

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. Ломоносова  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
Лаборатория катализа и газовой электрохимии



Каплин И.Ю., Голубина Е.В., Локтева Е.С.

**Метод температурно-программированного  
восстановления для изучения твердых катализаторов**

*Учебно-методическое пособие к лабораторным работам  
по курсу «Специальный практикум по физической химии»»*

Москва – 2025

УДК 544.478

ББК 35.292я73

К20

**Каплин Игорь Юрьевич, Голубина Елена Владимировна,  
Локтева Екатерина Сергеевна**

**К20** **Метод температурно-программированного восстановления для изучения твердых катализаторов.** – Москва: Издательство Перо, 2025. – Мбайт. [Электронное издание]. – Систем, требования: процессор x86 с тактовой частотой 500 МГц и выше; 512 Мб ОЗУ; Windows XP/7/8; видеокарта SVGA 1280x1024 High Color (32 bit); привод CD-ROM. – Загл. с экрана.

**ISBN 978-5-00258-378-2**

Учебно-методическое пособие «Метод температурно-программированного восстановления для изучения твердых катализаторов» предназначено для студентов 5-го курса химического факультета МГУ, распределившихся для выполнения дипломной работы на кафедре физической химии, и может быть полезным для всех студентов, работающих в области гетерогенного катализа и материаловедения. В пособии описаны научные основы метода температурно-программированного восстановления (ТПВ) водородом и возможности его использования для качественного и количественного описания восстановительных процессов, протекающих на поверхности и в объеме твердых гетерогенных катализаторов. В частности, студенты ознакомятся с устройством анализатора хемосорбции УСГА-101 («УНИСИТ», Россия), принципами работы с программным обеспечением «АНСЕМ» (разработано компанией «УНИСИТ», Россия), а также с методикой калибровки прибора и проведения эксперимента по изучению свойств твердых катализаторов. В учебно-методическом пособии представлено несколько вариантов лабораторных работ.

УДК 544.478

ББК 35.292я73

**ISBN 978-5-9-00258-378-2**

© Каплин И.Ю., Голубина Е.В., Локтева Е.С.,

2025

*Утверждено методической комиссией кафедры физической химии  
химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

**А в т о р ы**

к.х.н. И.Ю. Каплин,  
д.х.н. доц. Е.В. Голубина,  
д.х.н. проф. Е.С. Локтева  
(Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова)

**Р е ц е н з е н т**

д.х.н. проф. А.Ю. Стахеев  
(Лаборатория каталитических процессов  
Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН)

*Методическая разработка для студентов, выполняющих лабораторные работы  
в рамках курса «Спецпрактикум по физической химии»*

## Оглавление

Введение.....	4
1. Теоретическая часть.....	5
1.1. Температурно-программированное восстановление как метод исследования твердых катализаторов .....	5
1.2. Общее устройство прибора для проведения H <sub>2</sub> -ТПВ эксперимента.....	14
1.3. Подбор рабочих параметров H <sub>2</sub> -ТПВ эксперимента.....	17
1.4. Выбор количества образца для эксперимента H <sub>2</sub> -ТПВ.....	21
1.5. Анализ результатов эксперимента H <sub>2</sub> -ТПВ .....	21
2. Экспериментальная часть.....	26
2.1. Общее описание прибора.....	26
2.2. Основные этапы проведения эксперимента H <sub>2</sub> -ТПВ .....	27
2.3. Общая форма представления результатов эксперимента.....	39
2.4. Практическая работа «Исследование процессов восстановления катализаторов, включающих металл на носителе» .....	40
2.5. Практическая работа «Исследование процессов восстановления в оксидных катализаторах».....	42
2.6. Практическая работа «Определение энергии активации топохимической реакции методом Киссинджера» .....	43
Литература .....	44

## Введение

Учебно-методическое пособие «Метод температурно-программированного восстановления для изучения твердых катализаторов» предназначено для студентов 5-го курса химического факультета МГУ, распределившихся для выполнения дипломной работы на кафедру физической химии, и может быть полезным для всех студентов, работающих в области гетерогенного катализа и материаловедения. В пособии описаны научные основы метода температурно-программированного восстановления (ТПВ) водородом и возможности его использования для качественного и количественного описания восстановительных процессов, протекающих на поверхности и в объеме твердых гетерогенных катализаторов. В частности, студенты ознакомятся с устройством анализатора хемосорбции УСГА-101 («УНИСИТ», Россия), принципами работы с программным обеспечением «ANСHEM» (разработано компанией «УНИСИТ», Россия), а также с методикой калибровки прибора и проведения эксперимента по изучению свойств твердых катализаторов. В учебно-методическом пособии представлено несколько вариантов лабораторных работ, выбор которых предлагается на усмотрение ответственного сотрудника с учетом тематики НИР студента:

1. Исследование процессов восстановления катализаторов, включающих один или несколько металлов на носителе (например, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, биметаллические системы);
2. Исследование процессов восстановления компонентов в оксидных катализаторах (например, CeZrO<sub>x</sub>, CuCeO<sub>x</sub>, MnCeO<sub>x</sub>);
3. Оценка энергии активации топочимической реакции методами неизотермической кинетики.

В конце описания каждой задачи приведены правила оформления отчёта и контрольные вопросы.

# 1. Теоретическая часть

## 1.1. Температурно-программированное восстановление

### как метод исследования твердых катализаторов

Среди различных неизотермических физико-химических методов исследования метод ТПВ нашел широкое применение в области исследования гетерогенных катализаторов. Метод  $H_2$ -ТПВ заключается в регистрации количества поглощенного образцом водорода в режиме линейного нагрева. Он позволяет получить как качественные, так и количественные характеристики процессов восстановления твердых образцов катализаторов. Учитывая, что способность к восстановлению зависит от многих факторов, метод  $H_2$ -ТПВ обеспечивает получение целого набора разнообразных сведений о твердых катализаторах. Обработка выходных данных (время, температура, сигнал детектора), собранных в ходе анализа, позволяет сделать выводы о составе и структуре катализатора, оценить электронное состояние компонентов и их изменение в зависимости от температуры обработки водородом, предсказать возможную модель и механизм восстановления, а также определить количество водорода, поглощенное образцом в определенных температурных интервалах и за все время анализа, что позволяет сделать выводы о температурных интервалах восстановления компонентов катализатора, а также выявить кинетические параметры восстановления.

Важную качественную информацию о поведении сложных каталитических систем в условиях восстановления можно получить при сравнении результатов  $H_2$ -ТПВ для специально приготовленных серий образцов. Например, в таких сериях можно варьировать содержание какого-либо компонента, либо способ приготовления катализаторов. Возможно сравнение результатов исследования способности к восстановлению анализируемых твердых материалов и эталонных (сравнительных) образцов. К примеру, сравнительный анализ процессов восстановления оксида меди, нанесенного на определенную носитель, и чистого оксида меди как «эталонного» образца, проведенный в одинаковых экспериментальных условиях, может дать полезную информацию о степени взаимодействия  $CuO$  с носителем. Под словами «сравнение профилей ТПВ» мы подразумеваем, прежде всего, сопоставление интенсивностей сигналов, значений площади под кривыми (в координатах «сигнал детектора – время»), их формы и положения максимумов пиков на шкале «поглощение водорода – температура». Для объективной оценки методом  $H_2$ -ТПВ влияния какого-либо фактора (введение дополнительного компонента, метод синтеза) на свойства катализаторов в серии образцов нужно варьировать ограниченное число параметров (желательно только один параметр), оставляя другие характеристики систем неизменными.

Метод  $H_2$ -ТПВ применяют для изучения процессов восстановления сульфидов металлов, выявления природы кокса на поверхности дезактивированных катализаторов, и особенно широко — для исследования восстановления оксидов металлов, которые служат инертными или не инертными носителями, или активными компонентами большого числа гетерогенных катализаторов. Упрощенно схемы этих процессов можно представить следующим образом:



В этих формулах  $M$  означает металл. В частных случаях  $H_2$ -ТПВ эксперимент также позволяет обнаружить частицы металлов. Например, для частиц  $Pd^0$  определенного размера характерно объемное поглощение (абсорбция) водорода с образованием нестехиометрических гидридов. Этот процесс проходит при относительно низких температурах. В ходе  $H_2$ -ТПВ при температурах до  $100^\circ C$  наблюдается разложение гидридов палладия, приводящее к появлению на профиле восстановления отрицательного пика, обусловленного выделением водорода.

Металлы в оксидах, в частности, переходные металлы, могут обладать более чем одной стабильной степенью окисления. Это обеспечивает каталитические свойства оксидов переходных металлов в реакциях окислительно-восстановительного катализа, которые требуют обмена электронами между молекулами реагентов и активными центрами на поверхности твердого катализатора. В зависимости от химического строения и условий эксперимента, оксиды могут восстанавливаться частично, с образованием оксида металла в более низкой степени окисления, или полностью — до металла. Оксиды меди, никеля, кобальта, молибдена — примеры оксидов, способных к восстановлению в типичных условиях  $H_2$ -ТПВ (как правило, эксперимент проводят при нагревании до  $800-900^\circ C$ , реже выше  $1000^\circ C$ ). Некоторые оксидные системы не способны полностью восстанавливаться даже в жестких реакционных условиях. Как правило, устойчивые к восстановлению оксиды используют в качестве структурных/текстурных промоторов каталитических систем. К таким системам, которые называют квази-невосстанавливаемыми, относятся оксиды галлия или ниобия. Так,  $Ga_2O_3$  не подвергается восстановлению водородом до температур порядка  $1000^\circ C$ ; в составе  $Nb_2O_5$  лишь менее 50%  $Nb(V)$  может быть восстановлено до  $Nb(IV)$ , это происходит только при температурах выше  $900^\circ C$ .

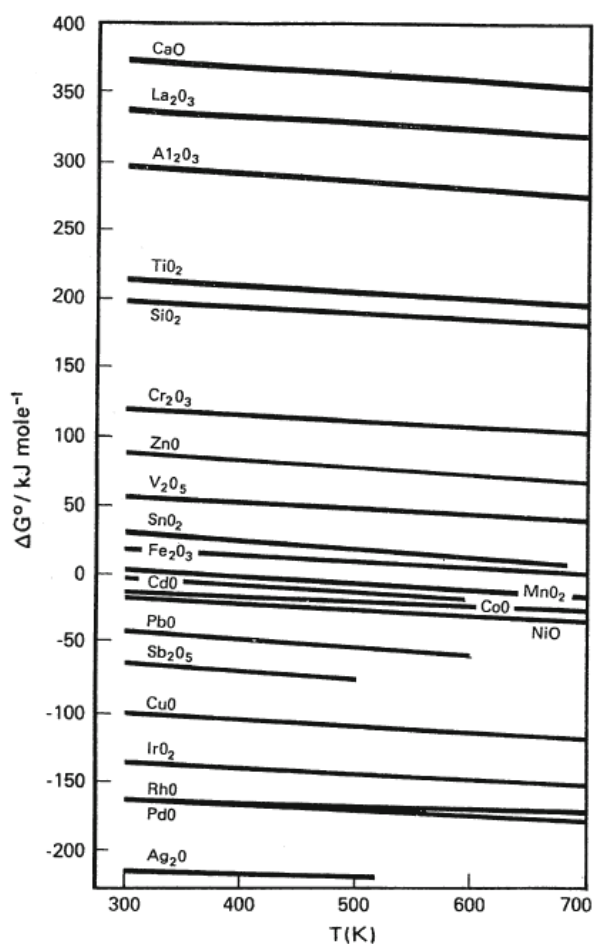
Для ряда оксидов изменение стандартной свободной энергии восстановления водородом ( $\Delta G^\circ_T$ ) отрицательно, что указывает на осуществимость этих процессов при

стандартных условиях. Анализ уравнения изотермы Вант-Гоффа объясняет, почему восстановление может продолжаться даже тогда, когда  $\Delta G^\circ_T$  имеет положительное значение.

Для реакции восстановления уравнение изотермы Вант-Гоффа можно записать в виде:

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \cdot \ln\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right) \quad (1.1.1)$$

где  $p_{H_2O}$  и  $p_{H_2}$  – парциальное давление воды и водорода соответственно. Если в ходе эксперимента образующиеся молекулы воды постоянно выводятся из реакционной зоны,  $p_{H_2O}$  снижается. В результате второе слагаемое в уравнении (1.1.1) становится отрицательным и может компенсировать положительное значение  $\Delta G^\circ_T$ . Такая компенсация возможна при высоких температурах, при которых можно наблюдать восстановление оксидов ванадия, олова, хрома, имеющих положительные значения  $\Delta G^\circ_T$  в диапазоне 40–100 кДж/моль (рис. 1).



**Рисунок 1.** Стандартное изменение свободной энергии восстановления водородом ( $\Delta G^\circ_T$ ) различных оксидов металлов в зависимости от температуры [1]

Использование простых и смешанных оксидов металлов в качестве гетерогенных катализаторов имеет большое промышленное значение. В частности, в реакциях селективного окисления органическое сырье превращается в полезные продукты в ходе взаимодействия с



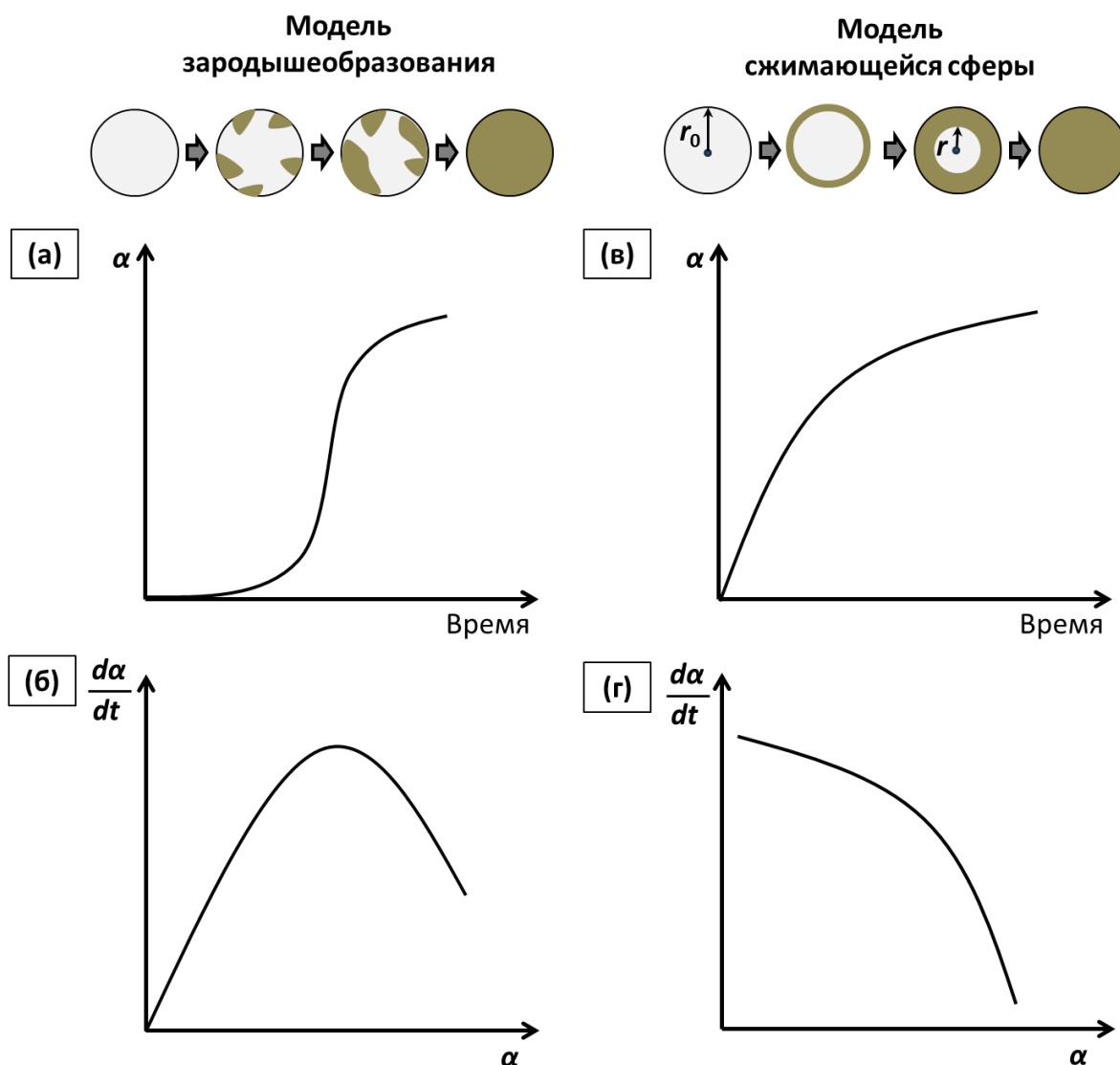
кислородом, при этом количество атомов углерода в молекуле реагента может не изменяться. Востребованные в промышленности процессы включают аллильное окисление (т.е. селективное окисление олефинов в аллильном положении) с образованием альдегидов, нитрилов и кислот; окисление ароматических соединений до кислот и ангидридов, их эпоксидование до олефинов, окисление метанола до формальдегида и др. В промышленности находят применение те реакции селективного окисления, которые термодинамически благоприятны, а оксидные катализаторы необходимы, прежде всего, для преодоления кинетических ограничений. При этом образование желаемого продукта парциального (частичного) окисления, как правило, менее термодинамически благоприятно, чем продуктов глубокого окисления органических веществ, таких как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCN}$ . Необходимо ограничивать образование этих наиболее устойчивых продуктов. Кроме особых способов организации процесса (снижение пористости катализатора, быстрое удаление продукта из реакционной смеси, дозированная подача окислителя и др.), повышение селективности реакций окисления возможно путем регулирования окислительно-восстановительной способности оксидов, используемых в качестве катализаторов. Определить такую способность можно на основании результатов температурно-программированных методов исследования катализаторов – ТПВ водородом или  $\text{CO}$ , термопрограммированного окисления (ТПО).

Метод  $\text{H}_2$ -ТПВ дает много полезной информации о каталитических системах, не только оксидных, но и включающих нанесенные на носители металлы, оксиды или иные каталитически активные соединения. В таких системах часто решающее значение имеют взаимодействия между нанесенным компонентом (металл, оксид металла, сульфид металла) с носителем (оксид металла, углеродный материал, соли металлов и др.). Метод  $\text{H}_2$ -ТПВ очень полезен для изучения таких взаимодействий.

В некоторых каталитических процессах, где водород является непосредственным участником реакции, исследования методом  $\text{H}_2$ -ТПВ могут дать более глубокую информацию о свойствах катализатора: показать наличие и дать количественную оценку содержания активного компонента в оксидной форме, выявить температурный интервал (интервалы), в котором (в которых) происходит его восстановление до металла. В некоторых случаях метод  $\text{H}_2$ -ТПВ позволяет подтвердить данные других методов (рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и др.) о присутствии в каталитической системе частиц металла разного размера.

Значительно более сложная обработка результатов требуется для определения кинетических параметров восстановления твердых катализаторов. Как правило, для такого

анализа необходимо найти уравнение, описывающее степень превращения образца ( $\alpha$ , в случае  $H_2$ -ТПВ *степень восстановления*) как функцию времени. Восстановление катализатора или его компонента (в случае катализатора с нанесенной фазой, способной к восстановлению, на носителе, не способном к восстановлению в выбранных условиях) протекает во всем объеме образца, и степень восстановления необходимо находить с учетом механизма, по которому протекает реакция. При проведении исследований катализаторов методом  $H_2$ -ТПВ наиболее часто применяют две модели, которые обеспечивают успешную обработку результатов: модель зародышеобразования (нуклеации) и модель сжимающейся сферы: («contracting sphere» или «shrinking core») [1,2].



**Рисунок 2.** Два наиболее распространенных механизма восстановления твердых катализаторов и их кинетическое описание: (а и б) модель зародышеобразования и (в и г) модель сжимающейся сферы. Кругами показаны частицы катализатора, светлая часть показывает невосстановленную область, темная часть – восстановленные участки.

Согласно модели зародышеобразования (рис. 2(a)), на поверхности оксидной частицы образуются восстановленные зоны – зародыши. Зависимость  $\alpha(t)$  при этом имеет форму S-образной кривой. Такую форму кинетической кривой можно легко объяснить аналитически.

Предполагают, что объём зародыша  $V_{nucl}$  в рамках нуклеационной модели пропорционален исправленному времени, т.е. времени восстановления  $t$  за вычетом индукционного периода  $t_{ind}$ , в некоторой степени:

$$V_{nucl} \propto (t - t_{ind})^p \quad (1.1.2)$$

Скорость роста числа зародышей  $\frac{dN}{dt}$  также является степенной функцией от исправленного времени:

$$\frac{dN}{dt} \propto (t - t_{ind})^q \quad (1.1.3)$$

При этом степень  $q$  в выражении (1.1.3) может равняться  $-1$  (мгновенная нуклеация),  $0$  (постоянная скорость зародышеобразования) или целому числу  $n$  (степенной закон зародышеобразования).

Объём восстановленного образца  $V$  в момент времени  $t$  можно определить так:

$$V(t) = \int_{t_{ind}}^t V_{nucl} \frac{dN}{dt} dt = const \cdot (t - t_{ind})^{(p+q+1)} \quad (1.1.4)$$

Степень восстановления образца  $\alpha$  можно определить через объём образца следующим образом:

$$\alpha(t) = \frac{V(t)}{V_{final}} = \frac{const}{V_{final}} \cdot (t - t_{ind})^{(p+q+1)}, \quad (1.1.5)$$

где  $V_{final}$  — конечный объём восстановленного компонента,  $const$  — безразмерный коэффициент пропорциональности, а  $p$  и  $q$  — параметры реакции, не зависящие от времени. Исходя из физического смысла, при временах, меньших  $t_{ind}$ , степень превращения должна быть равной  $0$ , а при некотором времени  $t = t_{final}$  объём восстановленного вещества станет равен  $V_{final}$ , что означает достижение 100%-ной степени восстановления. Таким образом, полное решение задачи, описывающее S-образный вид экспериментальных зависимостей  $\alpha(t)$ , можно представить следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha(t < t_{ind}) = 0, \\ \alpha(t_{ind} \leq t \leq t_{final}) = \frac{V(t)}{V_{final}} = \frac{const}{V_{final}} \cdot (t - t_{ind})^{(p+q+1)}, \\ \alpha(t > t_{final}) = 1. \end{array} \right. \quad (1.1.6)$$

На рис. 2(б) представлена зависимость скорости реакции восстановления от  $\alpha$  для модели зародышеобразования. В самом начале реакции объем зародышей небольшой, и скорость процесса невелика. По мере роста объема зародышей скорость восстановления возрастает. Начиная с какого-то момента центры восстановления начинают пересекаться. Эта точка соответствует максимальной скорости восстановления (точка перегиба на зависимости  $\alpha(t)$ ). После этого площадь реакционной зоны начинает сокращаться, а скорость восстановления уменьшается, как в модели «сжимающейся сферы» (см. ниже).

Другая распространенная модель – с фронтальным перемещением зоны реакции, или модель «сжимающейся сферы» (рис. 2, в и г). Согласно данной модели, реакция с водородом сначала протекает на внешней поверхности частицы катализатора. До тех пор, пока внешний слой частицы полностью не восстановится, более глубокие слои не вступают в реакцию. Таким образом, процесс происходит равномерно по всей сферической поверхности, причём по мере восстановления оксидная оболочка расходует, внутренняя сфера, образованная оксидом, сжимается и ее поверхность уменьшается.

Скорость реакции может контролироваться химической реакцией или диффузионными явлениями. В первом случае стадией, лимитирующей скорость реакции, будет химическая реакция на границе раздела металл/оксид металла, во втором случае – диффузия водорода из газового потока к частице катализатора, либо диффузия этого газа через пористый слой внутри частицы.

Для вывода конкретной зависимости  $\alpha(t)$  в модели сжимающейся сферы можно сделать ряд допущений: реакция восстановления оксида  $MO_x$  имеет первый порядок, а вклад внешней диффузии в общую скорость процесса пренебрежимо мал, т.е. концентрацию водорода в газовой фазе можно считать равной его концентрации вблизи поверхности сферической частицы,  $C_0(r = r_0)$ .

Рассмотрим сначала диффузию водорода через тонкий сферический слой частицы. Концентрация  $H_2$  на поверхности оксидного ядра уменьшается при движении от периферии сферической частицы к ее центру. Скорость гетерогенного процесса в этом случае можно приравнять к скорости диффузии через пористый слой твердого оксида:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN(MO_x)}{dt} = D \frac{dC(H_2)}{dr}, \quad (1.1.7)$$

где  $S = 4\pi r^2$  – это поверхность ядра с радиусом  $r$  при сферической форме частицы, к которой отнесена скорость процесса,  $N(MO_x)$  – число молей оксида, вступившего во взаимодействие,  $D$  – коэффициент диффузии молекул водорода в  $MO_x$ , а  $C(H_2)$  – концентрация водорода.

Принимая, что скорость уменьшения размера ядра постоянна по отношению к скорости диффузии газа, определяемой градиентом концентраций  $\frac{dC(H_2)}{dr}$ , и учитывая граничные условия, возьмем интеграл левой и правой части выражения (1.1.7):

$$-\frac{dN(MO_x)}{dt} \int_{r_0}^r \frac{1}{r^2} dr = 4\pi D \int_{C_0(r_0)}^{C(r)} dC(H_2) \quad (1.1.8)$$

Откуда получим, что:

$$-\frac{dN(MO_x)}{dt} = \frac{4\pi D [C(r) - C_0(r_0)] r r_0}{r_0 - r} \quad (1.1.9)$$

Если принять, что скорость процесса не зависит от наличия восстановленного слоя, а всегда пропорциональна активной поверхности невосстановленного оксидного ядра, получим уравнение:

$$-\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN(MO_x)}{dt} = kC(r), \quad (1.1.10)$$

$$-\frac{dN(MO_x)}{dt} = 4\pi r^2 kC(r), \quad (1.1.11)$$

где  $k$  – константа скорости гетерогенной химической реакции первого порядка, а  $C(r)$  – концентрация водорода на поверхности оксидного ядра с радиусом  $r$ .

В стационарном режиме получаем:

$$\frac{4\pi D [C(r) - C_0(r_0)] r r_0}{r_0 - r} = 4\pi r^2 kC(r), \quad (1.1.12)$$

Из выражения (1.1.12) можно найти концентрацию  $C(r)$ :

$$C(r) = \frac{C_0(r_0)}{1 - \frac{k r}{D r_0} (r_0 - r)} \quad (1.1.13)$$

Получается, что скорость восстановления оксида  $MO_x$  выражается следующим образом:

$$-\frac{dN(MO_x)}{dt} = 4\pi r^2 k \frac{C_0(r_0)}{1 - \frac{k r}{D r_0} (r_0 - r)} \quad (1.1.14)$$

С другой стороны при учёте сферической геометрии частицы и однородности её состава находим:

$$-\frac{dN(MO_x)}{dt} = -\frac{\rho dV}{M dt} = -4\pi r^2 \frac{\rho dr}{M dt}, \quad (1.1.15)$$

где  $\rho$  и  $M$  – плотность и молекулярная масса оксида  $MO_x$  соответственно.

Приравнявая выражения (1.1.14) и (1.1.15), получаем:

$$4\pi r^2 k \frac{C_0(r_0)}{1 - \frac{k}{D} \frac{r}{r_0} (r_0 - r)} = -4\pi r^2 \frac{\rho}{M} \frac{dr}{dt}, \quad (1.1.16)$$

$$\frac{kM}{\rho} C_0(r_0) dt = - \left[ 1 - \frac{k}{D} \frac{r}{r_0} (r_0 - r) \right] dr \quad (1.1.17)$$

Из геометрических соображений легко вывести зависимость степени превращения от радиуса невосстановленного ядра оксидной частицы  $r$ :

$$\alpha(r) = \frac{V(r)}{V_0} = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_0^3 - r^3)}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = \frac{r_0^3 - r^3}{r_0^3} = 1 - \frac{r^3}{r_0^3}, \quad (1.1.18)$$

$$r = r_0(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \quad (1.1.19)$$

Учитывая (1.1.19), проинтегрируем выражение (1.1.17). В конечном итоге приходим к следующему уравнению, определяющему в неявном виде зависимость  $\alpha(t)$  для рассматриваемой модели сжимающейся сферы:

$$\frac{kM}{r_0\rho} C_0(r_0)t = \left[ 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right] + \frac{r_0 k}{D} \left( \frac{1}{2} - \frac{\alpha}{3} - \frac{(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{2} \right) \quad (1.1.20)$$

Если лимитирующей стадией является химическая реакция ( $k \ll D$ ), мы можем пренебречь вторым слагаемым в выражении (1.1.20), и уравнение преобразуется к виду:

$$\frac{kM}{r_0\rho} C_0(r_0)t = \left[ 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (1.1.21)$$

При описании экспериментальных данных в этом случае также нужно учитывать, что степень восстановления изменяется в пределах  $[0;1]$ .

Если же лимитирующей стадией является диффузия внутри слоя сферической частицы, то  $D \ll k$  и первое слагаемое в уравнении (1.1.20) становится бесконечно малым, тогда выражение приобретает вид:

$$\frac{DM}{r_0\rho} C_0(r_0)t = r_0 \left( \frac{1}{2} - \frac{\alpha}{3} - \frac{(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{2} \right) \quad (1.1.22)$$

В зависимости от реальной формы кривой  $\alpha(t)$ , на основе литературных данных можно подобрать модель и подходящее параметрическое уравнение, хорошо аппроксимирующее экспериментальные данные.

Эффективное значение энергии активации восстановления вещества можно рассчитать из данных, полученных методом Н<sub>2</sub>-ТПВ, даже не имея конкретной информации о механизме восстановления.

Согласно аналогу основного кинетического закона для топохимических процессов скорость восстановления можно выразить следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha), \quad (1.1.23)$$

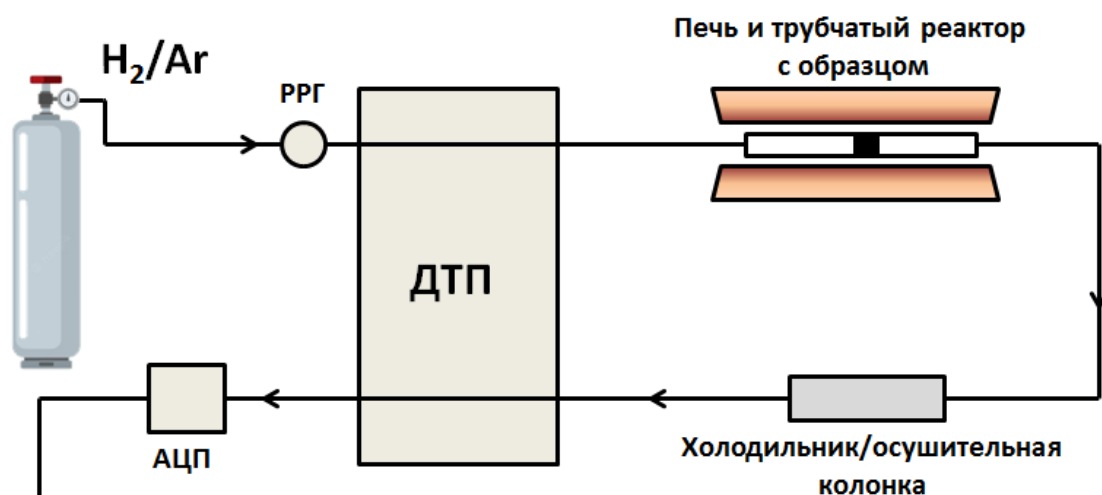
где  $k(T)$  — константа скорости гетерогенной реакции, а  $f(\alpha)$  — некоторая функция степени восстановления. Кинетические модели, широко используемые для описания кинетики топохимических реакций, приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Некоторые кинетические модели топохимических реакций [3, 4]

Модель	Выражение для $f(\alpha)$
Авраами-Ерофеева-1	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Авраами-Ерофеева-2	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
Авраами-Ерофеева-3	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$
Праута—Томпкинса	$\alpha(1 - \alpha)$
Мампеля	$n\alpha^{1-1/n}$
Двумерная фазовая граница	$2(1 - \alpha)^{1/2}$
Трехмерная фазовая граница	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
Одномерная диффузия	$\frac{1}{2}\alpha$
Двумерная диффузия	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$
Трехмерная диффузия (уравнение Яндера)	$\frac{3}{2}(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{-1/3}]^{-1}$
Трехмерная диффузия (уравнение Гистлингга—Браунштейна)	$\frac{3}{2}[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$
Реакция первого порядка	$(1 - \alpha)$
Реакция второго порядка	$(1 - \alpha)^2$
Реакция третьего порядка	$\frac{1}{2}(1 - \alpha)^3$

### **1.2. Общее устройство прибора для проведения $H_2$ -ТПВ эксперимента**

В методе  $H_2$ -ТПВ известное количество катализатора помещают в реактор и пропускают над ним газовую смесь, содержащую водород и инертный газ. Температуру реактора изменяют в заранее заданном режиме. С помощью детектора постоянно регистрируют изменение содержания водорода в выходящей из реактора газовой смеси по сравнению с исходным содержанием. В настоящее время данный метод широко применяется в исследовательской практике благодаря своей простоте и высокой чувствительности.



**Рисунок 3.** Упрощенная схема установки для проведения H<sub>2</sub>-ТПВ экспериментов:

РРГ – регулятор расхода газов, ДТП – детектор теплопроводности,

АЦП – аналого-цифровой преобразователь

Упрощенная схема установки изображена на рис. 3. Основной частью установки H<sub>2</sub>-ТПВ является трубчатый реактор, в который помещают исследуемый образец катализатора. Реактор размещен внутри трубчатой печи, оснащенной устройством для программируемого нагрева. Установка также включает детектор теплопроводности газовой смеси (ДТП, иначе его называют «катарометр», от греческого слова «*катарос*» — чистый). Детектор позволяет измерять разницу теплопроводности между газом-носителем (проходящим через ячейку сравнения) и смесью газа-носителя с газом-реагентом (в методе H<sub>2</sub>-ТПВ газом – реагентом служит водород). В некоторых вариантах определяют разницу в теплопроводности реакционной смеси (смесь водорода с инертным газом) до и после прохождения через реактор [5]. Различия в теплопроводности смеси анализируют с помощью измерительного моста Уитстона. В некоторых вариантах метода дополнительно проводят масс-спектрометрический анализ отходящих газов. Такой анализ расширяет возможности метода: он позволяет анализировать не только количественный, но и качественный состав газообразных/летучих продуктов восстановления компонентов катализатора. Конструкция установки позволяет проводить предварительную, до начала H<sub>2</sub>-ТПВ эксперимента, подготовку образцов в атмосфере различных газов.

Методика проведения термопрограммированного восстановления катализатора предусматривает повышение его температуры с постоянной скоростью:

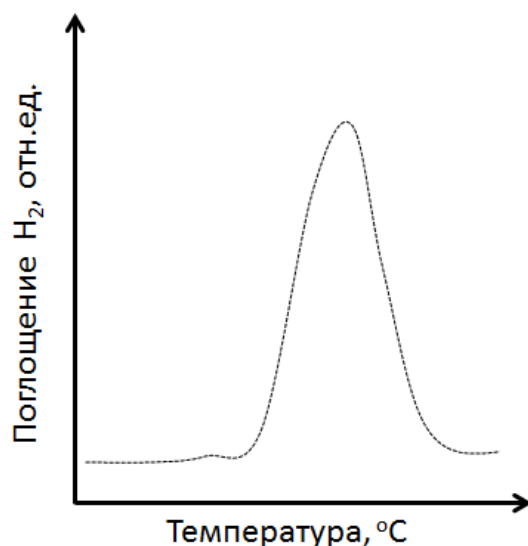
$$T = T_0 + \beta t, \quad (1.2.1)$$

где  $\beta$  – скорость нагрева, °С/мин. При этом восстановление катализатора происходит в газовой атмосфере известного состава. Состав смеси при использовании катарометра в



качестве детектора выбирают так, чтобы теплопроводности газа-носителя и газа-реагента сильно различались. По этой причине при проведении  $H_2$ -ТПВ в качестве газа-носителя предпочтительно использовать аргон. Его теплопроводность составляет  $45.46 \times 10^{-6}$  кал/(см·с·К), а теплопроводность водорода существенно выше и составляет  $471.11 \times 10^{-6}$  кал/(см·с·К). Для поддержания высокой чувствительности детектора объемную концентрацию газа-реагента в смеси выбирают небольшой, в диапазоне от 1 до 10%.

В начале эксперимента реакционную смесь газов с помощью регулятора расхода газа (РРГ) подают с определенной скоростью в ячейку сравнения детектора, после чего она поступает в реактор и далее в измерительную ячейку катарометра. На основании изменения теплопроводности смеси до и после прохождения реактора регистрируется изменение содержания реакционного газа (в методе  $H_2$ -ТПВ — водорода) в газовом потоке. Поскольку скорость потока газовой смеси через образец поддерживается постоянной, изменение концентрации  $H_2$  пропорционально скорости его расходования на восстановление компонентов катализатора. Аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и программное обеспечение прибора преобразуют полученную зависимость сигнала детектора от времени в удобный для интерпретации и дальнейшего анализа профиль ТПВ. Он представляет собой обычно зависимость сигнала детектора/скорости поглощения водорода от температуры (рис. 4).



**Рисунок 4.** Пример  $H_2$ -ТПВ профиля

Важно удалить все нежелательные примеси, которые могут влиять на формирование выходного сигнала детектора. Так, во время восстановления оксидов металлов в катализаторе образуется вода, которая мешает точному определению теплопроводности смеси на выходе из реактора. Ее удаляют с помощью холодильника и осушителя (рис. 3). Таким образом, помимо

правильной процедуры предварительной обработки пробы, при анализе методом H<sub>2</sub>-ТПВ необходимо использовать специальные ловушки, осушительные колонки или холодильные устройства для улавливания вторичных продуктов.

### 1.3. Подбор рабочих параметров H<sub>2</sub>-ТПВ эксперимента

При выборе комбинаций рабочих параметров для регистрации профилей H<sub>2</sub>-ТПВ существуют определенные ограничения. Например, скорость подачи водорода должна быть соизмерима с максимальной скоростью восстановления компонентов исследуемого катализатора. В противном случае произойдет искажение профиля восстановления. При этом допустимо варьирование общего расхода, концентрации реагента (водорода), количества (массы) исследуемого образца и скорости его нагрева.

Возможность проведения H<sub>2</sub>-ТПВ эксперимента с количественной оценкой результатов основана на простом предположении о том, что восстановление исследуемого образца приводит к снижению средней концентрации водорода в объеме реактора. При этом в количественном эксперименте концентрация водорода в реакционной смеси на входе в слой катализатора должна не сильно отличаться от концентрации на выходе из этого слоя. Это условие выполняется только в том случае, когда на протяжении всего эксперимента конверсия водорода не очень высока. С другой стороны, разница концентраций водорода в газовой смеси на входе и выходе из реактора должна быть ощутимой, т.е. изменение концентрации водорода должен быть гораздо выше по сравнению со статистическими колебаниями (шумом) базовой линии детектора. По этим причинам в рамках эксперимента рекомендуется придерживаться следующих условий: (i) количество водорода, потребляемого в пиковом максимуме, не должно превышать 2/3 от содержания водорода в газовой смеси, подаваемой в реактор, и (ii) конверсия водорода в момент прохождения максимума пика его поглощения должна составлять не менее 10%. В качестве количественного критерия для выбора оптимальных рабочих параметров можно использовать характеристическое число  $K$  [6], выражаемое в единицах времени, например в секундах:

$$K = \frac{S_0}{F \cdot C_0}, \quad (1.3.1)$$

где  $F$  – общий объемный расход реакционной смеси (см<sup>3</sup>/с);  $S_0$  – начальное количество способного к восстановлению компонента во взятой навеске образца (мкмоль);  $C_0$  – начальная концентрация водорода в газовой смеси (мкмоль/см<sup>3</sup>).

Значения  $K$  должны находиться в пределах от 55 до 140 с. При значениях  $K$  менее 55 с чувствительность анализа становится слишком низкой, а при значениях выше 140 с

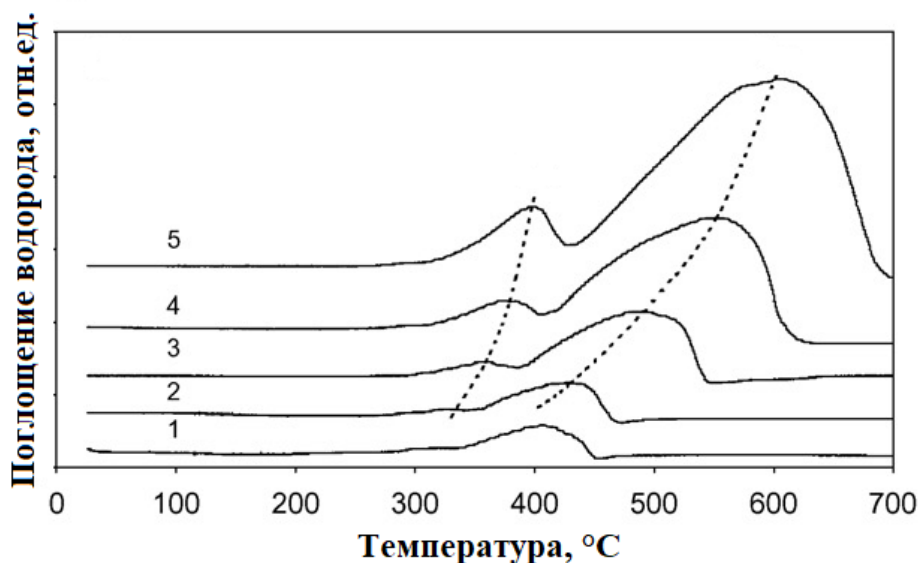
количество потребляемого водорода слишком велико, поэтому нарушается условие линейности профиля концентрации в слое исследуемого образца. Таким образом, величина  $K$  может служить мерой чувствительности эксперимента.

Ещё одним важным критерием, предложенным Малетандом и Кабальеро в 1988 г. [7], является параметр  $P$ , выраженный в единицах температуры, °С:

$$P = \beta \cdot K = \frac{\beta \cdot S_0}{F \cdot C_0}, \quad (1.3.2)$$

где  $\beta$  – скорость нагрева.  $P$  является характеристикой формы и степени разрешения наложенных пиков; этот параметр должен принимать значения в пределах от 20 до 50°С. Когда числа  $K$  и  $P$  находятся в установленных диапазонах, в процессе эксперимента получают точные и надежные результаты.

Присутствие нескольких пиков на профиле  $H_2$ -ТПВ может быть обусловлено последовательным восстановлением различных компонентов катализатора, или частиц различного размера, или частиц одного компонента, расположенных на поверхности или в объеме образца. Важно отметить, что чувствительность эксперимента и степень разрешения пиков зависит от скорости нагрева.



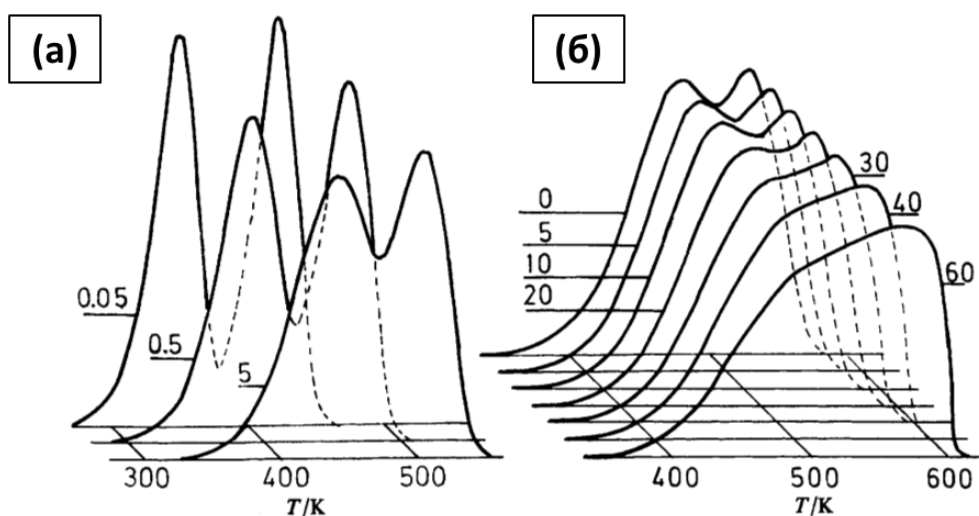
**Рисунок 5.**  $H_2$ -ТПВ профили для  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  (навеска 15 мг, 5%  $H_2$ -95% Ar, 50 мл/мин) при скоростях нагрева (1) 0.58; (2) 1.07; (3) 2.57; (4) 5.52; (5) 10.78 °С/мин [8].

Рассмотрим для примера анализ  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  методом  $H_2$ -ТПВ. Типичный ТПВ профиль состоит из двух пиков восстановления: по мнению авторов [8], меньший по интенсивности низкотемпературный пик отражает стадию восстановления гематита до магнетита  $\alpha$ - $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ , а второй, более широкий и интенсивный высокотемпературный сигнал, соответствует восстановлению магнетита до металлического железа  $Fe_3O_4 \rightarrow \alpha$ -Fe. При разных скоростях

нагрева получаются разные профили реакции (рис 5). Видно, что при малой скорости нагрева разрешение пиков отдельных стадий процесса снижается, при этом полное восстановление гематита протекает при 450–480°C. При относительно высокой скорости нагрева (10.78°C/мин) интенсивность и температурный интервал между отдельными компонентами ТПВ-профиля увеличиваются, а полное восстановление  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> завершается при более высоких температурах (700–800°C).

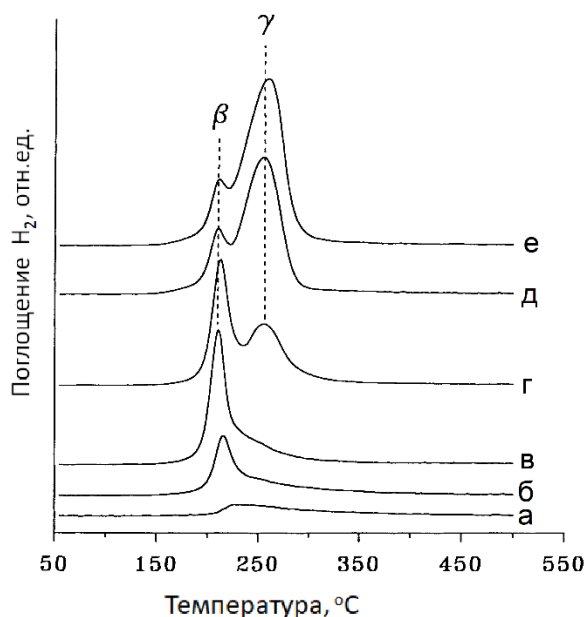
Из экспериментальных данных по варьированию скорости нагрева в выбранном оптимальном диапазоне, в котором сохраняются высокими чувствительность и разрешение метода, и при условии отсутствия ограничений, связанных с диффузией и теплопереносом, можно определить энергию активации процесса восстановления того или иного компонента катализатора (более подробно в разделе 1.5).

Увеличение числа пиков на профиле ТПВ также может происходить из-за роста количества восстанавливаемого компонента. В работе [7] авторы привели профили ТПВ симуляции двухстадийного восстановления при различных скоростях нагрева (рис.6(а), варьирование  $\beta$ ) и разных концентрациях восстанавливаемого компонента (рис.6(б), варьирование  $S_0$ ).



**Рисунок 6.** Смоделированные профили H<sub>2</sub>-ТПВ двухстадийного восстановления с Аррениусовскими параметрами  $E_1 = 15$  ккал/моль,  $A_1 = 6 \times 10^6$  мин<sup>-1</sup> и  $E_2 = 24$  ккал/моль,  $A_2 = 6 \times 10^9$  мин<sup>-1</sup> при различных скоростях нагрева: (а)  $P = 5$  К,  $\frac{\beta}{C_0} = 0.05, 0.5$  или  $5$ , а также при разных концентрациях восстанавливаемого компонента: (б)  $\frac{\beta}{C_0} = 20, P = 0, 5, 10$  и  $20$  [7].

Из рис. 6 видно, что при снижении  $\frac{\beta}{\gamma}$  или  $P$  степень разделения пиков двухстадийного восстановления увеличивается. В модельных ТПВ профилях, представленных на рис.6(б), слабое расщепление сигналов определено только с учетом двухстадийности восстановления. На практике же при варьировании массовой доли восстанавливаемого компонента наблюдается гораздо более заметное разделение пиков, причем отдельные сигналы могут сильно менять свою интенсивность. В таких случаях видимое «разрешение» пиков восстановления может быть также вызвано различием в температурах восстановления более мелких частиц и объемной фазы крупных оксидных кластеров.



**Рисунок 7.** Профили  $H_2$ -ТПВ катализаторов  $CuO/\gamma-Al_2O_3$  с различным содержанием меди: (а) 2.5, (б) 5, (в) 7.5, (г) 10, (д) 12.5 и (е) 15 масс.%. Условия экспериментов:  $10^\circ C/мин$ ; 10%  $H_2$  в  $N_2$ ; общая скорость потока 30 мл/мин. Масса образца 100 мг [9].

Так, в работе [9] показано, что при малом содержании оксида меди в катализаторе  $CuO/\gamma-Al_2O_3$  на профиле ТПВ имеется один пик. С увеличением содержания меди на ТПВ профилях наблюдаются два пика восстановления,  $\beta$  и  $\gamma$  (рис. 7). Авторы работы полагают, что  $\beta$ -пик возникает за счет восстановления высокодисперсных частиц оксида меди, которые включают изолированные ионы  $Cu^{2+}$ , а также небольшие двумерные и трехмерные оксидные кластеры. Пик  $\gamma$  связан с восстановлением объемных и подповерхностных слоев в более крупных частицах  $CuO$ . Площадь  $\gamma$ -пика становится больше с ростом содержания меди, а площадь  $\beta$ -пика достигает максимального значения при содержании меди 7.5 масс.%.

#### **1.4. Выбор количества образца для эксперимента H<sub>2</sub>-ТПВ**

Теория предсказывает, что температура максимума  $T_m$  пика восстановления какого-либо компонента исследуемого катализатора не должна зависеть от массы образца. Однако в литературе есть экспериментальные свидетельства небольших изменений  $T_m$  при варьировании навески. Поэтому в эксперименте лучше использовать малые навески образца, близкие к минимальным. Это уменьшает проблемы, связанные с эффектом обратного давления, т.е. вызванные сопротивлением слоя равномерному протеканию газа через него, значительной разницей температур между термодатчиком и образцом, а также диффузионными затруднениями и градиентом концентрации реакционного газа (водорода в случае H<sub>2</sub>-ТПВ) внутри слоя исследуемого твердого вещества. Кроме того, чем меньше количество анализируемой пробы, тем меньше воды образуется в процессе восстановления образца, что облегчает ее удаление из зоны реакции и снижает затруднения, связанные с диффузией реагента (водород) через слой воды в порах.

При увеличении массы образца часто ухудшается разрешение расположенных рядом пиков восстановления. Это можно проиллюстрировать следующим примером. В эксперименте по исследованию образца массой 50 мг обнаружено, что профиль H<sub>2</sub>-ТПВ содержит два хорошо разделенных пика, находящихся в непосредственной близости к другу на температурной шкале. Увеличение массы катализатора, например, до 300 мг, приводит к изменению вида профиля H<sub>2</sub>-ТПВ: теперь он содержит только один результирующий пик с более высоким значением  $T_m$ . Такое поведение связано с высоким температурным градиентом в образце, который вызван протеканием реакции восстановления и возрастает с увеличением массы исследуемого катализатора.

Обычно эксперимент по H<sub>2</sub>-ТПВ включает экспериментальную проверку наличия или отсутствия ограничений, связанных с массопереносом. Для этого выясняют, наблюдаются ли изменения в профилях H<sub>2</sub>-ТПВ при варьировании размера частиц исследуемого образца. В некоторых случаях на форму профиля восстановления могут сильно влиять также ограничения, связанные с теплопереносом. Чтобы избежать таких ограничений или сильно ограничить их влияние, обычно образец для анализа разбавляют дробленым кварцем или другим инертным материалом.

#### **1.5. Анализ результатов эксперимента H<sub>2</sub>-ТПВ**

Получаемые в ходе эксперимента H<sub>2</sub>-ТПВ первичные данные включают сигнал детектора, соответствующий скорости поглощения водорода, а также изменение температуры образца в ходе эксперимента. Программное обеспечение позволяет представить результаты в

виде зависимости скорости поглощения водорода от температуры и рассчитать количество поглощенного водорода в заданном температурном интервале.

Построив зависимости сигнала детектора от температуры для разных катализаторов, мы можем наблюдать на полученных профилях ряд пиков, отвечающих восстановлению различных компонентов исследуемого катализатора. На данной стадии полезную информацию для исследователя может дать качественное сравнение формы профилей и положения основных сигналов восстановления для систем сходного состава, различающихся по какому-либо параметру (дополнительный компонент, разные условия приготовления и т.п.), или с литературными данными. Высокая чувствительность детектора по теплопроводности делает данный метод очень эффективным при исследовании влияния различных добавок, модификаторов и промоторов на процесс восстановления. Однако следует помнить, что вид профиля  $H_2$ -ТПВ чувствителен к условиям проведения восстановления, поэтому для получения достоверной информации о свойствах исследуемых систем испытания необходимо проводить при одинаковых условиях (скорость нагрева, скорость потока газовой смеси, её состав, величина навески катализатора и его дисперсность, температурный интервал). При сравнении с литературными данными также необходимо учитывать условия проведения ТПВ эксперимента.

Для корректного анализа количества поглощенного водорода проводят предварительную калибровку детектора по восстановлению образцов известного состава и массы. «Коэффициент детектора», то есть коэффициент пропорциональности между количеством поглощенного водорода и площадью сигнала, зарегистрированного ДТП, определяют, сопоставляя площадь пика с известным количеством водорода, необходимым для восстановления способного к восстановлению компонента в образце известного состава.

Для калибровки рекомендуется использовать химически чистые твердые материалы известного состава, количественно поглощающие водород. В методе  $H_2$ -ТПВ часто используют оксиды серебра, меди или никеля, которые стехиометрически взаимодействуют с водородом, образуя соответствующий металл и воду. В дальнейшем данный коэффициент используют для расчета количества поглощенного водорода в присутствии других твердых систем. Сначала с помощью расчетной программы или программного обеспечения прибора находят площадь под профилем  $H_2$ -ТПВ в рассматриваемом интервале температур/времени, а далее умножают полученное значение на коэффициент детектора и определяют реальную величину поглощения  $H_2$ . Не следует использовать для калибровки образцы, способные образовывать гидриды, например, содержащие оксид палладия. Такие гидриды, как правило, имеют нестехиометрический состав.

Для определения энергии активации часто используют метод Киссинджера [4, 10, 11]. Этот метод применим для систем, в которых значение энергии активации не зависит от степени превращения.

Примем, что функцию степени превращения (в случае  $H_2$ -ТПВ – степени восстановления катализатора) в общем виде можно выразить через уравнение:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n, \quad (1.5.1)$$

в котором  $n$  — некоторый параметр, не зависящий от температуры и степени превращения. Тогда с учетом уравнения Аррениуса получим:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) (1 - \alpha)^n. \quad (1.5.2)$$

Возьмем ещё одну производную по времени:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = A(1 - \alpha)^n \frac{d\left[\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)\right]}{dt} + A \frac{d[(1 - \alpha)^n]}{dt} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (1.5.3)$$

Учитывая, что  $T = T_0 + \beta t$ , где  $\beta = \frac{dT}{dt}$  — скорость нагрева, последнее выражение (1.5.24) преобразуется следующим образом:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = A(1 - \alpha)^n \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \frac{\beta E_A}{RT^2} - An(1 - \alpha)^{n-1} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \frac{d\alpha}{dt}, \quad (1.5.4)$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \left[\frac{\beta E_A}{RT^2} - An(1 - \alpha)^{n-1} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)\right] \frac{d\alpha}{dt}, \quad (1.5.5)$$

Так как время и температура связаны через скорость нагрева, вторая производная по времени с левой стороны выражения (1.5.2) пропорциональна производной по температуре скорости восстановления катализатора. Очевидно, что данная производная равна нулю при  $T_m$ , при которой наблюдается максимум пика на  $H_2$ -ТПВ профиле. Условие равенства нулю производной следующее:

$$\frac{\beta E_A}{RT_m^2} = An(1 - \alpha_m)^{n-1} \exp\left(-\frac{E_A}{RT_m}\right). \quad (1.5.6)$$

После логарифмирования этого выражения получим:

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln\left(\frac{RA}{E_A}\right) + \ln[n(1 - \alpha_m)^{n-1}] - \frac{E_A}{RT_m}. \quad (1.5.7)$$

При  $n = 1$  или используя аппроксимацию Коатса-Редферна для  $n \neq 0$  и 1

$$n(1 - \alpha_m)^{n-1} \approx 1 + (n - 1) \left(\frac{2RT_m}{E_A}\right) \approx 1, \quad (1.5.8)$$

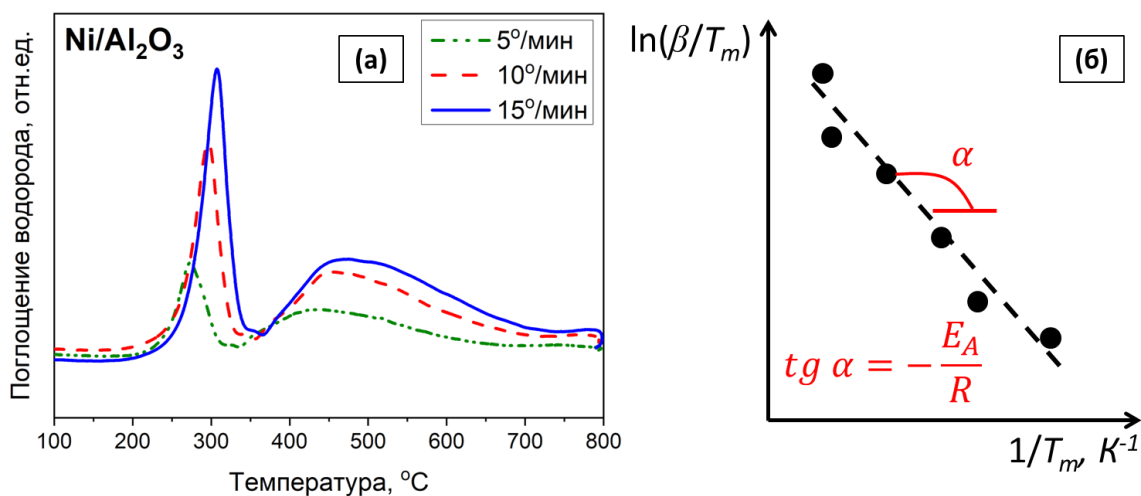
получим:

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = const + E_A \left(-\frac{1}{RT_m}\right). \quad (1.5.9)$$



Согласно уравнению (1.5.9), для нахождения эффективной энергии активации достаточно построить зависимость натурального логарифма  $\beta/T_m^2$  от обратной температуры и из наклона прямой определить численное значение  $E_A$  (рис. 8(б)).

Данные для построения зависимости в методе Киссинджера берут из результатов нескольких экспериментов  $H_2$ -ТПВ, проведенных при различных скоростях нагрева образца, но при сохранении постоянными всех остальных условий восстановления. На рис. 8(а) представлен пример профилей  $H_2$ -ТПВ катализатора  $Ni/Al_2O_3$ , зарегистрированных при различных скоростях нагрева, на рис. 8(б) – пример графического определения  $E_A$  по методу Киссинджера.



**Рисунок 8.** (а)  $H_2$ -ТПВ профили образца  $Ni/Al_2O_3$ , снятые при различных скоростях нагрева; (б) пример зависимости логарифма  $\beta/T_m^2$  от обратной температуры

На практике для оценки энергии активации восстановления используют и другие методы обработки результатов ТПВ- $H_2$ . Например, в изоконверсионном дифференциальном методе Фридмана [10, 12] кажущуюся энергию активации при конкретной конверсии находят по наклону графика  $\ln \left[ \beta \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha_i} \right]$  от обратной температуры. Этот метод подходит для случаев, когда величина энергии активации меняется по мере увеличения конверсии.

Также часто применяют изоконверсионный интегральный метод Флинна–Уолла–Озавы [10, 13, 14], в котором используют приближение Дойла для оценки температурного интеграла  $\int_0^T \exp \left( -\frac{E_A}{RT} \right) dT$ :

$$\ln \beta = \ln \left( \frac{AE_A}{Rg(\alpha)} \right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_A}{RT}, \quad (1.5.10)$$

где  $g(\alpha)$  — алгебраическое выражение интегральной формы кинетической модели реакции. В этом случае при постоянной степени превращения строят зависимость  $\ln \beta$  от  $1/T$ , которую получают из анализа профилей  $H_2$ -ТПВ, зарегистрированных при нескольких скоростях нагрева. Однако рассматриваемый метод даёт значительную ошибку при  $\frac{E_A}{RT} < 20$ , что ограничивает его использование.

## 2. Экспериментальная часть\*

### 2.1. Общее описание прибора

Все практические задачи выполняются на базе анализатора хемосорбции газов УСГА-101 («УНИСИТ», Россия), изготовленного по ТУ 4215-001-99609396-2011. Некоторые технические характеристики прибора представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Технические характеристики анализатора хемосорбции газов УСГА-101

Газовые линии	Количество входных портов: от 2 до 4
	Диапазоны регулировки потоков: 2 – 100 мл/мин
	Давление на входе: от 0.8 до 2.0 атм.
Контроль температуры	Реактор: диапазон задания 30 – 1050°C Термопара типа К (хромель/алюмель), ТП -0198/1
	Детектор: диапазон задания температуры от 60 до 180°C
	Ловушка: диапазон задания температуры от –35 до 0°C
Интерфейс	RS 485
Электропитание	Напряжение: 220 В, однофазное, переменного тока

Работа анализатора хемосорбции основана на регистрации количества газа, поглощающегося либо выделяющегося из образца в ходе его постоянного нагревания с заданной скоростью.

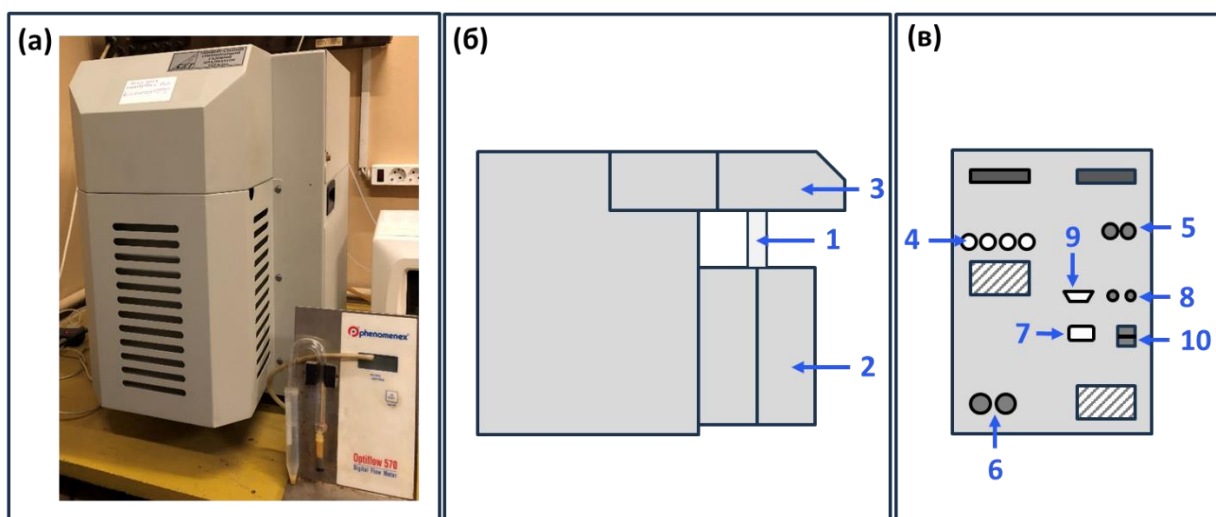
Все операции на приборе выполняются автоматически согласно задаваемой пользователем программе, или вручную.

#### **Внешний вид прибора УСГА-101**

В состав анализатора хемосорбции входит базовый прибор и управляющий компьютер. Внешний вид, а также схема задней панелей базового прибора анализатора хемосорбции представлены на рис. 9.

---

\* Данная глава основана на материалах руководств пользователя, предоставленных компанией ООО «УНИСИТ» [15, 16], <https://unisit.ru/>.



**Рисунок 9.** Внешний вид прибора УСГА-101 (а), схематический вид сбоку (б) и схема задней панели анализатора хемосорбции УСГА-101 (в): 1 – реактор, 2 – печь, 3 – обогреваемая плита, 4 – газовые порты, 5 – выход газов на сброс, 6 – линии водяного охлаждения, 7 – разъем электропитания, 8 – предохранители (на 10 А), 9 – разъем DIN-9, 10 – кнопка включения электропитания.

## 2.2. Основные этапы проведения эксперимента $H_2$ -ТПВ

На рис. 10 изображены основные элементы реакторного блока. Далее эти элементы будут упоминаться при описании методики включения прибора и загрузки образца.

### **Включение прибора и загрузка образца:**

- Включить электропитание прибора (кнопка на задней панели, рис. 9) и компьютера;
- Запустить на компьютере программу управления прибором **ANCHEM**;
- Открыть защитный теплоизоляционный кожух, закрывающий обогревательную плиту (3 на рис. 8), отсоединить разъем термопары и вынуть реактор из печи;
- Снять внешнюю кварцевую трубку и вынуть реактор;
- В нижнюю часть кварцевого реактора поместить уплотненный кусочек кварцевой ваты, необходимый для того, чтобы катализатор не просыпался из реакционной зоны;
- Установить реактор в подставку и взвесить на весах;

! Для обеспечения точности получаемых результатов взвешивание необходимо проводить с точностью 0.0001 г!

- Засыпать в реактор через воронку с тонким горлышком анализируемый образец, взвесить реактор и определить вес загруженного образца. Образец должен

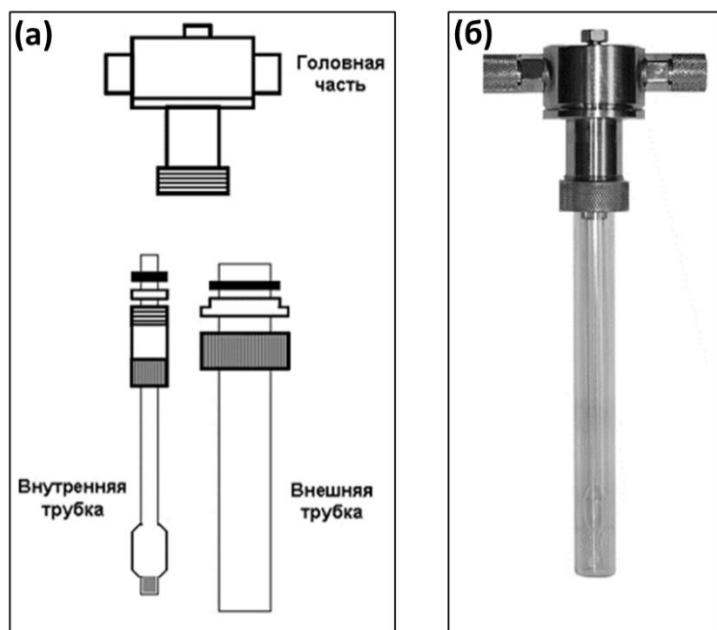
располагаться в нижней зоне широкой части реактора над предварительно установленным кусочком кварцевой ваты. Если образец представляет собой мелкодисперсный порошок, над слоем катализатора необходимо также поместить небольшой кусочек кварцевой ваты.

! Наличие пыли может привести к возникновению неисправностей прибора!

- Надеть на верхнюю часть внутренней трубки реактора гайку, шайбу и уплотнительное кольцо, как показано на рис. 9. В вертикальном положении присоединить внутреннюю трубку реактора к головной части, на которой закреплена термопара.

! Спай рабочего конца термопары должен находиться в слое образца!

- Поднять защитный теплоизоляционный кожух, поместить реактор в печь. Через разъемные соединения присоединить входную и выходную трубки (разъемы нужно подключить в направлении метки «←→», высеченной на металлической головной части реактора). Подключить разъем термопары. Опустить защитный кожух.



**Рисунок 10.** Основные элементы реакторного блока (а) и реакторный блок в сборе (б).

### Метод анализа

Метод анализа представляет собой последовательность операций, выполняемых прибором при проведении анализа. Он задается с помощью программного обеспечения прибора **ANCHEM** (далее ПО).

Основное окно ПО состоит из следующих частей (рис. 11):

- текстовое меню с выпадающими строками;
- панель инструментов;
- графический экран;
- таблица текущих показаний устройств, входящих в состав прибора;
- таблица контроля выполнения метода.

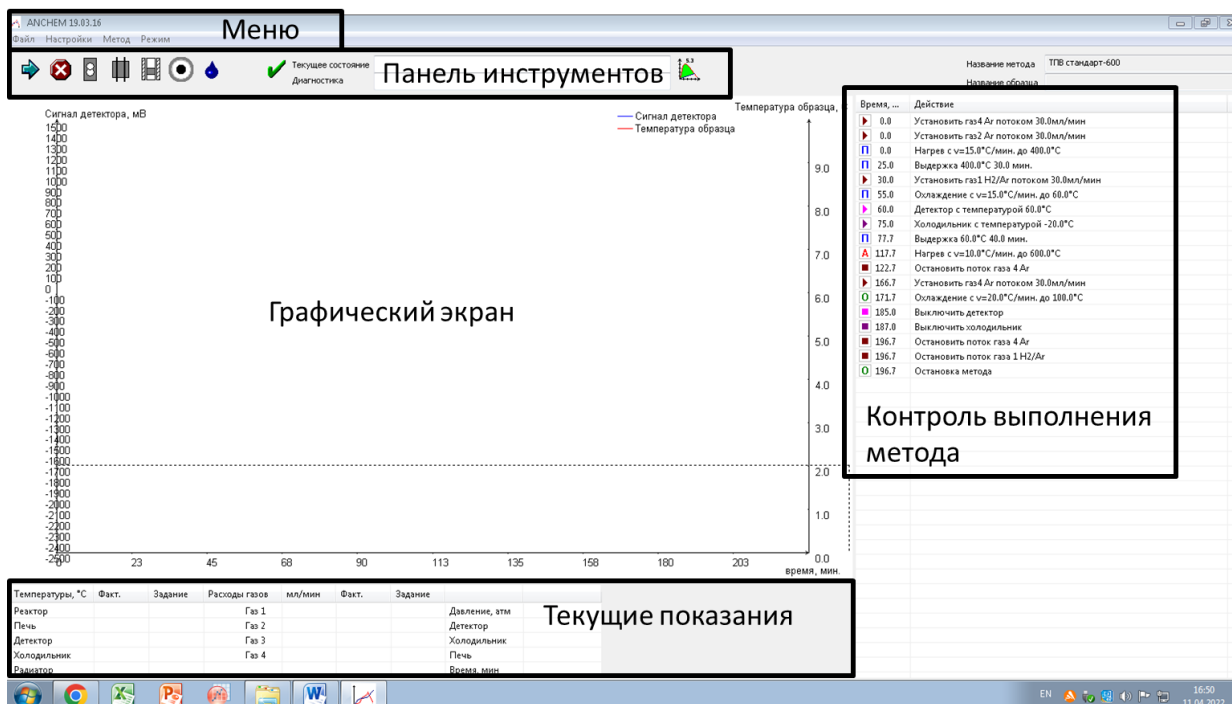








Рисунок 11. Главное окно ПО ANCHEM с указанием основных частей.

Панель инструментов состоит из следующих кнопок:

-  Старт для запуска выполнения Метода
-  Остановка выполнения всех заданий, переход в режим ожидания
-  Включение-выключение ловушки-холодильника
-  Включение - выключение детектора
-  Открывание - закрывание дверцы печи
-  Включение - выключение записи файла.

При выполнении *Метода* запись файла включается автоматически за 1 минуту до начала выполнения этапа *Анализ*; время может быть скорректировано пользователем из файла констант const.txt (**выполняется только оператором прибора!**)



Включение - отключение режима разморозки холодильника.



Вызов программы «Обработка результатов».

### Создание метода

Для создания программы анализа в основном окне необходимо открыть вкладку меню *Метод* → *Новый*. Если будет использован уже существующий метод, его можно загрузить в последовательности команд *Метод* → *Загрузить*. Если необходимо внести изменения в существующий метод, необходимо открыть вкладки *Метод* → *Изменить*.

В окне *Метод* имеется пять вкладок (рис. 12).

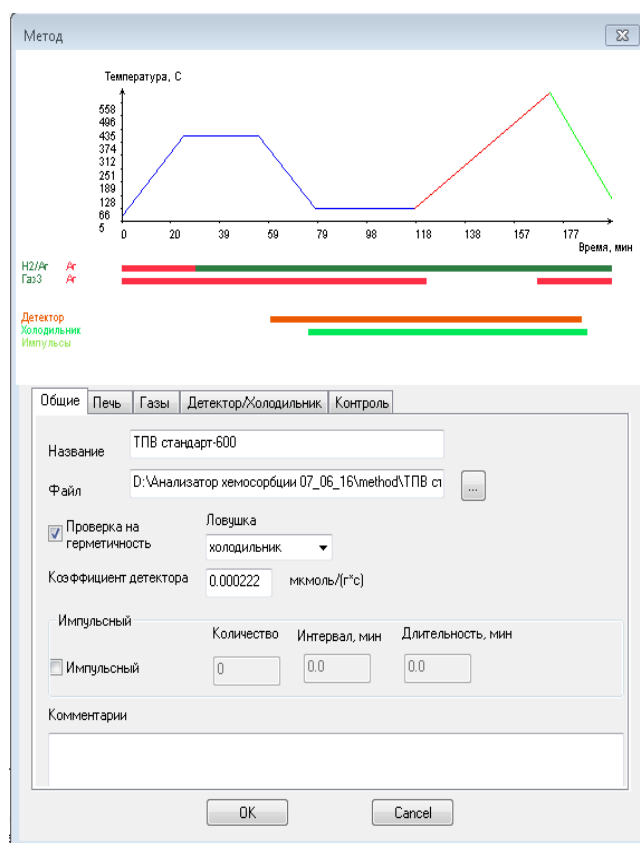


Рисунок 12. Вид окна *Метод*

– На вкладке *Общие* задается название метода, комментарии к нему и общие параметры работы.

В этом разделе указывают предварительно рассчитанный калибровочный коэффициент. Калибровку проводят в рамках отдельного эксперимента: при заданной температуре детектора определяют поглощение водорода в процессе температурно-

программированного восстановления химически чистого твердого вещества известного состава (например, NiO). Следует обратить внимание, что в данном эксперименте расчет площади пика в координатах  $mB/g - мин$  необходимо проводить с коэффициентом 1. Отнесенное на грамм образца количество водорода, поглощаемого в ходе восстановления детектируемого соединения, рассчитывается по формуле:

$$n(H_2) = k \cdot S \cdot 60, \quad (2.2.1)$$

где  $k$  – коэффициент детектора в единицах  $\frac{мкмоль}{мВ \cdot с}$ , а  $S$  – площадь под пиком,  $\frac{мВ}{г} \cdot мин$ . Из этой формулы можно легко получить величину  $k$ :

$$k = \frac{n(H_2)}{S \cdot 60}, \quad (2.2.2)$$

– На вкладке *Печь* нужно задать температурную программу. Она включает три этапа: *Предобработка*, *Анализ* и *Охлаждение*. На первых двух этапах нужно задать скорость нагрева печи, конечную температуру и время выдержки при этой температуре. Помимо текстового вида, температурный режим отображается в верхнем графическом поле.

– На вкладке *Газы* нужно задать время включения/выключения потоков газов, а также скорости их подачи. Газы для анализа (*Газ 1* – смесь водорода с аргоном и *Газ 2* – аргон) проходят через реактор при выполнении этапа *Анализ*, дополнительный газ (*Газ 3* – аргон) идет через реактор во время этапов *Предобработка* и *Охлаждение*. В данной конфигурации *Газ 4* – вакантный газовый порт.

– На вкладке *Детектор/Холодильник* нужно установить температуры этих устройств и время их включения/выключения.

! Ловушка-холодильник будет работать только в том случае, если она выбрана на вкладке *Общие*. Для ее нормального функционирования обязательно требуется перед началом эксперимента включить водяное охлаждение!

– На вкладке *Контроль* в графическом и текстовом виде отображается вся заданная временная программа эксперимента.


! Изменение имеющегося метода или создание нового выполняется только в присутствии ответственного преподавателя или оператора прибора!

### **Проведение анализа**

После загрузки образца и выбора метода анализа необходимо выполнить следующие действия:


- Открыть баллоны с газовой смесью (5%Н<sub>2</sub>+95% Ar) и чистым аргоном;



- Включить подачу воды;
- Нажать кнопку *Старт* ;
- В открытом окне заполнить информацию об образце и операторе. При необходимости можно оставить текстовые комментарии в соответствующем окне.


Запись файла начинается автоматически за минуту до начала этапа *Анализ*.




В ходе работы на графике в основном окне программы будут видны кривые изменения температуры и сигнала детектора в зависимости от времени анализа. В таблице с описанием метода, расположенной в правой части основного окна программы, уже выполненные шаги будут выделены серым фоном.

Отображаемый графический сигнал  в области *Панели инструментов* над основным графическим окном указывает на нормальную работу всех устройств прибора и отсутствие каких-либо неполадок при выполнении метода;

- Перед включением холодильника (см. *область контроля выполнения метода*, рис. 12) не забудьте включить подачу воды для охлаждения радиатора;
- После полного выполнения метода все устройства переходят в выключенное состояние, все нагревы и потоки останавливаются.
- Результаты в формате *.txt* можно скачать из папки «TPR\_results», расположенной на рабочем столе компьютера.

! Не вынимайте реактор из прибора до его полного остывания. При срочной необходимости вынуть горячий реактор из печи воспользуйтесь термозащитными перчатками!

Для экстренной остановки прибора достаточно нажать кнопку *Стоп*  в основном окне программы.

! В случае разгерметизации реактора, а также неполадок, отображаемых в строке *Текущее состояние* и сопровождаемых звуковым сигналом и/или графическим предупреждением (зеленым , желтым  или красным кружком ) в области *Панели инструментов* над основным графическим окном, необходимо сообщить об этом ответственному преподавателю или оператору прибора!

Для того, чтобы узнать, какие могут быть ошибки в работе устройств, достаточно зайти в меню *Настройка* в области *Панели инструментов*. Во вкладке *Предупреждения* выставлены основные ограничения (рис. 13).

Для каждого из предупреждений имеется три уровня, отмеченные слева от названия кружком зеленого, желтого и красного цвета.

"Зеленое" предупреждение имеет информативный характер. При его активации никаких ограничений на работу устройств не вводится.

При появлении "желтого" предупреждения происходит отключение того из устройств, значение параметра которого вышло за пределы установленного диапазона. При этом в строке *Диагностика* появится оповещение об ошибке, и произойдет отключение соответствующего устройства.

Текст ошибки	Значение	Статус (0/1)
[Факт - задание для печи], °C	1000.0	1
[Факт - задание для печи], °C	300.0	1
[Факт - задание для печи], °C	20.0	1
[Задание - факт] для детектора, °C	1000.0	1
[Задание - факт] для детектора, °C	100.0	1
[Задание - факт] для детектора, °C	20.0	1
[Задание - факт] для холодильника, °C	200.0	1
[Задание - факт] для холодильника, °C	20.0	1
[Задание - факт] для холодильника, °C	15.0	1
[Задание - факт] для Газа1, мл/мин	200.0	1
[Задание - факт] для Газа1, мл/мин	50.0	1
[Задание - факт] для Газа1, мл/мин	10.0	1
[Задание - факт] для Газа2, мл/мин	200.0	1
[Задание - факт] для Газа2, мл/мин	50.0	1
[Задание - факт] для Газа2, мл/мин	10.0	1
[Задание - факт] для Газа3, мл/мин	200.0	1
[Задание - факт] для Газа3, мл/мин	50.0	0
[Задание - факт] для Газа3, мл/мин	10.0	1
[Задание - факт] для Газа4, мл/мин	200.0	1
[Задание - факт] для Газа4, мл/мин	50.0	1
[Задание - факт] для Газа4, мл/мин	10.0	1
[Радиатор], °C	55.0	1
[Радиатор], °C	52.0	1
[Радиатор], °C	50.0	0
[Давление], атм	2.0	1
[Давление], атм	0.8	1
[Давление], атм	0.3	1
[Реактор - факт в печи], °C	200.0	0
[Реактор - факт в печи], °C	100.0	0
[Реактор - факт в печи], °C	50.0	1
[Реактор], °C	1000.0	0
[Реактор], °C	1000.0	0
[Реактор], °C	1000.0	0
[Печь], °C	1000.0	1
[Печь], °C	1000.0	0
[Печь], °C	1000.0	0
[Детектор], °C	200.0	1
[Детектор], °C	180.0	1
[Детектор], °C	150.0	1
[Холодильник], °C	100.0	1
[Холодильник], °C	80.0	1
[Холодильник], °C	50.0	1
Поток газа через детектор, мл/мин	0.0	0
Поток газа через детектор, мл/мин	3.0	1
Поток газа через детектор, мл/мин	0.0	0

Рисунок 13. Вид окна *Настройка предупреждений*.

"Красное" предупреждение говорит о серьезном сбое в работе прибора. В целях безопасности происходит автоматическое завершение работы, а запись файла результатов останавливается.


Возможные технические неисправности и рекомендуемые производителем способы их устранения приведены в табл. 3.

**Таблица 3.** Некоторые неисправности в функционировании прибора и возможные пути их решения [15].

Неисправность	Признак	Причина	Способ устранения
Отсутствие электропитания.	Не активирован индикатор выключателя прибора.	Перегорел предохранитель.	Заменить предохранитель.
Нет связи прибора с компьютером.	В основном окне программного обеспечения «ANCHEM» не отображаются значения внутренних устройств прибора, в строке "Диагностика" появляется надпись "Ошибка обмена данными".	Неисправен кабель. Не подключен USB-конвертер. Неправильно указан номер COM-порта.	Заменить кабель. Подключить USB-конвертер. Проверить и исправить номер COM-порта: (Настройки → Параметры COM-порта).
Негерметичность газовых линий.	При выполнении Метода прибор не проходит тест на герметичность (появляется предупреждение "Проверь герметичность").	Кварцевые трубки реактора недостаточно уплотнены в головной части. Утечка в уплотнении термопары. Повреждена внешняя трубка реактора. Быстроразъемные соединения не вставлены в головную часть реактора.	Затянуть уплотнения.   Заменить внешнюю трубку реактора.  Правильно присоединить быстроразъемные соединения.

Нет потока газа.	При заданном потоке фактическое значение существенно меньше или равно нулю (появляется предупреждение " <i>поток газа вне нормы</i> ").	Недостаточное давление газа на входе в прибор.	Проверить давление газа в баллоне  Проверить герметичность присоединения линии газа к порту прибора.
Неправильное показание температуры реактора.	Значение температуры в реакторе выходит за пределы диапазона 10 – 1050°C (появляется предупреждение " <i>неисправна термопара реактора</i> ").	Термопара в реакторе не подключена к прибору.  Термопара вышла из строя.	Присоединить разъем термопары к ответной части на обогреваемой панели прибора.  Заменить термопару.
Температура ловушки-холодильника не достигает заданных значений.	В таблице текущих показаний устройств разница между заданным и фактическим значениями превышает 5°C.	Недостаточная скорость потока воды.	Увеличить поток воды.
Повышенное давление в газовых линиях.	Появляется предупреждение " <i>давление &gt; 0.3 атм</i> ".	Попадание частиц образца в фильтр на выходе из реактора или на стыке капилляров и термопары с головной частью реакторного блока.	Разобрать головную часть реакторного блока и прочистить все отверстия и фильтры.

### Обработка результатов с помощью ПО

Для получения количественных характеристик по результатам анализа можно воспользоваться программой *Обработка результатов* . Она позволяет производить математическую обработку полученных результатов, представлять их в графическом либо табличном текстовом формате.

Для начала рекомендуется выпрямить нулевую линию профиля ТПВ с помощью функции *Общая базовая линия*. Для этого наведите курсор на начало профиля, а далее щелчком правой клавишей мыши активируйте контекстное меню, где выберите строку *Общая*

*базовая линия*. Щелчок левой клавишей мыши по концу анализируемого участка профиля приведёт к вычитанию фона под профилем.

Панель инструментов программы обработки результатов состоит из следующих кнопок:



*Добавить/выделить пик* — позволяет выделить пики на полученной в ходе анализа кривой. Активируйте эту кнопку, а затем щелчками левой клавиши мыши отметьте на кривой начало и конец каждого пика. Для отмены действия этой функции необходимо нажать



на кнопку *Отменить действие*.



*Удалить пик* — при активации этой кнопки возможно удаление отмеченного ранее пика путем щелчка левой клавишей мыши на метку начала, максимума или конца пика.



Для отмены действия данной функции также необходимо нажать на кнопку *Отменить действие*.



*Удалить все пики* - нажатие на эту кнопку приводит к отмене выделения всех пиков для всех кривых, находящихся на экране.



*Режим 0* — основной режим работы графического экрана программы обработки результатов. Масштабирование происходит для всех графиков одновременно, разрешены все операции с разметкой пиков и перемещением профилей в области графического экрана.



*Режим 1* — режим работы графического экрана, когда можно перемещать кривые друг относительно друга вдоль вертикальной оси. Для сдвига кривой необходимо щелкнуть на неё левой клавишей мыши, после чего она будет выделена красным цветом и её можно перемещать, захватив и удерживая левой клавишей мыши любую точку экрана. Данная функция не активна в случае работы кнопок *Добавить/выделить пик* или *Удалить пик*.



*Режим 2* — режим перемещения подписи у вершины пика. Для сдвига подписи нужно захватить и удерживать левой клавишей мыши левый верхний край текста.



*Режим 3* — режим масштабирования. Удерживая левую клавишу мыши, можно выделить прямоугольником область экрана, которую необходимо увеличить. Если после этого щёлкнуть внутри прямоугольника, то данная область увеличится; если щёлкнуть за его пределами, то выбранное увеличение отменится.



*Разместить по Y* — выставляет по оси Y минимальное и максимальное значения без изменения значений по оси X.



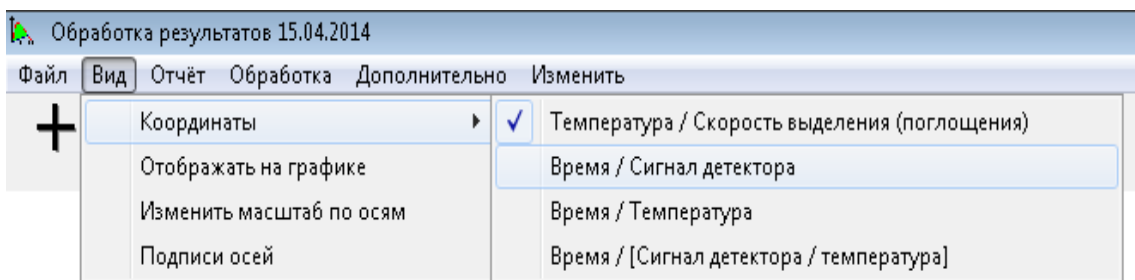
*Разместить по X* — аналогично предыдущей функции, только изменение масштаба происходит по оси X. Последующее нажатие на кнопки *Разместить по Y* или *Разместить по X* приводит к отмене соответствующих действий и отображению кривой в исходном масштабе.



*Удалить кривую* - удаляет выделенную кривую.

При обработке результатов с целью расчета количества поглощенного водорода следует соблюдать следующую очередность этапов обработки:

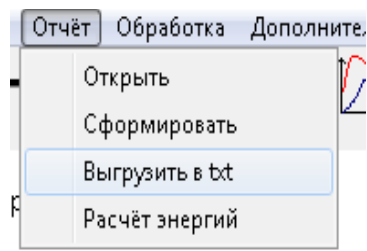
- Изменение параметров (при необходимости): *Изменить* → *Параметры*. Проверить правильность указанной массы навески образца (см. лабораторный журнал), а также значения коэффициента детектора (значение актуального на данный момент коэффициента приведено на защитной крышке печи на передней панели прибора).
- Сглаживание кривых и уменьшение количества точек на кривых (при необходимости): *Обработка* → *Параметры усреднения*.
- Переход к координатам время – сигнал детектора: *Вид* → *Координаты* → *Время / Сигнал детектора*:



- Изменение общей базовой линии для анализируемой кривой (рекомендуется, действия описаны выше).
- Выделение соответствующего пика восстановления (действия описаны выше). У вершины выделенного сигнала появляется надпись с указанием площади пика ( $S$ , мВ·мин/г), температуры максимума пика и рассчитанного количества поглощенного водорода ( $A$ , в мкмоль  $H_2$ /г катализатора):

1,  $S=14938$  мВ·мин/г,  $T=175^\circ C$ ,  $A=182$  мкмоль/г

- Полученные значения можно вручную перенести в лабораторный журнал, а можно сохранить в виде отдельного файла Отчёт → Сформировать:



### 2.3. Общая форма представления результатов эксперимента

Пример представления результатов работы:

<b>ФИО студента</b>	<i>Уланов Улан Петрович</i>
<b>Название работы</b>	Исследование процессов восстановления катализаторов, включающих металл на носителе, методом H <sub>2</sub> -ТПВ.
<b>Краткое теоретическое введение</b>	Краткое теоретическое описание, включающее основные формулы.
<b>Исходные сведения об образце</b>	Химический состав, содержание металла, установленное аналитическим методом, уравнения реакций, протекающих в ходе анализа процессов восстановления компонентов анализируемого образца.
<b>Шифр образца</b>	Краткое обозначение образца.
<b>Название файла с результатами ТПВ</b>	Написать название файла <code>###.txt</code> , содержащего результаты эксперимента.
<b>Масса навески образца</b>	Указать массу в граммах навески катализатора, загруженного в реактор.
<b>Метод (условия предварительной подготовки и анализа)</b>	Указать название метода в программе <b>ANCHEM</b> , кратко описать программу предварительной обработки. Для этапа <i>Анализ</i> указать исследуемый интервал температур, скорость потока реакционной смеси и её состав, скорость нагрева.
<b>Калибровочный коэффициент</b>	Указать величину калибровочного коэффициента.
<b>Комментарии о возможных неполадках во время эксперимента</b>	Указать возникшие при выполнении метода приборные ошибки (при наличии).
<b>Экспериментальные результаты</b>	В описании каждой работы конкретно указано, что и в каком виде необходимо привести в этом разделе.
<b>Результаты обработки и их интерпретация</b>	Приведите необходимые расчеты, данные обработки и их возможную интерпретацию с привлечением различных литературных источников.
<b>Выводы:</b>	
<b>Ответы на контрольные вопросы:</b>	
<b>Дополнительные сведения:</b>	



## 2.4. Практическая работа «Исследование процессов восстановления катализаторов, включающих металл на носителе»

### **Основные задачи эксперимента**

Эксперимент заключается в съемке и обработке профилей  $H_2$ -ТПВ для двух или более образцов катализаторов одинакового химического состава, включающих металл и/или оксид металла на носителе (например, Pt/ $Al_2O_3$  или Ni/ $Al_2O_3$ ) и приготовленных в различных условиях, или содержащих различное количество нанесенного металла.

Обработка результатов анализа катализаторов методом  $H_2$ -ТПВ включает следующие стадии:

А) интерпретация сигналов восстановления на основании их положения на кривой зависимости сигнала катарометра от температуры с привлечением информации из литературных источников (отнесение сигналов к определенным стадиям восстановления металлов из оксидов или солей в составе катализатора или его прекурсора; выявление сдвигов пиков, обусловленных присутствием невосстановленных соединений металлов в виде частиц различного размера, а также в виде форм, сильно или слабо взаимодействующих с носителем).

Б) определение количества водорода, поглощенного катализатором во всем исследованном температурном интервале, а также в конкретных интервалах температуры, в которых наблюдаются отдельные пики восстановления;

В) оценка долей металла в разных степенях окисления на основе информации об общем его содержании в образцах. Общее содержание металла можно определить, например, методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

### **Оформление результатов и их интерпретация**

Отчет о выполнении задачи должен содержать следующие материалы:

- Распечатанные картинки, содержащие профили  $H_2$ -ТПВ, с указанием положения максимумов ( $T_m$ ) основных пиков восстановления, суммарного количества поглощенного водорода во всем исследованном температурном интервале, а также для каждого пика восстановления.

- Интерпретация пиков восстановления на основании их положения на кривой зависимости сигнала детектора от температуры с учетом литературных источников. Необходимо привести ссылки на эти источники, оформленные в соответствии с ГОСТ.

- Вывод о том, как метод приготовления или содержание активного металла влияют на способность металлов в составе катализатора к восстановлению водородом.

**Контрольные вопросы:**

1. Напишите реакции, происходящие в ходе  $H_2$ -ТПВ с участием способных к восстановлению компонентов катализатора.
2. Какие сведения о взаимодействии «металл-носитель» вы получили на основе результатов  $H_2$ -ТПВ в этой работе?
3. Почему при анализе методом  $H_2$ -ТПВ практически всегда используют смесь  $H_2$ -Ar с низкой объемной долей водорода?
4. К каким характеристикам твердых образцов данный метод исследования наиболее чувствителен?
5. Как происходит измерение количества водорода, поглощенного образцом в ходе восстановления в условиях  $H_2$ -ТПВ?

## **2.5. Практическая работа «Исследование процессов восстановления в оксидных катализаторах»**

### **Основные задачи эксперимента**

Эксперимент направлен на изучение способности к восстановлению серии сложных оксидных систем (например,  $\text{CeZrO}_x$ ,  $\text{CuCeO}_x$ ,  $\text{MnCeO}_x$ ), приготовленных различными методами или содержащих различные количества оксида переходного металла (меди или марганца). На основании вида и характеристик полученных профилей  $\text{H}_2$ -ТПВ необходимо:

А) определить интервалы восстановления различных компонентов сложной оксидной системы с учетом литературных данных;

Б) определить суммарное количество водорода, поглощенного катализатором во всем исследуемом температурном интервале, а также количества водорода, поглощенные в конкретных интервалах температуры, в которых наблюдаются отдельные пики восстановления.

### **Оформление результатов и их интерпретация**

Отчет о выполнении задачи должен содержать следующие материалы:

- Распечатанные картинки, содержащие профили  $\text{H}_2$ -ТПВ с указанием положения максимумов ( $T_m$ ) основных пиков восстановления, суммарного количества поглощенного водорода во всем исследованном температурном интервале, а также количества водорода, поглощенного в ходе каждого пика восстановления.

- Интерпретация пиков восстановления на основании их положения на кривой зависимости сигнала детектора от температуры с учетом литературных данных. Необходимо привести ссылки на эти источники, оформленные в соответствии с ГОСТ.

- Вывод о том, как метод приготовления или содержание оксида переходного металла в образце влияет на способность компонентов катализатора к восстановлению водородом. По возможности – качественная оценка степени взаимодействия между различными компонентами оксидной системы.

### **Контрольные вопросы:**

1. О каких свойствах оксидных соединений можно получить информацию методом  $\text{H}_2$ -ТПВ?
2. Напишите, какие процессы могут происходить с оксидными компонентами ваших образцов в условиях температурно-программированного восстановления водородом.

## 2.6. Практическая работа «Определение энергии активации топочимической реакции методом Киссинджера»

### **Основные задачи эксперимента**

Работа нацелена на определение значения эффективной энергии активации восстановления водородом твердого образца оксида металла, предоставленного ответственным преподавателем (например, NiO, CuO, других оксидов или более сложных систем). Для получения необходимых экспериментальных данных студенту необходимо провести не менее трёх экспериментов H<sub>2</sub>-ТПВ при различных скоростях нагрева образца при условии постоянства всех остальных параметров анализа.

### **Оформление результатов и их интерпретация**

Отчет должен содержать следующие элементы:

- Распечатанные профили H<sub>2</sub>-ТПВ при разных скоростях нагрева с указанием температур максимумов основных пиков восстановления и количества поглощенного водорода для каждого пика восстановления.
- Зависимость  $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$  от  $1/T$  с указанием численного значения эффективной энергии активации  $E_A$  процесса восстановления, определенного по методу Киссинджера из наклона полученной прямой. Величину энергии активации нужно привести с указанием рассчитанного доверительного интервала.

### **Контрольные вопросы:**

1. Какие основные модели восстановления оксидных частиц вы знаете? Покажите зависимости степени восстановления от времени для каждой из них. Выделите характерные особенности кривых для каждого механизма и объясните их. Какими параметрическими уравнениями могут быть описаны экспериментальные кривые  $\alpha(t)$ ?
2. Будут ли меняться положения максимумов пиков восстановления при изменении (а) объемной скорости потока реакционной смеси, используемой в ходе H<sub>2</sub>-ТПВ, и (б) массы катализатора? Если да, то опишите, какие изменения будут наблюдаться на профилях ТПВ.
3. Опишите преимущества и недостатки метода Киссинджера в сравнении с другими известными методами неизотермической кинетики.

## Литература

1. Hurst N.W., Gentry S.J., Jones A., McNicol B.D. Temperature Programmed Reduction // *Catalysis Reviews Science and Engineering*. – 1982. – V. 24. – P. 233–309.
2. Auroux A. (ed.). *Calorimetry and thermal methods in catalysis*. – New York, NY, USA: Springer, 2013. – Vol. 154.
3. Wimmers O.J., Arnoldy P., Moulijn J.A. Determination of the reduction mechanism by temperature-programmed reduction: application to small iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) particles // *Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – V. 90. – №. 7. – P. 1331–1337.
4. Llopiz J., Romero M.M., Jerez A., Laureiro Y. Generalization of the Kissinger equation for several kinetic models // *Thermochimica acta*. – 1995. – V. 256. – №. 2. – P. 205–211.
5. Pirola C., Galli F., Patience G. S. Experimental methods in chemical engineering: Temperature programmed reduction – TPR // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2018. – V. 96. – №. 11. – P. 2317–2320.
6. Gentry S.J., Hurst N.W., Jones A. Temperature programmed reduction of copper ions in zeolites // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1979. – V. 75. – P. 1688–1699.
7. Malet P., Caballero A. The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1988. – V. 84. – №. 7. – P. 2369–2375.
8. Jozwiak W.K., Kaczmarek E., Maniecki T.P., Ignaczak W., Maniukiewicz W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – V. 326. – P. 17–27.
9. Dow W.P., Wang Y.P., Huang T.J. TPR and XRD studies of yttria-doped ceria/ $\gamma$ -alumina-supported copper oxide catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – V. 190. – №. 1–2. – P. 25–34.
10. Jankovic B., Adnadevic B., Mentus S. The kinetic study of temperature-programmed reduction of nickel oxide in hydrogen atmosphere // *Chemical Engineering Science*. – 2008. – V. 63. – №. 3. – P. 567–575.
11. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // *Analytical chemistry*. – 1957. – V. 29. – №. 11. – P. 1702–1706.
12. Friedman H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic // *Journal of polymer science part C: polymer symposia*. – 1964. – V. 6. – №. 1. – P. 183–195.

13. Flynn J.H., Wall L.A. General treatment of the thermogravimetry of polymers // Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry. – 1966. – V. 70. – №. 6. – P. 487.
14. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data // Bulletin of the chemical society of Japan. – 1965. – V. 38. – №. 11. – P. 1881-1886.
15. Анализатор хемосорбции УСГА-101: Руководство по эксплуатации. – Москва, 2012.
16. Анализатор хемосорбции УСГА-101: Руководство по использованию программного обеспечения. – Москва, 2015.



**Каплин Игорь Юрьевич, Голубина Елена Владимировна,  
Локтева Екатерина Сергеевна**

**Метод температурно-программированного восстановления  
для изучения твердых катализаторов**

Издательство «Перо»  
109052, Москва, Нижегородская ул., д. 29-33, стр. 27, ком. 105  
Тел.: (495) 973-72-28, 665-34-36  
Подписано к использованию 30.01.2025.  
Объем Мбайт. Электрон. текстовые данные. Заказ 097.