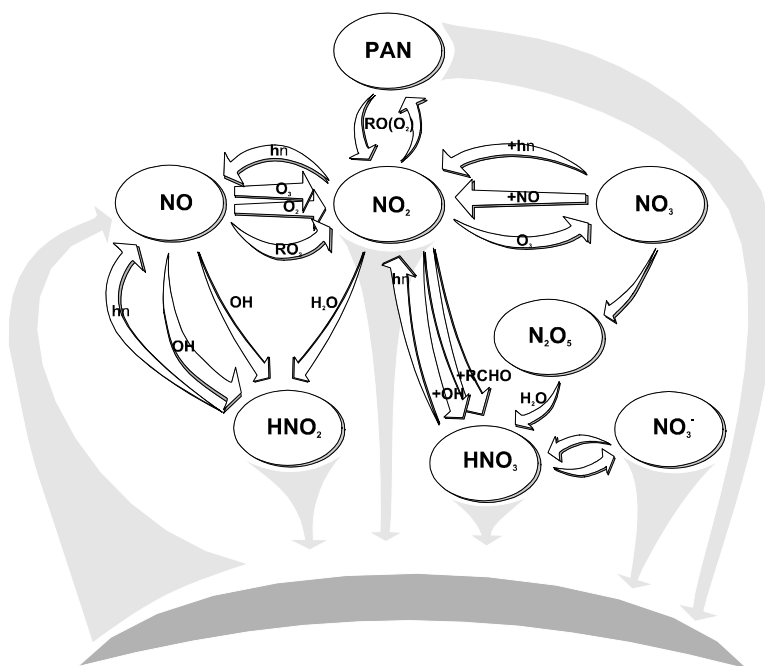
Za emisję tlenków azotu w tych obszarach odpowiedzialne są gazy spalinowe pochodzące ze spalania paliw naturalnych w elektrowniach zakładach przemysłowych, czy



Rysunek 1. Emisja tlenków azotu w Polsce.

produktów ropy naftowej szczególnie w pojazdach samochodowych.

Wśród emitowanych tlenków azotu (NO_x) największy udział stanowi NO ~90-95%. Udział tych ostatnich jest szczególnie duży w krajach uprzemysłowionych i może wynosić nawet ~60% całkowitej emisji tlenków azotu. Spora część zanieczyszczeń tlenkami azotu jest także pochodzenia naturalnego. Tworzą się w trakcie spalania lasów, wybuchów



Rysunek 2. Chemiczne przekształcenia NO_x w atmosferze
Bosch H., Jamssen F., *Catal. Today*, 2 (1988) 370.

wulkanów, burz piaskowych, huraganów czy procesów rozkładu materii organicznej. Obraz emitowanych tlenków azotu w Polsce przedstawia się następująco (rys. 1).

Tlenek „wytwarzany” przez człowieka powstaje w dwojaki sposób:

- przez utlenianie związków zawierających azot, które są obecne w paliwie (motoryzacja i ciepłownictwo komunalne i przemysłowe),
- w reakcjach atmosferycznego azotu z tlenem z powietrza w temperaturach powyżej 1300°C (duże piece przemysłowe, energetyka).

NO w atmosferze ulega licznym reakcjom – rysunek 2:

- w obecności różnych form tlenu (O_2 , O_3) czy rodników nadtlenkowych utlenia się do NO_2 , który jest czterokrotnie bardziej toksyczny niż NO ,
- NO_2 ulega fotochemicznemu rozkładowi dając tlen atomowy, który w reakcji z O_2 tworzy ozon. W niskich warstwach atmosfery działa on niszcząco na rośliny,
- wyszczególnione tlenki mogą być bezpośrednio wdychane przez organizmy żywe. Podczas opadów są wmywane z atmosfery i w postaci kwasów wracają na ziemię,

- z innych reakcji to NO_2 + węglowodory. Tworzy się PAN (azotan peroksyacetylowy), który inhibituje procesy fotosyntezy.

Zatem tlenki azotu zawarte w atmosferze są przyczyną tworzenia się fotochemicznego smogu, kwaśnych deszczy i w konsekwencji prowadzą do degradacji środowiska.

Emitowane tlenki azotu są bardzo szkodliwymi związkami, dlatego wprowadzone są określone normy dotyczące ich emisji. Szczególne restrykcje dotyczą pojazdów samochodowych – Tab.1.

Tabela 1. Europejskie normy emisji trucizn z silników Diesla [Garin F., *Appl. Catal. A*, **222** (2001) 183].

Rodzaj emitowanych trucizn	Normy			
	Euro I 1993	Euro II 1996 ^{a)}	Euro III 2000 ^{b)}	Euro IV 2005 ^{c)}
	Dopuszczalne stężenie (g/km)			
CO	2,72	1,0	0,64	0,50
HC	-	-	0,07	0,07
NO _x	-	-	0,5-0,4	0,25-0,19
HC+NO _x	0,97	0,70	0,56	0,30
Cząstki stałe	0,14	0,08	0,05-0,04	0,025-0,02

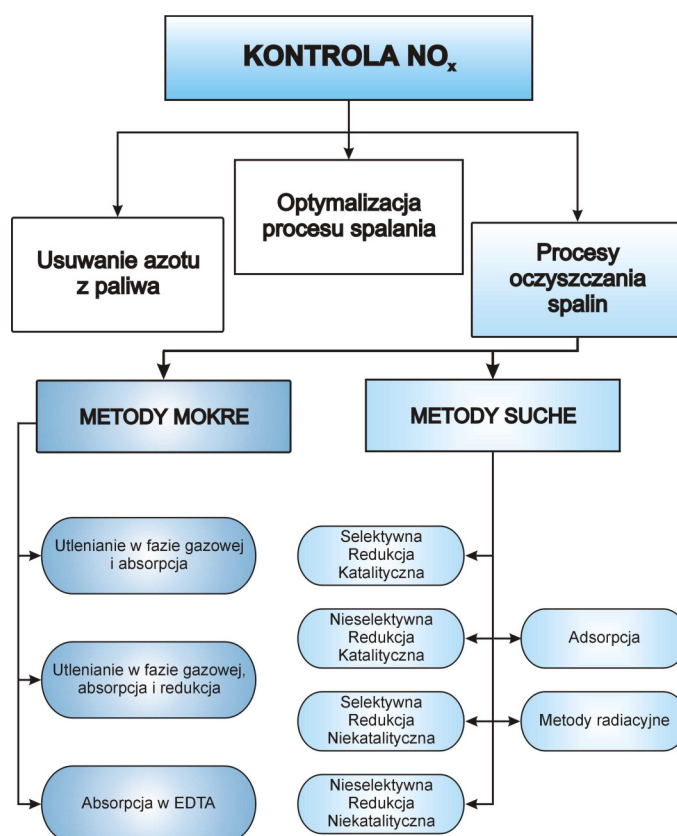
a) regulacje ECE R83.03, dyrektywa 96/69/EC
b) regulacje ECE R83.05, dyrektywa 98/69/EC; 1999/102/EC; 2001/1/EC
c) regulacje ECE R83.05, dyrektywa 98/69/EC; 1999/102/EC; 2001/1/EC

W 1982 roku restrykcje objęły silniki benzynowe, a w 1988 roku silniki Diesla. Na przestrzeni lat ulegały one drastycznym zaostrzeniom. W tabeli przedstawiono dane dotyczące stężeń różnych trucizn emitowanych z silników Diesla. W 2000 roku ilość emitowanych NO_x nie mogła przekroczyć 0,4-0,5 g/km, natomiast w 2005 roku 0,19-0,25 g/km, czyli już o połowę mniej. Wprowadzenie kolejnej normy Euro V, która wejdzie w życie w roku 2009, doprowadzi do dalszych ograniczeń ilości szkodliwych substancji w spalinach.

Ograniczenie emisji NO_x jest bardzo ważnym zagadnieniem. Ilość wydzielanych tlenków azotu może być ograniczona poprzez zastosowanie różnych metod, które sprowadzają się do 3 zasadniczych działań – rysunek 3:

Pierwsze działanie polega na zmniejszeniu zawartości związków azotu w paliwie.

Drugie, to optymalizacja procesów spalania, aby ograniczyć tworzenie się NO_x z azotu atmosferycznego poprzez odpowiednią konstrukcję palenisk i palników, zachowanie optymalnego stosunku powietrze/paliwo i kontrolę temperatury w strefie spalania.

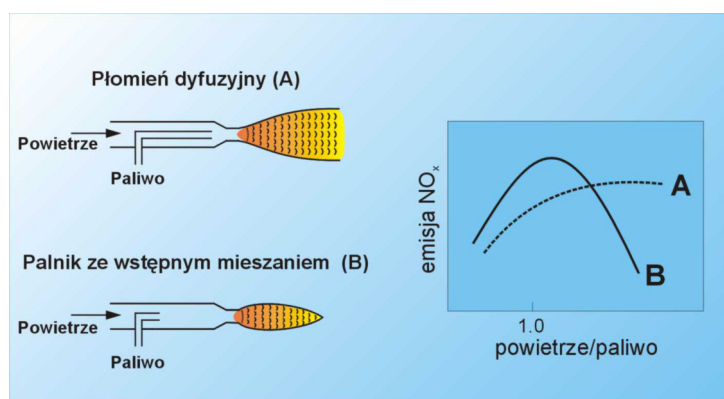


Rysunek 3. Techniki pozwalające ograniczyć emisję tlenków azotu do atmosfery [Bosch H., Jamssen F., *Catal. Today*, 2 (1988) 370].

Dla podkreślenia znaczenia kontroli procesu spalania na rys. 4. przedstawiono wykres obrazujący emisję NO_x w zależności od rodzaju użytego paliwa. W przypadku A – gdy mamy do czynienia z palnikiem spalającym paliwo w płomieniu dyfuzyjnym (paliwo podawane bezpośrednio w strefę spalania jak w *silniku Diesla*), uzyskuje się korzystne warunki spalania przy niskich stosunkach powietrze/paliwo. Jednak w warunkach nadmiaru powietrza znacznie korzystniejsze jest stosowanie palników ze wstępnym mieszaniem powietrza i paliwa – B (jak w *silnikach benzynowych*).

Natomiast ostatni kierunek usuwania NO_x obejmuje procesy oczyszczania spalin, w skład których wchodzi metody absorpcji w roztworach lub adsorpcji na powierzchni ciał stałych, metody radiacyjne, oraz redukcja NO_x do N_2 katalityczna i niekatalityczna.

Dwa pierwsze sposoby nie są drogie i pozwalają na zmniejszenie emisji NO_x w ilościach do 50%. Natomiast trzeci sposób, najbardziej kosztowny, polegający na usuwaniu NO_x z gazów odlotowych, umożliwia wyeliminowanie ich nawet w 100%.



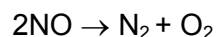
Rysunek 4. Tworzenie się tlenków azotu w zależności od rodzaju palnika i stosunku powietrze / paliwo [Bosch H., Jamssen F., *Catal. Today*, **2** (1988) 370].

Do najpopularniejszych metod ograniczania emisji NO_x należą technologie bazujące na reakcjach katalitycznych. W niniejszym opisie zostaną omówione następujące sposoby usuwania NO_x ze spalin:

1. Katalityczny rozkład NO
2. Selektywna katalityczna redukcja (SCR)
3. Nieselektywna katalityczna redukcja

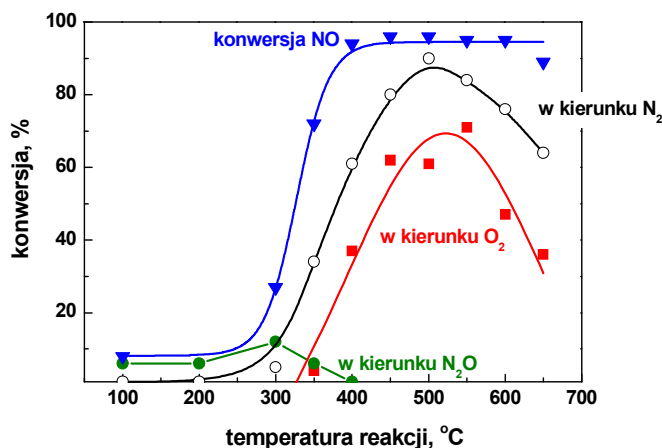
4. Katalityczny rozkład NO

Z termodynamicznego punktu widzenia bezpośredni rozkład NO wydaje się najprostszą i najtańszą metodą usuwania NO z gazów odlotowych.



Tlenek azotu jest cząsteczką termodynamicznie nietrwałą w niskich temperaturach w porównaniu z N₂ czy O₂, jednak wysoka energia aktywacji NO (364 kJ/mol) wymaga użycia katalizatorów.

Spośród wielu prac poświęconych rozkładowi NO na metalach szlachetnych, tlenkach metali przejściowych i zeolitach, najbardziej obiecujące wyniki uzyskano dla Cu-ZSM-5 – rysunek 5. W temperaturze około 400°C rozkład NO przekracza 95% jednak nie prowadzi tylko do N₂. Procesowi towarzyszą reakcje uboczne - powstają wyższe tlenki, stąd optymalną temperaturą procesu jest 500°C. Wadą tych katalizatorów jest szybki spadek aktywności w obecności śladów wody czy tlenu w reagujących gazach.



Rysunek 5. Wpływ temperatury na aktywność katalizatora Cu-ZSM-5 w reakcji rozkładu NO [Iwamoto M., Yahiro H., *Catal. Today*, **22** (1994) 5].

5. Katalityczna redukcja tlenku azotu różnymi czynnikami redukującymi

Stosowane do redukcji tlenku azotu czynniki redukujące można ogólnie podzielić na dwie grupy:

- selektywne, np. amoniak czy węglowodory;
- nieselektywne np. H₂, CO.

Różnica między nimi polega na tym, że w drugiej grupie tlen obecny w reagujących gazach faworyzuje reakcję z czynnikiem redukującym i utlenia go. Dlatego wybierając katalizator do usuwania NO_x należy pamiętać w jakich warunkach będzie on pracował. Przykładowo w silnikach benzynowych, gdzie skład mieszaniny reakcyjnej jest bliski stechiometrycznemu stosunkowi gazów utleniających do redukujących, faworyzowany jest proces NO+CO (mała ilość tlenu), natomiast dla silników Diesla, pracujących w nadmiarze tlenu, reakcja powinna być prowadzona z selektywnymi reduktorami.

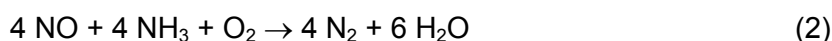
a. Selektywna katalityczna redukcja amoniakiem

Jedną z pierwszych i obecnie najczęściej stosowanych metod ograniczenia emisji tlenków azotu do atmosfery jest selektywna katalityczna redukcja amoniakiem (*Selective Catalytic Reduction (SCR)*). Metoda ta pierwszy raz została wykorzystana w latach 70-tych w

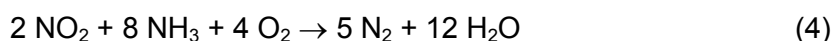
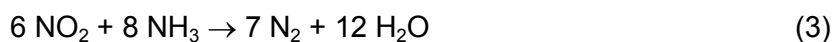
Japonii. Następnie wprowadzono ją w USA i krajach europejskich. W 1993 roku istniało 826 instalacji pracujących w oparciu o SCR.

Metoda ta polega na usuwaniu tlenków azotu z gazów odlotowych z wykorzystaniem amoniaku jako czynnika redukującego w obecności katalizatora. Tlenki azotu ulegają przemianie na azot i wodę według następujących reakcji:

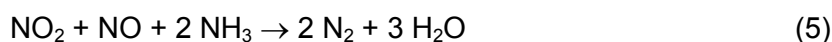
a) tlenek azotu



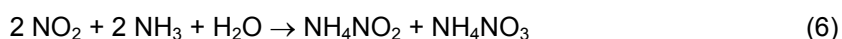
b) dwutlenek azotu



c) mieszanina stechiometryczna tlenku i dwutlenku azotu



Reakcja (5) jest najszybszą reakcją w układzie $\text{NO}_x\text{-O}_2\text{-NH}_3$. W procesie SCR tlenków azotu w gazie spalinowym najważniejszą rolę odgrywa reakcja (2), ponieważ w spalinach jest obecny tlen, a tlenek azotu stanowi zasadniczy udział wszystkich NO_x . Konieczna do zajęcia procesu ilość amoniaku jest zbliżona do stechiometrycznej. Ilość ta powinna zapewnić wymaganą skuteczność redukcji tlenków azotu przy jednoczesnym minimalnym stężeniu nieprzereagowanego amoniaku na wylocie z reaktora. W razie niedostatecznego stopnia przereagowanego NH_3 w temperaturze poniżej 200°C w układzie mogą powstawać, stwarzające zagrożenie azotan amonowy (V) i azotan amonowy (III) w myśl reakcji:



Rozkład tych azotanów przebiegając wybuchowo i może spowodować zniszczenie instalacji oczyszczającej.

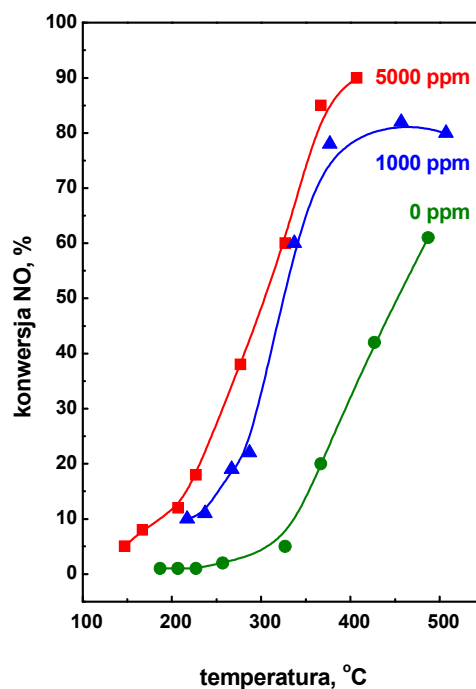
Dodatek do mieszaniny reakcyjnej tlenu w znaczny sposób podwyższa stopień przereagowania NO. Na rysunku 6 przedstawiono wpływ temperatury i zawartości O_2 na przebieg reakcji $\text{NO}+\text{NH}_3$ na katalizatorze $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. Wraz ze wzrostem temperatury aktywność katalizatora zwiększa się, ale zdecydowanie bardziej wyraźnie w obecności tlenu.

Wydajność przemiany tlenków azotu na obojętne składniki (azot i wodę) zależy również od stężenia tlenków azotu w gazach spalinowych oraz stosunku molowego amoniak/tlenki azotu. Istotny wpływ na skuteczność redukcji tlenków azotu ma też rodzaj i kształt katalizatora, jego aktywność, selektywność, żywotność i obciążenie. Obecność innych zanieczyszczeń w spalinach jak np. SO_2 determinuje warunki eksploatacyjne procesu.

Opracowano kilka technologii oczyszczania gazów z zastosowaniem selektywnej katalitycznej redukcji NO_x amoniakiem. W procesie firmy BASF AG katalizatorem jest V_2O_5 osadzony na Al_2O_3 . Warunkiem właściwego przebiegu procesu jest odpowiednia (większa niż 1% obj.) zawartość O_2 w gazach odlotowych z wytwórni kwasu azotowego. Technologię firmy Dider Engineering GmbH (Essen) można stosować w fabrykach kwasu adypinowego i w elektrociepłowniach. Katalizatorem jest Cr_2O_3 . Instalacja pracuje w temperaturze ok. 280°C , katalizator jest umieszczony w trzech warstwach, a amoniak może być doprowadzony do każdej z nich. Na potrzeby przemysłu krajowego opracowano technologię, w której katalizatorem jest hopkalit, pracujący skutecznie w temperaturach $180\text{--}250^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem $0\text{--}700$ kPa i przy dużych obciążeniach gazem.

Selektywna katalityczna redukcja amoniakiem, jakkolwiek jest metodą najczęściej stosowaną w skali przemysłowej to ma jednak szereg wad:

- ze względu na rozmiary instalacji ma ograniczone zastosowanie – tylko do stacjonarnych źródeł emisji,
- może być przyczyną dodatkowych zanieczyszczeń poprzez emisję nieprzereagowanego NH_3 lub jego wycieku czy emisję powstałego w wysokich temperaturach N_2O ,
- nie bez znaczenia pozostają również wysokie koszty instalacji SCR.



Rysunek 6. Zależność konwersji NO w reakcji $\text{NO} + \text{NH}_3$ od temperatury przy różnych stężeniach O_2 na katalizatorach $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.

Warunki reakcji: $\text{NO}=0,5\%$; $\text{NH}_3=0,5\%$, szybkość przepływu gazów $100\text{ml}/\text{min}$
 [Went G.T., Leu L., Rosin R.R., Bell A.T., *J. Catal.*, **134** (1992) 492].

Dlatego ważnym problemem staje się znalezienie innych, równie efektywnych metod redukcji NO do N₂. Bardzo obiecującymi metodami wydają się te, które zastępują amoniak innymi czynnikami redukującymi np. tlenkiem węgla czy węglowodorami. Ich zaletą jest to, że CO i węglowodory są zwykle obecne w gazach spalinowych, co zmniejsza dawkę czynnika redukującego wymaganego do przebiegu procesu.

b. Redukcja NO węglowodorami

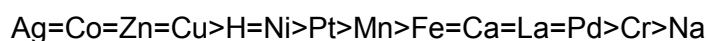
Katalityczna redukcja tlenków azotu przy pomocy węglowodorów (HC) jest również atrakcyjną metodą ograniczenia emisji NO_x do atmosfery. Jak podkreślono wcześniej, węglowodory są zwykle obecne w gazach spalinowych, co zmniejsza ich ilość wymaganą do przebiegu procesu. Dodatkową korzyścią jest eliminacja z gazów odlotowych węglowodorów, które z tlenkami azotu tworzą „smog fotochemiczny”. Pionierem badań procesu redukcji NO węglowodorami był M. Iwamoto. Zauważył on, że NO może być redukowany na katalizatorze Cu-ZSM-5 przez rozmaite węglowodory w obecności tlenu. Autor ten sklasyfikował węglowodory na:

- ◆ selektywnie działające np.: C₂H₄, C₃H₆ i C₃H₈ które preferowały reakcję z NO
- ◆ nieselektywne np. CH₄, C₂H₆ które w reakcji NO + węglowódor + O₂ ulegały spalaniu.

Katalizatorami procesu redukcji NO węglowodorami mogą być układy zeolitowe, metaliczne i tlenkowe.

Katalizatory zeolitowe

Najczęściej badanym w reakcji redukcji NO węglowodorami jest zeolit ZSM-5. Dla preparatów typu M-ZSM-5 (M oznacza rodzaj wprowadzonego kationu) szereg aktywności w reakcji NO+C₂H₄+O₂ przedstawia się następująco:

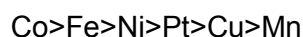


Z przedstawionych danych wynika, że jony Cu i Co są jednymi z najbardziej aktywnych, dlatego katalizatorami z tymi kationami badacze poświęcili najwięcej uwagi. Jednak aktywność tych wszystkich układów zeolitowych wyraźnie spada w obecności śladów pary wodnej czy też SO₂. Okazało się, że wprowadzenie różnych dodatkowych kationów np. Ba, Ca powoduje zwiększenie odporności na wilgoć.

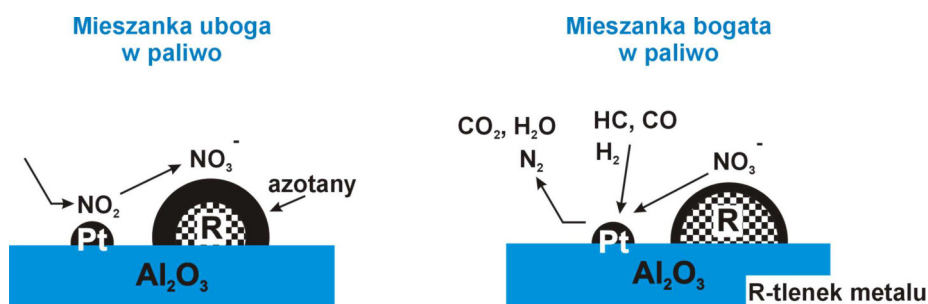
Katalizatory metaliczne

Zaletą katalizatorów metalicznych w reakcji redukcji NO węglowodorami w stosunku do katalizatorów zeolitowych jest odporność na działanie pary wodnej. Posiadają one również wadę: podczas konwersji $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$ równolegle pojawia się N_2O (nawet 65% NO może być konwertowane do N_2O).

Spośród katalizatorów Pt, Ru, Rh osadzonych na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ najwyższą konwersję NO uzyskano dla Pt. Jeśli chodzi o inne katalizatory metaliczne, to sporo uwagi poświęcono układom zawierającym Ag i Au osadzone na nośniku. I tak np. w przypadku Au osadzonego na różnych tlenkach stwierdzono wysoką jego aktywność w procesie $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$. Hamada podaje aktywność różnych metali osadzonych na Al_2O_3 w reakcji NO+propan. Aktywności tych katalizatorów można uszeregować w następujący sposób:



Interesującą grupę katalizatorów metalicznych stanowią wieloskładnikowe układy zawierające metal szlachetny i tlenki alkaliczne osadzone na Al_2O_3 . Określa się je jako katalizatory pochłaniająco-redukujące (storage – reduction) W warunkach utleniających (lean burn) przy dużej zawartości tlenu w gazach spalinowych i niedoborze czynników redukujących (mieszanka uboga w paliwo), następuje utlenianie tlenków azotu na metalu i ich pochłanianie na zasadowym składniku katalizatora. Następnie, gdy warunki pracy zmieniają się na stechiometryczne lub redukujące, to jest przy nadmiarze czynnika redukującego (wprowadzenie CO, H_2 , HC) (mieszanka bogata w paliwo), zaadsorbowane na powierzchni związki azotu ulegają redukcji i usuwane zostają z powierzchni w postaci N_2 , CO_2 i H_2O – rysunek 7.



Rysunek 7. Mechanizm działania katalizatora pochłaniająco-redukującego [Fritz A., Pitchon V., *Appl. Catal. B*, **13** (1997) 1].

Katalizatory tlenkowe

Ostatnio badacze poświęcają coraz więcej uwagi tlenkom metali jako katalizatorom redukcji NO węglowodorami. Można je podzielić na trzy zasadnicze grupy:

- pojedyncze tlenki metali;
- tlenki metali osadzone na nośnikach tlenkowych;
- tlenki metali typu perowskitu, tlenki mieszane typu spineli.

W reakcji $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ zostały przetestowane różne tlenki metali. Uzyskane rezultaty podano w tabeli 2.

Tabela 2. Aktywność katalityczna pojedynczych tlenków metali w redukcji NO propanem

(NO=1000ppm., C₃H₈=330ppm, O₂=10% obj.)

[Hamada H., *Catal. Today*, **22** (1994) 21].

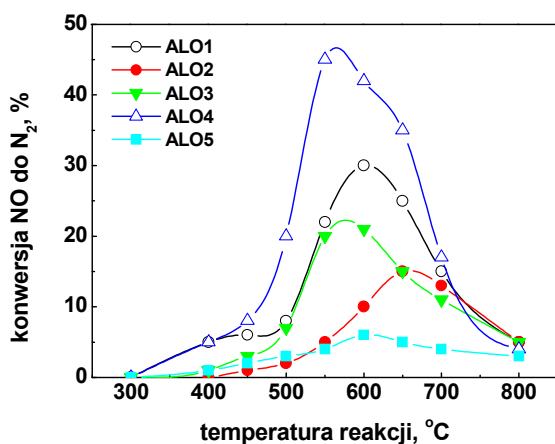
katalizator	konwersja NO do N ₂ (%)				
	(konwersja C ₃ H ₈ do CO _x (%))				
	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Cr ₂ O ₃	1 (49)	21 (100)	1 (100)	0 (100)	
Fe ₂ O ₃	0 (0)	1 (60)	0 (100)	1 (100)	
Co ₃ O ₄	1 (72)	1 (99)	1 (100)		
CuO	1 (1)	1 (64)	1 (95)		
V ₂ O ₅			0 (25)	0 (70)	0 (87)
Bi ₂ O ₃				0 (1)	0 (9)
Al ₂ O ₃		2 (1)	13 (18)	38 (93)	21 (100)
ZrO ₂		0 (1)	10 (33)	17 (97)	
TiO ₂		1 (0)	4 (10)	8 (57)	
ZnO			2 (12)	4 (69)	2 (96)
Y ₂ O ₃		0 (1)	10 (61)	10 (94)	5 (96)
La ₂ O ₃			1 (8)	7 (89)	4 (100)
MgO			2 (6)	8 (84)	13 (100)
CaO			1 (2)	7 (27)	7 (100)

Najaktywniejszym okazał się tlenek glinu. Tlenki metali takie jak Cr₂O₃, Fe₂O₃ czy Co₃O₄ nie uczestniczyły w procesie redukcji, natomiast są one doskonałymi utleniaczami

Tabela 3. Skład zanieczyszczeń zawartych w Al_2O_3

[Okazaki N., Shiina Y., Itoh H., Tada A., Iwamoto M., *Catal. Lett.*, **49** (1997) 169].

katalizator - symbol	zanieczyszczenia (%wag.)			
	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	S
AlO1	0,03	0,03	0,03	0,05
AlO2	0,03	0,22	0,04	2,00
AlO3	0,01	0,01	0,3	-
AlO4	0,01	0,01	0,01	-
AlO5	0,68	-	0,02	0,57



Rysunek 8. Aktywność różnych próbek Al_2O_3 w reakcji $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$ w zależności od temperatury.

[Okazaki N., Shiina Y., Itoh H., Tada A., Iwamoto M., *Catal. Lett.*, **49** (1997) 169].

Z przedstawionych danych wynika, że wprowadzenie różnych domieszek, szczególnie Fe_2O_3 i tlenku siarki powoduje obniżenie aktywności tlenku glinu. W procesie redukcji tlenku azotu w obecności Al_2O_3 stosuje się różne węglowodory. Bardzo dobrym okazał się CH_3OH . Porównując efektywność redukcji NO w obecności metanolu i propanu stwierdzono, że użycie tego pierwszego pozwoliło obniżyć temperaturę maksymalnej aktywności z 550°C do $\sim 320^\circ\text{C}$. Obecność SO_2 jak i H_2O w mieszaninie reakcyjnej powodowała spadek aktywności katalizatorów monotlenkowych w reakcji redukcji NO węglowodorami.

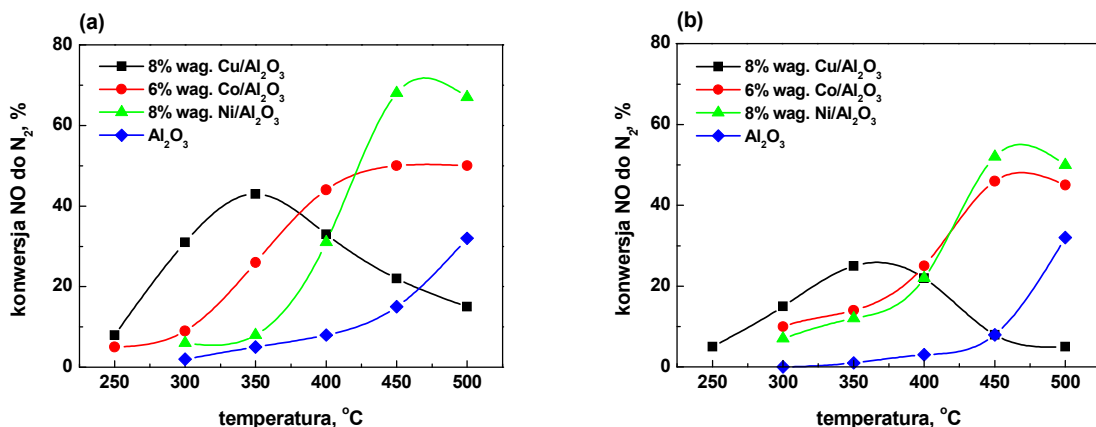
Tlenki metali osadzone na nośnikach

W reakcji $\text{NO} + \text{HC} + \text{O}_2$ testowano również katalizatory zawierające tlenki metali osadzone na nośnikach tlenkowych czy fluorkowych. Na uwagę zasługują badania układu $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ którego maksymalna konwersja NO do N_2 wynosiła $\sim 90\%$. Interesujący okazał się też katalizator $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ promotorowany strontem. Właściwości katalityczne tych układów były znacznie lepsze niż Cu-ZSM-5.

węglowodorów. Badacze doszli do wniosku, że aktywnymi katalizatorami reakcji $\text{NO} + \text{HC}$ są tlenki o kwasowych bądź zasadowych właściwościach powierzchni.

Okazaki i współ. [Okazaki N., Shiina Y., Itoh H., Tada A., Iwamoto M., *Catal. Lett.*, **49** (1997) 169] badając preparaty tlenku glinu zawierające różne zanieczyszczenia stwierdzili, że domieszki mają zasadniczy wpływ na aktywność w reakcji $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$. W tabeli 3. przedstawiono ilość i rodzaj zanieczyszczeń zawartych w poszczególnych katalizatorach, a na rys. 8. podano aktywności tych preparatów w zależności od temperatury reakcji.

Z przedstawionych danych wynika, że wprowadzenie różnych domieszek, szczególnie Fe_2O_3 i tlenku siarki powoduje obniżenie aktywności tlenku



Rysunek 9. Konwersja NO do N₂ w zależności od temperatury.

(a) NO=1000ppm, C₃H₆=2000ppm, O₂=6,7% obj.,

(b) NO=1000ppm, C₃H₆=2000ppm, O₂=6,7% obj., H₂O=10% obj.

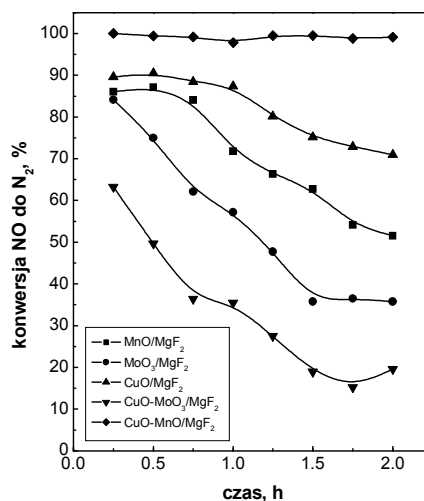
[Shimizu K., Maeshima H., Satsuma A., Hattori T., *Appl. Catal. B*, **18** (1998) 163]

Porównano aktywności układów Cu/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ w reakcji NO+C₃H₆+O₂ z aktywnością samego nośnika – rys. 9. Katalizator Cu/Al₂O₃ wykazał najwyższą aktywność już w temperaturze 350°C. Dalsze podwyższanie temperatury powodowało spadek konwersji NO. Efekt ten tłumaczy się brakiem reduktora, gdyż w temperaturze powyżej 350°C propen ulegał całkowitemu przereagowaniu. Natomiast katalizatory niklowy i kobaltowy dawały wysokie przereagowanie NO do N₂ dopiero w temperaturze ~450°C. Jednocześnie notowano niski stopień przereagowania propenu.

Dodatek do gazów reakcyjnych pary wodnej powodował spadek aktywności, co wytłumaczono blokowaniem miejsc aktywnych przez ten reagent.

Tlenek miedzi nanoszono również na inne powszechnie stosowane nośniki tlenkowe takie jak ZrO₂, TiO₂, SiO₂, czy podwójne tlenki SiO₂-ZrO₂, SiO₂-ZrO₂, SiO₂-Al₂O₃ czy Al₂O₃-Zr₃(PO₄)₂. Użycie TiO₂ i ZrO₂ jako nośników pozwalało na uzyskanie katalizatorów aktywnych w usuwaniu NO z mieszaniny gazowej zawierającej SO₂. Tlenek siarki(IV) powodował wzrost kwasowości nośnika, a tym samym zwiększenie aktywności układu.

Interesujące wyniki w reakcji redukcji NO propenem dla faz tlenkowych naniesionych na



Rysunek 10. Aktywność katalityczna różnych tlenków metali naniesionych na MgF₂ w reakcji NO+C₃H₆+O₂

nośnik nietlenkowy, a mianowicie MgF_2 , uzyskano w grupie badawczej M. Wojciechowskiej – rys. 10. Tlenki miedzi były najaktywniejsze spośród badanych tlenków metali przejściowych, a układy podwójne Cu-Mn charakteryzowały się prawie 100% przemianą NO do N_2 .

Tlenki typu perowskitu i tlenki mieszane typu spinelu

Tlenki typu perowskitu są efektywnymi katalizatorami redukcji NO wodorem. Sprawdzono również ich aktywność w reakcji redukcji tlenku azotu węglowodorami. Perowskity zawierające kobalt, miedź, lub żelazo były aktywne w reakcji rozkładu NO, natomiast nie wykazywały aktywności w reakcji $NO + C_3H_6 + O_2$. Zachodziła tutaj konkurencyjna, w stosunku do redukcji NO, reakcja spalania węglowodoru. Jednak dla niektórych tlenków typu perowskitu jak $La_{0,8}Sr_{0,2}AlO_3$, $LaAl_{0,9}Mg_{0,1}O_3$, $LaAlO_3$ stwierdzono konwersję NO do N_2 na poziomie 14–21%.

Aktywnymi w reakcji redukcji NO okazały się katalizatory otrzymane metodą zol-żel. Wysoka aktywność układu $Ga_2O_3-Al_2O_3$ (konwersja NO do N_2 ~100%) otrzymanego metodą zol-żel w porównaniu z pojedynczymi tlenkami glinu i galu oraz tlenkiem galu naniesionym na tlenek glinu wynikała z bardzo dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej oraz obecności na powierzchni struktur typu perowskitu $[Ga_xAl_{(1-x)}]_2O_3$ ($x < 1$). Obecność SO_2 w gazach reakcyjnych powodowała spadek aktywności katalizatora o zaledwie 10%.

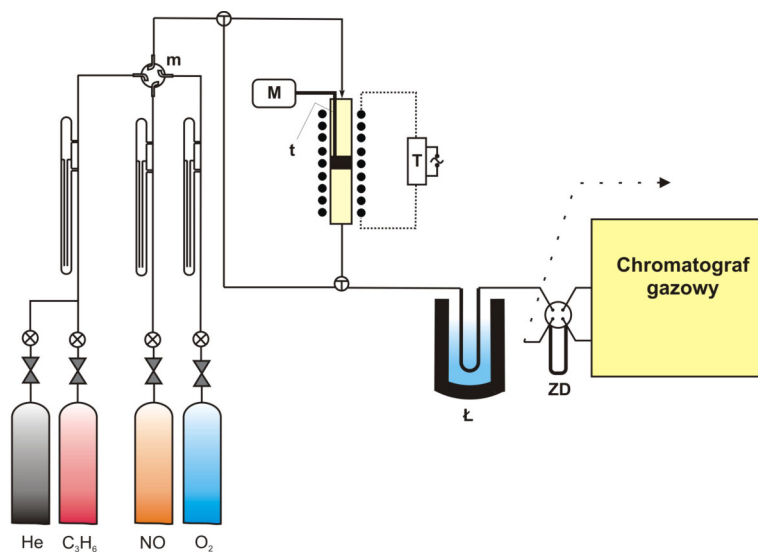
Porównanie aktywności $CuAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ i $MgAl_2O_4$ w reakcji $NO + C_3H_6/C_3H_8$ wykazało, że najlepsze stopnie przereagowania NO do N_2 uzyskano dla $ZnAl_2O_4$, jednak dopiero w temperaturze 500°C. Spinel miedziowy aktywny był już w 350°C, a $MgAl_2O_4$ maksimum aktywności (~25%) przejawiał w temperaturze 500°C. W produktach reakcji nie notowano niepożądanego N_2O .

Podsumowując, tlenki metali przejściowych jako stosunkowo niedroga faza aktywna mogą stać się w przyszłości doskonałym materiałem katalitycznym. Wydaje się, że szczególną perspektywę mają tlenki miedzi, lantanu, chromu, podwójne układy tlenkowe oraz katalizatory uzyskane przez wprowadzenie niewielkich ilości domieszek do fazy aktywnej (np. tlenków ceru czy manganu). Zadaniem tych ostatnich jest ustabilizowanie aktywności i selektywności katalizatora na wysokim poziomie.

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie aktywności próbki ciała stałego w reakcji redukcji tlenku azotu czynnikiem redukującym, jakim jest propen. Reakcja ta będzie prowadzona w sposób ciągły, w układzie złożonym z mikroreaktora sprzężonego z chromatografem gazowym. Schemat stosowanego układu przedstawiono poniżej.

Schemat aparatury do redukcji tlenku azotu propenem:



⊗	- zawór redukujący	T	- autotransformator
⊗	- zawór dokładnej regulacji	t	- termopara
⊕	- kran trójdrożny	ZD	- zawór dozujący z pętlą nastrzykową
m	- mieszalnik gazów	Ł	- łaźnia z ciekłym azotem
M	- miliwoltomierz		

Próbkę katalizatora (0.1g) uprzednio zaktywowanego w 400°C należy podprażyć przez 1h w temp. 300°C celem usunięcia wilgoci.

Następnie należy otworzyć butlę z helum, otworzyć kran i nastawić programator temperatury na pożądaną temperaturę reakcji. W tych warunkach na przepływie helu należy kondycjonować katalizator przez okres 45-60min.

Po upływie tego czasu należy zakręcić butlę z helem, zamknąć kran, następnie otworzyć butle z C₃H₆, NO i O₂ powoli regulując przepływ zaworami Zimmermana tak, aby wskazania przepływomierzy wykazywały pożądaną szybkość przepływu. Czynności te należy wykonać przepuszczając gazy drogą „poza reaktorem”.

Po ustaleniu składu mieszanki NO+C₃H₆ przekręcamy kran trójdrożny kierując gazy na reaktor. Pod wymrażalnik podstawiamy termos z ciekłym azotem.

Pierwszą analizę wykonujemy po 15 minutach od rozpoczęcia reakcji.

Po 2 minutach od wykonania nastrzyku odstawiamy ciekły azot a pod wymrażalnik należy podstawić zimną wodę. Gdy na rejestratorze chromatografu skończy się zapis piku pochodzącego od NO (czas retencji ~5 minut) pod wymrażacz należy podstawić ciekły azot zamiast wody, a pętlę nastrzykową przestawić w pozycję “spulen”. Impulsy gazów poreakcyjnych na chromatograf należy wprowadzać co 15min przez okres 2 godz. powtarzając opisaną wyżej procedurę.

Opracowanie wyników

Opracowując wyniki należy obliczyć % przemiany (konwersji) tlenku azotu do N₂. Z wydruku integratora odczytujemy powierzchnię pików NO i N₂ i wpisujemy do tabeli. Wykonujemy obliczenia konwersji oraz wykres zależności konwersji NO (oś Y) od czasu reakcji (oś X).

A	B	C	D	E	F
Czas (min)	powierzchnia piku NO	powierzchnia piku N ₂	2×C	B+D	konwersja % $\frac{D}{E} \times 100\%$

2

Zastosowanie nowych materiałów jako katalizatorów do usuwania NO przy pomocy tlenku węgla

Literatura uzupełniająca:

Peter O'Neill, „Chemia środowiska” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1998, str. 117-138.

Maria Ziótek, Izabela Nowak, „Kataliza Heterogeniczna – wybrane zagadnienia”, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 1999, str. 118-122.

1. Wstęp

Powietrze jest jednym z najważniejszych elementów naszego środowiska; stanowi czynnik niezbędny do życia dla większości znanych organizmów. Bez pożywienia człowiek wytrzyma kilkanaście dni, bez wody tylko kilka dni, a bez powietrza śmierć następuje już po kilku minutach. Zanieczyszczenia obecne w powietrzu wpływają negatywnie na rozwój i życie roślin, zwierząt i ludzi, zagrażają globalnemu systemowi klimatycznemu; a niszczenie ozonu stratosferycznego jest groźne dla wszystkich organizmów żywych na całej kuli ziemskiej. Należy zaznaczyć, że z punktu widzenia rolnictwa zanieczyszczenie powietrza jest o tyle groźne, że przez ten element środowiska skażenia przenoszone zostają na inne składniki ekosystemu tj. glebę, wody powierzchniowe, rośliny.

Tlenki azotu należą do najbardziej uciążliwych zanieczyszczeń gazowych atmosfery. Mogą one występować w rozmaitych formach, takich jak: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , NO_3 , N_2O_6 , jednak w powietrzu atmosferycznym najwięcej jest NO i NO_2 . Ich sumę przyjęto określać jako NO_x . Główne źródło emisji NO_x 90-95% stanowi NO . Pochodzi on głównie ze spalania paliw naturalnych takich jak węgiel i paliw w pojazdach samochodowych.

Tlenek azotu tworzy się zasadniczo w dwojaki sposób:

- z jednej strony przez utlenianie związków zawierających azot, które są obecne w paliwie
- a z drugiej w reakcjach atmosferycznego azotu z tlenem obecnym w powietrzu w temperaturach powyżej $1300^{\circ}C$.

Utworzony tlenek azotu w atmosferze ulega licznym reakcjom chemicznym prowadzącym do powstania różnorodnych, często bardziej szkodliwych związków:

- w obecności O_2 , O_3 czy rodników nadtlenkowych utlenia się do NO_2
- NO_2 ulega fotochemicznemu rozkładowi dając tlen atomowy, który w reakcji z O_2 tworzy ozon. W niskich warstwach atmosfery działa on niszcząco na rośliny
- wyszczególnione tlenki mogą być bezpośrednio wdychane przez organizmy żywe. Podczas opadów są wmywane z atmosfery i w postaci kwasów wracają na ziemię.
- z innych reakcji to NO_2 + węglowodory. Tworzy się PAN (azotan peroksyacetylowy), który inhibituje procesy fotosyntezy.

Emitowane tlenki azotu są bardzo szkodliwymi związkami, dlatego stosuje się różne metody prowadzące do ich ograniczenia (patrz ćwiczenie 1). Najefektowniejnymi z tych metod są działania mające na celu oczyszczanie spalin, a wśród nich metody katalityczne. Procesy katalityczne są najbardziej kosztowne, ale pozwalają na wyeliminowanie NO_x z gazów odlotowych nawet w 100%. Jednym z takich katalitycznych sposobów jest redukcja tlenków azotu różnymi czynnikami redukującymi. Można je podzielić na selektywne jak amoniak, węglowodory i nieselektywne, do których należą H_2 czy CO. Zaletą tlenku węgla jest jego obecność w gazach spalinowych, co zmniejsza dawkę czynnika redukującego wymaganego do przebiegu procesu.

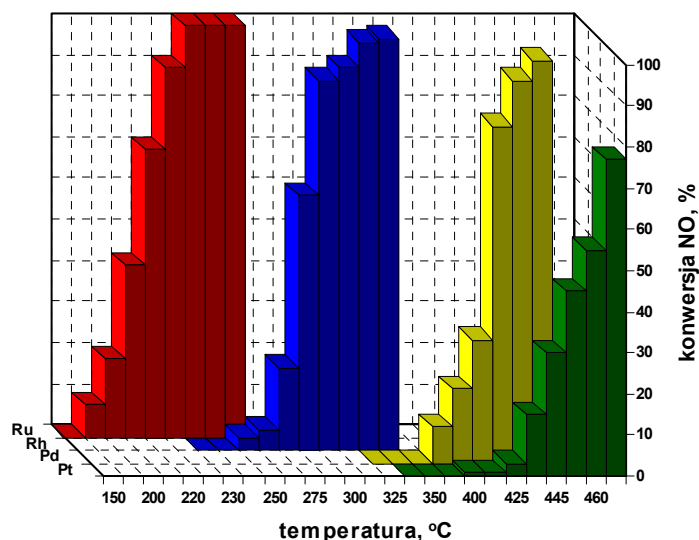
2. Katalityczna redukcja tlenku azotu tlenkiem węgla

Tlenek węgla jest jednym z najbardziej efektywnych reduktorów tlenków azotu. Jednak w obecności tlenu proces ten jest bardzo trudny do przeprowadzenia z uwagi na reakcję CO z tlenem. Najwyższe stopnie przemiany NO do N_2 uzyskuje się przy zawartości O_2 poniżej 1% obj. i temperaturze reakcji 150-350°C.

Katalizatory metaliczne

Już w latach 70-tych badacze wskazali, że katalizatory zawierające ruten i rod odznaczają się dobrymi właściwościami w reakcji redukcji NO tlenkiem węgla. Autorzy tych prac ustalili następujący szereg aktywności: $Ru > Rh > Pd > Pt$ – rys. 1. Układy rutenowe są najbardziej aktywne, jednak ich aktywność jest niestabilna. W trakcie reakcji tworzą się lotne tlenki rutenu, co prowadzi do ubytku masy fazy aktywnej. Dlatego najczęściej stosowanymi

katalizatorami w reakcji NO+CO są układy uzyskane na bazie rodu. Stwierdzono wyraźną zależność selektywności tych katalizatorów w kierunku azotu cząsteczkowego od rodzaju zastosowanego nośnika. Mianowicie, podczas gdy katalizatory z tlenkiem glinu jako nośnikiem wykazały selektywność rzędu 65% w temperaturze 300°C, to dla układów zawierających krzemionkę selektywność ta wynosiła zaledwie 30%. Różnice te najprawdopodobniej związane są z wielkością krystalitów rodu tworzących się w trakcie preparatyki, a co za tym idzie z różnym oddziaływaniem metal-nośnik. Do podobnych wniosków doszli autorzy pracy [Schwartz J.M., Schmidt L.D., *J. Catal.*, 148 (1994) 22]. Stwierdzili oni, że spadek dyspersji metalu, powoduje obniżenie aktywności w omawianej reakcji. Na aktywność katalizatorów rodowych duży wpływ mają również warunki aktywacji. Utleniające warunki powodują wzrost aktywności i stabilizację układu katalitycznego.



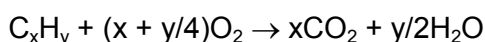
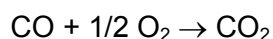
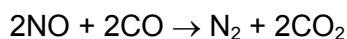
Rysunek 1. Aktywność katalizatorów metalicznych w reakcji NO+CO.

Warunki reakcji: 0,5% NO; 2,0% CO; 97,5% Ar; 24.000 GHSV [Kobylinski T.P., Taylor B.W., *J. Catal.*, 33 (1974) 376].

Inną grupę katalizatorów metalicznych stanowią układy podwójne Pt-Rh, Pd-Rh, Pd-Cr czy Pd-Ag na nośnikach tlenkowych. Niejednokrotnie wykazują one wyższą aktywność i selektywność oraz stabilność czy odporność na zatrucia niż układy zawierające tylko jeden ze składników aktywnych. Układy takie wykorzystywane są jako katalizatory trójfunkcyjne w pojazdach samochodowych. Istotną rolę odgrywa w nich tworzenie się powierzchniowych stopów.

Katalizatory trójfunkcyjne

Katalizatory trójfunkcyjne (THREE-WAY CATALYST – TWC) służą do eliminacji trzech składników obecnych w gazach odlotowych tj.: NO_x, CO i węglowodorów. Reakcje towarzyszące temu procesowi można opisać następująco:



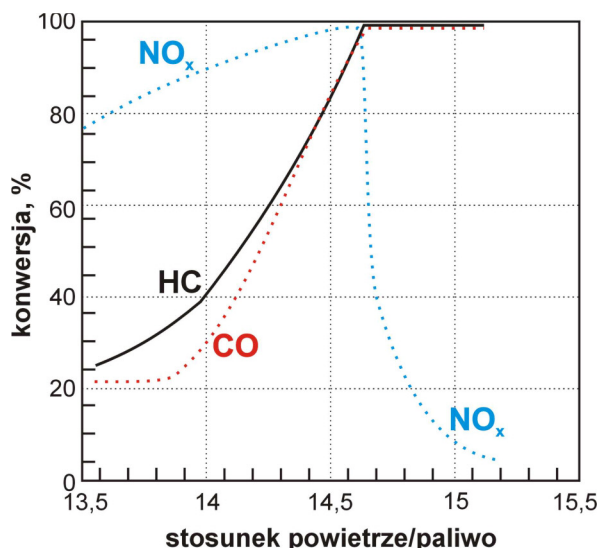
Stopień przereagowania poszczególnych składników zależy w dużej mierze od składu spalin, a co za tym idzie od stosunku powietrze/paliwo – rys. 2. Tlenek węgla i węglowodory przereagowują całkowicie w warunkach utleniających, podczas gdy NO_x w warunkach redukujących. Wynika stąd, że aby katalizator pracował w sposób efektywny musi być zapewniony odpowiedni stosunek powietrze/paliwo (lub współczynnik λ , definiowany jako stosunek powietrza dostępnego do powietrza potrzebnego do całkowitego spalania paliwa, najlepiej, gdy $\lambda=1$).

Katalizatory trójfunkcyjne są układami stanowiącymi kombinację metali szlachetnych takich jak platyna i rod osadzonych na monolicie kordierytu – 2MgO , 5SiO_2 i $2\text{Al}_2\text{O}_3$ stabilizowanym przez zasadowe tlenki metali tj. baru, lantanu czy sodu. O wyborze metali szlachetnych jako fazy aktywnej

zadecydowały dwa czynniki: wysoka aktywność w procesie redukcji NO_x po bardzo krótkim czasie kontaktu z katalizatorem, oraz odporność na trucizny zawarte w gazach spalinowych, szczególnie na SO_2 . Do katalizatorów dodaje się również cer jako promotor fazy aktywnej. Zapewnia on dobrą dyspersję metalu, wzrost stabilności termicznej Al_2O_3 , przyspiesza usuwanie CO w warunkach utleniających oraz ułatwia adsorpcję i desorpcję tlenu w zależności od warunków pracy katalizatora. Podobną rolę jak cer spełniają tlenki manganu wprowadzone do katalizatora TWC.

Dodatek dwóch tlenków $\text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2$ powoduje stabilizację oddziaływań tego pierwszego z metalem szlachetnym. Dodatkowo zapewnia wyższą odporność termiczną całego układu.

Pierwsze katalizatory pełniące rolę utleniaczy tlenku węgla(II) i węglowodorów wprowadzone zostały w USA w roku 1975. Natomiast w Europie tego typu katalizatory wykorzystano dopiero w latach 80-tych. Obecnie dla silników benzynowych stosuje się katalizatory o potrójnym działaniu: usuwają CO, tlenki azotu i niespalone węglowodory. Zawierają w swym składzie Pt, Rh, Pd oraz Al_2O_3 jako nośnik. Pracują one najlepiej przy



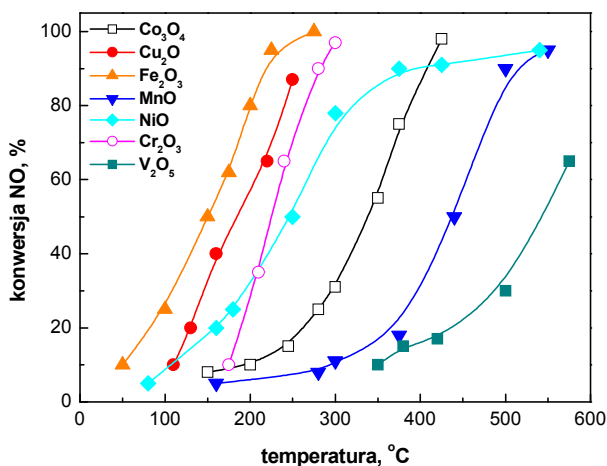
Rysunek 2. Zależność konwersji NO_x , CO i HC od stosunku powietrze/paliwo.

[Shelef M., McCabe R.W., *Catal. Today*, **62** (2000) 35]

stechiometrycznym stosunku ilości gazów utleniających do redukujących, co kontroluje się stosunkiem dopływu powietrze/paliwo. Jednak nadal poszukuje się nowych katalizatorów dla tych silników.

Katalizatory tlenkowe

Innymi katalizatorami aktywnymi w reakcji redukcji tlenków azotu tlenkiem węgla są tlenki metali. Pierwsze dane o ich aktywności pojawiły się już w latach 60-tych. Shelef i współpracownicy wykazali różną przydatność tlenków metali osadzonych na tlenku glinu w tej reakcji - rys. 3. Najwyższą aktywnością odznaczał się Fe_2O_3 . Tlenek chromu był mniej aktywny aniżeli NiO . W przypadku tego ostatniego azot cząsteczkowy



Rysunek 3. Aktywność różnych tlenków metali w reakcji $\text{NO}+\text{CO}$.

Warunki reakcji: $\text{CO}\sim 1,2\%$, $\text{NO}\sim 2,0\%$, szybkość przepływu 1400 ml/min

[Shelef M., Otto K., Gandhi H., *J. Catal.*, **12** (1968) 361].

tworzył się w temperaturze 325°C , a 100%-ową konwersję do N_2 rejestrowano w 470°C . Dla Cr_2O_3 temperatury te wynosiły odpowiednio 430°C i 500°C . Dodatek tlenu cząsteczkowego do reagentów obniżał aktywność w przypadku obydwu tlenków. Spadek aktywności NiO tłumaczono efektem konkurencyjnego oddziaływania pomiędzy O_2 i CO , co prowadziło do utleniania czynnika redukującego. Również dodatek pary wodnej do mieszaniny reakcyjnej powodował wyraźny spadek aktywności. I tak, w obecności pary wodnej dla katalizatora chromowego 90%-ową aktywność osiągnano dopiero w temperaturze 520°C , podczas gdy przy jej braku już w 325°C . Podobna sytuacja miała miejsce dla układu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ – temperatury wynosiły odpowiednio 280°C i 485°C .

Aktywnymi w reakcji redukcji NO tlenkiem węgla okazały się również układy podwójne zawierające tlenki miedzi jako jeden ze składników aktywnych. Wykazano wyższą aktywność katalizatorów CuO/CeO_2 lub $\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ niż samego CuO , co wytłumaczono lepszą dyspersją CuO w układach podwójnych.

Inni badacze prowadzili eksperymenty dotyczące reakcji $\text{NO}+\text{CO}$ z udziałem tlenku miedzi i manganu osadzonych na węglu aktywnym. Preparaty miedziowe charakteryzowały się wysoką, blisko 100%-ową konwersją NO do N_2 w temperaturze 175°C , podczas gdy układy z

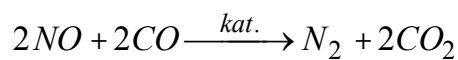
tlenkiem manganu jako fazą aktywną dopiero w 300°C dawały przereagowanie rzędu 65-70%. Wprowadzenie obu składników równocześnie pozwoliło uzyskać 100% konwersję w temperaturze 250°C. Na powierzchni katalizatora tworzył się spinel typu CuMn_2O_4 odpowiedzialny za aktywność. Podobne rezultaty otrzymano dla układu miedziowo – manganowego osadzonego na Al_2O_3 .

Z kolei katalizatory $\text{PdO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ były odporne na działanie tlenu, podczas gdy układy pojedyncze ulegały łatwo dezaktywacji w obecności tego czynnika.

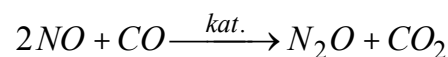
3. Mechanizm redukcji tlenku azotu tlenkiem węgla

Bardzo ważnym etapem w poszukiwaniu nowych, aktywnych katalizatorów reakcji redukcji NO tlenkiem węgla jest poznanie mechanizmu tej reakcji. Pomimo wielu prac, jakie ukazały się na ten temat nie jest on do końca poznany. Mechanizm reakcji zależy od wielu czynników takich jak: rodzaj fazy aktywnej, nośnik czy skład mieszaniny reakcyjnej.

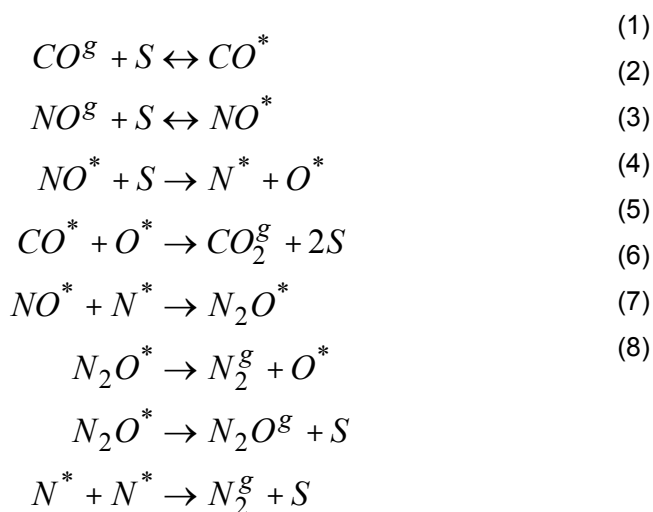
Reakcja redukcji NO tlenkiem węgla składa się z dwóch jednoczesnych procesów: redukcji NO do N_2 i utlenienia CO do CO_2 . Sumarycznie te dwa procesy można przedstawić następująco:



Jednakże w procesie tym może również tworzyć się N_2O w trakcie niecałkowitej redukcji NO:



Mechanizmy procesów prowadzące do tworzenia wymienionych produktów można przedstawić w następujący sposób:



gdzie:

g - reagent gazowy

* - adsorbowany

S - miejsce aktywne

Jak wynika z powyższych równań, pierwszym a zarazem koniecznym etapem redukcji tlenku azotu tlenkiem węgla jest adsorpcja reagentów na powierzchni katalizatora (równania 1,2). W dalszych etapach reakcja może zachodzić według mechanizmu jednocząsteczkowego bądź dwucząsteczkowego. Według mechanizmu jednocząsteczkowego następuje reakcja zaadsorbowanej cząsteczki CO z zaadsorbowanym atomem tlenu pochodzącym z dysocjacyjnej chemisorpcji tlenku azotu. W przypadku mechanizmu dwucząsteczkowego reakcja przebiega pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami CO i NO.

Najważniejszym stadium reakcji jest dysocjacja zaadsorbowanego tlenku azotu (równanie 3). W następnej kolejności adsorbowany atom azotu ulega rekombinacji do N_2 , łącząc się z drugim takim samym atomem (równanie 8). Z kolei zaadsorbowany atom tlenu łącząc się zaadsorbowaną cząsteczką CO desorbuje się w postaci CO_2 (równanie 4).

Obecność w produktach reakcji podtlenku azotu związana jest z reakcją zaadsorbowanego atomu azotu z zaadsorbowaną cząsteczką NO (równanie 5). Powstały w tym etapie adsorbowany N_2O może ulec rozkładowi z wytworzeniem gazowego N_2 , bądź desorpcji dając gazowy N_2O (równanie 6, 7). Kierunek tej reakcji zależy od szybkości tych dwóch procesów. Jeżeli szybkość rozkładu jest znacznie szybsza od szybkości desorpcji N_2O , wówczas w produktach reakcji nie obserwuje się podtlenku azotu.

O tym, czy reakcja będzie jednocząsteczkowa czy dwucząsteczkowa w dużej mierze decydować będą właściwości katalizatora. Mianowicie, jeżeli proces dysocjacji powierzchniowego NO^* będzie zachodził bardzo szybko, wówczas znacznie zmniejsza się prawdopodobieństwo zajścia reakcji dwucząsteczkowej. Natomiast w przypadku, gdy dysocjacja NO^* będzie przebiegać stosunkowo wolno, to prawdopodobieństwo zajścia reakcji z udziałem zaadsorbowanych CO i NO będzie bardzo duże. Stąd można stwierdzić, że powierzchniowa dysocjacja NO^* będzie etapem limitującym szybkość przebiegu procesu.

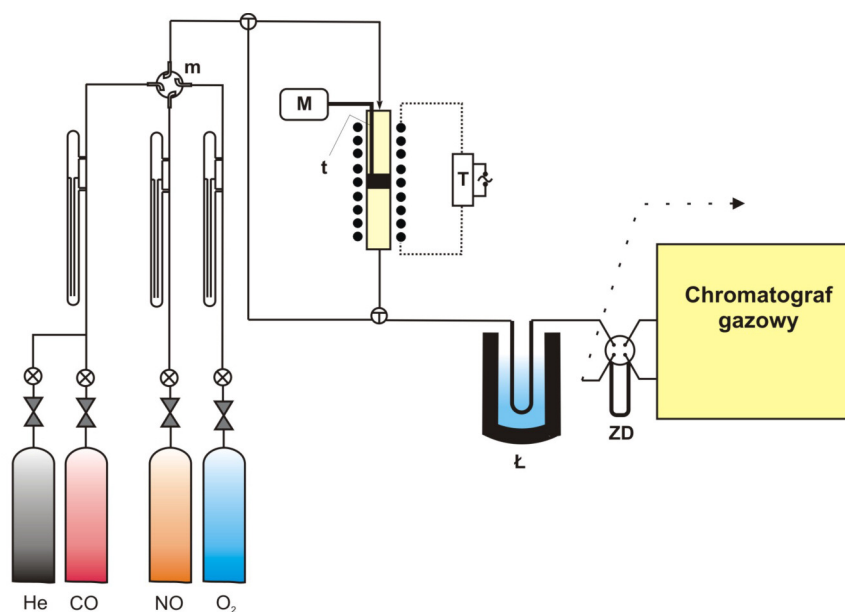
Oprócz N_2 , który jest głównym i pożądanym produktem reakcji redukcji NO tlenkiem węgla, w procesie tym może również powstawać N_2O . Tlenek azotu(I) był obserwowany w zależności od temperatury reakcji. Takie zachowanie się katalizatorów nasunęło przypuszczenie, że obydwa produkty, tj. N_2O i N_2 mogą mieć wspólny związek przejściowy – N_2O^* . Tworzenie się takiego kompleksu powierzchniowego, wyjaśnia obecność lub brak w produktach reakcji podtlenku azotu. Zatem obecność N_2O w produktach reakcji jest zdeterminowana szybkością dysocjacji N_2O^* i szybkością jego desorpcji. Ostatnim etapem

reakcji redukcji NO tlenkiem węgla jest reakcja pomiędzy zaadsorbowanymi atomami azotu i desorpcja N₂.

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie możliwości wykorzystania nowego materiału jako katalizatora redukcji tlenku azotu tlenkiem węgla. W tym celu zostanie określona aktywność danej próbki w tej reakcji. Proces NO+CO będzie prowadzony w sposób ciągły, w układzie złożonym z mikroreaktora sprzężonego z chromatografem gazowym. Schemat stosowanego układu przedstawiono poniżej.

Schemat aparatury do redukcji tlenku azotu tlenkiem węgla:



⊗	- zawór redukujący	T	- autotransformator
⊗	- zawór dokładnej regulacji	t	- termopara
⊕	- kran trójdrożny	ZD	- zawór dozujący z pętlą nastrzykową
m	- mieszalnik gazów	Ł	- łaźnia z ciekłym azotem
M	- miliwoltomierz		

Próbkę ciała stałego (0.1g) uprzednio zaktywowaną w 400°C należy podprażyć przez 1h w temp. 300°C celem usunięcia wilgoci.

Następnie należy otworzyć butlę z helem, otworzyć kran i nastawić programator temperatury na pożądaną temperaturę reakcji. W tych warunkach na przepływie helu należy kondycjonować katalizator przez okres 45-60min.

Po upływie tego czasu należy zakręcić butlę z helem, zamknąć kran, następnie otworzyć butle z CO, NO i O₂ powoli regulując przepływ zaworami Zimmermana tak, aby wskazania przepływomierzy wykazywały pożądaną szybkość przepływu. Czynności te należy wykonać przepuszczając gazy drogą „poza reaktorem”.

Po ustaleniu składu mieszanki NO+CO przekręcamy kran trójdrożny kierując gazy na reaktor. Pod wymrażalnik podstawiamy termos z ciekłym azotem. Pierwszą analizę wykonujemy po 15 minutach od rozpoczęcia reakcji. Po 2 minutach od wykonania nastrzyku odstawiamy ciekły azot a pod wymrażalnik należy podstawić zimną wodę. Gdy na rejestratorze chromatografu skończy się zapis pików pochodzącego od NO (czas retencji ~5 minut), pod wymrażacz należy podstawić ciekły azot zamiast wody, a pętlę nastrzykową przestawić w pozycję “spulen”. Impulsy gazów poreakcyjnych na chromatograf należy wprowadzać co 15min przez okres 2 godz. powtarzając opisaną wyżej procedurę.

Opracowanie wyników

Opracowując wyniki należy obliczyć % przemiany (konwersji) tlenku azotu do N₂. Z wydruku integratora odczytujemy powierzchnię pików NO i N₂ i wpisujemy do tabeli. Wykonujemy obliczenia konwersji oraz wykres zależności konwersji NO (oś Y) od czasu reakcji (oś X).

A	B	C	D	E	F
Czas (min)	powierzchnia pików NO	powierzchnia pików N ₂	2×C	B+D	konwersja % $\frac{D}{E} \times 100\%$

3

Wykorzystanie ciał stałych w badaniach mechanizmów reakcji katalitycznych.

Mechanizm redukcji NO propenem.

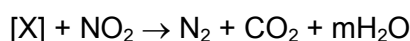
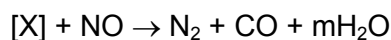
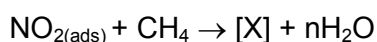
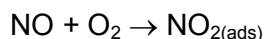
Literatura uzupełniająca:

Peter O'Neill, „Chemia środowiska” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1998, str. 117-138.

Maria Ziótek, Izabela Nowak, „Kataliza Heterogeniczna – wybrane zagadnienia”, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 1999, str. 118-122.

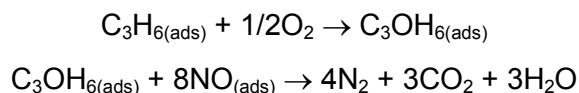
Ważnym etapem badań katalizatorów w reakcji redukcji tlenku azotu węglowodorami jest poznanie mechanizmu, według którego proces ten zachodzi. Niniejsze ćwiczenie przedstawia skondensowany opis mechanizmów reakcji redukcji tlenku azotu węglowodorami, proponowanych dla różnych katalizatorów. Odnośnie mechanizmu reakcji redukcji NO węglowodorami, to proponowane są różne mechanizmy w zależności od rodzaju katalizatora, warunków prowadzenia reakcji, temperatury czy zawartości tlenu. Ogólnie można wyróżnić trzy kierunki:

1. Cząsteczka NO zostaje utleniona przez tlen do NO₂, która następnie jako silny czynnik utleniający reaguje z węglowodorami powodując uwolnienie CO₂ i N₂.

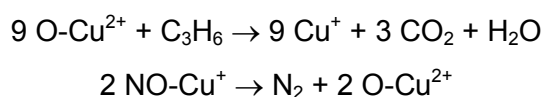


[X] – produkt przejściowy

2. Cząsteczka węglowodoru zostaje najpierw częściowo utleniona przez tlen, a następnie ma zdolność do selektywnego redukowania NO do N₂. Rezultatem tych oddziaływań jest tworzenie różnych związków przejściowych, które w wyniku rozpadu dają N₂ i CO₂.



3. Proces redukcji NO węglowodorami zachodzący wg mechanizmu redox obejmuje kolejno utlenianie i redukcję powierzchni katalizatora tlenkiem azotu i węglowodorami.



Generalnie mówiąc, procesy redox na powierzchni ciał stałych polegają na przejściu jednego elektronu z zaadsorbowanej cząsteczki do centrum utleniającego na powierzchni (utlenianie), lub z centrum redukującego ciała stałego do cząsteczki zaadsorbowanej (proces redukcji). Tak więc aby na ciele stałym zaszła reakcja utleniania bądź redukcji muszą się znajdować na jego powierzchni miejsca zdolne odpowiednio do przyjęcia lub oddania jednego elektronu. Rolę centrów elektronoakceptorowych na powierzchni preparatów mogą pełnić np. jony metalu zdolne do przejścia na niższy stopień utlenienia. Przykładem takich centrów mogą być jony Cu²⁺ czy też Cr⁶⁺. W pewnych sytuacjach centrami redukującymi mogą być również centra kwasowe Lewisa (tzn. centra zdolne do przyjęcia pary elektronowej). Natomiast centrami jednoelektronodonorowymi będą centra metaliczne zdolne do przejścia na wyższy stopień utlenienia jak: Cu⁰, Cu¹⁺ czy Cr³⁺. Ponadto rolę tego rodzaju centrów mogą również spełniać miejsca zasadowe Lewisa (zdolne do oddania pary elektronowej).

Utlenianie tlenku azotu i redukcja NO₂ węglowodorem

Badając mechanizm reakcji NO+C₃H₆ na katalizatorach CuO/Al₂O₃ stwierdzono, że pierwszym etapem procesu jest utlenienie Cu⁰/Cu⁺ do Cu²⁺ za pomocą NO i O₂ zawartych w gazach reakcyjnych. Następnym etapem jest adsorpcja na jonach Cu²⁺ tlenku azotu(IV) powstałego w wyniku utleniania NO w fazie gazowej. Schemat przebiegu reakcji przedstawiony został na rys. 1.

Obecności NO₂ na powierzchni katalizatorów tlenkowych wykazali Haneda i współ. [Haneda M., Kintaichi Y., Inaba M., Hamada H., *Catal. Today*, **42** (1998) 127]. Autorzy ci

Tabela 1. Związki przejściowe powstające podczas redukcji NO propenem w obecności tlenu.

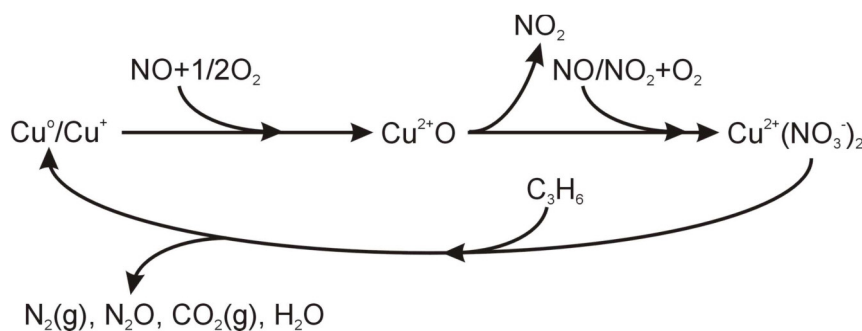
NO+C ₃ H ₆ +O ₂ na Cu-ZSM-5	Cu ⁺ (NO) ₂ , Cu ²⁺ (O)(N ₂ O)
	Cu ²⁺ (O ⁻)(NO), Cu ²⁺ (NO)(NO ₂)
	Cu ²⁺ -N=N, Cu ²⁺ NO, Cu ⁺ NO
	Cu ⁺ NO ₂ , Cu ²⁺ -O-N=O
	Cu ²⁺ NO ₂ ,
	$\begin{array}{ccc} & \text{CH} & \\ & / \quad \backslash & \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 & & \text{CH}_2 \\ & \text{Cu}^{2+} & \text{Cu}^{2+} \end{array}$

badając układ Ag/TiO₂-ZrO₂ stwierdzili, że powstający na kwasowych miejscach nośnika NO₂ jest redukowany do N₂ poprzez reakcję z C₃H₆ na centrach srebrnych. Podobnie autorzy pracy [Coronado J.M., Anderson J.A., *J. Mol. Catal. A*, **138** (1999) 83] badając układ Pt/BaCl₂/SiO₂ wykazali, że pierwszym etapem reakcji jest utlenienie NO do NO₂. Następnie NO₂ ulega reakcji z węglowodorem.

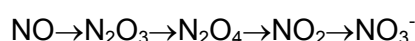
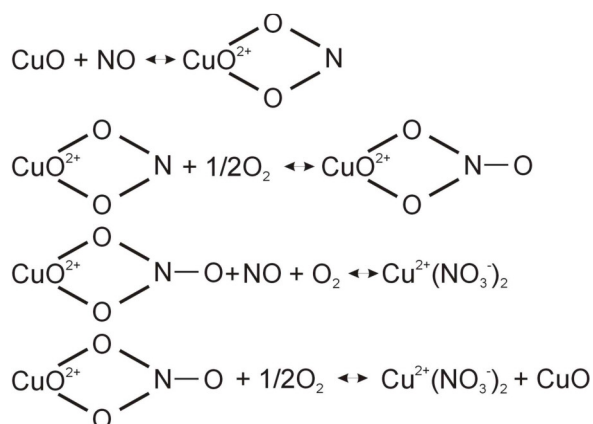
Do interesujących wniosków na temat mechanizmu reakcji NO+C₃H₆ doszli również Yokoyama i współ. [Yokoyama C., Misono M., *Catal. Lett.*, **29** (1994) 1] badając układ Ce-ZSM-5 promotorowany Mn₂O₃. Użycie mieszaniny Ce-ZSM-5 i Mn₂O₃ pozwalało osiągnąć znacznie wyższe przemiany NO do N₂ niż na samym Ce-ZSM-5. Uzyskanie wysokiej aktywności autorzy tłumaczą tym, że na tlenku manganu(III) następuje utlenienie NO do NO₂. Istnieją również opinie, że utlenianie NO do NO₂ nie następuje w fazie gazowej, a ma miejsce na cerowych miejscach aktywnych.

Inni autorzy badając układy Cu-ZSM-5 w reakcji NO+HC wykazali obecność kompleksu Cu²⁺-O-N=O na powierzchni katalizatora. Stwierdzili również istnienie szeregu innych związków przejściowych, które zestawiono w tabeli 1.

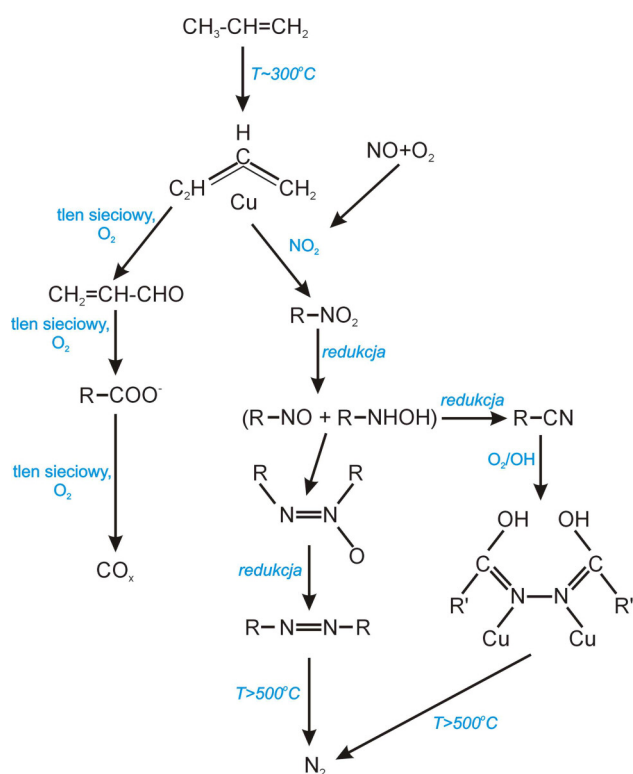
Kolejny etap reakcji stanowi utlenienie zaadsorbowanego NO₂ do grup azotanowych:



Rysunek 1. Schemat mechanizmu reakcji NO+C₃H₆ na katalizatorze Cu/Al₂O₃ [Chi Y., Chuang S.C., *Catal. Today*, **62** (2000) 303].



Przykładowo poniżej podano szereg reakcji prowadzących do utworzenia grup azotanowych na powierzchni katalizatora Cu/Al₂O₃. Utworzone azotany(V) i azotany(III) reagują z węglowodorami, tworząc związki przejściowe typu: -NCO, -CN, CH₃COO⁻, R-NH₂, CH₂=CH-NO₂, CH₃NO₂, które następnie ulegają przemianie do azotu cząsteczkowego, CO₂ i wody.



Rysunek 2. Schemat mechanizmu reakcji NO+C₃H₆+O₂ na katalizatorze Cu-ZSM-5

[Hayes N.W., Joyner R.W., Shpiro E.S., *Appl. Catal. B*, 8 (1996) 343].

Adsorpcja węglowodoru i redukcja tlenku azotu

Wielu badaczy uważa, że kluczowym etapem reakcji NO+HC jest utworzenie częściowo utlenionej formy węglowodoru, która następnie redukowana jest przez tlenek azotu. Końcowe produkty stanowią N₂, CO₂ i H₂O.

Najpierw następuje adsorpcja węglowodoru na powierzchni katalizatora. Do wniosku takiego doprowadziły badania mechanizmu reakcji NO+C₃H₆+O₂ na Cu-ZSM-5. Propen adsorbowany w niskich temperaturach (~300°C) ulega utlenieniu do kwasów

karboksylowych. Schemat mechanizmu przedstawiono na rys. 2. Utworzenie kwasów karboksylowych możliwe jest dzięki obecności na powierzchni katalizatora klasterów miedziowych zawierających mostki tlenowe typu Cu-O-Cu, lub grupy hydroksylowe Cu-OH. Gdy w gazach reakcyjnych znajduje się NO, wtedy wymienione powyżej ugrupowania miedziowo – tlenowe mogą być źródłem tlenu potrzebnego do utlenienia tlenku azotu do NO₂. Ten ostatni dużo łatwiej reaguje z zaadsorbowanymi węglowodorami tworząc związki przejściowe typu R-NHOH, R-CN.

Obserwowano również tworzenie się izocyjanianów jako związków przejściowych w reakcji NO+HC np. na powierzchni katalizatora Ag/Al₂O₃. Badacze sugerują, że tlenek azotu reaguje z zaadsorbowanymi grupami –NCO tworząc azot cząsteczkowy.

Inni badacze rozważając mechanizm reakcji NO+HC uważają, że węglowodory można podzielić na dwie zasadnicze grupy. Te, które są aktywne w reakcji z NO i takie, które nie reagują z tlenkiem azotu. Te ostatnie stają się aktywne dopiero po utlenieniu na powierzchni katalizatora. Produktem reakcji zaadsorbowanego węglowodoru z NO jest cząsteczkowy azot i najczęściej powierzchniowe grupy –NCO, mogące reagować dalej z NO tworząc N₂ i CO₂.

Rozkład NO na powierzchni katalizatora, desorpcja N₂ i utlenienie HC przez zaadsorbowany na miejscach aktywnych tlen

Burch i Scire [Burch R., Scire S., *Appl. Catal. B*, 3 (1994) 295] przeprowadzili badania redukcji NO metanem bądź etanem na katalizatorach Cu-, Co-, Rh- i Pt-ZSM-5. Stwierdzili oni, że mechanizm reakcji jest podobny do tego, jaki ma miejsce w przypadku rozkładu NO. Tlenek azotu ulega redukcji na centrach metalicznych. Na powierzchni katalizatora pozostaje zaadsorbowany tlen, natomiast azot ulega desorpcji w postaci cząsteczkowej. Zaadsorbowany tlen usuwany jest z powierzchni katalizatora przez węglowódór. Następuje regeneracja miejsca aktywnego. Podobnie w przypadku układów platynowych badacze stwierdzili, że kluczowym etapem reakcji jest rozkład NO.

Do podobnych wniosków doszli Inui i współ. [Inui T., Iwamoto S., Kojo S., Yoshida T., *Catal. Lett.*, (1992) 1063] badając redukcję NO cetanem. Badacze obserwowali obecność niewielkich ilości aldehydów i ketonów na powierzchni katalizatorów zeolitowych typu Cu-Na-A. Sugerowało to, że związki przejściowe powstają w wyniku reakcji węglowodoru z zaadsorbowanym tlenem, podczas gdy azot ulegał desorpcji. Węglowódór ulegając utlenieniu redukował miejsca aktywne katalizatora powodując ich regenerację.

Wykonanie ćwiczenia

Badania spektroskopowe w podczerwieni wykonuje się na spektrometrze firmy Bio-Rad, model Excalibur 3000 z transformacją Fouriera (FT-IR).

Katalizator miedziowy np. tlenek miedzi osadzony na MgF_2 , w postaci tabletki ($\sim 4 \text{ mg/cm}^2$) należy sprasować pod ciśnieniem 20 MPa, a następnie umieścić w kuwecie próżniowej zaopatrzonej w okienka z KRS5. Próbkę należy zaktywować w temperaturze 150°C przez 30 min, oraz odgazowywać przy ciśnieniu 10^{-4} Torr, a następnie chłodzić do temperatury pokojowej i zarejestrować widmo podstawowe.

Następnie do kuwety wprowadza się kolejno adsorbowane gazy: NO, C_3H_6 i O_2 . Uzyskane rezultaty należy podać w formie widm różnicowych (po odjęciu widma podstawowego). Na podstawie danych zawartych w poniższej tabeli zostanie przeprowadzona analiza uzyskanych widm i zaproponowany zostanie przebieg reakcji $NO + C_3H_6 + O_2$.

Zestawienie pasm wraz z odpowiadającymi im zaadsorbowanymi grupami:

Częstotliwość po adsorpcji NO	Grupa
$\sim 1905 \text{ cm}^{-1}$	NO zaadsorbowany na centrach Cu^{2+}
$\sim 1874 \text{ cm}^{-1}$	gazowy NO
1860 cm^{-1}	Formy $Cu^+-(NO)_2$.
$1630-1660 \text{ cm}^{-1}$	azotany(V), gazowy NO_2
$1400-1500 \text{ cm}^{-1}$	zaadsorbowane cząsteczki NO_2
pasma poniżej 1350 cm^{-1}	NO_3^- i NO_2^-
Częstotliwość po adsorpcji HC	Grupa
1530, 1461 i 1346 cm^{-1}	$-COOH$ i $-COH$
dublet przy 1464 i 1442 cm^{-1} , pasmo przy 1365 cm^{-1}	ugrupowania $-CH_3$
1340 cm^{-1}	$-CH$
1422 cm^{-1}	$=CH_2$
$\sim 1670 \text{ cm}^{-1}$	$C=C$
1722 i 1711 cm^{-1}	$C=O$

4

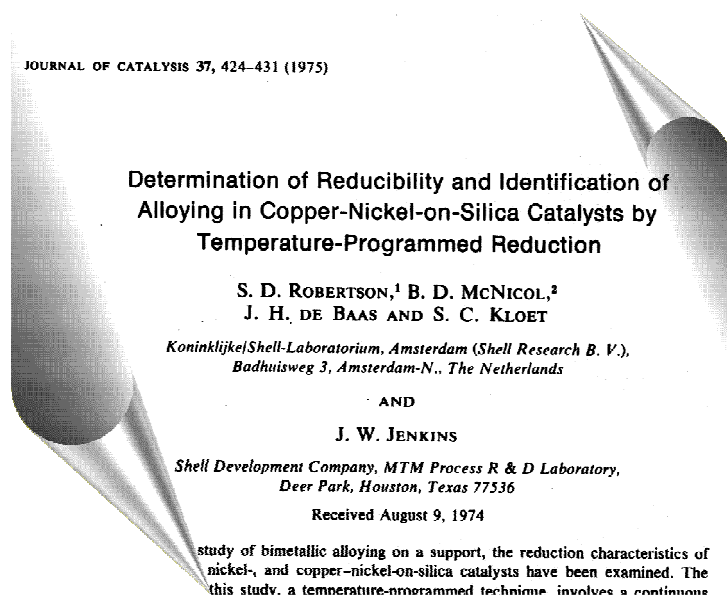
Temperaturowo programowana redukcja wodorem (TPR-H₂) w badaniach oddziaływań faza aktywna-nośnik

Literatura uzupełniająca:

Barbara Grzybowska-Świerkosz, „Elementy Katalizy Heterogenicznej”, PWN, Warszawa 1993, str. 143-144

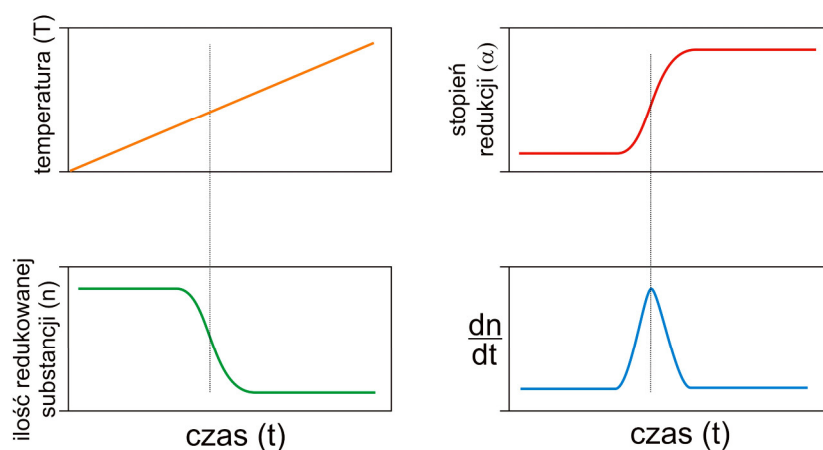
1. Wstęp

Metoda TPR została po raz pierwszy opisana w 1975 roku przez Robertsona i współpracowników w *Journal of Catalysis* – rys. 1.



Rysunek 1. Tytułowa strona historycznej publikacji Robertsona.

Metoda ta polega na redukcji próbki w mieszaninie wodoru rozcieńczonego gazem obojętnym (najczęściej argonem) podczas liniowego narostu temperatury (najczęściej 10K/min). W chwili rozpoczęcia redukcji zużywany jest wodór, a przewodnictwo cieplne mieszaniny ulega zmianie, co rejestrowane jest przez katarometr.



gdzie:
 α - stopień redukcji
 dn/dt - szybkość redukcji
 T - temperatura
 t - czas
 n - ilość redukowalnej substancji

Koncepcja metody TPR przedstawiona została na rys. 2. W procesie redukcji ilość redukowalnej substancji (n) będzie się zmniejszała do pewnego momentu spadając do zera ze wzrostem temperatury. Jednocześnie, stopień redukcji α będzie wzrastał od zera do finalnej, najwyższej wartości =1. Pierwsza pochodna tej krzywej, dn/dt , daje krzywą redukcji przechodzącą przez maksimum.

Szybkość redukcji jest proporcjonalna do szybkości konsumpcji wodoru, która może być monitorowana w funkcji czasu.

Najczęściej stosowane mieszanki redukujące to:

- a). 5-10% H_2/Ar
- b). 5-10% H_2/N_2
- c). 5% CO/Ar

Na rysunku 3 przedstawiono typową aparaturę do badań TPR. Składa się ona z następujących elementów:

- reaktor
- piec
- programator temperatury
- detektor ciepłno-przewodnościowy (TCD)
- wymrażalnik

Gaz przepływa przez reaktor a następnie przez wymrażalnik, w którym kondensuje się woda będąca produktem redukcji. Objętość układu pomiędzy reaktorem a detektorem powinna być możliwie jak najmniejsza, aby uniknąć rozmywania pików. Wymagana jest też dodatkowa linia gazowa służąca wstępnej aktywacji próbki przed właściwym pomiarem TPR (najczęściej stosuje się: tlen, powietrze, gaz obojętny). Sygnał detektora jest rejestrowany wraz z temperaturą mierzoną w złożu katalizatora.

Układ powyższy, o ile wykonany jest z odpowiednich materiałów i zaopatrzony w kilka dodatkowych linii gazowych, służyć może także jako aparat do Temperaturowo Programowanego Utleniania (TPO), Temperaturowo Programowanej Desorpcji (TPD) czy Temperaturowo Programowanego Siarczowania (TPS).

Gazy stosowane w pomiarach TPR muszą charakteryzować się wysoką czystością szczególnie, jeśli chodzi o zawartość tlenu i wody. W przeciwnym przypadku konieczne jest stosowanie odtleniaczy i odwadniaczy. Niektórzy autorzy zalecają stosowanie odtleniaczy i odwadniaczy nawet dla gazów o wysokiej czystości.

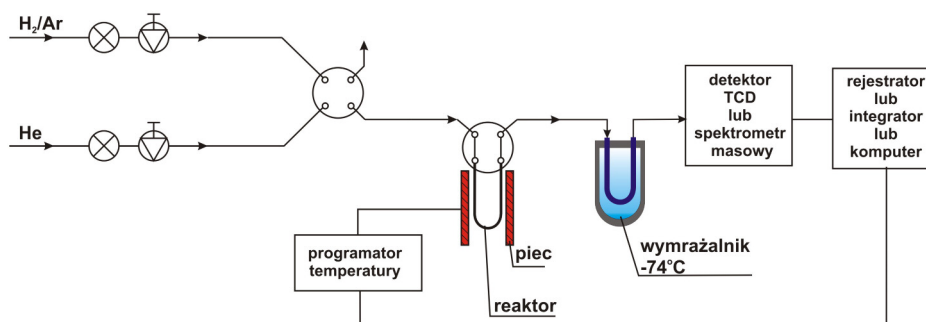
2. Warunki prowadzenia procesu TPR

W celu uzyskania maksymalnej czułości metody, różnica stężeń wodoru przed i za reaktorem musi być maksymalnie duża.

O czułości metody decyduje wiele czynników:

- szybkość grzania β (K/s)
- początkowa ilość redukującej się substancji n_0 (μmol)
- szybkość przepływu gazu F (cm^3/s)
- stężenie H_2 w gazie redukującym c_0 ($\mu\text{mol}/\text{cm}^3$)

Zdefiniowano parametr K , który wiąże te parametry i pozwala na wybranie optymalnych



Rysunek 3. Schemat aparatury do badań TPR.

warunków pomiaru. Dla szybkości narostu temperatury pomiędzy 0,1 a 0,3 K/s (6-18 K/min) parametr ten określony jest wzorem:

$$K = \frac{n_0}{F \times c_0}$$

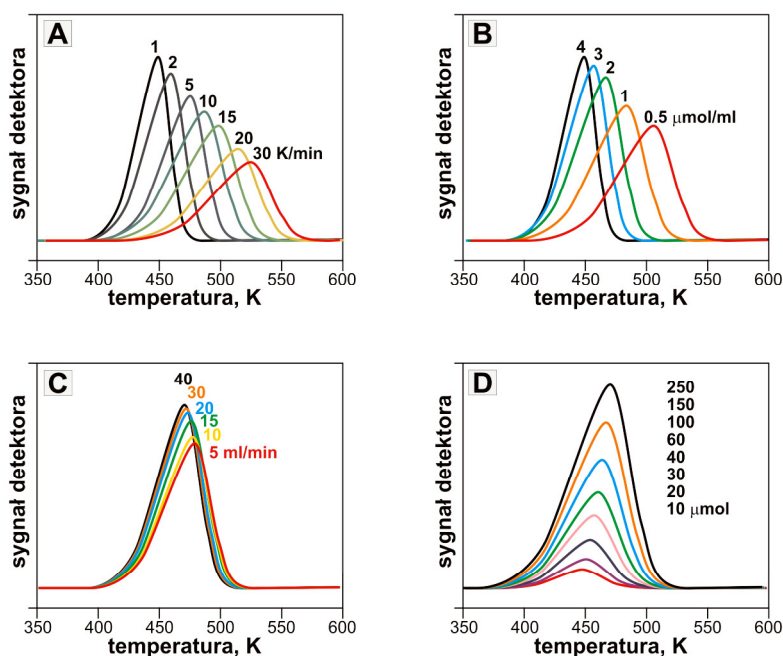
Aby uzyskać optymalny profil TPR wartość parametru **K** musi zawierać się w przedziale pomiędzy **55s a 140s**. Dla K mniejszego od 55s, czułość metody staje się zbyt niska; dla K powyżej 140s konsumpcja wodoru jest zbyt duża.

Uwzględniając szybkość narostu temperatury β możemy zaproponować wzór w postaci:

$$P = \frac{\beta \times n_0}{F \times c_0}$$

Dla uzyskania optymalnego profilu TPR wartość tego parametru powinna być mniejsza lub równa **20K**.

Prześledźmy zatem, w jaki sposób warunki eksperymentu wpływają na obraz profili TPR. Na rys.4.A możemy obserwować wpływ szybkości narostu temperatury na profile TPR – na położenie maksimum pików oraz na szerokość piku. Jak widzimy, wzrost szybkości



Rysunek 4. Wpływ warunków procesu na kształt profili TPR.

narostu temperatury powoduje, że maksimum piku przesuwają się wyraźnie w kierunku wyższych temperatur. Przesunięcie to wynosi 75°C w przypadku szybkości grzania 1 K/min a

30 K/min. Biorąc pod uwagę najczęściej stosowane szybkości narostu temperatury różnice te wynoszą około 20K dla szybkości 10 i 20 K/min.

Na rys.4.B. przedstawiono wpływ stężenia H_2 w mieszaninie redukującej na położenie profili TPR. Mniejsze stężenie H_2 powoduje przesunięcie maksimum pików w kierunku wyższych temperatur. Dla najczęściej stosowanego zakresu stężeń wodoru (5-10% obj.) różnica w położeniu maksimum pików wynosi około 15K.

Najmniejszy wpływ na położenie maksimum pików i kształt profilu TPR ma szybkość przepływu gazu redukującego rysunek 4C.

Rysunek 4D obrazuje wpływ ilości substancji redukowalnej na profil TPR i położenie maksimum pików. Oczywistym jest, że im więcej substancji redukujemy – tym otrzymany sygnał ma większą intensywność. Obserwuje się także ze wzrostem naważki stopniowe przesuwanie temperatury maksimum pików w kierunku wyższych wartości.

Wpływ wyszczególnionych czynników decydujących o kształcie i położeniu profilu TPR został przeanalizowany na podstawie modelu matematycznego. Należy zaznaczyć, że model ten doskonale sprawdza się dla układów rzeczywistych.

3. Zastosowanie techniki TPR

Metodę Temperaturowo Programowanej Redukcji możemy wykorzystywać w badaniach każdej substancji, która ulega redukcji. Spectrum możliwości jest tutaj ogromne – jedynym ograniczeniem jest wyobraźnia eksperymentatora.

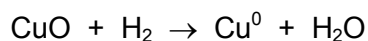
Technika TPR najczęściej wykorzystywana jest w następujących badaniach:

- redukowalności czystych tlenków metali
- redukowalności układów zawierających dwa lub więcej tlenków
- tlenków metali osadzonych na nośnikach
- oddziaływań fazy aktywnej z nośnikiem
- oddziaływań prekursorów fazy aktywnej z nośnikiem
- identyfikacji kompleksów powierzchniowych na katalizatorach stałych
- depozytów węglowych

Prześledźmy zatem rzeczywiste przykłady profili TPR różnych substancji.

a) Czyste tlenki metali

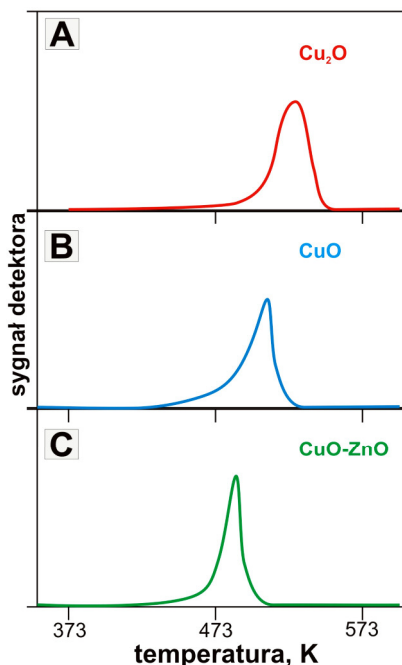
Jako przykład posłużą nam tlenki miedzi i układ bitlenkowy CuO-ZnO. Tlenki miedzi (Cu₂O i CuO) dają (przy zachowaniu właściwych warunków pomiaru) jeden ostry pik na profilu TPR – rysunek 5A i B. Wyniki te sugerują, że CuO redukuje się do metalu w jednym etapie zgodnie z równaniem reakcji:



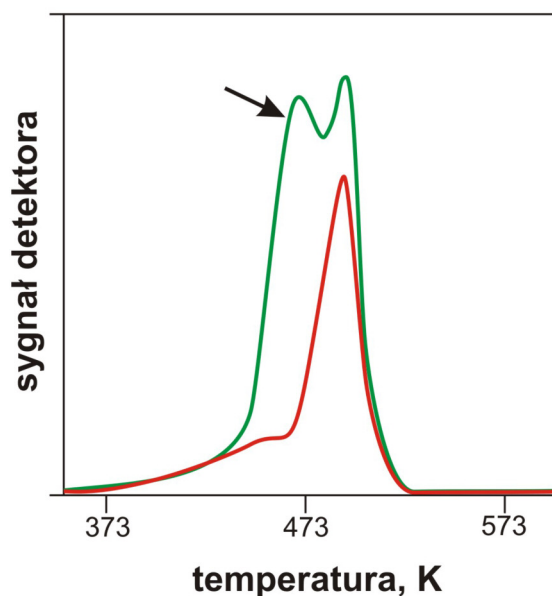
W podobny sposób redukuje się CuO w układzie z ZnO (stosunek molowy CuO:ZnO = 67:33). Ilość zużytego wodoru wskazuje na całkowitą redukcję CuO do Cu⁰. Maksimum pików redukcyjnego przypada na temperaturę 480K, czyli ok. 24K niższą niż dla czystego CuO.

Obniżenie temperatury redukcji CuO dla układu CuO-ZnO świadczy o większej redukowalności CuO w tym układzie w porównaniu z czystym CuO. Spowodowane może to być np. większym rozdrobnieniem tlenku miedzi w układzie CuO-ZnO.

W pewnych sytuacjach, gdy warunki eksperymentu nie są właściwie dobrane (niewłaściwa wartość parametru **K**), na krzywej TPR pojawiają się artefakty w postaci drugiego pików, co niekiedy jest błędnie przypisywane etapowej redukcji CuO do Cu₂O a następnie do Cu⁰. Widzimy to na rysunku 6.



Rysunek 5. Profile TPR dla:
A – Cu₂O,
B – CuO,
C – CuO-ZnO.



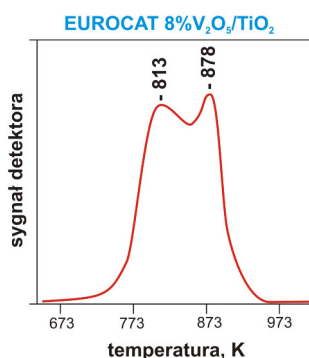
Rysunek 6. Artefakt na krzywej TPR tlenku miedzi(II).

b) Tlenki metali osadzone na nośniku

O kształcie profilu TPR decyduje wiele czynników, stąd podejmowane są próby ujednoczenia warunków eksperymentalnych w taki sposób, aby wyniki uzyskiwane w różnych laboratoriach były jak najbardziej zbliżone. Przyjrzyjmy się warunkom, jakie zalecane są dla wzorcowego katalizatora EUROCAT 8%V₂O₅/TiO₂.

Tabela 1. Warunki pomiaru TPR wzorcowego katalizatora EUROCAT 8%V₂O₅/TiO₂

Parametr pomiaru TPR	Proponowane warunki
Ilość katalizatora (g)	0.2
Oszacowana konsumpcja wodoru n ₀ (≈ μmol)	180
Aktywacja	
Gaz aktywujący, prędkość przepływu (cm ³ /min)	tlen, 75
Czas utleniania (h)	2
Temperatura utleniania (K)	573
Schłodzenie do temp. pokojowej w przepływie tlenu (h)	2
Układ do TPR	
H ₂ w Ar (%)	5
Czystość gazu (%)	≥ 99.995
Stabilizacja układu w przepływie gazu (h)	1
Oczyszczanie gazów	Pt/Al ₂ O ₃ + sita molekularne
Ciśnienie ogółem w reaktorze (hPa)	1000-1050
Prędkość przepływu (cm ³ /min)	75
Szybkość narostu temperatury (K/min)	10
Temperatura początkowa (K)	303
Temperatura końcowa (K)	1073-1273
Pomiar temperatury	w złożu katalizatora
Łaźnia wymrażająca za reaktorem (K)	195 (-78°C)
Detektor	katarometr
Wartość parametru K	65



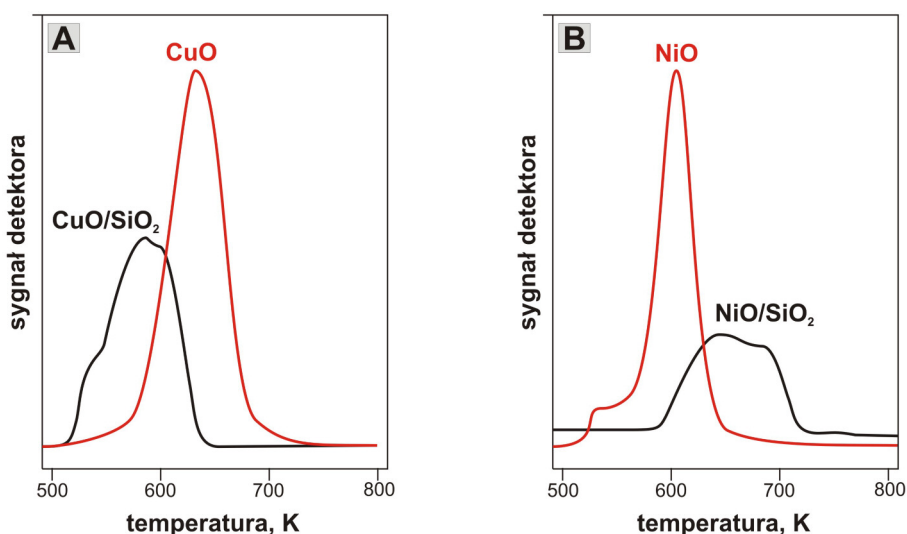
Rysunek 7. Profil TPR katalizatora EUROCAT 8%V₂O₅/TiO₂

Prawidłowy profil TPR tego katalizatora uzyskany w powyższych warunkach posiada dwa maksima przy 813 i 878K (rys. 7). Pierwszy z pików przypisuje się wysoce zdyspergowanemu V₂O₅, który charakteryzuje się silnymi oddziaływaniami metalnośnik. Natomiast drugi z pików, pojawiający się w wyższej temperaturze, to krystaliczny TiO₂ występujący w postaci dużych cząstek.

c) Nośnikowane prekursory metali

Sole czy tlenki metali osadzone na nośniku wykazują odmienną redukowalność niż czyste substancje. Położenie maksimum pików zależy w głównej mierze od dyspersji (wielkości krystalitów określanych często stopniem dyspersji tj. stosunkiem liczby atomów metalu na powierzchni do całkowitej liczby atomów metalu w próbce) i od oddziaływania z nośnikiem.

Prześledźmy to na przykładzie CuO i NiO osadzonych na krzemionce – rys. 8.



Rysunek 8. Profile TPR tlenkowych katalizatorów CuO i NiO osadzonych na krzemionce.

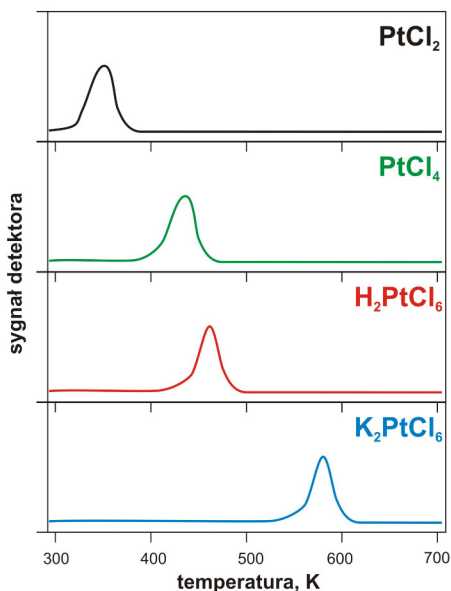
Dla czystego CuO maksimum redukcji jest o 62K wyższe niż dla CuO osadzonego na SiO₂. Większą redukowalność tego ostatniego tłumaczy się efektem małych krystalitów, które tworzą się na powierzchni SiO₂ w wyniku oddziaływań metal-nośnik a które są bardziej podatne na redukcję. Tlenek niklu osadzony na krzemionce redukuje się w temperaturze o około 85K wyższej niż czysty NiO. Słabsza redukowalność NiO przypisana została silnemu oddziaływaniu z powierzchnią nośnika.

Położenie maksimum pików redukcji może posłużyć również do oszacowania siły oddziaływania fazy aktywnej z nośnikiem. Ze wzrostem siły oddziaływania metalu z nośnikiem maksimum pików przesuwa się w kierunku wyższych temperatur. Dla układu Pt/nośnik siła oddziaływania rośnie w szeregu:

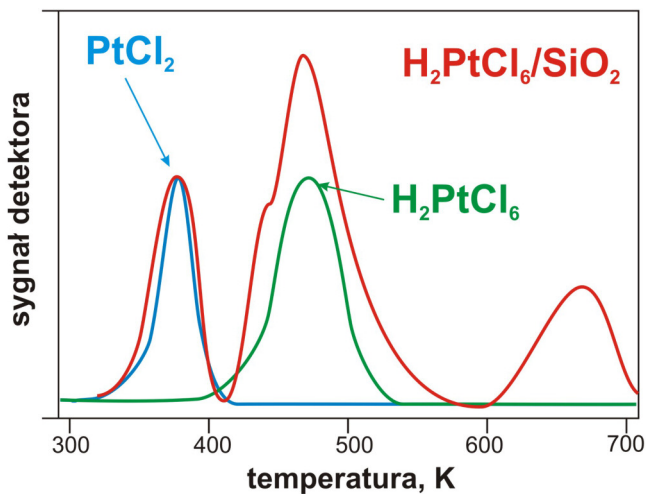


Temperatura redukcji danego związku jest jego charakterystyczną cechą i można ją wykorzystać do identyfikacji formy występowania prekursora na powierzchni nośnika. Na rysunku 9 porównano profile TPR dla różnych związków platyny. Analogiczną zależność

stwierdzono dla soli platyny osadzonych na nośnikach tlenkowych. Tak więc położenie maksimum pików pozwala na identyfikację kompleksów powierzchniowych w katalizatorach nośnikowanych.



Rysunek 9. Profile TPR różnych związków platyny

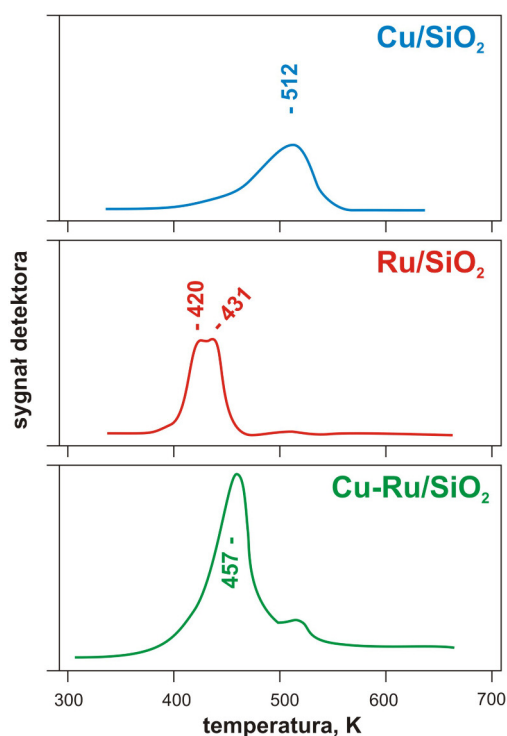


Rysunek 10. Profil TPR układu Pt/SiO₂

Zidentyfikujemy kompleksy powierzchniowe na katalizatorze Pt/SiO₂, który został uzyskany metodą impregnacji w roztworze wodnym z kwasu chloroplatynowego – rysunek 10. Widzimy, że w profilu TPR katalizatora Pt/SiO₂ obecne są 3 maksima. Pierwsze z nich jest identyczne jak profil TPR czystego chlorku platyny (II) PtCl₂. Drugi z pików odpowiada pikowi kwasu chloroplatynowego. Ostatni z pików to kompleks platyny silnie związany z powierzchnią SiO₂.

d). Układy bimetaliczne

Profile TPR układów bimetalicznych omówimy na przykładzie katalizatora Ru-Cu/SiO₂ – rysunek 11. Ruten z miedzią nie tworzą stopów. Dla katalizatorów bimetalicznych rutenowo-miedziowych stwierdzono, że Cu tworzy monowarstwę na powierzchni kryształitów rutenu. Rozpatrzmy układ bimetaliczny zawierający 5%Ru i 3%Cu osadzone na SiO₂ metodą impregnacji. Stosunek atomowy Cu:Ru w tym katalizatorze wynosi 1:1. Po impregnacji katalizatory były suszone w powietrzu w temperaturze 110°C. Prekursorem miedzi był azotan miedzi a rutenu chlorek. Profile TPR monometalicznych katalizatorów miedziowego i rutenowego przedstawiono na rys.11. Ilość zużytego wodoru wskazuje, że zarówno miedź jak i ruten zostały zredukowane do postaci metalicznej. Maksymalną szybkość redukcji dla



Rysunek 11. Profile TPR katalizatorów monometalicznych i Ru-Cu/SiO₂

katalizatora Cu/SiO₂ obserwowano w temperaturze 512K, a dla Ru/SiO₂ pomiędzy 420 a 431K.

Profil TPR katalizatora bimetalicznego charakteryzuje się jednym dużym pikiem przy 457K co wskazuje na jednoczesną redukcję miedzi i rutenu. Muszą zatem istnieć oddziaływania Cu-Ru. Dane literaturowe podają, że w katalizatorach Ru–Cu miedź w postaci monowarstwy otacza krystality rutenu i należy sądzić, że taka struktura katalizatora sprzyja oddziaływaniom Cu-Ru. Obecność niewielkiego przegięcia przy około 520K wskazuje, że w katalizatorze obecna jest niewielka ilość miedzi niezwiązanej z rutenem. Z kolei brak pików w przedziale 420-430K wyklucza obecność czystej fazy rutenowej.

Wykonanie ćwiczenia

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest zbadanie wpływu nośnika na redukowalność fazy tlenkowej. Ćwiczenie składa się z dwóch pomiarów TPR-H₂ (termoprogramowanej redukcji wodorem) tlenku miedzi. Pierwszy pomiar to TPR-H₂ czystego tlenku miedzi; drugi – tlenku miedzi osadzonego na nośniku (MgF₂). Na podstawie uzyskanych profili TPR-H₂ można będzie ocenić siłę oddziaływania faza aktywna – nośnik.

Wykonanie ćwiczenia:

1. W mikroreaktorze umieszczamy 6,25 mg czystego CuO;
2. Przez około 10-20min przepłukujemy układ mieszaniną zawierającą 10% wodoru w argonie, aż do ustabilizowania linii zerowej;
3. W międzyczasie ustalamy warunki pomiaru:
 - szybkość narostu temperatury: 10°C/min
 - maksymalną temperaturę pomiaru: 500°C
4. Po ustabilizowaniu linii zerowej rozpoczynamy pomiar TPR-H₂
5. Po zakończeniu pomiaru schładzamy piec do temperatury pokojowej przy ciągłym przepływie gazu;
6. Do mikroreaktora wsypujemy 50mg katalizatora zawierającego 10% wag. Cu/MgF₂ i przeprowadzamy pomiar podobnie jak dla czystego CuO

Opracowanie wyników i obliczenia:

Na podstawie uzyskanych krzywych TPR-H₂ wyznaczamy maksima pików oraz powierzchnie pod pikami. Wyciągamy wnioski na temat siły oddziaływania metal-nośnik w układzie Cu/MgF₂.

5

Termodesorpcja amoniaku (TPD-NH₃) jako metoda wyznaczania kwasowości ciał stałych

Literatura uzupełniająca:

Barbara Grzybowska-Świerkosz, „Elementy Katalizy Heterogenicznej”, PWN, Warszawa 1993, str. 143-144

1. Wstęp

W metodach opartych na programowaniu temperatury stałą próbkę adsorbenta bądź katalizatora znajdującą się w kontrolowanej atmosferze gazowej poddajemy programowanemu wzrostowi temperatury. Reakcje chemiczne zachodzące w ciałach stałych bądź procesy adsorpcji-desorpcji na ich powierzchni związane są z wymianą energii, a często także materii, z otoczeniem. Rejestrujemy sygnały odpowiadające różnym właściwościom próbki, np. jej temperaturze (Różnicowa Analiza Termiczna – DTA), masie (Termograwimetria – TG) lub składowi fazy gazowej przy reakcjach rozkładu czy procesach desorpcji, w czasie programowanego (najczęściej liniowo) ogrzewania próbki. Na krzywych podających zależność wielkości tych sygnałów od temperatury próbki obserwujemy maksima, charakterystyczne dla danego procesu.

Metoda TPD polega na desorpcji zaadsorbowanej wcześniej substancji z powierzchni ciała stałego podczas zaprogramowanego narostu temperatury.

Do najczęściej stosowanych technik temperaturowo programowanej desorpcji TPD zaliczamy termodesorpcję:

- zasad (np. amoniak, pirydyna, anilina) w celu oznaczenia kwasowości powierzchni
- kwasów (np. kwas octowy) w celu oznaczenia zasadowości powierzchni
- wodoru i tlenku węgla z katalizatorów metalicznych w celu oznaczenia wielkości powierzchni i dyspersji fazy metalicznej

2. Aparatura do pomiarów TPD

Metodę TPD rozwinęli w 1963 roku Amenomiya i Cvetanović. Pierwszym etapem pomiaru TPD jest adsorpcja danej substancji w ściśle określonych warunkach i po ustaleniu się równowagi między sorbowaną substancją a próbką rozpoczyna się ogrzewanie ze stałą szybkością przy równoczesnej ciągłej analizie ilości desorbowanego gazu.

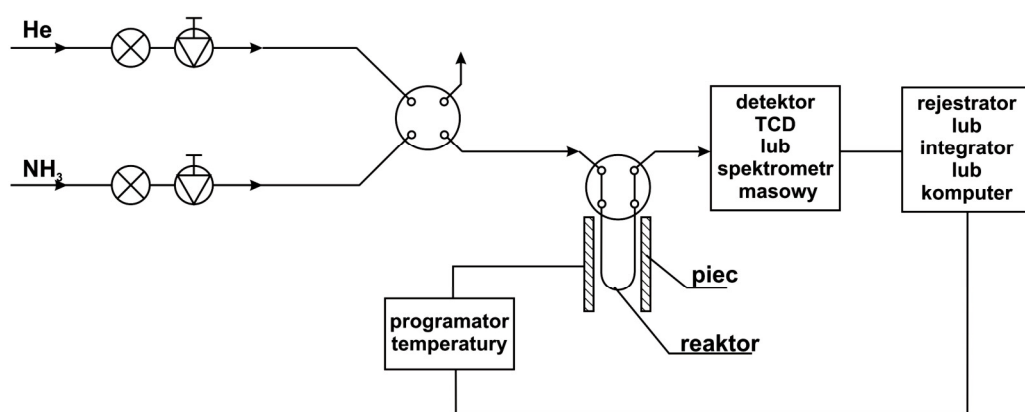
Pomiary prowadzi się zwykle przy stałym przepływie obojętnego gazu przez próbkę a skład fazy gazowej w czasie programowanej desorpcji śledzi się najczęściej metodami chromatografii gazowej bądź spektrometrii masowej.

Gaz nośny musi być precyzyjnie dobrany do rodzaju desorbowanego gazu. W przypadku termodesorpcji wodoru jako gazu nośnego używamy argonu, a w przypadku amoniaku – helu.

Podstawowe elementy układu do termodesorpcji – rysunek 1:

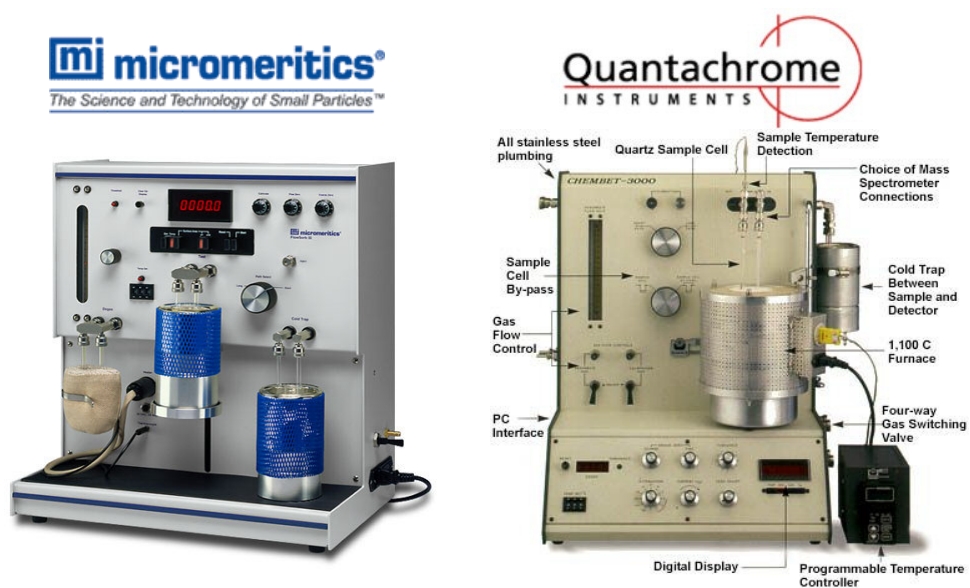
- programator temperatury
- detektor (najczęściej katarometr, ewentualnie spektrometr masowy)
- układ rejestrujący (rejestrator, integrator, komputer)
- butle z gazami, reduktory, regulatory przepływu, przewody gazowe

Zastosowanie spektrometru masowego zamiast katarometru jest rozwiązaniem znacznie lepszym, ponieważ możemy precyzyjnie identyfikować desorbujące się z powierzchni gazy.



Rysunek 1. Schemat aparatury do TPD-NH₃.

Profesjonalne aparaty do TPD przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Aparaty używane do TPD-NH₃.

3. Kwasowość adsorbentów i katalizatorów

Liczne reakcje chemiczne realizowane w skali przemysłowej, takie, jak np.:

- krawing katalityczny ropy naftowej i jej produktów,
- alkilowanie benzenu,
- izomeryzacja ksilenów, - hydratacja etylenu
- wytwarzanie eterów alkilowych,

przebiegają na centrach kwasowych.

Praktyczne znaczenie katalizatorów o charakterze kwasowym jest przyczyną dużego zainteresowania metodami pomiaru kwasowości powierzchni ciał stałych.

Definicja stałych kwasów

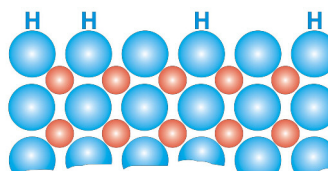
Kwasy są to substancje zdolne do odszczepienia protonu (kwasy Brønsteda). Wg teorii Lewisa kwasem jest substancja zdolna do przyjęcia pary elektronowej. Definicje te, choć dotyczą cieczy obowiązują także w odniesieniu do ciał stałych, na powierzchni których obecne są centra kwasowe. Rolę centrów kwasowych Lewisa pełnią koordynacyjnie nienasycone kationy. Aniony zawierające wodór mogą dysocjować z wytworzeniem protonów – otrzymujemy wówczas centra kwasowe Brønsteda. Na powierzchni ciała stałego mogą być również obecne centra zasadowe, które stanowią powierzchniowe aniony.

Na rysunku 3 podano schematycznie strukturę powierzchni substancji nieposiadającej kwasowości protonowej – SiO_2 i glinokrzemianu charakteryzującego się silną kwasowością Brønsteda.

Proton z kwasowej grupy hydroksylowej – rys. 4A łączy się z sąsiadującą grupą OH tworząc cząsteczkę wody, która desorbuje się z powierzchni glinokrzemianu generując centrum kwasowe Lewisa. Centrum takie w obecności wody tworzy ponownie centrum kwasowe Brønsteda. Tak więc centra typu Brønsteda i Lewisa mogą przekształcać się jedno w drugie. Sytuacja ta ma miejsce zarówno w przypadku glinokrzemianów amorficznych, krystalicznych jak i syntetycznych.

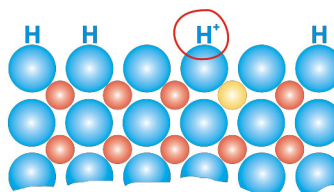


brak kwasowości protonowej
lub bardzo słaba kwasowość



Glinokrzemiany

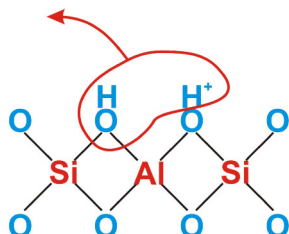
Jeżeli zastąpimy jeden z jonów Si^{4+}
jonem Al^{3+}



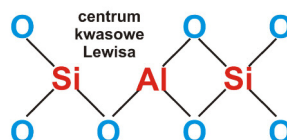
pojawia się
silna kwasowość protonowa

Rysunek 3. Schemat powstawania centrum kwasowego Brønsteda

A.



B.



Rysunek 4. Generowanie centrum kwasowego Lewisa na powierzchni glinokrzemianu.

4. TPD amoniaku jako jedna z najlepszych metod wyznaczania kwasowości powierzchni ciała stałego

Metoda temperaturowo programowanej desorpcji amoniaku pozwala oznaczyć zarówno liczbę centrów kwasowych jak i ich moc. Pomiar rozpoczyna się od ewakuacji próbki badanego adsorbenta czy katalizatora w temperaturze do 500°C (lub niższej, jeśli natura próbki nie pozwala na zastosowanie wyższej temperatury), po czym temperaturę obniża się (zwykle do poziomu 100-150°C) i adsorbuje pary zasady, której cząsteczki służą jako sonda penetrująca pory, w których znajdują się centra kwasowe. Kolejny etap polega na odpompowaniu lub przepuszczeniu gazu nośnego w temperaturze adsorpcji w celu usunięcia cząsteczek zasady zaadsorbowanej fizycznie, po czym następuje desorpcja przy programowanym wzroście temperatury (zwykle 10-20°C/min).

Cząsteczki sondy

Zalety amoniaku jako cząsteczki sondy:

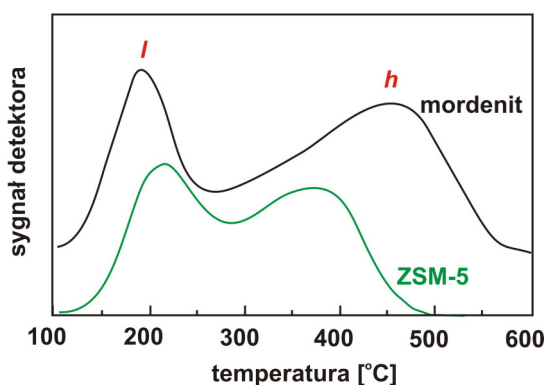
- małe rozmiary (3,70Å/3,11Å), które umożliwiają wnikanie w bardzo wąskie pory, w tym kanały i okna zeolitów o wielkości od około 4 Å;- znaczna stabilność termiczna, dzięki której nie ulega on rozkładowi nawet w wysokich temperaturach;- wystarczająco duża moc zasadowa, aby chemisorbować się na centrach kwasowych o szerokim spektrum mocy kwasowej.

Wady amoniaku:

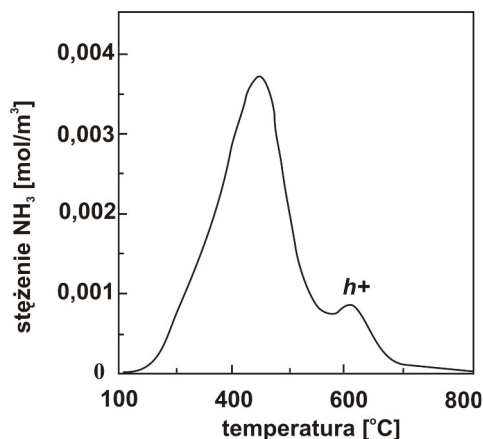
- jest nieselektywny w odniesieniu do typu miejsc kwasowych, gdyż sorbuje się zarówno na centrach kwasowych Brønsteda jak i Lewisa oraz na niektórych centrach niekwasowych;
- aspekt ilościowy zależności pomiędzy ciepłem adsorpcji amoniaku a funkcją kwasową nie został dotąd dobrze poznany.

Profile TPD amoniaku

Na krzywych temperaturowo programowanej desorpcji amoniaku katalizatorów kwasowych np. zeolitów – rysunek 5, na ogół występują dwa piki, oznaczone na rysunku



Rysunek 5. Profile TPD-NH₃ dla układów zeolitowych

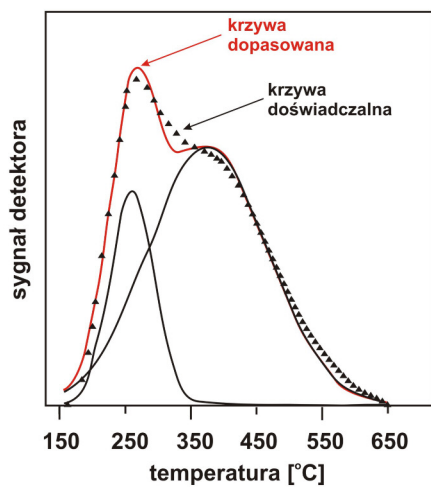


Rysunek 6. TPD-NH₃ dla ZSM-5 impregnowanego roztworami soli glinu.

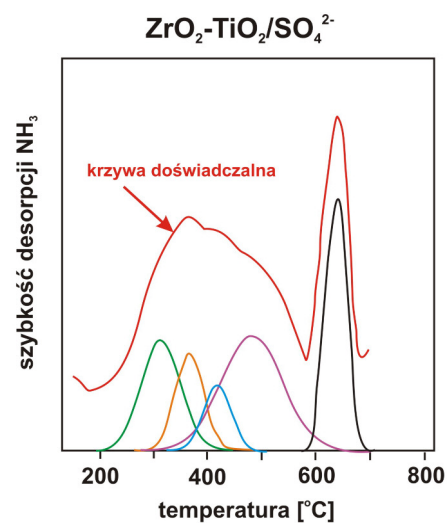
literami I (*low-temperature peak*) i h (*high-temperature peak*). Pierwszy z nich pochodzi od amoniaku zaadsorbowanego fizycznie i zanika całkowicie po odpompowaniu w 100°C przez 16 h. Drugi odpowiada amoniakowi chemisorbowanemu na miejscach kwasowych. Dla niektórych katalizatorów, oprócz wysokotemperaturowego piku h, pojawia się mały pik w jeszcze wyższej temperaturze - pik h+ - rysunek 6. Pik taki zaobserwowano m. in. dla zeolitu ZSM-5 impregnowanego roztworami soli glinu oraz poddanego działaniu kwasów takich jak solny, siarkowy i azotowy.

Problem rozdzielania pików

Podczas interpretacji widm TPD NH₃ często spotykaną trudnością jest nakładanie się pików. Niecałkowity rozdział pików jest także problemem przy stosowaniu innych technik programowanych temperaturowo, np. TPR czy TPO. Zatem rozdzielanie poszczególnych pików wymaga dekonwolucji danych, czyli matematycznego rozkładu krzywej eksperymentalnej na krzywe składowe – rys. 7. Przykład rozdziału profilu TPD-NH₃ na silnie kwasowym układzie tlenkowym ZrO₂-TiO₂ zmodyfikowanym przez wprowadzenie ok. 10% wag. jonów siarczanowych podaje rysunek 8.



Rysunek 7. Przykład dekonwolucji krzywej TPD-NH₃.



Rysunek 8. TPD-NH₃ dla układu tlenkowego ZrO₂-TiO₂ zmodyfikowanego jonami siarczanowymi.

Podsumowanie

Na tle innych często stosowanych metod oznaczania kwasowości, metoda TPD-NH₃ odznacza się:

- stosunkowo krótkim czasem pomiaru,
- umożliwia oznaczenie zarówno ogólnego stężenia centrów kwasowych jak i ich mocy, wyrażonej jako zmiana entalpii desorpcji amoniaku (w kJ/mol).
- aparatura stosowana do termodesorpcji amoniaku jest stosunkowo prosta i przez to relatywnie tania,

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stężenia centrów kwasowych na powierzchni adsorbenta metodą termodesorpcji amoniaku.

Wykonanie ćwiczenia:

Wyznaczanie kwasowości powierzchni metodą chromatograficzną podzielić można na trzy etapy:

1. aktywacja próbki w temperaturze 500°C przez 0,5h w przepływie helu w celu usunięcia wilgoci i ewentualnych związków organicznych;
2. impulsowa adsorpcja amoniaku w temperaturze 120°C
3. desorpcja chemisorbowanego amoniaku podczas stopniowego programowanego wzrostu temperatury z szybkością 20°C/min w zakresie temperatur 30-540°C

Opracowanie wyników i obliczenia:

Uzyskany chromatogram termodesorpcji amoniaku transponujemy „ręcznie” do postaci numerycznej wg wskazówek prowadzącego ćwiczenie.

Przeprowadzamy dekonwolucję chromatogramu i obliczamy powierzchnie pików.

Kalibracji powierzchni dokonujemy na podstawie nastrzyku z pętli o pojemności 1 ml.

Na podstawie uzyskanych danych obliczamy ilość amoniaku chemisorbowaną na próbce adsorbenta oraz powierzchniowe stężenie centrów kwasowych.

Wyniki pomiarów umieszczamy w tabeli.

	1 ml NH ₃	I pik	II pik
Powierzchnia pików, j.u.			
Liczba cząsteczek NH ₃			
Liczba cząsteczek NH ₃ przypadająca na 1g adsorbenta	–		
Stężenie centrów kwasowych, cm ⁻²	–		

Naważka adsorbenta: 0,200g

Powierzchnia właściwa adsorbenta: 986 m²/g

Wszystkie obliczenia proszę umieścić w protokole

6

Badanie kwasowości ciał stałych metodą FTIR z użyciem cząsteczek sond

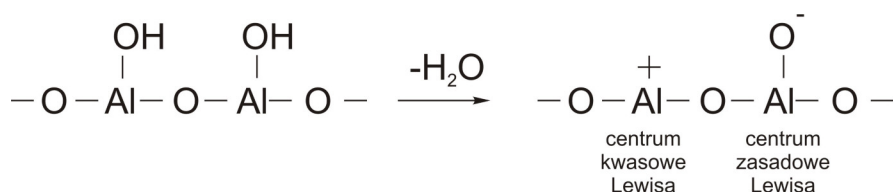
Literatura uzupełniająca:

Barbara Grzybowska-Świerkosz, „Elementy Katalizy Heterogenicznej”, PWN, Warszawa 1993, str. 123-127, 141-143

1. Definicja kwasowości powierzchni ciał stałych

Problem kwasowego charakteru powierzchni ciał stałych obejmuje zagadnienia związane zarówno z naturą (centra Lewisa, Broensteda), stężeniem, jak i mocą centrów kwasowych.

Koordynacyjnie nienasycone kationy stanowią centra kwasowe Lewisa. Natomiast źródłem centrów Broensteda mogą być grupy hydroksylowe. Np. dla Al_2O_3 – rys. 1.

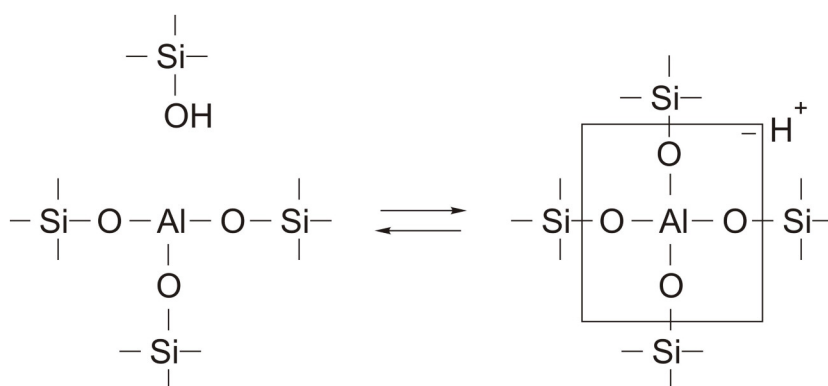


Rysunek 1. Schemat generowania centrów kwasowych i zasadowych Lewisa.

W procesie dehydroksylacji Al_2O_3 tworzą się centra kwasowe Lewisa oraz centra zasadowe Lewisa (jony tlenkowe O^{2-}). Natomiast grupy hydroksylowe obecne na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ charakteryzują się bardzo słabą kwasowością Broensteda.

Silną kwasowość Broensteda posiadają glinokrzemiany. Składają się one z tlenku glinu i tlenku krzemu. Oba tlenki w stanie czystym nie wykazują silnego charakteru kwasowego; natomiast związek zawierający 10% Al_2O_3 w matrycy krzemionkowej odznacza się silną kwasowością. Przyczyna tego jest następująca: podstawiając krzem glinem w tetraedrach SiO_4^{4-} z których zbudowana jest krzemionka otrzymuje się jony AlO_4^{5-} z

nadmiarowym ładunkiem ujemnym, który musi być zrównoważony: gdy równoważy proton, mamy silną kwasowość Broensteda – rys. 2.

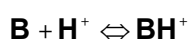


Rysunek 2. Schemat centrum kwasowego w glinokrzemianie

Takie glinokrzemiany są bezpostaciowe, ale również glinokrzemiany krystaliczne (np. zeolity) zawierające atomy o różnej wartościowości wykazują obecność silnie kwasowych grup wodorotlenowych.

Przez stężenie powierzchniowe centrów kwasowych rozumiemy ich liczbę przypadającą na jednostkę powierzchni lub na jednostkę masy.

Moc centrów kwasowych to zdolność do przemiany neutralnej zasady zaadsorbowanej na powierzchni ciała stałego do sprzężonej z nią odpowiedniej formy kwasowej. Moc taką ilościowo można wyrazić przy pomocy funkcji kwasowej Hammetta H_0 , która oparta jest na reakcji:



$$H_0 = -\log a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} \quad \text{lub} \quad H_0 = pK_a + \log \left[\frac{[B]}{[BH^+]} \right]$$

gdzie:

- K_a - stała dysocjacji
- a_{H^+} - aktywność protonu
- $[B], [BH^+]$ - odpowiednie stężenie zasady i sprzężonego z nią kwasu
- f_B i f_{BH^+} - współczynniki aktywności

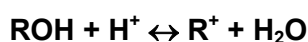
W przypadku kwasowości typu Lewisa funkcja kwasowa H_0 wyraża się równaniem:

$$H_0 = -\log a_A \frac{f_B}{f_{AB}} \quad \text{lub} \quad H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[AB]}$$

gdzie:

a_A - aktywność kwasu Lewisa

Do kwasowości protonowej stosuje się także inną skalę kwasowości opisaną funkcją kwasową Hirschlera H_R . W charakterze wskaźników wykorzystuje się wówczas arylometanole, które z protonem reagują wg równania:



Sprężony kwas jest jodem karbonyowym i równowaga arylometanol-jon karbonyowy została wykorzystana dla określenia funkcji H_R :

$$H_R = pK_{R^+} - \log \frac{[R^+]}{[ROH]}$$

Funkcja H_0 w rozcieńczonych roztworach wodnych jest równa pH roztworu.

Najprostszy sposób wyznaczenia pH polega na zastosowaniu indykatorów kwasowo-zasadowych. Indykatory są to najczęściej związki organiczne, które zmieniają barwę pod wpływem kwasu lub zasady. Cechą ich jest to, że ulegają w roztworze dysocjacji kwasowej bądź zasadowej i są słabymi elektrolitami. Ogólnym równaniem dysocjacji indykatora jest:



gdzie HIn i In^- oznaczają odpowiednio postacie kwasową i zasadową indykatora, a więc stanowią sprężoną parę kwas-zasada. Aby indykator spełniał swe zadanie postać kwasowa musi różnić się zabarwieniem od postaci zasadowej.

Ilościową miarą równowagi jest stała dysocjacji:

$$K_{In} = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

O tym, jakie jest zabarwienie roztworu decyduje stosunek stężeń obu postaci indykatora, a więc:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{In}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Dla różnych indykatorów w zależności od rodzaju i intensywności barwy poszczególnych postaci, stosunek stężeń formy kwasowej i zasadowej decydujący o barwie roztworu, może zmieniać się w różnych granicach. Gdy $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]=1/1$ wartość pH równa się wartości $\text{p}K_{\text{In}}$ a równanie

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

przyjmuje postać $\text{pH}=\text{p}K_{\text{In}}$. Zatem w przybliżeniu można przyjąć, że miarą mocy kwasowej jest wielkość $\text{p}K_{\text{In}}$ adsorbowanego indykatora, przy której pojawia się barwne przejście.

2. Metody badania właściwości kwasowych powierzchni

2.1. Oznaczanie kwasowości metodą indykatorową

Metoda ta polega na dodawaniu wzrastających porcji roztworu n-butyloaminy w benzenie do zestawu próbek zawierających benzenową zawiesinę danej substancji stałej. Po określonym czasie zawiesinę rozdziela się do szeregu fiolek i dodaje się benzenowych roztworów wskaźników. Stężenie centrów kwasowych o danej mocy określa się ilością n-butyloaminy (mval/g ciała stałego) potrzebnej do zobojętnienia stałych kwasów na powierzchni wobec odpowiedniego indykatora H_0 (Hammeta) lub H_{R+} (arylometanolu) – tab. 1. Zastosowanie zestawu indykatorów o różnej wartości $\text{p}K_a$ lub $\text{p}K_{R+}$ pozwala na określenie rozkładu mocy kwasowej na powierzchni badanego ciała stałego. Indykatory należące do pierwszego z wymienionych typów reagują zarówno z centrami kwasowymi Brønsteda jak i Lewisa, natomiast drugi rodzaj (indykatory H_{R+}) tylko z miejscami protonodonorowymi.

Zaletą metody indykatorowej jest jej prostota i możliwość rozróżnienia pomiędzy kwasowością Brønsteda i Lewisa oraz ocena nie tylko ogólnej wartości każdej z tych kwasowości, lecz także rozkład mocy kwasowej. Wśród wad omawianej metody znajdują się takie, jak znaczna różnica pomiędzy warunkami temperaturowymi oceny kwasowości katalizatora (zwykle temperatura pokojowa) a odpowiednimi warunkami dla większości reakcji katalitycznych, trudności z dokładnym ustaleniem końcowego punktu miareczkowania przy użyciu niektórych indykatorów oraz długi czas ustalania się równowagi adsorpcyjnej.

Tabela 1. Wykaz niektórych wskaźników Hammeta.

Nazwa indykatora	Barwa		pK_a	Moc kwasowa (% wag. H₂SO₄)
	zasadowa	kwasowa		
<i>Antrachinon</i>	<i>bezbarwna</i>	<i>jasnożółta</i>	<-8.2	90
<i>Chalkon</i>	<i>bezbarwna</i>	<i>żółta</i>	-5.6	72
<i>Dwucynamylidenoaceton</i>	<i>żółta</i>	<i>czerwona</i>	-3.0	48
<i>Benzenoazodwufenyloamina</i>	<i>żółta</i>	<i>purpurowa</i>	+1.5	0.02
<i>Żółcień maślana</i>	<i>żółta</i>	<i>czerwona</i>	+3.3	3·10 ⁻⁴
<i>Błękit bromotymolowy</i>	<i>zielona</i>	<i>żółta</i>	+6.8	8·10 ⁻⁸

Tabela 2. Niektóre wskaźniki Hirschlera.

Nazwa indykatora	Barwa		pK_{R+}	Moc kwasowa (% wag. H₂SO₄)
	zasadowa	kwasowa		
Trójfenylometanol	bezbarwna	żółta	-13.3	77
Dwufenylometanol	bezbarwna	żółta	-6.6	50

2.2. Pomiar ciepła adsorpcji

a). metoda kalorymetryczna

Metoda ta istnieje w kilku odmianach, różniących się sposobem wprowadzania zasady w kontakt z powierzchnią ciała stałego oraz typem używanych kalorymetrów. Wśród zasad stosowanych w próbach oceny kwasowości powierzchni ciał stałych metodą kalorymetryczną należy wymienić n-butyloaminę, amoniak i pirydynę.

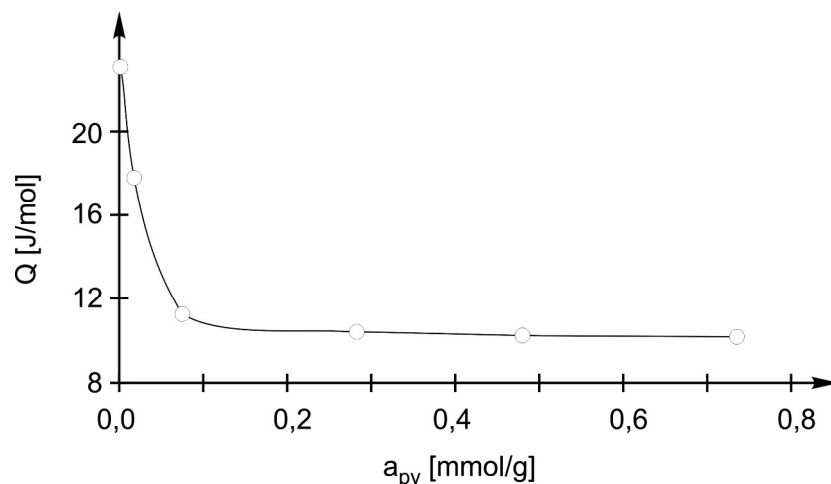
W przypadku pierwszej z wymienionych zasad, pomiar polega na zanurzeniu próbki w roztworze n-butyloaminy w benzenie. Ilość aminy zaadsorbowanej przy wydzieleniu danej ilości ciepła (ciepło neutralizacji centrum kwasowego) była wyznaczana przez wyekstrahowanie z fazy benzenowej do fazy wodnej i miareczkowanie roztworu wodnego aminy kwasem solnym wobec fenoloftaleiny. Ciepło neutralizacji jest tym większe, im silniejsza moc centrum kwasowego Broensteda lub Lewisa. Inną odmianą tej metody jest dodawanie znanych ilości mianowanego roztworu n-butyloaminy w benzenie. Wydzielanie się ciepła w tym wypadku trwa 12 godzin od momentu wprowadzenia aminy.

Do zalet metody kalorymetrycznej można zaliczyć określenie kwasowości w odniesieniu do czynników energetycznych, czego nie można uzyskać np. w metodzie indykatorowej, która podaje wartość kwasowości przez odniesienie jej do pK_a użytych indykatorów. Nadto niektóre kalorymetry pozwalają na prowadzenie pomiarów w wysokich temperaturach (nawet do 1000°C), zbliżając w ten sposób warunki temperaturowe oceny kwasowości do tych dla procesu katalitycznego. Jako wady tej metody należy wymienić dużą czasochłonność pomiarów i konieczność stosowania kosztownych, precyzyjnych kalorymetrów, pozwalających mierzyć co najmniej setne części kalorii.

b). metoda pomiaru ciepła adsorpcji przy zastosowaniu chromatografii gazowej

Ciepło adsorpcji substancji sorbujących się odwracalnie można wyznaczyć przez pomiar objętości retencji adsorbatu w kilku różnych temperaturach, używając standardowego chromatografu gazowego. Technika ta polega na pomiarze ciepła adsorpcji stałej zasady - benzenu na powierzchni ciała stałego zatrutego znacznie silniejszą zasadą - pirydyną. Do krótkiej kolumny chromatograficznej wprowadza się niewielką ilość badanej próbki o odpowiednim uziarnieniu i przepuszcza przez nią gaz nośny - hel. Nastrzykując pary benzenu i mierząc ich objętość retencji, wyznacza się ciepło adsorpcji tego węglowodoru na czystej powierzchni ciała stałego. Następnie przez próbkę przepuszcza się gaz nośny z parami pirydyny. Zawartość pirydyny w strumieniu gazu nośnego reguluje się przez zmianę temperatury saturatora. Po nasyceniu próbki pirydyną, odpowiadającemu danemu ciśnieniu parcjalnemu i temperaturze, mierzy się objętość retencji benzenu i oblicza ciepło adsorpcji po zaadsorbowaniu każdej kolejnej ilości pirydyny.

Do zalet omawianej metody należy możliwość wykonania pomiarów w stosunkowo wysokich temperaturach, co ułatwia poszukiwanie korelacji pomiędzy kwasowością o określonej mocy a aktywnością danej próbki w reakcji katalitycznej, przebiegającej w tym zakresie temperaturowym. Kolejną zaletą jest możliwość zmierzenia nie tylko kwasowości ogólnej (Lewisa i Broensteda), ale i rozkładu mocy kwasowej, wyrażonej nie za pomocą pK_a , jak w metodzie indykatorowej, lecz w J/mol . Przykładowy rezultat takiego oznaczenia przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Rozkład mocy centrów kwasowych glinokrzemianu wyznaczonych na podstawie ciepła adsorpcji benzenu.

Opisana metoda oceny kwasowości na podstawie pomiaru ciepła adsorpcji daje się zastosować także dla substancji zabarwionych, czego nie można powiedzieć o metodzie indykatorowej.

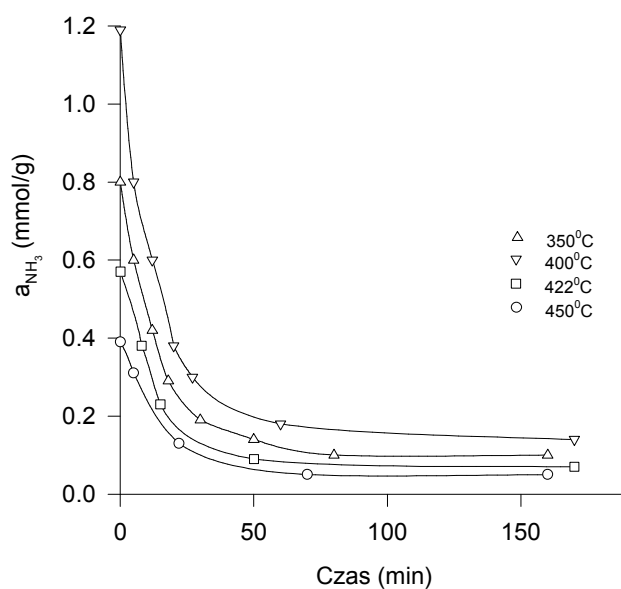
3. Ocena kwasowości na podstawie badania desorpcji amoniaku

Omawiany tu sposób pomiaru właściwości kwasowych powierzchni ciał stałych również wykorzystuje technikę chromatografii gazowej, ale zasada pomiaru jest tutaj inna. W strumień gazu nośnego - helu, przepływającego przez próbkę wprowadza się impulsy gazowego amoniaku lub podaje się mieszaninę helowo-amoniakalną. Następnie przeprowadza się izotermiczną desorpcję amoniaku w strumieniu helu. Zdesorbowany amoniak jest wyłapywany w wymrażalnikach. Po zakończeniu desorpcji otrzymany amoniak kieruje się na katarometr w celu oznaczenia jego ilości. Procedura ta pozwala na oznaczenie ilości amoniaku chemisorbowanego odwracalnie w danej temperaturze. Po zakończeniu desorpcji izotermicznej temperaturę reaktora szybko podnosi się do 530°C i cieplnie zdesorbowany amoniak wyłapuje się w wymrażalnikach i oznacza jak poprzednio. Ilość ta jest miarą nieodwracalnej chemisorpcji NH_3 w danej temperaturze.

Tabela 3. Chemisorpcja amoniaku na glinokrzemianie

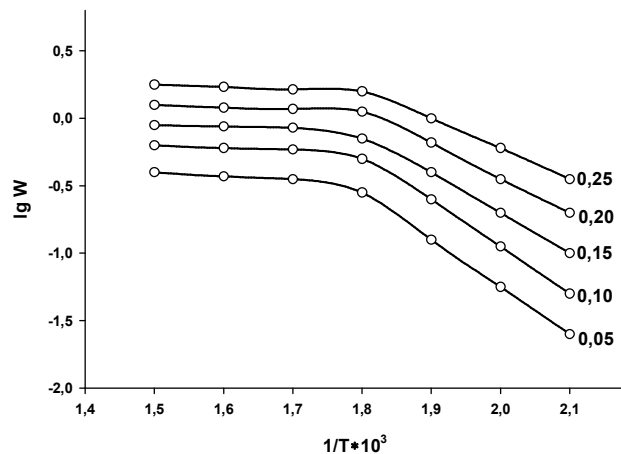
Temperatura °C	Chemisorpcja amoniaku mmol/g	
	odwracalna	nieodwracalna
350	1,03	0,12
400	0,76	0,04
422	0,51	0,04
450	0,37	0,03

Uzyskane w pomiarach dane (Tabela 3) służą do wykreślenia krzywych kinetycznych, które pozwalają na znalezienie zależności szybkości desorpcji amoniaku od chemisorbowanej ilości NH_3 .



Rysunek 3. Krzywe kinetyczne desorpcji amoniaku na glinokrzemianie.

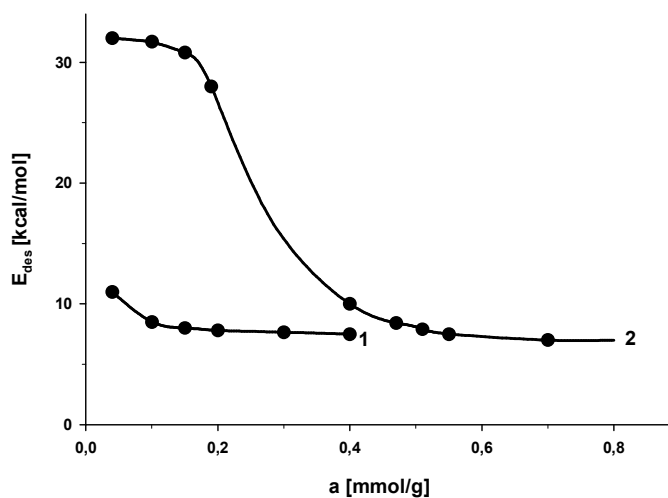
Z zależności temperaturowej desorpcji (rysunek 4) można wyznaczyć pozorną energię



Rysunek 4. Zależność szybkości desorpcji amoniaku (W) od temperatury przy różnych stopniach pokrycia powierzchni

aktywacji desorpcji.

Użycie tej ostatniej wartości jako kryterium oceny mocy kwasowej pozwala na określenie udziału silnej, średniej i słabej kwasowości, według ilości amoniaku odpowiadającego danej energii aktywacji desorpcji:



Rysunek 5. Energia aktywacji desorpcji jako funkcja ilości amoniaku zaadsorbowanego na powierzchni katalizatora glinokrzemianowego

4. Metoda stopniowego zatruwania miejsc aktywnych

Metoda polega na wprowadzaniu na powierzchnię ciała stałego zasady zmieszanej z gazem nośnym lub z substratem i mierzeniu wywołanego tym spadku aktywności katalitycznej. Liczba cząsteczek zasady potrzebnej do całkowitego zatrucia katalizatora odpowiada liczbie centrów kwasowych, przy założeniu, że na każde miejsce kwasowe przypada jedna cząsteczka trucizny.

Jako truciznę można stosować chinolinę. Jednak w tym przypadku należy zachować dokładne odstępy czasu w dozowaniu trucizny, ponieważ wraz z czasem trucizna może ulegać powolnej desorpcji i uzyskany wynik będzie zafałszowany. Innymi substancjami stosowanymi w tej metodzie mogą być pirydyna bądź amoniak.

Dyskutowana metoda wymaga założenia a priori korelacji pomiędzy kwasowością a aktywnością katalityczną w danej reakcji, założenia stechiometrii reakcji pomiędzy zasadą-trucizną a powierzchnią ciała stałego, a ponadto daje ona sumaryczną liczbę centrów aktywnych adsorpcyjnie i katalitycznie, przy czym otrzymane wartości zależą od natury i rozmiarów cząsteczek trucizny.

5. Miareczkowanie potencjometryczne

Próbkę ciała stałego umieszcza się w roztworze NaCl w wyniku czego jony sodowe z roztworu ulegają wymianie z protonami centrów kwasowych próbki i pH roztworu obniża się. Następnie roztwór miareczkuje się małymi porcjami mianowanego NaOH przy ciągłym mieszaniu. Obserwując kształt krzywych miareczkowania potencjometrycznego, można uzyskać informację o stężeniu centrów kwasowych o danej mocy.

Zastosowanie miareczkowania potencjometrycznego jest ograniczone do oznaczenia kwasowości protonowej. Nie jest tu także możliwa pełna ocena rozkładu mocy kwasowej.

6. Badania metodą spektroskopii w podczerwieni

Zasada tej metody oparta jest na zdolności do tworzenia przez powierzchniowe grupy OH wiązań wodorowych z cząsteczkami zasad. Przy tworzeniu wiązania wodorowego $O-H\cdots Y$ pomiędzy hydroksylem a grupą funkcyjną zasady (Y) następuje przemieszczenie protonu, a tym samym odpowiednie pasma grupy OH w widmie IR. Przesunięcie to jest tym większe, im większa jest kwasowość grupy OH i im większa jest moc zasady. Czyli dla tej samej zasady przesunięcie pasma powinno zmieniać się zgodnie z kwasowością grupy wodorotlenowej. Pozwala to na ocenę kwasowości ciała stałego na tej drodze.

Do badań kwasowego charakteru powierzchni wykorzystywany jest zakres drgań rozciągających grup OH oraz rozciągających i deformacyjnych drgań adsorbowanej zasady (1400-4000 cm^{-1}). Izolowane grupy OH, niezależnie od ich skłonności do odszczepiania protonu, dają pasma pochłaniania w przedziale ok. 3500-3800 cm^{-1} .

W pomiarach metodą FT-IR stosuje się cząsteczki sondy np. pirydynę, która może reagować zarówno z centrami kwasowymi Brønsteda jak i Lewisa. Pirydyna oddziałując z kwasami Lewisa daje charakterystyczne pasma przy ~1600 i ~1450 cm^{-1} . Pasma przy 1540 cm^{-1} odpowiada jonom pirydynowym (PyH^+) utworzonym w wyniku adsorpcji na centrach kwasowych Brønsteda. Towarzyszą jemu dwa pasma w zakresie 1620-1640 cm^{-1} (Tabela 4.)

Tabela 4. Pasma IR pirydyny zaadsorbowanej na ciele stałym

Py związana wodorowo	Koordynacyjnie związana Py	Jon pirydyniowy
1440-1447 (v.s.)	1447-1460 (v.s.)	
1485-1490 w)	1488-1503 (v)	1485-1500 (v.s.)
		1540 (s)
1580-1600 (s)	~1580 (v)	
	1600-1630 (s)	~1620 (s)
		~1640 (s)

Py – pirydyna, v.s. – bardzo silne, s. – silne, v. – zmienna intensywność

W badaniach IR można używać również innych cząsteczek sond, takich jak: amoniak, CO, N₂, benzen.

Badanie kwasowego charakteru powierzchni ciała stałego nie ogranicza się jedynie do opisanych wyżej metod. Można stosować też inne sposoby jak np.: spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), jądrowy rezonans magnetyczny (NMR).

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest identyfikacja centrów kwasowych na powierzchni ciała stałego metodą FTIR z adsorpcją pirydyny jako cząsteczki sondy.

Badania spektroskopowe w podczerwieni wykonuje się na spektrometrze firmy Bio-Rad, model Excalibur 3000 z transformacją Fouriera (FT-IR). Szczegółowe instrukcje dotyczące przeprowadzenia ćwiczenia otrzymują studenci od prowadzącego ćwiczenie.

7

Identyfikacja centrów aktywnych na powierzchni ciała stałego metodą reakcji modelowych

Literatura uzupełniająca:

Barbara Grzybowska-Świerkosz, Elementy Katalizy Heterogenicznej, PWN, Warszawa 1993, str. 141-142.

Maria Ziótek, Izabela Nowak, Kataliza Heterogeniczna – wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 1999, str. 91-98.

1. Centra aktywne na powierzchni ciała stałego

Na powierzchni tlenków metali znajdują się nie w pełni skoordynowane kationy, jony tlenkowe i grupy hydroksylowe. Wszystkie te grupy i ich kombinacje określa się ogólnie jako **centra powierzchniowe**. Niektóre z nich mogą być zdolne do specyficznego oddziaływania z adsorbowanymi cząsteczkami (reagenta, trucizny lub cząsteczki obojętnej) i wtedy stanowią **centra adsorpcyjne**. Wśród adsorpcyjnych centrów, dla poszczególnych reagentów może być pewna liczba miejsc posiadająca zdolność do aktywowanej adsorpcji cząsteczek i tworzenia związków przejściowych. Mogą to być związki powierzchniowe o krótkim czasie życia, wystarczająco luźno związane labilnymi wiązaniami chemicznymi by łatwo tworzyć produkty reakcji desorbowane z powierzchni. Takie miejsca określane są jako centra aktywne.

Obecnie, przez centrum aktywne danej reakcji heterogenicznej lub jej etapów elementarnych rozumie się pojedyncze atomy lub grupy atomów na powierzchni ciała stałego tj. katalizatora, które tworzą wiązanie (wiązania) z cząsteczką reagującej substancji w procesie powstawania produktu przejściowego lub kompleksu aktywnego.

Natura centrów aktywnych była przez wiele lat przedmiotem spekulacji; sugeruje się, że rolę centrów aktywnych mogą pełnić atomy o małych liczbach koordynacyjnych, znajdujących się na narożach lub krawędziach płaszczyzn krystalograficznych. Atomy te są

niewysyczone wskutek zaburzenia periodyczności sieci kryształu na powierzchni. Centrami aktywnymi mogą być także defekty punktowe (np. obce atomy, wakancje sieci), defekty liniowe (np. dyslokacje) czy defekty elektronowe.

Centra aktywne w danej reakcji stanowią szczególną grupę wśród wielu możliwych centrów na powierzchni, różniących się strukturą i charakterem chemicznym. Ze względu na charakter chemiczny centra powierzchniowe można podzielić na centra kwasowe i zasadowe (typu Brønsteda lub Lewisa) oraz centra redox. Wśród centrów redox rozróżnić można:

- a) centra zawierające jony o zmiennej wartościowości, które w obecności reagentów ulegają utlenieniu lub redukcji;
- b) centra zdolne do utworzenia kompleksów z przeniesieniem ładunku (charge transfer complexes) w obecności reagentów o charakterze akceptorów lub donorów elektronów.

W niektórych przypadkach jedna i ta sama substancja może mieć na swojej powierzchni centra aktywne o różnym charakterze chemicznym. Przykładem mogą być tlenki metali przejściowych; jony metalu o zmiennej wartościowości eksponowane na powierzchni tlenku mogą działać jako centra redox bądź centra kwasowe Lewisa, jony tlenkowe O^{2-} jako centra zasadowe Lewisa, zaadsorbowana na powierzchni woda może być źródłem centrów kwasowych typu Brønsteda.

2. Metody identyfikacji centrów aktywnych na podstawie testów katalitycznych

Jedną z metod stosowanych do określenia natury i stężenia centrów aktywnych obecnych na powierzchni ciała stałego jest testowanie próbek w modelowych reakcjach. Stosowanie tych reakcji jest konieczne ze względu na to, że w zależności od rodzaju reagentów i warunków danego procesu (temperatura, ciśnienie,...), katalizator "uruchamia" różne centra aktywne. Niektóre z nich mogą być potencjalnymi centrami innych reakcji, np. pobocznych, tych samych reagentów. Znajomość rodzaju centrów i ich właściwości jest pomocna w doborze katalizatorów poprzez próby kontrolowania stężenia centrów aktywnych danej reakcji lub zmniejszenia stężenia niepożądanych centrów reakcji ubocznych poprzez odpowiednią preparatykę katalizatorów.

Reakcje testowe stosowane do identyfikacji centrów aktywnych na powierzchni ciała stałego powinny być możliwie proste i nie powinny być katalizowane przez kilka różnych rodzajów centrów aktywnych. Zaletą ich jest to, że pozwalają na określenie centrów aktywnych w warunkach pracy katalizatora. Natomiast niedogodnością stosowania tej

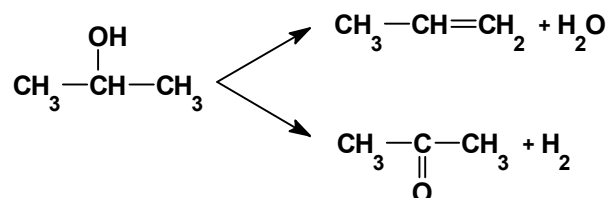
techniki jest fakt, że nie można przy jej użyciu określić w wartościach bezwzględnych liczby centrów aktywnych.

W praktyce stosuje się szeroko, np. oznaczanie szybkości reakcji izomeryzacji węglowodorów czy rozkładu alkoholi dla badania właściwości kwasowo-zasadowych ciała stałego. W pomiarach tych przyjmuje się, przez analogię do innych układów i reakcji w roztworze, że reakcje zachodzą z udziałem centrów kwasowych i że ich szybkość jest proporcjonalna do stężenia tych centrów. Z kolei rodzaj reakcji może świadczyć o mocy centrów. Np. reakcje odwodnienia alkoholi czy izomeryzacji alkenów zachodzą z udziałem słabych centrów kwasowych, gdy kraking kumenu wymaga silnych centrów typu Brønsteda. Szybkość odwodnienia alkoholi do aldehydów lub ketonów jest z kolei miarą liczby centrów zasadowych.

Najczęściej stosowanymi reakcjami modelowymi są:

a) rozkład alkoholu izopropylowego

Reakcja rozkładu alkoholu izopropylowego stosowana jest od wielu lat jako doskonały test właściwości kwasowo-zasadowych ciał stałych. 2-propanol może ulegać reakcji eliminacji w dwóch kierunkach: dehydratacyjnym i dehydrogenacyjnym:



Trzecim możliwym produktem reakcji jest eter diizopropylowy. W przypadku reakcji dehydratacji (odwodnienia) powstaje propen, natomiast w reakcji dehydrogenacji (odwodornienia) tworzy się aceton. Powszechnie przyjmuje się, że pierwsza z wymienionych reakcji (dehydratacja do propenu) zachodzi na centrach kwasowych Lewisa jak i Brønsteda, nawet o słabej mocy. Za powstawanie acetonu natomiast odpowiedzialne są centra zasadowe Lewisa oraz centra redox. Trzeci z produktów, eter diizopropylowy, tworzy się na parze centrów: centrum kwasowe-centrum zasadowe wg mechanizmu dwucentrowego:



W rzeczywistości jednak rzadko mamy do czynienia z sytuacją, gdy w produktach reakcji jest tylko propen lub tylko aceton. Jeżeli w produktach reakcji tworzy się propen, to możemy wnioskować o obecności silnych centrów kwasowych Broensteda lub centrów kwasowych Lewisa o różnej mocy. Reakcją rozstrzygającą w tym momencie może być reakcja krakingu kumenu, która zachodzi tylko na silnych centrach kwasowych Broensteda. Przykład powyższy nie wyczerpuje jednak wszystkich możliwych sytuacji, ponieważ propen może także tworzyć się na parze centrów: słabe centrum kwasowe Lewisa-silne centrum zasadowe. Pojawienie się acetonu w produktach reakcji wskazuje na obecność silnych centrów zasadowych bądź centrów redox, ale także pary centrów: centrum kwasowe Lewisa-centrum zasadowe.

W poniższej tabeli zestawiono rodzaj i moc centrów aktywnych uczestniczących w tworzeniu określonych produktów reakcji.

Produkt reakcji	Centrum aktywne		Mechanizm reakcji
	rodzaj	moc	
propen	H^+	silne	E_1
	lub		
	L	silne	
para centrów			
propen	L	słabe	E_{1b}
	:B	silne	
para centrów			
propen + eter diizopropylowy	L+:B	silne lub średnie	E_2
	:B	silne	
aceton	lub		E_{1b}
	para centrów		
	L+:B		
	lub		
		redox	

H^+ - centrum kwasowe Broensteda

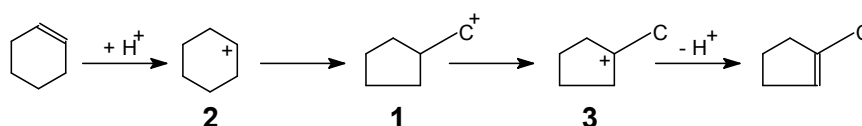
L - centrum kwasowe Lewisa

:B – centrum zasadowe

b) izomeryzacja cykloheksenu

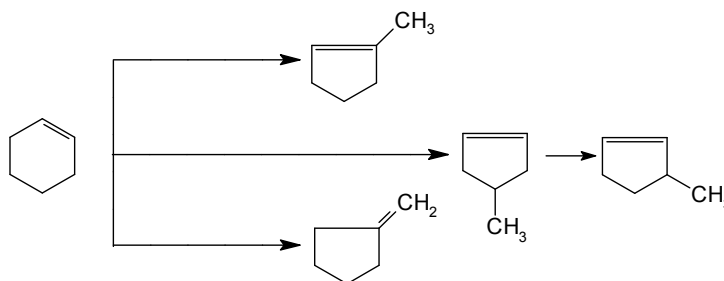
Jako pierwszy izomeryzację cykloheksenu zaobserwował uczony japoński Ynouse w 1926r., przepuszczając pary tego reagenta nad naturalną gliną w temperaturze 330°C. Cykloheksen w znacznym stopniu ulegał przemianie w metylocyklopenteny, które w wyniku reakcji dysproporcjonowania wodoru zostały uwodornione do metylocyklopentanu. Przemiana cykloheksenu z udziałem glinokrzemianów naturalnych charakteryzuje się jednoczesną izomeryzacją do metylocyklopentanu i metylocyklopentenu, polimeryzacją do cykloheksylometylocyklopentanu i fenylo-metylocyklopentanu i dysproporcjonowaniem wodoru do cykloheksanu i metylocyklopentanu.

Zasadniczym produktem izomeryzacji cykloheksenu jest metylocyklopenten. Sposób przejścia cykloheksenu do metylocyklopentenu został przedstawiony przy pomocy mechanizmu jonu karboniowego przez Pines'a i Haag'a i ma następujący przebieg:



Względna szybkość przekształcenia jonu karboniowego może być oszacowana na podstawie trwałości jonów karboniowych, która zmienia się w następującej kolejności: $3 > 2 > 1$.

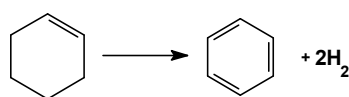
Stosując odpowiednie warunki w trakcie konwersji cykloheksenu otrzymuje się szereg izomerów metylocyklopentenu: 1-metylocyklopenten, 3-metylocyklopenten, 2-metylocyklopenten. Ten ostatni nie tworzy się bezpośrednio z 1-metylocyklopentenu lecz tylko przez 3-metylocyklopenten.



Aktywność w reakcji izomeryzacji cykloheksenu do metylocyklopentenu czystego tlenku glinu jak i glinokrzemianu zależy od temperatury prażenia. Maksimum dla Al_2O_3 przypada dla temperatury 600 i 700°C a dla glinokrzemianów 400°C. Należy zaznaczyć, że

równolegle zachodzi reakcja dysproporcjonowania wodoru powodując znaczne zmiany w składzie produktów izomeryzacji i następuje częściowe nasycenie węglowodorów. Istotne znaczenie w procesie izomeryzacji ma zawartość wody w katalizatorze. Np. usunięcie nadmiaru wody z próbek tlenku glinu powoduje wyraźne zwiększenie konwersji cykloheksenu (z 40 do 75%).

Reakcję izomeryzacji cykloheksenu do metylocyklopentenu w obecności ciała stałego niejednokrotnie wykorzystuje się dla określenia natury centrów aktywnych uczestniczących w tym procesie. Z danych literaturowych wiadomo, że izomeryzacja cykloheksenu do metylocyklopentenu zachodzi na silnych centrach kwasowych Lewisa i Broensteda. Natomiast na centrach redox następuje proces odwodornienia cykloheksenu do benzenu:

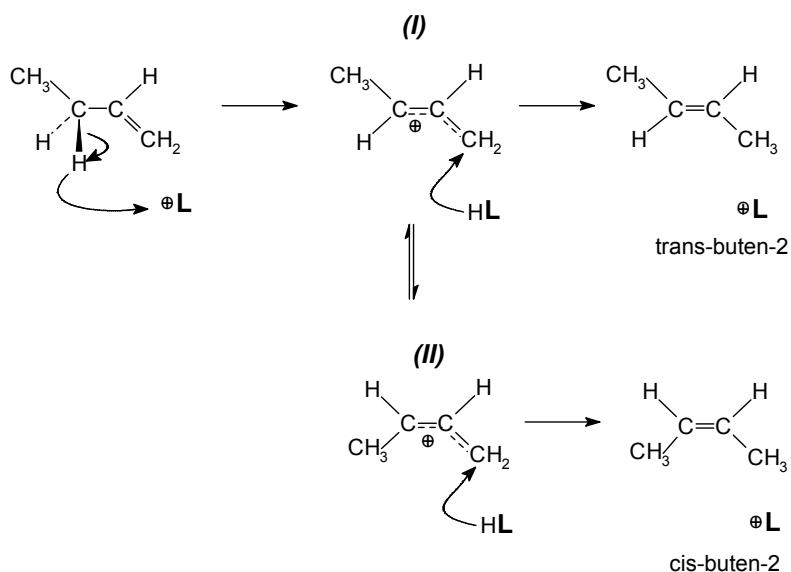


Mogą również zachodzić obydwa procesy równocześnie, co świadczy o obecności na powierzchni ciała stałego zarówno centrów kwasowych jak i redox. Te ostatnie centra katalizują również reakcję dysproporcjonowania wodoru. Rolę centrów redox mogą pełnić jony metalu zdolne do przejścia na niższy stopień utlenienia czy też centra kwasowe Lewisa (tzn. centra zdolne do przyjęcia pary elektronowej).

c) izomeryzacja butenu-1

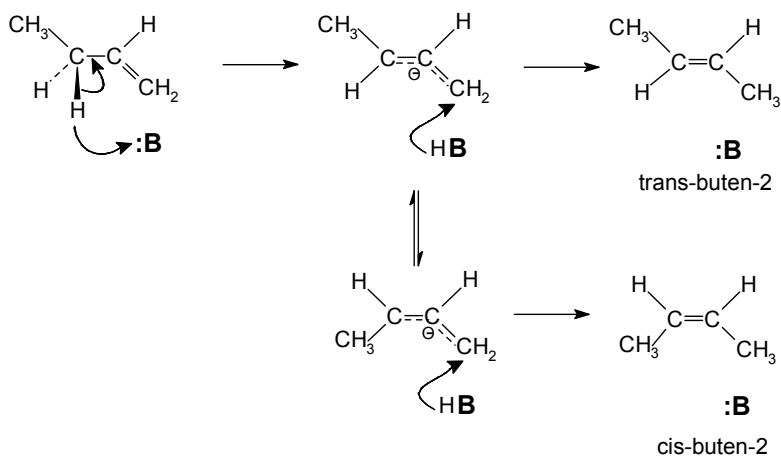
Reakcja izomeryzacji butenu-1 zachodzi na centrach kwasowych o umiarkowanej mocy poprzez karbokation butenylowy jako stadium pośrednie, lub na centrach zasadowych z wytworzeniem pośredniego karboanionu π -allilowego.

Mechanizm izomeryzacji butenu-1 z udziałem miejsc kwasowych można przedstawić w następujący sposób:



Jon butenylnowy może istnieć w dwóch stereochemicznie różnych formach I i II, z których jedna daje trans-, druga cis-konfigurację. Występują tutaj dwie równoważne struktury dla butenu-1, w których statystycznie faworyzowany jest jon cis-karboniowy a w konsekwencji cis-produkty. Maksymalny możliwy do uzyskania na silnych centrach kwasowych Lewisa stosunek izomerów cis/trans wynosi 2. Zwykle mieści się w zakresie 1-2.

Natomiast na centrach zasadowych izomeryzacja butenu-1 przebiega z utworzeniem karboanionu π -allilowego:



Stosunek ilości izomerów cis/trans w produktach reakcji będzie wskazywał na rodzaj centrów uczestniczących w reakcji. W przypadku stosunku izomerów cis/trans=1 reakcja zachodzi na centrach kwasowych, podczas gdy stosunek cis/trans znacząco większy od 1-2 (nawet rzędu 10-12) wskazuje na udział centrów zasadowych. Jeżeli stosunek izomerów cis/trans w produktach reakcji wynosi około 5 to reakcja przebiega według mechanizmu dwucentrowego, polegającego na udziale pary centrów zasadowego i kwasowego.

d) kraking kumenu

Kraking polega na chemicznym przekształceniu frakcji węglowodorowych otrzymanych podczas destylacji ropy naftowej. Główną rolę w tych procesach odgrywają reakcje rozszczepienia wysokocząsteczkowych węglowodorów na mniejsze fragmenty. Procesom rozpadu towarzyszą inne reakcje jak: izomeryzacja, odwodornienie, cyklizacja, alkilowanie, kondensacja związków aromatycznych. Celem krakingu jest dostarczenie węglowodorów dla przemysłu petrochemicznego oraz uzyskanie benzyn o wysokiej liczbie oktanowej.

Wyróżniamy:

- kraking termiczny zwany pirolizą;
- kraking katalityczny

Kraking termiczny zachodzi bez katalizatora i może być:

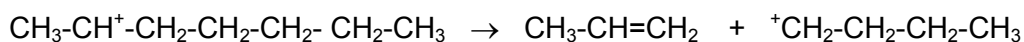
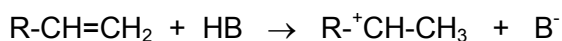
- niskotemperaturowy prowadzony w fazie ciekłej w temperaturze rzędu 450-650°C
- średnotemperaturowy zachodzący w fazie gazowej wobec pary wodnej w temperaturze od 750 do 900°C
- wysokotemperaturowy w temperaturze powyżej 1500°C

Kraking termiczny przebiega według mechanizmu rodnikowego.

Kraking katalityczny zachodzący w obecności katalizatora dzieli się na:

- właściwy katalityczny, powodujący rozszczepienie wyżej wrzących frakcji ropy naftowej, np. frakcji nafty, w temperaturze 450-500°C w obecności katalizatorów typu kwasowego, na rozgałęzione cykliczne i aromatyczne węglowodory; Katalizatorami mogą być syntetyczne lub naturalne glinokrzemiany. Szczególnie ważne są syntetyczne zeolity stabilizowane kationami ziem rzadkich. Z uwagi na ograniczoną stabilność i wysoką cenę zeolitów miesza się je z glinokrzemianami syntetycznymi (udział tych ostatnich wynosi 80-85%);
- hydrokraking, w wyniku którego w temperaturze 250-450°C, pod ciśnieniem 10-20Mpa frakcje naftowe w obecności wodoru ulegają rozszczepieniu na nasycone, rozgałęzione i liniowe węglowodory bez alkenów. Proces prowadzi się wobec MoO_3 , CoO , Ni , Pt , Pd osadzonych na glinokrzemianach.

Kraking katalityczny zachodzi według mechanizmu jonowego. Następuje odszczepienie jonu wodorkowego z centrum kwasowego katalizatora i przyłączenie do olefiny z wytworzeniem karbokationu:



Utworzony jon karboniowy rozpada się w myśl prawa rozpadu w miejscu β -wiązania i tworzy się nowy jon karboniowy.

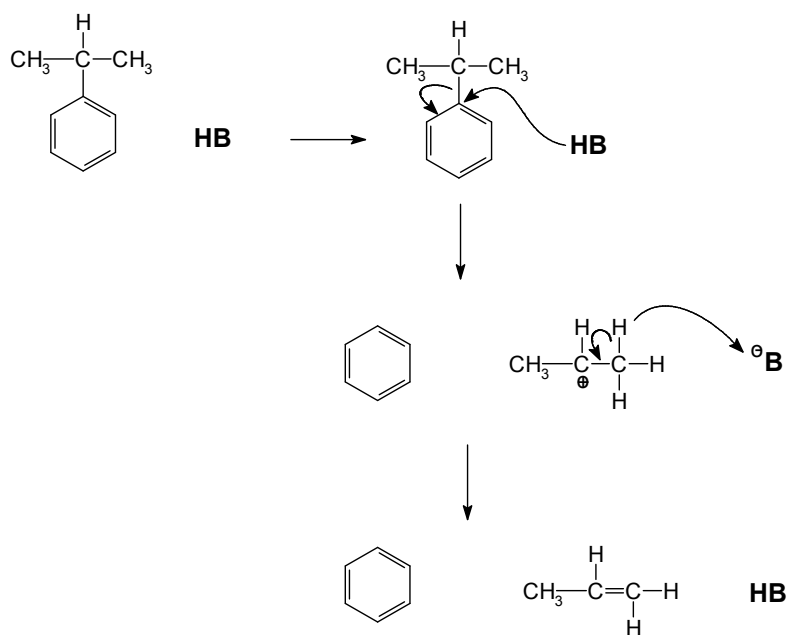
Zalety krakingu katalitycznego:

- zachodzi w niższej temperaturze niż piroliza;
- pęknięcie wiązania zachodzi w połowie długości rozszczepianych węglowodorów skutkiem czego powstaje mało metanu, etanu i etylenu a dużo butanu i butenów;
- szybkość reakcji jest wielokrotnie wyższa niż w krakingu termicznym;
- uzyskane benzyny mają wysoką liczbę oktanową.

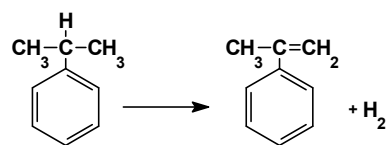
Kraking katalityczny w skali przemysłowej zrealizował po raz pierwszy E. Houdry (1936r.). Jego instalacja z katalizatorem stacjonarnym (glinką bentonitową aktywowaną kwasem) składała się z dwóch reaktorów: w jednym pary surowca podgrzane do 450°C ulegały krakingowi na katalizatorze, w drugim reaktorze zachodziła regeneracja katalizatora. Reaktory pracowały okresowo, ponieważ katalizator szybko pokrywał się koksem pochodzącym z reakcji krakingowych, który usuwano przez wypalanie w strumieniu powietrza.

Obecnie stosuje się proces ciągły z czynnymi jednocześnie dwoma węzłami: reaktorowym i regeneracyjnym. Katalizator pracuje w warstwie fluidalnej. Strumień par węglowodorów miesza się z parą wodną, która uaktywnia katalizator. Wypalanie koksu osadzonego na katalizatorze prowadzi się również w fazie fluidalnej w strumieniu powietrza w temperaturze 600-700°C.

Jedną z reakcji testowych stosowanych do identyfikacji centrów kwasowych w warunkach pracy katalizatora jest kraking możliwie prostego w swej budowie węglowodoru, np. kumenu. Reakcja krakingu kumenu zachodzi na silnych centrach kwasowych Broensteda z utworzeniem benzenu i propenu:



Natomiast przy udziale centrów redox tworzy się styren i α -metylostyren:



Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie charakteru centrów aktywnych znajdujących się na powierzchni ciała stałego z wykorzystaniem modelowych reakcji katalitycznych. W poniższym ćwiczeniu zostanie wykorzystana reakcja odwodornienia cykloheksenu. W tym celu w reaktorze należy umieścić 0.1g badanego ciała stałego. Reaktor umieszczamy w komorze odparowywania chromatografu i ustawiamy temperaturę na 370°C. Po aktywacji nastrzykujemy na katalizator 0.2μl cykloheksenu. Impulsy powtarzamy kilkakrotnie. W końcowym etapie ćwiczenia należy wykonać wykresy zależności kolejnego impulsu (oś X) od aktywności danego preparatu wyrażonej w procentach uzyskanego: a) benzenu; b) cykloheksanu. Na podstawie uzyskanych produktów należy określić, jakie rodzaje centrów znajdują się na powierzchni badanych preparatów.

8

Wpływ rodzaju warstwy przypowierzchniowej na właściwości chemiczne danego układu

Literatura uzupełniająca:

Barbara Grzybowska-Świerkosz, Elementy Katalizy Heterogenicznej, PWN, Warszawa 1993, rozdział 2.

Maria Ziótek, Izabela Nowak, Kataliza Heterogeniczna – wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 1999, str. 15-16, 61-69.

1. Powierzchnia ciał stałych

Granice faz można traktować jako płaski defekt sieci. Specyfika tych granic przejawia się zarówno pod względem strukturalnym jak i energetycznym. Na atom (lub jon) znajdujący się we wnętrzu kryształu działają ze wszystkich stron siły wzajemnego oddziaływania otaczających go atomów (lub jonów). Atom znajduje się w równowadze, gdy wypadkowa wszystkich działających nań sił jest równa zero. W przypadku atomu znajdującego się na powierzchni kryształu umieszczonego w próżni występuje tylko jednostronne oddziaływanie z sąsiednimi atomami od strony wnętrza kryształu. Ponieważ jednak elementy struktury warstw przypowierzchniowych znajdują się w równowadze, zatem wypadkowa sił i tu jest równa zero; skierowane do wnętrza kryształu siły muszą być skompensowane skierowanymi przeciwnie siłami występującymi w warstwie przypowierzchniowej kryształu. Wynikiem działania tych sił jest zmiana odstępów międzyatomowych w warstwach przypowierzchniowych: mogą następować przesunięcia zarówno w kierunku prostopadłym jak i równoległym do powierzchni. Mogą one zarówno wzrastać, wywołując rozluźnienie sieci, jak i maleć powodując jej ściśnięcie (kryształy jonowe). Również stężenie defektów punktowych i liniowych w warstwach przypowierzchniowych jest różne od ich stężeń we wnętrzu kryształu. Mogą przy tym wystąpić warstwy wzbogacone i zubożone w defekty.

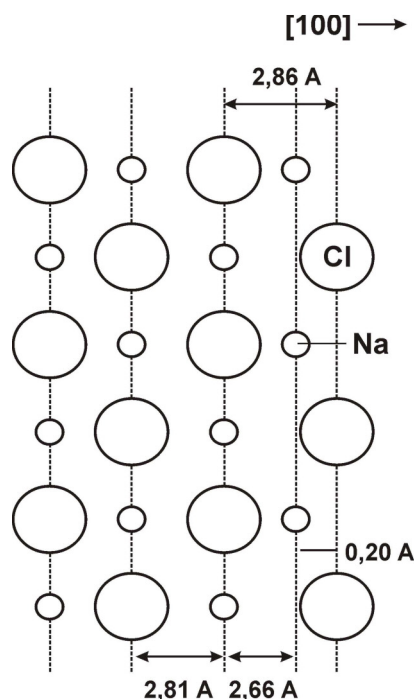
W wielu przypadkach skład chemiczny warstw przypowierzchniowych może się różnić od składu chemicznego wnętrza ciał stałych. Mamy do czynienia wówczas z występowaniem tzw. **związków powierzchniowych**.

Większość reakcji w fazie stałej rozpoczyna się na granicy rozdziału ciało stałe - gaz, ciało stałe - ciecz lub też ciało stałe - ciało stałe. Pierwsze stadia tych reakcji muszą więc obejmować akty elementarne zachodzące na powierzchni (adsorpcja, wbudowanie się atomów czy jonów w warstwy przypowierzchniowe itp.). Z drugiej strony, wiele ciał stałych występuje w postaci polikryształów, tj. zbioru ściśle z sobą powiązanych kryształów, nie mających jednak idealnie regularnego pokroju zewnętrznego i różniących się wzajemną orientacją. W materiałach takich znaczna część atomów uczestniczy w budowie granic rozdziału ziaren (granic międzyziarnowych), w związku z czym właściwości polikryształów w dużym stopniu są ustalone przez właściwości warstw przypowierzchniowych.

Naruszenie symetrii sił wzajemnego oddziaływania atomów na powierzchniach i w warstwach przypowierzchniowych kryształów powoduje przesunięcia atomów lub jonów w tych warstwach w porównaniu ze strukturą wnętrza kryształu. Przesunięciom ulegają przy tym głównie niepodatne na polaryzację kationy. W większych i tym samym bardziej podatnych na polaryzację anionach asymetria sił prowadzi do utworzenia się dipolu wskutek rozsunięcia się środków ciężkości ładunku dodatniego jądra i ujemnego powłoki elektronowej. Dodatni ładunek dipolu jest odpychany przez dodatni ładunek kationu, czego skutkiem jest pozorne wysunięcie się anionów na zewnątrz. Różnica między przesunięciami kationów i anionów jest tym większa, im większa jest różnica pomiędzy ich promieniami jonowymi.

Model struktury warstw przypowierzchniowych kryształów jonowych opracowany przez Boera i Verweya przedstawia rys. 1. Następuje retrakcja (wciągnięcie w głąb) kationów i wysunięcie anionów, wskutek czego w warstwach przypowierzchniowych tworzy się podwójna warstwa elektryczna.

Niezależnie od opisanych przesunięć jonów w kierunku prostopadłym, mogą zachodzić przesunięcia w kierunku równoległym do powierzchni kryształu. Następuje wówczas grupowanie jonów (dodatnich i ujemnych) prowadząc do tworzenia związków powierzchniowych. Efektem tego rodzaju przesunięć jest zmiana jonowości wiązań – różnica pomiędzy jonowością we wnętrzu i w warstwach

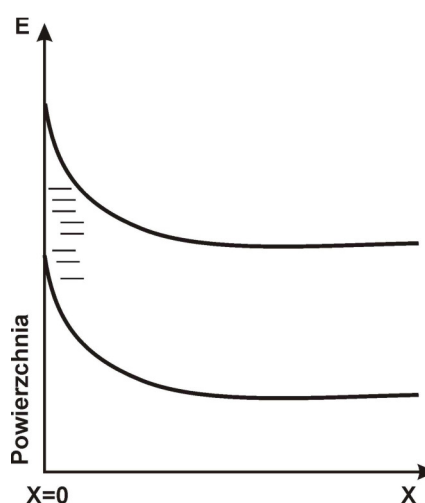


Rysunek 1. Struktura powierzchni kryształu NaCl w próżni.

przypowierzchniowych może dochodzić do 20%. Należy zaznaczyć, że omówione przesunięcia zarówno w kierunku prostopadłym jak i równoległym powodują zmniejszenie wielkości energii powierzchniowej w porównaniu z ich energią wewnątrz kryształu są również przyczyną występowania na powierzchni kryształów samorzutnych procesów prowadzących do zmniejszenia tej energii. Takim procesem może być sorpcja cząstek gazów i par. Następuje wówczas zwiększenie liczby najbliższych sąsiadów (jonów lub atomów) warstwy powierzchniowej kryształów powodując zmniejszenie energii powierzchniowej. Zmiany geometrii sieci nie ograniczają się tylko do pierwszej warstwy atomów kryształu a sięgają w głąb na odległość rzędu kilkudziesięciu nm.

Defekt, jaki stanowi powierzchnia wywołuje również zmiany w widmie energetycznym kryształu. W warstwach

przypowierzchniowych pojawiają się dodatkowe poziomy – poziomy Tamma, zlokalizowane w strefie energii wzbronionych (rysunek 2). Elektrony zapelniające te poziomy mają zbyt niską energię, by móc poruszać się po całym kryształ, jednak mogą swobodnie przemieszczać się po powierzchni. Poziomy powierzchniowe mogą przyjmować elektrony od cząsteczek chemisorbowanych na powierzchni kryształu, tworząc dodatkowe poziomy związane z poziomami energii elektronów cząsteczek chemisorbowanych. Możliwy



Rysunek 2. Zagięcie poziomów energetycznych kryształu w pobliżu powierzchni oraz poziomy Tamma w warstwach przypowierzchniowych (x-odległość od powierzchni).

jest również proces odwrotny, tzn. oddawanie elektronów cząsteczkom zaadsorbowanym na powierzchni. Rezultatem tych procesów jest tworzenie na powierzchni kryształu wiązań chemicznych, odgrywających dużą rolę w chemisorpcji .

2. Model powierzchni ciała stałego

Aby przedstawić jonowy model powierzchni danego związku należy oprzeć się na następujących zasadach.

- poszczególne jony uzyskują ładunki zgodne z teorią Paulinga;
- liczba koordynacyjna poszczególnych jonów przyjmuje możliwie największą wartość;

- ligandy układają się tak, by energia odpychania elektrostatycznego była możliwie najmniejsza.

Dodatkowo należy wziąć pod uwagę fakt, że układy tlenkowe i sole krystaliczne są zbudowane w ten sposób, że zewnętrzną powierzchnię krystalitów tworzą warstwy anionów leżących na niskowskaźnikowych płaszczyznach sieciowych.

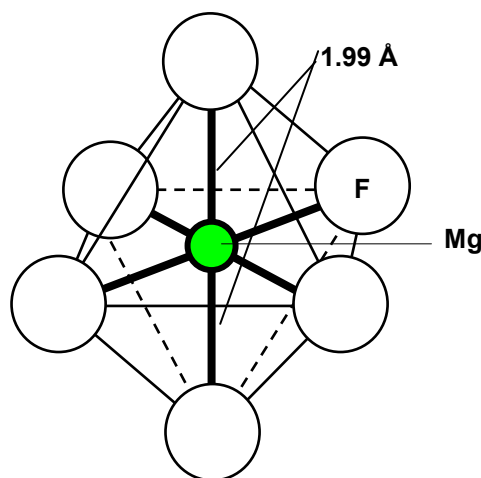
Poniżej przykładowo przedstawiony zostanie model powierzchni fluorku magnezu oraz charakterystyka jego właściwości.

FLUOREK MAGNEZU

MgF₂ krystalizuje w strukturze typu rutylu, gdzie każdy jon Mg²⁺ otoczony jest sześcioma jonami F⁻, a każdy jon F⁻ trzema jonami Mg²⁺. Otoczenie koordynacyjne jonów magnezu ma kształt zniekształconego oktaedru, w którym dwa jony F⁻ są bardziej oddalone niż pozostałe cztery – rys. 3:

$$4(\text{Mg-F}) - 1.94 \text{ \AA}$$

$$2(\text{Mg-F}) - 1.99 \text{ \AA}$$



Rysunek 3. Schemat otoczenia koordynacyjnego jonu magnezu w MgF₂.

Model powierzchni MgF₂ zaproponowała M. Wojciechowska. Rys. 4. obrazuje rozmieszczenie poszczególnych jonów na płaszczyznach krystalograficznych MgF₂ (001) i (110). W koordynacyjnym otoczeniu każdego jonu Mg²⁺ ulokowanego na płaszczyźnie (110) brakuje jednego lub dwu jonów fluorkowych (jony Mg²⁺ o liczbie koordynacyjnej LK=5 lub 4), natomiast na płaszczyźnie (001) oprócz koordynacyjnie nienasyconych jonów magnezu (o LK=4 lub 5) są obecne także jony nasycone. Ładunek elektryczny nienasyconych jonów Mg nie jest zrównoważony przez otoczenie ujemnych jonów i wynosi +2/3 dla jonów Mg²⁺ o LK=4 i +1/3 dla jonów magnezu o LK=5. Podczas preparatyki fluorku magnezu, gdy jest on w kontakcie z parą wodną, dipole wody oddziałują z koordynacyjnie nienasyconymi jonami Mg i uzupełniają ich sferę koordynacyjną tworząc grupy hydroksylowe. Obecność grup OH na powierzchni MgF₂ została potwierdzona badaniami IR, które wykazały istnienie pasm o częstości: 3770, 3620 i ~3400 cm⁻¹. Pasma te przypisano hydroksydom trojakiemu rodzaju (typu I, II i III). Charakterystykę tych grup podaje Tabela 1.

Mianowicie:

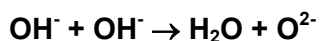
typ I - grupa OH usytuowana dokładnie nad jodem Mg^{2+} o l.k.=5. Wiązanie Mg-OH jest prostopadłe do płaszczyzny sieciowej,

typ II - grupa OH usytuowana pomiędzy dwoma jonami Mg^{2+} , w których brakuje po dwa jony fluoru w ich sferze koordynacyjnej (l.k.=4),

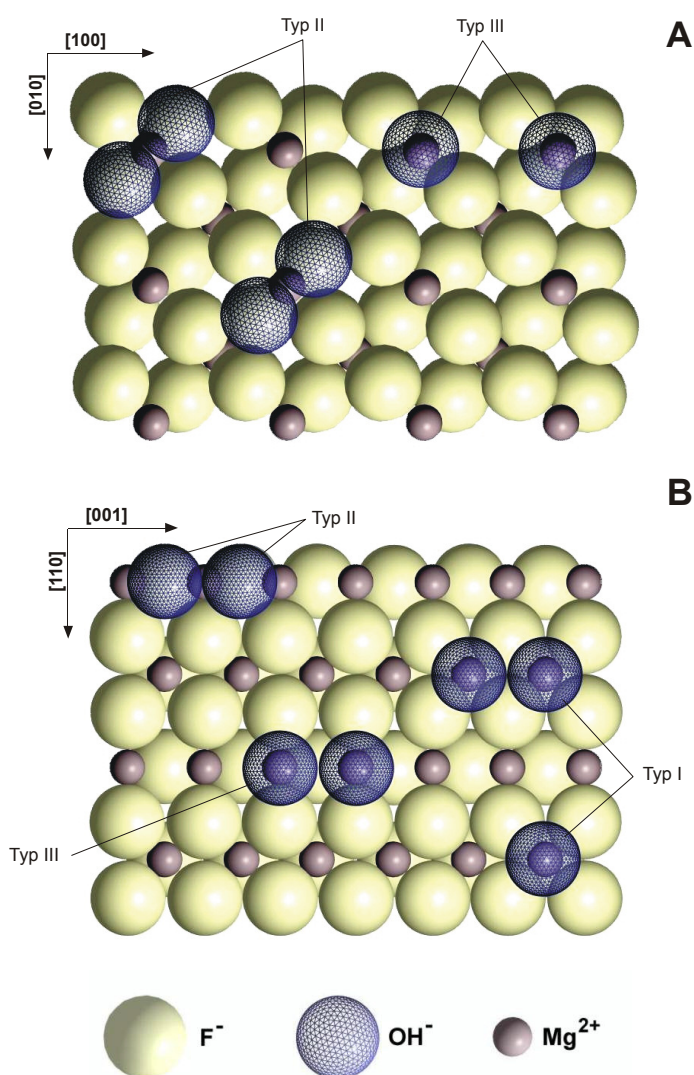
typ III - grupa OH usytuowana nad jodem Mg^{2+} o l.k.=4. Wiązanie Mg-OH jest prostopadłe do płaszczyzny sieciowej.

Hydroksyle te różnią się ładunkiem elektrycznym jak i ułożeniem geometrycznym. Wartości ładunków grup OH uzyskano z sumy ujemnego ładunku tego anionu i mocy wiązań elektrostatycznych (ładunek kationu podzielony przez liczbę koordynacyjną) pomiędzy OH a sąsiednimi kationami. Na podstawie ładunku grupy OH przypisano charakter zasadowy (ujemny ładunek - charakter zasadowy, dodatni - kwasowy).

W trakcie prażenia MgF_2 ($400^\circ C$) zachodzi proces dehydroksylacji. Grupy OH oddziałują ze sobą tworząc cząsteczkę wody i anion tlenkowy:



W efekcie tego procesu tworzą się wakancje anionowe, czyli miejsca kwasowe Lewisa, w których eksponowane są koordynacyjnie nienasycone jony Mg^{2+} oraz



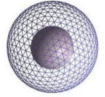
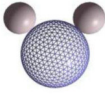
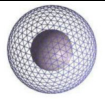
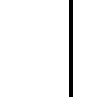
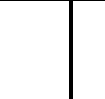
Rysunek 4. Rozmieszczenie grup OH na powierzchni fluorku magnezu:

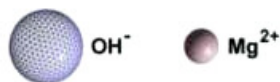
A. płaszczyzna krystalograficzna (001)

B. płaszczyzna krystalograficzna (110)

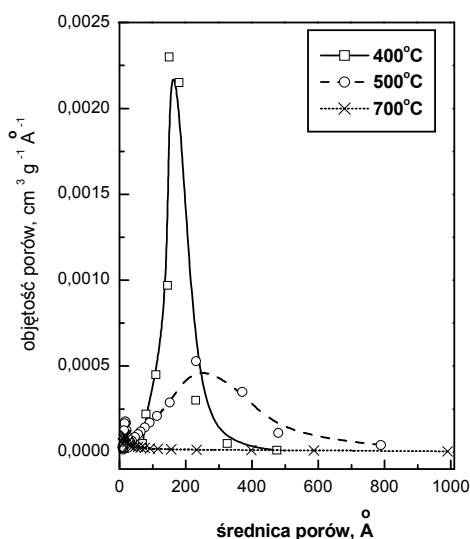
koordynacyjnie nienasycone jony O^{2-} (miejsca zasadowe Lewisa). Stężenie grup hydroksylowych na powierzchni MgF_2 wynosi 3-4 grup OH/nm^2 . Jest ich dwukrotnie mniej niż na typowym nośniku tlenkowym np. Al_2O_3 (5-6 grup OH/nm^2).

Tabela 1. Charakterystyka grup hydroksylowych obecnych na powierzchni MgF_2

Plaszczyzna krystalograficzna	Typ grupy OH	Liczba koordynacyjna kationu, na którym jest ulokowana grupa OH	Ładunek grupy OH
(110)	 I	6	-2/3
	 II	5	-1/5
	 III	5	-3/5
(001)	 II	5	-1/5
	 III	5	-3/5



MgF_2 prażony w $400^\circ C$ posiada pory głównie o średnicy 200\AA – rys. 5. i charakteryzuje się stosunkowo dużą powierzchnią właściwą wynoszącą $\sim 45\text{ m}^2/\text{g}$. W wyższych temperaturach następuje spadek powierzchni, a powyżej $600^\circ C$ ma miejsce intensywne spiekanie drobnych porów i powierzchnia drastycznie maleje (do $0,6\text{ m}^2/\text{g}$ dla MgF_2 prażonego w $800^\circ C$). Na powierzchni fluorku magnezu istnieją bardzo słabe centra kwasowo-zasadowe. Testy indykatorowe wykazały, że istnieją centra kwasowe o mocy $H_0 \geq 3,3$ i centra zasadowe o $H. = 9,3$. Centrami kwasowymi są



Rysunek 5. Wpływ temperatury prażenia na rozkład wielkości porów MgF_2 .

koordynacyjnie nienasycone jony magnezu czy pary takich jonów stanowiące centra kwasowe Lewisa. Natomiast centrami zasadowymi są powierzchniowe grupy hydroksylowe, jony tlenkowe i fluorkowe. Wszystkie wymienione centra powierzchniowe są słabej mocy i ich stężenie jest niskie. Centra kwasowe mogą odgrywać również rolę centrów utleniających dla węglowodorów o skondensowanych pierścieniach np. perylenu. Podobnie, centra zasadowe mogą działać jako reduktory związków o dużym powinowactwie elektronowym np. czterocyjanoetylenu.

Obecność słabych centrów kwasowych na powierzchni fluorku magnezu została stwierdzona również metodami spektroskopowymi. Mianowicie widmo IR po adsorpcji pirydyny wykazało obecność pasma przy 1450 cm^{-1} charakterystycznego dla centrów kwasowych Lewisa. Natomiast nie rejestrowano pasma jonu pirydyniowego $\sim 1535\text{ cm}^{-1}$ co świadczyło o nieobecności centrów kwasowych Brønsteda.

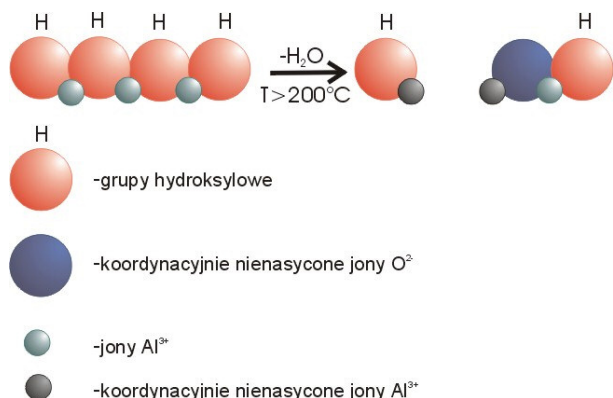
Zatem fluorek magnezu charakteryzuje się prawie inertną chemicznie powierzchnią, stąd używa się go jako nośnika faz aktywnych, a nie jako katalizatora. MgF_2 odznacza się dobrą stabilnością termiczną oraz wysoką twardością i odpornością na prażenie w tlenie. Posiada także względnie dużą powierzchnię właściwą i charakteryzuje się wąskim przedziałem wielkości porów w zakresie mezoporów, stanowiąc niemal modelowy nośnik mezoporowaty.

W następnym podrozdziale opisany wyżej fluorek magnezu, zostanie porównany z powszechnie stosowanym nośnikiem, jakim jest $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

TLENEK GLINU

Istnieje wiele odmian krystalograficznych Al_2O_3 : γ , Θ , α , δ , χ , η i κ . $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Otrzymuje się z wodorotlenków glinu w wyniku prażenia w temperaturze kilkuset stopni C – rysunek 6. Charakteryzuje się on dobrze rozbudowanym systemem mikroporów, posiada powierzchnię właściwą rzędu $250\text{-}350\text{ m}^2/\text{g}$. Zwiększenie temperatury prażenia do około 827°C prowadzi do dalszych przemian w strukturze tlenku. Następuje zniszczenie systemu porów powodując prawie całkowity zanik powierzchni właściwej. W końcowym efekcie tworzą się bardzo twarde kryształy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund o powierzchni właściwej $\leq 1\text{ m}^2/\text{g}$ wykazuje znacznie wyższy stopień krystaliczności niż $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Tlenek glinu w postaci $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ posiada zdefektowaną strukturę spinelu z warstwami jonów O^{2-} o najgęstszym ułożeniu heksagonalnym i jonami Al^{3+} rozmieszczonymi w lukach tetraedrycznych i lukach oktaedrycznych. Wiązania w takiej strukturze można określić jako pośrednie pomiędzy wiązaniem jonowym występującym w MgO , a kowalencyjnym w SiO_2 .



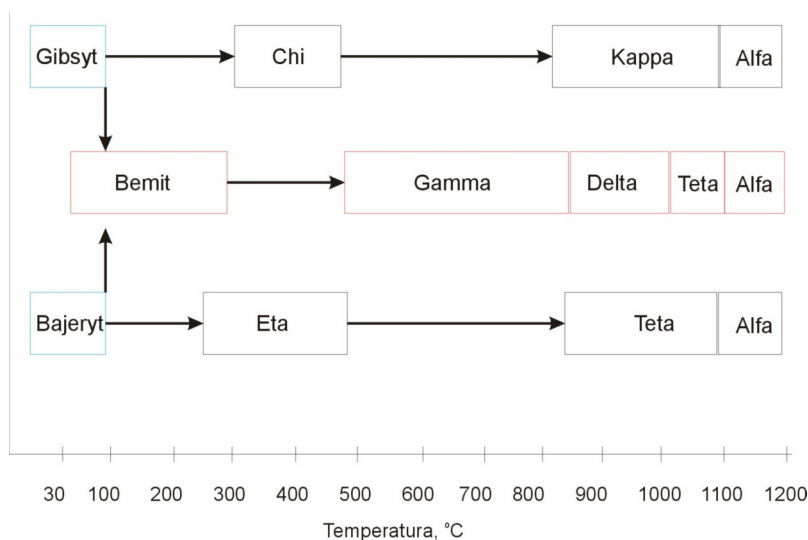
Rysunek 7. Dehydroksylacja płaszczyzny (111) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

[B. C. Gates, *Catalytic chemistry*, J. Willey and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, (1992) 322]

Al_2O_3 preparuje się w postaci uwodnionej. Po wysuszeniu w temperaturze 100°C powierzchnia Al_2O_3 jest całkowicie pokryta grupami hydroksylowymi. Po podwyższeniu temperatury następuje dehydroksylacja: grupy OH^- łączą się by utworzyć cząsteczkę H_2O i jon O^{2-} . Początkowo reakcja następuje bez naruszenia porządku w sieci tlenku. Z chwilą usunięcia około 68% początkowej ilości grup OH zaczynają się tworzyć defekty

generujące centra kwasowe Lewisa (koordynacyjnie nienasycone jony Al^{3+}) oraz centra zasadowe Lewisa (jony tlenkowe O^{2-}). Schemat dehydroksylacji przedstawia rysunek 7

Jeżeli warstwa powierzchniowa jest ściśle upakowaną płaszczyzną (111), to wakancje anionowe eksponują albo dwa jony Al^{3+} o liczbie koordynacyjnej równej 5, albo jeden jon Al^{3+} o liczbie koordynacyjnej 3. Zatem dehydroksylacja prowadzi do tworzenia wspomnianej wyżej kwasowości i zasadowości Lewisa. Stopień dehydroksylacji uwarunkowany jest



Rysunek 6. Obraz tworzenia się różnych form krystalicznych Al_2O_3 w procesie prażenia odpowiednich wodorotlenków glinu.

temperaturą wygrzewania. Gdy 90,4% początkowej ilości grup OH zostaje usunięta, na powierzchni nie ma żadnych sąsiadujących grup OH, a pozostałe 9,6% hydroksyli to tzw. izolowane grupy OH. Mogą one występować w różnym otoczeniu, które decyduje o ich właściwościach.

W modelach powierzchni $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, które wciąż są przedmiotem dyskusji, zwykle jako bazę stosuje się płaszczyznę krystalograficzną (111). Na tej płaszczyźnie występują grupy OH o wszystkich konfiguracjach zaproponowanych przez Knözingera i Rotnasamy [H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 17 (1978) 31]. Tabela 2 podaje ich charakterystykę.

Tabela 2. Konfiguracje grup hydroksylowych obecnych na powierzchni Al_2O_3 .

Typ grupy OH	Struktura grupy OH	Opis
Ia		grupa OH skoordynowana z pojedynczym tetraedrycznym kationem Al^{3+}
Ib		grupa OH skoordynowana z pojedynczym oktaedrycznym kationem Al^{3+}
IIa		mostkująca grupa OH, która łączy tetraedryczny i oktaedryczny kation Al^{3+}
IIb		mostkująca grupa OH, która łączy dwa oktaedryczne kationy Al^{3+}
III		mostkująca grupa OH, która łączy trzy oktaedryczne kationy Al^{3+}



Obecność grup OH jest rejestrowana w widmach w podczerwieni w zakresie $3800\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$.

W wysokotemperaturowym stadium odwodnienia tlenku glinu większość defektów powierzchniowych stanowią dwie lub trzy sąsiadujące wakancje tlenowe. Potrójne wakancje tlenowe odsłaniają trzy jony glinu i mogą być uważane za silne centra kwasowe Lewisa, zaś

defekty tlenkowe (dwa lub trzy jony tlenkowe sąsiadujące ze sobą) są silnymi zasadami Lewisa. Choć wielu autorów uważa, że na powierzchni tlenku glinu istnieją jedynie centra kwasowe Lewisa, to pojawiają się również informacje o obecności na niej także centrów Broensteda. Przyjmuje się, że są nimi powierzchniowe grupy OH, które posiadają zdolny do migracji atom wodoru.

Właściwości kwasowo-zasadowe Al_2O_3 były badane metodami miareczkowania oraz adsorpcji związków organicznych (cząsteczek sond) połączonymi z pomiarami spektroskopowymi: IR i/lub NMR. Powierzchniowe grupy hydroksylowe tworzą wiązania wodorowe z benzenem, co wskazuje na bardzo słabą kwasowość Broensteda $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Widma w podczerwieni zaadsorbowanej pirydyny czy innych zasad stanowią dowód na występowanie centrów kwasowych Lewisa. Natomiast przesunięcia w położeniu pasm pochodzących od drgań rozciągających N-H w zaadsorbowanym piroli wykazują obecność silnych miejsc zasadowych, którymi mogą być jony O^{2-} i/lub grupy OH.

Istnienie na powierzchni Al_2O_3 centrów kwasowych i zasadowych Lewisa tłumaczy jego zastosowanie w wielu reakcjach katalitycznych wchodzących w zakres katalizy kwasowo-zasadowej np. izomeryzacji olefin, dehydratacji alkoholi. Ponadto, jest on także aktywny w procesach redox np. w reakcjach utleniającego odwodornienia etylobenzenu.

Tlenek glinu, a szczególnie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ znalazł także bardzo szerokie zastosowanie jako nośnik różnych faz aktywnych: tlenkowych jak i metalicznych. Zdecydowały o tym następujące czynniki: jest niedrogi, stabilny w stosunkowo wysokich temperaturach (nawet w warunkach hydrotermalnych), stabilny mechanicznie, łatwo dający się formować w różne kształtki. Charakteryzuje się również dobrze rozbudowanym systemem mikroporów i posiada dużą powierzchnię właściwą.

3. Chemia powierzchni a kataliza

Właściwości powierzchni ciał stałych ulegają zasadniczej zmianie po naniesieniu ich w postaci cienkiej warstewki (kilkucząsteczkowej) na inne ciało stałe w porównaniu z właściwościami tej samej substancji w masie. Zjawisko to jest związane z oddziaływaniami pomiędzy substancją naniesioną a nośnikiem. Natura tego oddziaływania nie jest jak dotąd dobrze znana.

Proces modyfikacji właściwości substancji wprowadzonych na różne nośniki np. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgF_2 wykorzystywany jest w katalizie heterogenicznej. Jak wiadomo, warunkiem koniecznym w procesie katalizy jest adsorpcja reagentów na powierzchni katalizatora. Naniesiona faza stała zwana fazą aktywną, ułatwia ten proces powodując modyfikację struktury elektronowej cząsteczki zaadsorbowanej i umożliwia zajście reakcji chemicznej.

Z punktu widzenia układu, na którym zachodzi reakcja, wszystkie parametry mające wpływ na właściwości katalityczne można podzielić na dwie grupy:

- wewnętrzne, opisujące strukturę układu np. liczba atomów centralnych tworzących centrum aktywne, typ orbitali atomu centralnego, typ ligandów,
- zewnętrzne, dotyczące właściwości otoczenia jak: geometria położenia (typ płaszczyzny krystalograficznej, schodki, załamania), struktura krystaliczna, jonowość wiązania, gęstość elektronowa centrów aktywnych.

Na ostateczną formę katalizatora, tj. skład chemiczny jego wnętrza i powierzchni oraz teksturę ma wpływ metoda jego otrzymywania. W zasadniczy sposób decydują parametry zmienne takie jak: temperatura, stężenie, pH roztworu. Przy doborze katalizatora dla danego procesu i wyborze metody jego otrzymywania postępuje się według następującego schematu:

- *preparatyka katalizatora*
- *jego charakterystyka*
- *badanie właściwości katalitycznych*

Opis ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest porównanie właściwości czystego metalu oraz metalu naniesionego na inne ciało stałe - w tym przypadku fluorek magnezu. Zostanie zbadana aktywność próbki Cu/MgF₂ i układu zawierającego miedź metaliczną w mieszaninie z czystym MgF₂. Na podstawie uzyskanych wyników wyciągnięte zostaną wnioski odnośnie aktywności i selektywności badanych układów. Ćwiczenie obejmuje także wykonanie obliczeń w celu spreparowania odpowiednich katalizatorów.

Aktywność katalityczna układów Cu/MgF₂ i Cu+MgF₂

Właściwości katalizatora miedziowego (Cu/MgF₂) porównane zostaną z układem składającym się z mieszaniny pyłu miedzianego i fluorku magnezu (Cu+MgF₂).

Reakcją testową będzie rozkład 2-propanolu.

Przebieg reakcji

W reaktorze umieszczamy 0.01g katalizatora Cu/MgF₂. Po zestawieniu i uszczelnieniu układu odkręcamy butlę z wodorem i regulujemy przepływ wodoru na 30ml/min. Temperaturę reakcji nastawiamy na 370°C i redukujemy (aktywujemy) próbkę przez 30min. W tym czasie włączamy wytwornicę wodoru zasilającą palnik detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID). Po aktywacji zakręcamy butlę z wodorem a odkręcamy butlę z helem, który będzie gazem nośnym układu chromatograficznego. Ustalamy przepływ helu na 30ml/min. Po włączeniu detektora, rejestratora i integratora nastrzykujemy na katalizator 0.1µl 2-propanolu. Impulsy powtarzamy 3-5 razy.

Tę samą procedurę powtarzamy dla układu Cu+MgF₂. Wyniki przeprowadzonych testów przedstawiamy na dwóch wykresach obrazujących zależność aktywności danego preparatu (wyrażonej w procentach uzyskanego propenu i acetonu) od kolejnego impulsu.

Preparatyka układu Cu/MgF₂

Dla przygotowania próbki Cu/MgF₂ należy najpierw wykonać obliczenia ilości azotanu miedzi Cu(NO₃)₂*3H₂O odpowiadającego jednemu procentowi molowemu miedzi metalicznej w stosunku do fluorku magnezu. Obliczenie wykonać należy dla 2g MgF₂.

Preparatykę rozpoczynamy od rozpuszczenia odpowiedniej ilość azotanu miedzi w niewielkiej ilości metanolu. Następnie do roztworu Cu(NO₃)₂ powoli wprowadzamy 2g wcześniej wyprażonego MgF₂ cały czas delikatnie mieszając. Otrzymaną zawiesinę odparowujemy na wyparce rotacyjnej prawie do sucha. Całość suszymy w suszarce w temperaturze 70°C przez 24h i redukujemy w przepływie wodoru przez 3h w 400°C.

Regulamin pracowni

1. Ćwiczenia trwają 6 godzin lekcyjnych z półgodzinną ruchomą przerwą. Studenci zamierzający wykorzystać przerwę zobowiązani są do zgłoszenia się u asystenta. Opuszczenie pracowni przed upływem czasu ćwiczeń wymaga zgody asystenta.
2. Ćwiczenia są obowiązkowe. Obecność na ćwiczeniach sprawdzana jest w ciągu pierwszych 15 minut zajęć. **Nieusprawiedliwiona nieobecność na zajęciach powoduje ich nie zaliczenie.** Usprawiedliwienie nieobecności może nastąpić po okazaniu zwolnienia lekarskiego wystawionego lub potwierzonego przez lekarza studenckiego na pierwszych zajęciach po nieobecności. Usprawiedliwienia inne, niż z powodów losowych należy przedkładać przed planowaną nieobecnością, a decyzję o usprawiedliwieniu podejmuje asystent. Decyzję o możliwości ewentualnego odrobienia usprawiedliwionej nieobecności oraz jego formie i terminie również podejmuje asystent.
3. Wykonujący ćwiczenie zobowiązani są do noszenia na terenie Pracowni odzieży ochronnej i okularów ochronnych.
4. Przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczenia student zobowiązany jest do zapoznania się z toksycznością stosowanych w nim związków. Odpowiednie karty informacyjne zawierające charakterystyki związków, z którymi student może mieć styczność w trakcie wykonywania ćwiczeń, znajdują się u laboranta, jak również w bibliotece Naukowego Koła Chemików.
5. Student wykonujący ćwiczenie musi wykazać się wystarczającą znajomością celu i zasad realizacji ćwiczenia oraz wiedzę teoretyczną z nim związaną. W razie stwierdzenia braków w tym zakresie asystent może nie dopuścić studenta do wykonania doświadczeń.
6. Student obowiązany jest prowadzić zeszyt, w którym wpisuje temat, cel, przebieg i wynik ćwiczenia, i w którym asystent zalicza każde ćwiczenie.

7. Do zaliczenia pracowni wymagane jest zdanie wszystkich kolokwii i zaliczenie wszystkich ćwiczeń. Ocena zaliczeniowa z pracowni wpisywana jest do indeksu i uwzględnia umiejętności praktyczne oraz wiadomości teoretyczne.
8. Na pracowni obowiązuje rygorystyczne przestrzeganie porządku i zasad BHP. Prace eksperymentalne należy wykonywać zgodnie z programem ćwiczeń.

Telefony alarmowe:

Spis treści

Pogotowie ratunkowe	999
Straż pożarna	998
Policja	997

Podstawowe zasady bezpieczeństwa i pracy w laboratorium chemicznym

1.1 Ogólne zasady pracy w laboratorium chemicznym

1.1.1 Przed przystąpieniem do pracy

Pracę w laboratorium powinno poprzedzać:

- szczegółowe zapoznanie się z rozmieszczeniem sprzętu gaśniczego i instrukcjami jego obsługi;
- zaznajomienie się z częścią teoretyczną zagadnienia;
- poznanie właściwości stosowanych odczynników, sposobów bezpiecznego obchodzenia się z nimi, ich utylizacji oraz udzielania pierwszej pomocy w razie wypadku;
- poznanie aparatury używanej podczas wykonywania pracy;

1.1.2 W czasie wykonywania ćwiczenia

Żeby bezpiecznie wykonać doświadczenie należy:

- bezwzględnie stosować się do zaleceń prowadzącego ćwiczenie;
- zachowywać porządek w miejscu pracy, zwracając uwagę na rodzaje powstających odpadów i związanych z nimi zagrożeń;
- używać fartuchów ochronnych i okularów ochronnych osłaniających oczy zarówno z przodu jak i z boku;
- unikać gromadzenia większej ilości odczynników na stole laboratoryjnym.

1.1.3 Po zakończeniu ćwiczenia

Po zakończeniu wykonywania ćwiczenia należy:

- sprawdzić, czy wszystkie instalacje zostały wyłączone;
- zabezpieczyć używane substancje chemiczne;
- zutylizować niewykorzystane odczynniki według wskazówek prowadzącego ćwiczenie.

1.2 Postępowanie w razie wypadku

Nie wolno bagatelizować żadnego wypadku. O zdarzeniu należy natychmiast powiadomić prowadzącego zajęcia laboratoryjne lub kierownika laboratorium. W razie wypadku należy kierować się zdrowym rozsądkiem i swoją wiedzą fizyko – chemiczną, a także zachowywać spokój i dyscyplinę.

1.2.1 Pożary i oparzenia termiczne

W razie małego pożaru należy gasić go samodzielnie. Najlepiej używać gaśnicę śniegową stając powyżej płomienia, kierując strumień z dołu w górę od siebie. Nie należy gasić nią sodu, potasu i magnezu. Wodą nie należy gasić metali alkalicznych, wodorków metali, innych ciał reagujących egzotermicznie z wodą oraz płonących cieczy i ciał mocno nagranych (możliwość rozprysku), a także instalacji elektrycznych pod napięciem. Kocem azbestowym można i należy gasić pożary powierzchni płaskich (np. cieczy rozlanej na podłodze), odcinając dopływ powietrza - przydeptywając brzegi koca. W razie dużego pożaru należy opuścić zagrożone pomieszczenie, alarmując wszystkich zagrożonych, kierownictwo laboratorium a następnie straż pożarną. Podporządkować się osobie kierującej gaszeniem.

Przy oparzeniach istotne jest stwierdzenie, czy nie doszło do uszkodzenia dróg oddechowych, co może prowadzić do utraty możliwości oddychania – w takich wypadkach należy podać tlen. Przy oparzeniach I i II stopnia zaczerwienioną skórę należy przemywać zimną wodą (nawet około 30 minut) lub solą fizjologiczną, pokryć jałową gazą. Nie wolno smarować oparzonych miejsc tłustymi maściami, oliwą czy też spirytusem. Nie należy przekłuwać powstałych pęcherzy. Oparzenia III stopnia przykrywa się jałowym opatrunkiem, konieczny jest kontakt z lekarzem.

1.2.2 Oparzenia chemiczne

Przy oparzeniach substancjami żrącymi miejsca oblane należy obficie spłukać niezbyt silnym strumieniem wody. Następnie założyć opatrunek i skierować chorego do lekarza.

1.2.3 Zatrucia

Większość odczynników chemicznych jest toksyczna lub niebezpieczna w inny sposób, dlatego należy je traktować jak trucizny. Najczęściej zatrucie w laboratorium dokonuje się przez układ oddechowy, skórę, stosunkowo rzadko poprzez układ pokarmowy. Postępowanie w wypadku zatrucia związane jest z rodzajem toksyny. Pierwszą czynnością jest usunięcie zatrutego ze strefy skażonej i zabezpieczenie jej przed innymi użytkownikami laboratorium. W wypadku zatrucia gazami należy wyprowadzić poszkodowanego na świeże powietrze. W przypadku oblania trucizną należy natychmiast zdjąć odzież zalaną trucizną i spłukać truciznę z powierzchni ciała. Przy zatruciach substancjami powodującymi objawy z tzw. okresem utajenia (tlenki azotu, siarczan dwumetylu, anilina, nitrobenzen itp.) nie wolno dopuścić do żadnego wysiłku fizycznego chorego nawet, jeżeli pozornie czuje się on dobrze. Gdy trucizna nie jest znana stosuje się odtrutkę uniwersalną opartą na węglu aktywnym, tlenku magnezu i kwasie tianinowym. Przy zatruciach substancjami żrącymi podaje się białko, mleko lub olej parafinowy. Środków wymiotnych nie stosuje się przy zatruciach kwasami lub zasadami.

1.2.4 Porażenie prądem elektrycznym

Podstawową sprawą przy ratowaniu porażonego prądem elektrycznym jest odcięcie porażonego od źródła prądu elektrycznego (obowiązuje izolacja rąk osoby niosącej pomoc). W razie stwierdzenia, że poszkodowany nie oddycha należy zastosować sztuczne oddychanie i masaż serca i nie przerywać tych zabiegów dopóki nie wystąpią oznaki samodzielnego oddychania lub wyraźne oznaki śmierci (plamy pośmiertne). Oparzenia skóry traktować jak oparzenia termiczne. Gdy poszkodowany jest w szoku należy okryć poszkodowanego kocem, podawać ciepłe napoje, zapewnić spokój. W każdym przypadku wezwać natychmiast lekarza.

1.2.5 Skaleczenia

Przy zwykłych skaleczeniach ranę należy delikatnie oczyścić, zdezynfekować i założyć opatrunek. W przypadkach, gdy uszkodzeniu uległa tętnica krwotok należy

tamować opatrunkiem uciskowym zakładanym w miejscu krwawienia. Z ran nie należy usuwać skrzepów ani ciał obcych, ani kłaść bezpośrednio na ranę waty, ligniny. Na ranę zakłada się suchy, jałowy opatrunek a poszkodowanego należy skierować do szpitala pełniącego dyżur.

1.2.6 Zatrzymanie czynności serca, krążenia i oddychania

W razie zaniku akcji serca należy przeprowadzić sztuczne oddychanie (ok. 10 razy na minutę poprzez głębokie wdechy) połączone z masażem serca (częstość ok. 60 razy na minutę), podawać środki pobudzające, sprawdzić drożność dróg oddechowych przez odgięcie głowy do tyłu i uniesienie żuchwy, usunięcie ewentualnych ciał obcych z jamy ustnej, ułożenie poszkodowanego w pozycji bocznej. Ważne jest żeby przywrócić przepływ mózgowy przed upływem ok. 4 minut, by nie doszło do nieodwracalnego uszkodzenia kory mózgowej.