

# PRESKUŠANJE KATALITSKIH MATERIALOV Z METODO DIFERENCIALNE DINAMIČNE KALORIMETRIJE (DSC)

## TESTING OF CATALYTIC MATERIALS WITH DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

**Jadran Maček, Barbara Novosel, Petra Gorišek**

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija  
jadran.macek@uni-lj.si

*Prejem rokopisa - received: 2000-11-15; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-10-03*

Katalitski materiali, tj. platina na molekularnem situ 13X, so bili pripravljene za oksidacijo organskih komponent (VOC) po metodi impregnacije. Vsebnost platine v produktih je bila od 0,3 do 1,0 mas.% glede na število ponovljenj impregnacije. Vzorce smo opredelili s kemijsko analizo in določili njihovo relativno katalitsko aktivnost z diferencialno dinamično kalorimetrijo (DSC). Vzorce smo vstavili v merilno celico aparature DSC in med meritvijo skozi njo vodili mešanico etanola in zraka (1,2 mas.% EtOH v zraku). Sproščanje toplote, povezano z oksidacijo etanola, je dalo začetno temperaturo reakcije oksidacije etanola in njeno odvisnost od temperature. Rezultati kažejo, da je metoda DSC primerna za hitro preskušanje relativne katalitske aktivnosti vzorcev in se lahko uporabi za usmerjanje preparativnega dela.

**Ključne besede:** platinski katalizatorji, preskušanje katalizatorjev, diferencialna dinamična kalorimetrija, oksidacija organskih komponent

Some supported single-metal catalytic materials, e.g. platinum on molecular sieve 13X, for the oxidation of volatile organic compounds (VOCs) have been prepared by the incipient-wetness-impregnation method. The amount of platinum in the material varied from 0,3 to 1,0 wt. % in accordance with the number of repeated impregnations. The samples were characterised by chemical analysis and their relative catalytic activity was assessed by differential scanning calorimetry (DSC). Catalyst samples were placed into the measuring cell of the DSC apparatus and during the measurement a mixture of ethanol and air was directed through it (1,2 wt.% of EtOH in air). The heat release associated with the oxidation of ethanol revealed the starting temperature of the catalytic oxidation of ethanol and its dependence on the temperature. The experimental results show that the DSC method is an appropriate method for quick testing of the relative catalytic activity of samples and can be used for guidance of the preparative work.

**Key words:** platinum catalysts, testing catalysts, differential scanning calorimetry, oxidation of volatile organic compounds

### 1 UVOD

Katalizatorji so zelo pomembni v kemijski industriji, saj na njihovi uporabi temelji nad 70% kemijske proizvodnje. Poleg pomembne vloge v produkcijskih sistemih se katalizatorji vedno več uporabljajo pri varovanju okolja. Vloga katalizatorja v procesu je, da poveča reakcijske hitrosti, selektivno pospešuje določeno reakcijo iz niza več možnih reakcij, spremeni kemizem procesa idr. Kompozitni katalizatorji za heterogeno katalizo so sestavljeni iz nosilca in aktivne faze s katalitskimi lastnostmi. Od množine aktivne faze, velikosti njenih delcev, porazdelitve po površini in v porah nosilca, strukture idr. je odvisna aktivnost katalizatorja. Poleg tega pa na lastnosti kompozita vpliva še poroznost, velikost in oblika por, termična in mehanska obstojnost idr. <sup>1</sup>.

Raziskave so bile usmerjene v pripravo in preskušanje nekaterih katalitskih materialov, ki se lahko uporabljajo za pospeševanje oksidacije organskih komponent v zraku - VOC (volatile organic compounds). Te pogosto nastajajo pri termični obdelavi različnih organskih snovi in materialov in uhajajo v okolje. Za preskus delovanja katalizatorja smo uporabili metodo

DSC (diferenčno dinamično kalorimetrijo). Kot modelno substanco za te študije smo uporabili etanol. Zrak, ki je vseboval določeno koncentracijo etanola, smo vodili v merilno celico DSC-aparature, v kateri je bil na mestu vzorca katalizator. Z meritvijo smo spremljali toplotne učinke, ki so bili posledica reakcije oksidacije alkohola na katalizatorju <sup>2</sup>. V razvojnih laboratorjih se katalizatorje preskuša v kompleksnih in dragih aparataturah in tudi pilotnih napravah. Metoda DSC naj bi omogočila hiter pregled nekaterih lastnosti katalizatorja in bila tako pomoč pri preparativnem delu pri razvoju katalizatorjev.

### 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Katalizatorji so bili zasnovani na uporabi žlahtne kovine platine in molekularnega sita kot nosilca. Platino smo z impregnacijsko metodo nanegli na molekularno sito tako, da smo z raztopino heksakloroplatinske (VI) kisline (Kemika, Zagreb) omočili molekularno sito tipa 13X (Linde). S termično obdelavo vzorcev, tj. sušenjem in kalcinacijo na zraku (3 ure pri 500 °C), smo dobili disperzijo platine na molekularnem situ. Za doseganje večjega deleža platine na nosilcu smo impregnacijo

ponovili do 3-krat. Koncentracija platine v vzorcih je bila pri enkratnem nanosu 0,3 oziroma 0,8 in 1,0 mas.% pri dva- in trikratnem nanosu. Vsebnost platine v vzorcih smo spremljali s kemijsko analizo<sup>3,4</sup>. Z DSC-aparatur (Mettler TA 4000, DSC-20) smo ugotavljali toplotne učinke na vzorcih katalizatorja v dinamični atmosferi suhega zraka in zmesi zraka z modelno substanco, tj. etanolom (temperaturni interval 30-550 °C, segrevalna hitrost 10 K·min<sup>-1</sup>, masa vzorca 5 mg). V vseh primerih smo pri pripravi platinskega katalizatorja uporabili isti nosilec, vzorci so se razlikovali le po vsebnosti platine, zato smo pri DSC-meritvah spremljali toplotni efekt/gram katalizatorja. Z metodo BET smo izmerili specifično površino katalizatorja. Kot modelno substanco za simulacijo katalitskih procesov VOC smo izbrali etanol in pripravljali homogeno zmes te organske spojine z zrakom (1,2 mas.% etanola v zraku, pretok 18 l·h<sup>-1</sup>) in jo vodili v merilno celico DSC aparature<sup>5</sup>. Katalizator smo vstavili na vzorčno mesto, na referenčnem mestu pa je bil prazen lonček. Za elektronsko mikroskopijo smo uporabili mikroskop JEOL T 300.

### 3 REZULTATI

S kemijsko analizo smo določili vsebnost platine v vzorcih (4).

**Tabela 1:** Vsebnost platine v vzorcih

**Table 1:** Platinum content of the sample

Vzorec	konc. platine (%)
MS-Pt-K0	0,04
MS-Pt-K3	0,04
MS-Pt-K6	0,04
1xPt	0,3
2xPt	0,8
3xPt	1,0
Indust. katalizator	0,5

Oznaka vzorcev:

MS-Pt-K0.....molekularno sito z vsebnostjo platine 0,04%, nekalciniran

MS-Pt-K3.....molekularno sito z vsebnostjo platine 0,04%, kalciniran 3 ure

MS-Pt-K6..... molekularno sito z vsebnostjo platine 0,04%, kalciniran 6 ur

1xPt.....vzorec molekularnega sita z enkratnim nanosom platine 0,3%

2xPt.....vzorec molekularnega sita z dvakratnim nanosom platine 0,8%

3xPt.....vzorec molekularnega sita z trikratnim nanosom platine 1,0%

Opomba: Vzorci 1xPt, 2xPt, 3xPt so bili po vsakem nanosu platine tri ure kalcinirani.

### 4 DISKUSIJA

Preskušanje katalizatorjev glede aktivnosti, selektivnosti, trajnostne dobe in odpornosti proti katalizatorskim strupom idr. je zelo zahtevna naloga. Pri naši raziskavi ni šlo za celovito in kvantitativno oceno vseh lastnosti vzorcev katalizatorjev, temveč smo želeli



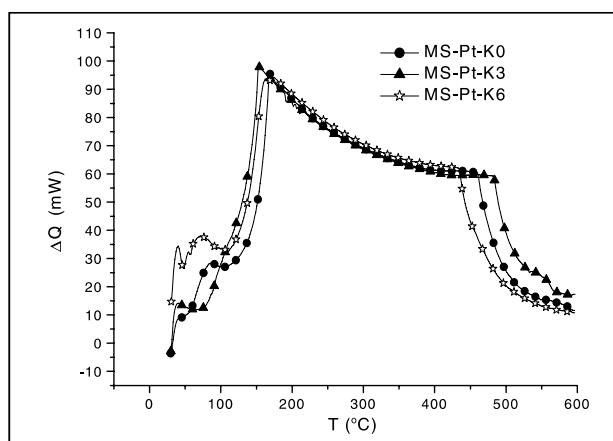
**Slika 1:** Mikrostruktura vzorcev MS, 1xPt, 2xPt, 3xPt

**Figure 1:** Microstructure of samples MS, 1xPt, 2xPt, 3xPt

preveriti uporabnost DSC kot hitre preskusne metode za meritve relativne aktivnosti katalizatorjev in podpora oziroma usmerjanje preparativnega dela priprave katalitskih materialov z metodo večkratne impregnacije keramičnega nosilca. Metoda naj bi omogočila hitro kvalitativno analizo in primerjavo učinkovitosti vzorcev katalizatorja za odstranjevanje različnih organskih komponent iz zraka.

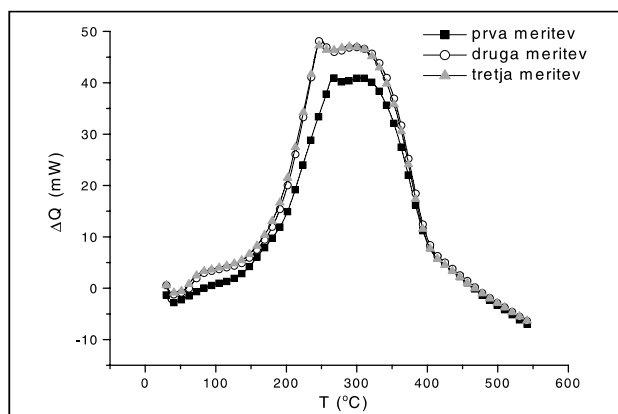
Na molekularno sito tipa 13X smo z impregnacijo z enkratnim ali večkratnim nanosom nanesli platino. Masni del platine je bil 0,3, 0,8 in 1,0 %. Pri vsakem nanosu in nato termični obdelavi pride do manjših sprememb na nosilcu katalizatorja, tj. drobljenja, kar je razvidno iz SEM-posnetkov vzorcev katalizatorja (**slika 1**).

Po impregnaciji smo vzorce sušili in kalcinirali pri čemer se katalizatorji aktivirajo. Pri nanašanju platine z impregnacijo in sušenjem vzorcev smo dobili na površini in v odprtih porah nosilca platinski prekursor, ki smo ga z impregnacijsko raztopino vnesli na pore katalizatorja in v nje. S kalcinacijo vzorcev pri temperaturah nad 485 °C prekursor razpade do elementarne platine. Rezultati DSC-meritev z modelno reakcijo potrjujejo, da čas kalcinacije oziroma aktivacije vpliva na učinkovitost katalizatorjev. Iz meritev je razvidno, da je optimalni čas termične obdelave za vzorce pripravljenih platinskih katalizatorjev 3 ure pri 500 °C, saj nam tako pripravljeni vzorci katalizatorja začno delovati pri najnižji tempe-



**Diagram 1:** Vpliv časa kalcinacije na učinkovitost katalizatorjev

**Diagram 1:** Influence of calcination time on catalyst efficiency



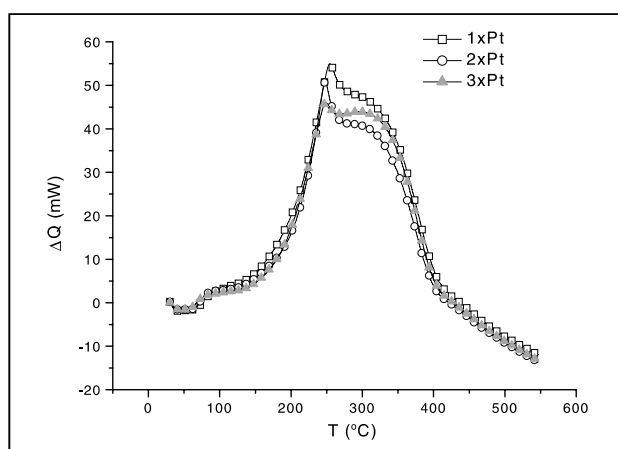
**Diagram 2:** Spremljanje ponovljivosti meritve za vzorec 3xPt  
**Diagram 2:** Repeatability of measurements

raturi (**diagram 1**). Rezultati meritev, ki so prikazani na **diagramu 1**, so bili dobljeni pri koncentraciji 3,5 mas.% etanola. Pri opravljenih meritvah je bil sproščen toplotni tok višji od merilnega območja aparature, vendar sta z diagrama razvidna začetek in konec dogajanj na katalizatorju, kar je zadostovalo za usmerjevalne poskuse. Pri vseh nadaljnjih meritvah smo koncentracijo etanola znižali na 1,2 mas.%.

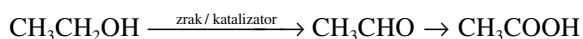
Posamezni vzorec, ki je bil popreje že posušen in kalciniran, smo dodatno izpostavili trem zaporednim meritvam v temperaturnem intervalu od 25 do 550 °C (**diagram 2**). Iz meritev je razvidno, da se vzorci pri prvi meritvi še dodatno aktivirajo, druga in tretja meritev pa sta skoraj identični.

Rezultati meritev so podani v obliki krivulj, ki prikazujejo odvisnost toplotnega toka od temperature. Pri segrevanju plinske zmesi v prisotnosti katalizatorja smo dobili pri določeni temperaturi odklon v eksotermni smeri, ko je stekla reakcija oksidacije na katalizatorju.

Na osnovi literaturnih podatkov je znano, da poteka termična oksidacija etanola po naslednji reakcijski shemi (7):



**Diagram 3:** Primerjava učinkovitosti katalizatorjev  
**Diagram 3:** Comparing catalysts' efficiency



Pri etanolu, kot tudi pri drugih alkoholih, lahko poteče popolna oksidacija do ogljikovega dioksida in vode, če jih sežgemo v zraku.

Za vrednotenje primernosti katalizatorja je zelo značilna začetna temperatura in strmina naklona. Začetna temperatura nam pove, pri kateri temperaturi postane katalizator dovolj aktiven za reakcijo oksidacije. Bolj aktivni katalizatorji bodo začeli pospeševati reakcijo pri nižji temperaturi. Za celovito oceno katalizatorja moramo upoštevati tudi procese staranja in izgube aktivnosti, ki so pri katalizatorjih z visokimi začetnimi aktivnostmi ponavadi bolj izraženi. Čeprav smo želeli preizkusiti postopke priprave disperzij platine na keramičnem nosilcu po metodi impregnacije, smo v tej fazi ugotavljali samo začetne aktivnosti katalizatorja in se nismo ukvarjali z dinamiko njihovega zmanjševanja v daljših časovnih intervalih.

Naklon krivulje v spodnjem delu temperaturnega intervala nam ponazarja homogenost katalizatorja. Pri zelo homogenem materialu se krivulja po začetni temperaturi strmo dviga zato, ker je površina katalizatorja homogena in približno enako aktivna. Položnejši potek krivulje kaže na nehomogenost produkta oziroma razlike v aktivnosti posameznih delov katalizatorja (**diagram 3**). Deli katalizatorja so manj aktivni in šele pri višjih temperaturah katalizirajo oksidacijo. Zaradi nastanka intermediatov in njihove oksidacije dobimo na krivuljah več vrhov <sup>7</sup>. Eksotermni odkloni dosežejo pri neki temperaturi maksimum, nato pa se začno zmanjševati. To zmanjševanje še ne pomeni, da se je v teh razmerah katalizator že deaktiviral, temveč da prihaja do heterogene reakcije oksidacije VOC tudi na drugih delih naprave oziroma da prihaja do homogene oksidacije etanola v plinski fazi, ker je temperatura že dovolj visoka. Vnetišče etanola je pri 425 °C <sup>6</sup>.

Metoda DSC se lahko uporabi tudi za direktno in podrobno primerjavo dveh katalizatorjev pri neki modelni reakciji. V tem primeru lonček za referenčno substanco ni prazen, temveč vanj namestimo drug katalizator. Tako med seboj z eno meritvijo primerjamo dva katalizatorja, ki sta izpostavljena popolnoma enakim pogojem. V primeru, da ni odklona DSC-signala, sta oba katalizatorja enako aktivna. Eksotermni odklon kaže na višjo oziroma zgodnejšo aktivnost katalizatorja na vzorčnem mestu kot tistega na referenčnem mestu in nasprotno.

## 5 SKLEP

Z metodo impregnacije in kasnejše termične obdelave smo pripravili katalitske materiale z vsebnostjo od 0,3 do 1,0 mas.% platine na molekularnem situ 13X in jih poleg kemijske analize preizkusili še z DSC. Ta metoda preskušanja katalizatorja z modelno substanco je primerna za oceno katalitskih lastnosti. Iz meritev dobimo podatek o najnižji temperaturi, pri kateri katali-

zator postane aktiven in iz naklona krivulje vpogled v homogenost katalitskega materiala. Metoda preskušanja katalizatorjev z DSC je primerna za primerjavo lastnosti katalizatorjev med seboj, ker je hitra in občutljiva, zato so rezultati lahko podpora pri preparativnem delu in razvoju katalizatorjev, vendar ne more nadomestiti drugih klasičnih metod preskušanja katalizatorjev.

## 6 LITERATURA

- <sup>1</sup> Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Ed. Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim, 1999 Electronic Release
- <sup>2</sup> H. J Rafson, Odor and VOC Control Handbook, McGraw-Hill, New York, 1998, 8.31-8.66
- <sup>3</sup> Q. Zhang, K. Chuang, Ind. Eng. Chem. Res., 37 (1998) 3343-3349
- <sup>4</sup> E. B. Sandell, Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2<sup>nd</sup> Ed., Interscience Publisher, New York, 1950, 431-437
- <sup>5</sup> Operating Instruction TA 4000 System, Mettler Toledo, Version 6,3
- <sup>6</sup> Merck, ChemDAT<sup>®</sup>, 2000/1
- <sup>7</sup> G. C. Hill, J. S. Holman, Chemistry in Context, 4<sup>th</sup> Ed., Nelson, Glasgow, 1995, 415, 526-527