

PODSTAWY METODY SSITKA

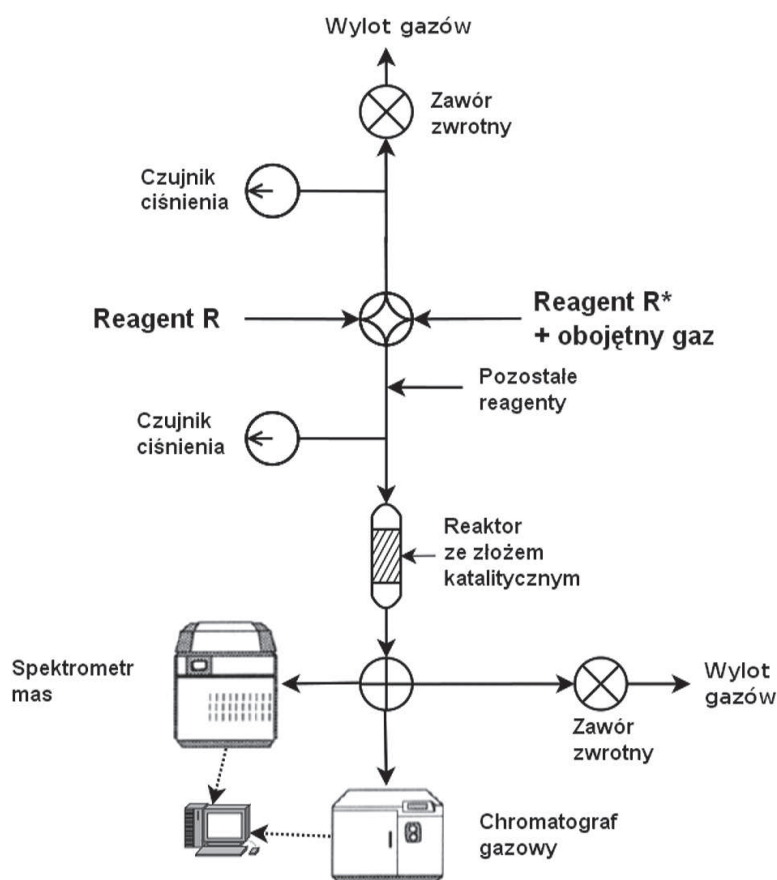
Niniejsza praca dostarcza czytelnikowi podstawowych informacji na temat metody badawczej stosowanej w katalizie heterogenicznej i bardzo często określanej akronimem SSITKA, który wywodzi się od anglojęzycznej nazwy – *steady state isotopic transient kinetic analysis* (w tłumaczeniu na język polski – *analiza kinetyczna izotopowych zaburzeń w stanie stacjonarnym*). W siedmiu podrozdziałach przedstawiono główne aspekty związane ze specyfiką i problematyką eksperymentu oraz możliwościami poznawczymi płynącymi z zastosowania do analizy wielu ważnych z punktu widzenia rozwoju przemysłu procesów chemicznych.

1. Wprowadzenie

Metoda SSITKA została opracowana przez Happela [1], Bennetta [2] i Biloena [3] na przełomie lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych dwudziestego wieku. Wykorzystuje ona trwałe izotopy pierwiastków do badań kinetycznych reakcji przebiegających na powierzchni katalizatorów. Podstawę metody stanowi przełączenie pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym. Przełączenie wykonywane jest w warunkach izotermicznych, izobarycznych i nie może zaburzać szybkości przepływu oraz powodować zmian stężenia substratów, półproduktów oraz produktów reakcji zarówno w fazie gazowej, jak i zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora. Spełniając te warunki można uzyskać wiele unikalnych, a przez to cennych informacji dotyczących mechanizmu oraz substratów, półproduktów i produktów reakcji obecnych na powierzchni „pracującego” katalizatora [4-8]. Możliwe jest między innymi wyznaczenie średniego czasu życia oraz powierzchniowego stężenia substratów, półproduktów i produktów reakcji, a także innych parametrów, takie jak: liczba miejsc aktywnych, szybkość reakcji i energia aktywacji oraz wskazanie czy powierzchnia katalizatora jest homogeniczna czy heterogeniczna ze względu na obecne miejsca aktywne.

2. Wymagania aparaturowe

Metoda SSITKA wymaga zastosowania aparatury pomiarowej (Rys. 1) wyposażonej w układ dozowania reagentów zapewniający odpowiedni skład i szybkość podawania mieszaniny jak również wykonanie przełączenia pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym. W tym celu stosowane są masowe regulatory przepływu oraz automatyczne zawory o krótkim czasie odpowiedzi. Następnym istotnym elementem jest reaktor ze złożem katalitycznym. Proponowane są dwa typy reaktorów: reaktor przepływowy z całkowitym wymieszaniem fazy gazowej CSTR (continuous-stirred tank reactor) i mikro-reaktor o przepływie tłokowym micro-PFR (plug-flow reactor) [4,6,9-11]. Idealnym rozwiązaniem byłoby zastosowanie reaktora CSTR, który dzięki dużej szybkości przepływu i wielokrotnej recyrkulacji mieszaniny reakcyjnej pozwala zarówno na wyeliminowanie gradientu stężeń w złożu katalizatora, jak również na wyeliminowanie dyfuzji zewnętrznej oraz zminimalizowanie dyfuzji wewnętrznej w cząstkach katalizatora. Jednakże, układ taki w porównaniu do reaktora PFR jest technicznie bardziej skomplikowany i co jest najistotniejsze, duża szybkość przepływu mieszaniny reakcyjnej oraz znaczna jej objętość wymaga zastosowania ogromnych ilości bardzo drogich izotopowo-znaczonych reagentów, jak również może powodować problemy z prawidłową detekcją. Z powodu tych niedogodności mikro-PFR stał się podstawowym, powszechnie stosowanym reaktorem do badań metodą SSITKA [4,9]. Ograniczenie do niezbędnego minimum grubości złoża w reaktorze pozwala zminimalizować gradient stężeń, a pojawiający się problem oporów dyfuzyjnych pomiędzy cząstkami katalizatora eliminowany jest przez zastosowanie dużej szybkości przepływu. Innym sposobem może być wprowadzenie mieszaniny do reaktora w sposób radialny lub bezpośrednio w głąb złoża katalizatora.

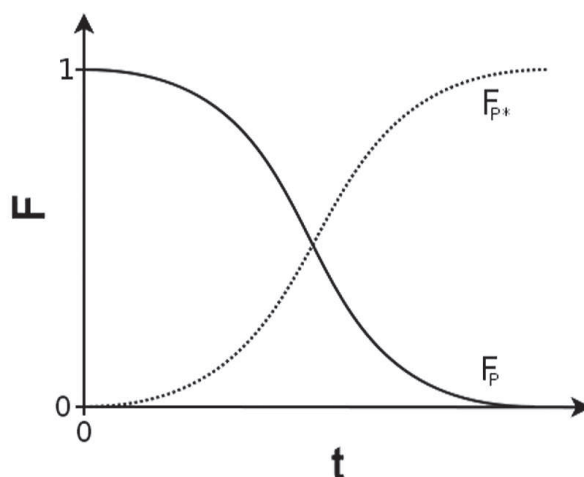


Rys. 1. Typowy układ pomiarowy stosowany w metodzie SSITKA [4].

Ostatni element aparatury pomiarowej stanowi układ detekcji składu izotopowego mieszaniny poreakcyjnej – spektrometr mas. Dodatkowo, w przypadku bardziej złożonych mieszanin do analizy wykorzystywany jest chromatograf gazowy. Całość aparatury pomiarowej uzupełniają systemy kontroli i regulacji ciśnienia i temperatury zapewniające warunki izobaryczne i izotermiczne w czasie pomiaru.

3. Eksperyment

Podstawę eksperymentu w metodzie SSITKA stanowi izotopowe przełączenie pomiędzy dwoma strumieniami mieszaniny reakcyjnej zawierającej ten sam reagent ale o innym składzie izotopowym. Tego typu operacja wykonywana jest przez automatyczny zawór czterodrogowy umieszczony bezpośrednio przed reaktorem. Efekty tej czynności (Rys. 2) obserwowane są na wylocie z reaktora, poprzez analizę składu mieszaniny poreakcyjnej spektrometrem mas. W punkcie oznaczonym wartością zero, nastąpiło przełączenie, reagent R został zastąpiony reagentem R* o innym składzie izotopowym, co zaowocowało zmianą składu izotopowego produktu. Na wylocie z reaktora obserwowany jest spadek stężenia produktu ze „starym” izotopem P oraz wzrost z „nowym” izotopem P*. Opóźnienie sygnału w stosunku do punktu przełączenia, związane jest z przebywaniem cząsteczek na powierzchni katalizatora. Wielkość opóźnienia pomiędzy zanikiem „starego” izotopu a pojawieniem się „nowego” zawsze powinna być taka sama, wtedy mamy pewność, że pomiar został przeprowadzony prawidłowo.



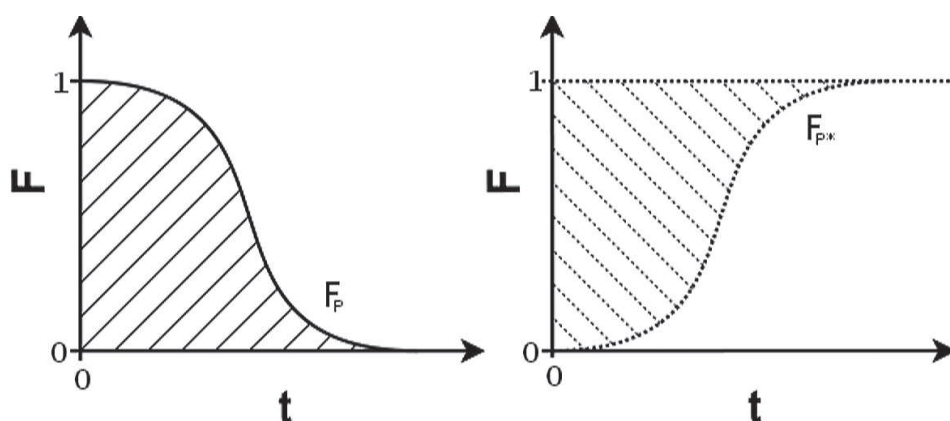
Rys. 2. Charakterystyczne wyniki uzyskiwane podczas izotopowego przełączenia [4].

4. Analiza wyników

Podstawowym parametrem kinetycznym uzyskiwanym przy użyciu metody SSITKA jest średni czas życia/przebywania półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji na powierzchni katalizatora (τ_p), określany w oparciu o wielkość powierzchni pod krzywą ilustrującą zmianę stężenia produktu ze „starym” izotopem (F_p) lub nad krzywą produktu z „nowym” izotopem (F_{p^*}) w funkcji czasu jaki upłynął od przełączenia (Rys. 3):

$$\tau_p = \int_0^{\infty} F_p dt = \int_0^{\infty} (1 - F_{p^*}) dt \quad (1)$$

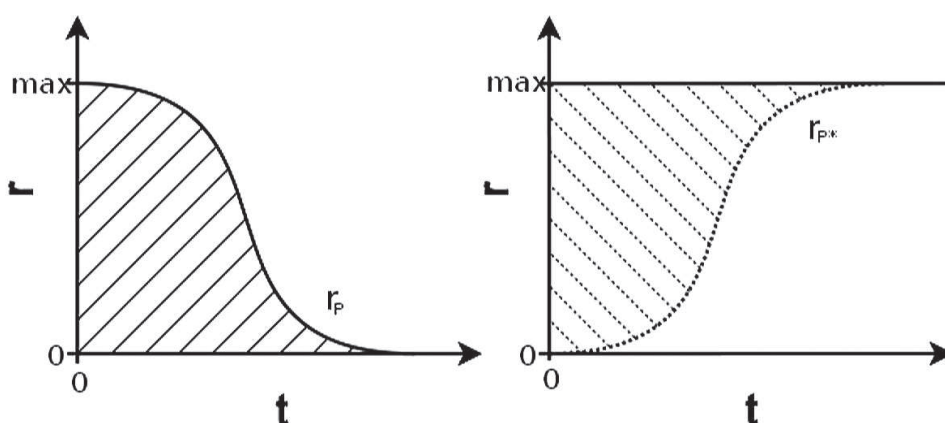
W przypadku reakcji, którym towarzyszy odwracalna adsorpcja jednego lub większej liczby substratów reakcji, można również w podobny sposób wyznaczyć ich średni czas życia/przebywania na powierzchni katalizatora (τ_R).



Rys. 3. Wyznaczanie średniego czasu życia półproduktów reakcji [4].

Następnym kluczowym parametrem wyznaczanym przy użyciu metody SSITKA jest powierzchniowe stężenie półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji (N_P). Wartości powierzchniowego stężenia określane są w oparciu o wielkość powierzchni pod krzywą ilustrującą zmianę szybkości tworzenia produktu ze „starym” izotopem (r_P) lub nad krzywą produktu z „nowym” izotopem (r_{P^*}) w funkcji czasu jaki upłynął od przełączenia pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym (Rys. 4):

$$N_P = \int_0^{\infty} r_P dt = \int_0^{\infty} (1 - r_{P^*}) dt \quad (2)$$



Rys. 4. Wyznaczanie powierzchniowego stężenia półproduktów reakcji [4].

W praktyce powierzchniowe stężenie najczęściej określane jest na podstawie wartości średniego czasu życia:

$$N_P = r_P \tau_P \quad (3)$$

W przypadku reakcji, którym towarzyszy odwracalna adsorpcja jednego lub większej liczby substratów reakcji, jest również możliwe wyznaczenie ich powierzchniowego stężenia (N_R).

Odniesienie wartości powierzchniowego stężenia substratów (N_R) i półproduktów (N_P) reakcji do stężenia (liczby) miejsc aktywnych (N_{Chem}) na powierzchni katalizatora najczęściej określanym na podstawie chemisorpcji cząsteczek sond, pozwala określić stopień pokrycia powierzchni substratami (θ_R) i półproduktami (θ_P) reakcji:

$$\Theta_P = \frac{N_P}{N_{Chem}} \quad (4)$$

Bazując na równaniu szybkość tworzenia produktu P można wyrazić jako:

$$r_P = \frac{1}{\tau_P} N_P = kN_P \quad (5)$$

gdzie parametr k jest określanym mianem reaktywności lub stałej szybkości reakcji pseudo-pierwszego rzędu [4,12-14]. Jednakże, k nie tylko zależy od temperatury ale również od ciśnienia cząstkowego, więc jest pewną formą szybkości reakcji na jednym miejscu aktywnym – TOF (*turnover frequency*) w literaturze [5,14] podawanej z indeksem ITK (*isotopic transient kinetic*). TOF_{ITK} to szybkość reakcji odniesiona do liczby półproduktów obecnych na powierzchni „pracującego” katalizatora, przez co w lepszy sposób opisuje proces katalityczny niż szybkość reakcji odniesiona do liczby powierzchniowych atomów metalu TOF_{Chem} określonych na podstawie chemisorpcji w warunkach dalece różnych od warunków reakcji. Ponadto, w pracy [15] zaproponowano parametr określanym jako TOF_{Site} – szybkość reakcji odniesiona do całkowitej liczby miejsc aktywnych (adsorpcyjnych) na powierzchni katalizatora, które są dostępne dla cząsteczek reagenta. Pewne cząsteczki reagenta pomimo adsorpcji na powierzchni katalizatora mogą ponownie desorbować do fazy gazowej nie ulegając przereagowaniu. Powoduje to zniżenie całkowitej liczby miejsc aktywnych (adsorpcyjnych) wyznaczonej na podstawie liczby półproduktów obecnych na powierzchni katalizatora. Jednakże, miejsca te nie wnoszą istotnego wkładu do szybkości reakcji, tak więc mogą zostać pominięte. TOF_{Chem} , TOF_{Site} i TOF_{ITK} można połączyć relacją [15]:

$$TOF_{Chem} \leq TOF_{Site} \leq TOF_{ITK} \quad (6)$$

Generalnie, wartości TOF_{Chem} są znacznie mniejsze od TOF_{Site} , za wyjątkiem sytuacji, gdy liczba miejsc aktywnych dokładnie odpowiada liczbie powierzchniowych atomów metalu. Z drugiej strony, TOF_{ITK} jest zawsze większa od TOF_{Site} , z wykluczeniem sytuacji, gdy liczba miejsc adsorpcyjnych dostępnych dla cząsteczek reagenta jest równa liczbie półproduktów obecnych na powierzchni katalizatora.

Przekształcając wykładnicze równanie Arrheniusa:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (7)$$

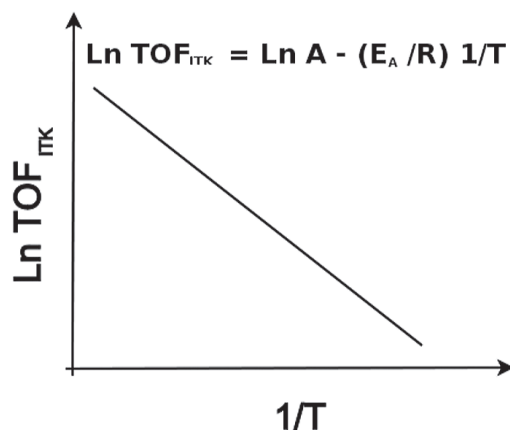
gdzie:

- k – stała szybkości reakcji,
- A – wielkość stała dla danego układu,
- E_A – energia aktywacji,
- T – temperatura,
- R – stała gazowa,

do postaci liniowej:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (8)$$

oraz zastępując parametr k wyznaczonymi doświadczalnie wartościami TOF_{ITK} , można określić energię aktywacji badanego procesu katalitycznego (Rys. 5).

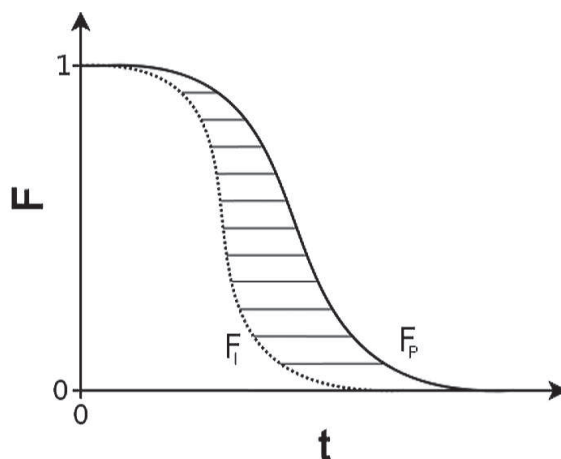
Rys. 5. Wykres Arrheniusa dla wartości TOF_{ITK} .

5. Główne problemy eksperymentalne

Przeprowadzenie eksperymentu pomimo spełnienia podstawowego założenia, jakim jest nie-naruszalność stanu stacjonarnego badanej reakcji w momencie przełączenia pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym, wymaga również uwzględnienia innych aspektów. Jednym z nich jest rozmycie fazy gazowej na drodze od dozującego zaworu przełączającego do detektora. Układ pomiarowy zawsze posiada pewną objętość i w momencie przełączenia zaworu odpowiedzialnego za zamianę izotopów, detekcja efektów przełączenia następuje z pewnym opóźnieniem. Ponadto, może dochodzić do wstecznego wymieszania fazy gazowej w układzie reakcyjnym oraz niemożliwe jest wykonanie przełączenia w sposób idealny, czyli tak, aby „stary” izotop natychmiast znikł, a w jego miejsce pojawiał się „nowy”. Z tych powodów stosowane są metody pozwalające na korekcję wyników o rozmycie fazy gazowej. Najczęściej do mieszaniny reakcyjnej dodawany jest gaz lub gazy obojętne nieadsorbujące się na powierzchni katalizatora. W momencie przełączenia następuje również przerwa w dozowaniu gazu obojętnego albo zamiana w przypadku zastosowania dwóch różnych. Opóźnienie sygnału pochodzącego od gazu obojętnego w stosunku do momentu przełączenia odpowiada wielkości rozmycia fazy gazowej (Rys. 6). Odejmując od wielkości opóźnienia produktu (F_P) wielkość opóźnienia gazu obojętnego (F_I) w łatwy sposób można wyznaczyć średni czas życia półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji:

$$\tau_P = \int_0^{\infty} F_P dt - \int_0^{\infty} F_I dt \quad (9)$$

a na jego podstawie pozostałe parametry kinetyczne.

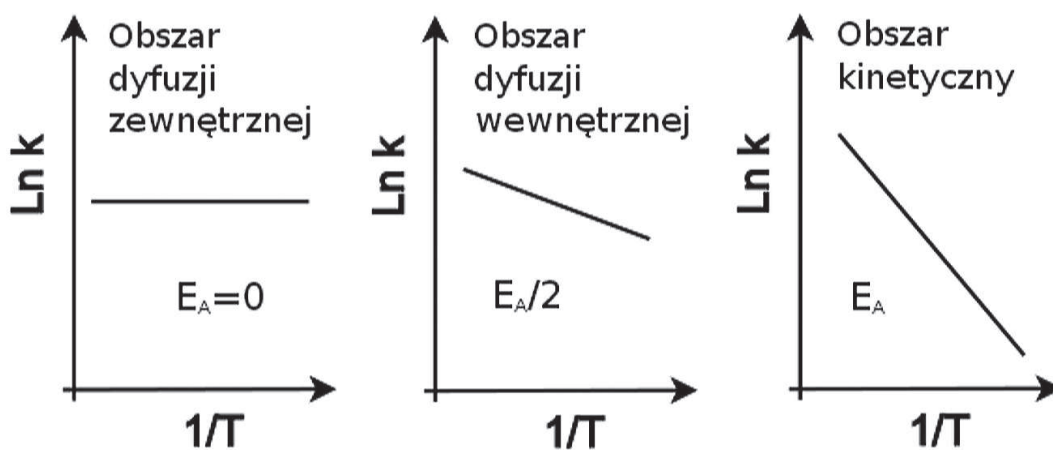


Rys. 6. Korekcja na rozmycie fazy gazowej [4].

Pewnej ostrożności wymaga interpretacja wyników zastosowania izotopów lekkich pierwiastków, w szczególności dotyczy to wodoru [4-5]. Wymiana wodoru/deuter może zakłócać stan stacjonarny reakcji, a przez to uniemożliwiać prawidłowe wyznaczenie parametrów kinetycznych. Powodem są znaczne różnice kinetyczne i termodynamiczne, wynikające ze stosunkowo dużych różnic masowych i energetycznych pomiędzy tymi izotopami.

Kolejne ograniczenie dotyczy zastosowania izotopów tlenu do badania katalizatorów tlenkowych lub zawierających nośnik tlenkowy. Zachodząca wymiana pomiędzy tlenem fazy gazowej a tlenem z sieci krystalicznej może utrudnić lub nawet uniemożliwić określenie średniego czasu życia i powierzchniowego stężenia półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji.

Wyznaczane wartości parametrów kinetycznych powinny być wolne od wpływu efektów wynikających z procesów fizycznych przenoszenia masy i ciepła [16]. Szczególne utrudnienia może stwarzać szybkość dyfuzji reagentów przez granicę faz. Znacznie wolniejszy transport cząsteczek od szybkości ich przereagowania prowadzi do wytworzenia gradientu stężeń na granicy pomiędzy fazą objętościową a zewnętrzną powierzchnią katalizatora oraz pomiędzy zewnętrzną i wewnętrzną powierzchnią – w porach katalizatora. Jeżeli, etapem limitującym proces katalityczny jest szybkość dyfuzji z fazy objętościowej, to mówimy o przebiegu reakcji w tzw. obszarze dyfuzji zewnętrznej, podczas gdy o szybkości reakcji decyduje dyfuzja w porach katalizatora to znajdujemy się w obszarze dyfuzji wewnętrznej. W celu prawidłowego pomiaru parametrów kinetycznych należy sprawdzić czy katalizator pracuje w tzw. obszarze kinetycznym, gdzie o szybkości procesu decyduje tylko i wyłącznie szybkość reakcji powierzchniowej. W warunkach, gdy o szybkości procesu katalitycznego decyduje szybkość dyfuzji zewnętrznej to szybkość reakcji jest praktycznie niezależna od temperatury, energia aktywacji wynosi zero (Rys. 7). Natomiast, w obszarze dyfuzji wewnętrznej współczynnik temperaturowy w równaniu Arrhenius jest równy połowie energii aktywacji.



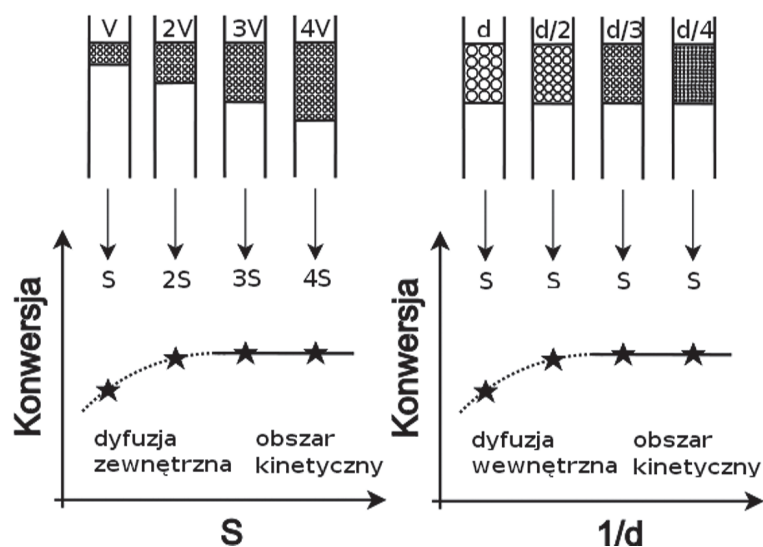
Rys. 7. Wykres Arrheniusa dla różnych obszarów reakcji katalitycznej [16].

Modelując w odpowiedni sposób takimi parametrami jak:

- szybkość przepływu mieszaniny reakcyjnej (S),
- objętość złoża katalizatora (V),
- wielkość cząstek katalizatora (d),

można tak dobrać ich wartości aby układ pracował w obszarze kinetycznym. Na podstawie proporcjonalnych zmian szybkości przepływu i objętości złoża, a więc przy zachowaniu stałego czasu kontaktu ($\tau_K = S/V$) oraz nie zmieniając warunków dyfuzji wewnętrznej (wielkości cząstek katalizatora) określany jest zakres dyfuzji zewnętrznej (Rys. 8). Natomiast, do analizy dyfuzji

wewnętrznej stosowana jest różna wielkość cząstek katalizatora, przy zachowaniu takiego samego czasu kontaktu, stałą szybkość przepływu oraz objętości złoża katalizatora.



Rys. 8. Eksperymentalna analiza obszarów reakcji katalitycznej [16].

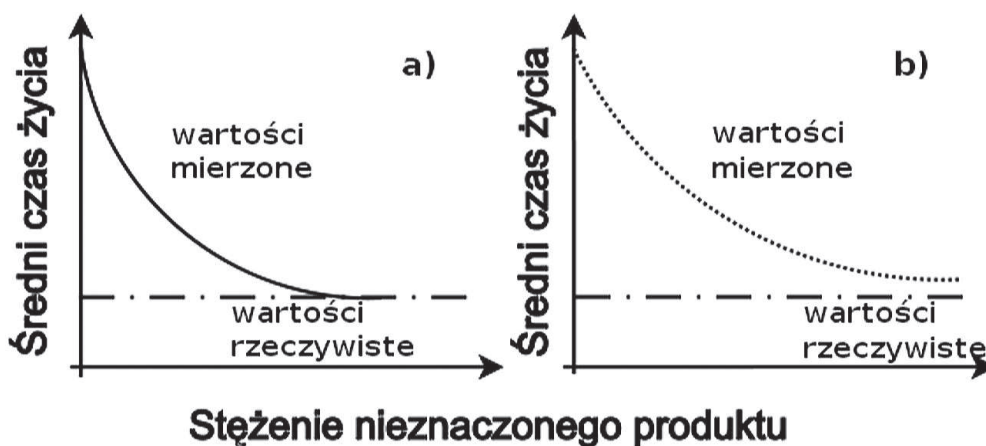
Zjawiskiem silnie komplikującym badania metodą SSITKA jest readsorpcja produktów reakcji, która może zachodzić zarówno na aktywnych jak i nieaktywnych miejscach katalizatora. Powoduje zawyżanie wartości średniego czasu życia i powierzchniowego stężenia półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji. Wyróżnia się dwa rodzaje readsorpcji: na powierzchni ziaren katalizatora i wewnątrz ich porów. Pierwsza z nich identyfikowana jest na podstawie wartości średniego czasu życia półproduktów reakcji określonych dla różnych grubości złoża katalizatora lub przy różnych obciążeniach katalizatora. Jej obecność można zminimalizować poprzez zmniejszenie grubości złoża katalizatora lub zwiększenie obciążenia katalizatora. Ponadto, wykonując serie pomiarów dla różnej grubości złoża katalizatora lub przy różnym obciążeniu katalizatora i ekstrapolując uzyskane wyniki (Rys. 9) można skorygować wartości średniego czasu życia o wielkość readsorpcji na powierzchni ziaren katalizatora [4-5]. Niestety, w przypadku readsorpcji w porach katalizatora ta metoda staje się nieprzydatna. Readsorpcję produktu reakcji zarówno w porach jak i na powierzchni ziaren katalizatora identyfikuje się dodając do mieszaniny reakcyjnej nieznaczony izotopowo produkt reakcji, którego zadaniem jest konkurowanie o miejsca readsorpcyjne z powstającym w czasie reakcji izotopowo-znaczonym produktem [4].



Rys. 9. Metoda korekcji wartości średniego czasu życia półproduktów o wielkość readsorpcji produktów na powierzchni ziaren katalizatora [4].

Jeśli do readsorpcji dochodzi jedynie na miejscach nieaktywnych, to zwiększenie stężenia nieznaczanego produktu powoduje zmniejszenie średniego czasu życia do wartości granicznej, odpowiadającej rzeczywistej wartości średniego czasu życia (Rys. 10a). Jednakże, kiedy readsorpcja zachodzi na aktywnych miejscach to wartość średniego czasu życia tylko zbliża się asymptotycznie do wartości granicznej i jest niemożliwe jego prawidłowe określenie (Rys. 10b). W przypadku obecność różnych miejsc readsorpcyjnych prawidłowa interpretacja wyników staje się dużo bardziej skomplikowana, a czasami praktycznie niemożliwa.

Bardzo silna adsorpcja takich reagentów jak tlenek węgla w reakcji jego uwodornienia [17] lub wodór w syntezie amoniaku [18] prowadzi do pojawienia się tzw. efektu chromatograficznego, czyli znacznego ich opóźnienia na wylocie z reaktora. Sprzyjające warunki stwarza obecność dużych powierzchni adsorpcyjnych na ściankach reaktora i w złożu katalizatora, co powoduje pojawienie się gradientu stężeń wymienianych izotopów wzdłuż długości reaktora i złoża katalitycznego. Idealnym rozwiązaniem tego problemu byłoby zastosowanie reaktora bezgradientowego CSTR, natomiast stosując reaktor PRF należy dążyć do minimalizacji jego powierzchni wewnętrznej i stosować dużą szybkość przepływu mieszaniny reakcyjnej.

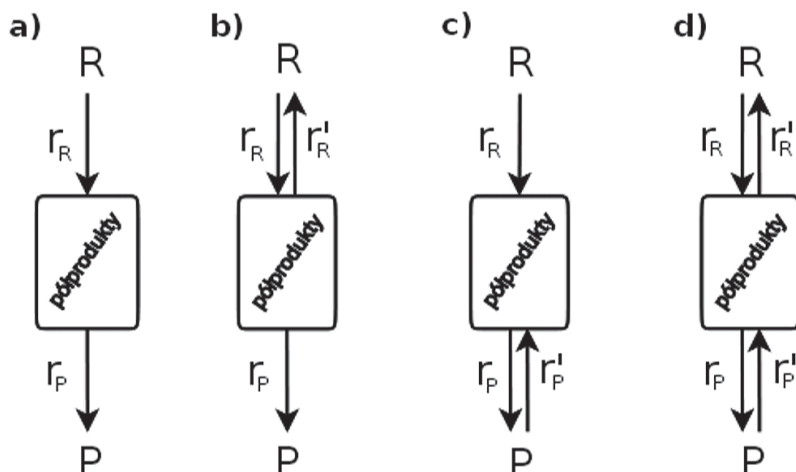


Rys. 10. Korekcja wartości średniego czasu życia półproduktów w przypadku readsorpcji produktu reakcji na miejscach nieaktywnych (a) i aktywnych (b) katalitycznie [4].

6. Rozważania teoretyczne

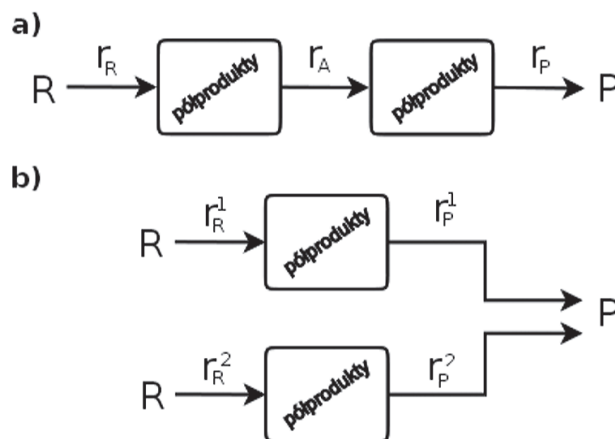
W metodzie SSITKA powierzchnia katalizatora rozważana jest jako układ wzajemnie powiązanych ze sobą obszarów (basenów) i gdzie oddzielny obszar istnieje dla każdego rodzaju miejsca katalitycznie aktywnego lub zaadsorbowanego półproduktu reakcji [4-6]. W najprostszym przypadku, gdy powierzchnia katalizatora jest homogeniczna, występuje jeden rodzaj miejsc aktywnych i reakcja katalityczna przebiega poprzez jeden zaadsorbowany półprodukt – odpowiada jej model z pojedynczym obszarem. Jednakże, w zależności od tego czy reakcja katalityczna i poprzedzająca ją adsorpcja substratów jest odwracalna czy nieodwracalna, to ten model powierzchni można rozszerzyć do czterech wariantów (Rys. 11) odpowiednich dla:

- nieodwracalnej reakcji poprzedzonej nieodwracalną adsorpcją reagentów na powierzchni katalizatora (Rys. 11a),
- nieodwracalnej reakcji poprzedzonej odwracalną adsorpcją reagentów na powierzchni katalizatora (Rys. 11b),
- odwracalnej reakcji poprzedzonej nieodwracalną adsorpcją reagentów na powierzchni katalizatora (Rys. 11c),
- odwracalnej reakcji poprzedzonej odwracalną adsorpcją reagentów na powierzchni katalizatora (Rys. 11d).



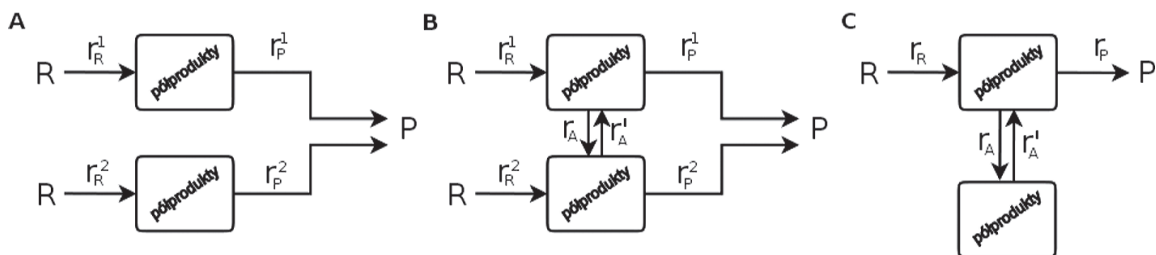
Rys. 11. Możliwe modele powierzchni katalizatora z pojedynczym obszarem [4].

W przypadku, gdy na powierzchni katalizatora są obecne dwa rodzaje miejsc aktywnych i/lub dwa rodzaje półproduktów reakcji to liczba możliwych modeli układu obszarów na powierzchni katalizatora znacznie się zwiększa. Generalnie, można wyróżnić dwie grupy (Rys. 12):
 modele powierzchni katalizatora z obszarami w ułożeniu szeregowym
 modele powierzchni katalizatora z obszarami w ułożeniu równoległym.



Rys. 12. Modele powierzchni katalizatora z dwoma obszarami w ułożeniu (a) szeregowym i (b) równoległym [4].

Ponadto, modele równoległe mogą występować w jednej z trzech różnych kombinacji: A, B i C (Rys. 13). Podobnie, jak dla pojedynczego obszaru uwzględnienie procesów odwracalnych znacznie zwiększa ilość możliwych modeli powierzchni katalizatora.



Rys. 13. Modele powierzchni katalizatora z obszarami w ułożeniu równoległym [4].

Rozważając nieodwracalną reakcję, którą poprzedza nieodwracalna adsorpcja reagentów na powierzchni katalizatora i przyjmując maksymalnie dwa rodzaje możliwych miejsc aktywnych i/lub dwa rodzaje półproduktów reakcji, Shannon i Goodwin [4] określili relacje matematyczne pomiędzy następującymi parametrami:

- zmianą stężenia produktu następującą po przełączeniu pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym (F_P),
- szybkością tworzenia produktu reakcji (r_P),
- szybkością tworzenia półproduktu (r_A),
- szybkością zużycia substratu reakcji (r_R),
- średnim czasem życia półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji (τ_P),
- średnim czasem życia półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji w obrębie jednego obszaru (τ_A),
- powierzchniowym stężeniem półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji (N_P),
- powierzchniowym stężeniem półproduktów prowadzących do powstania produktu reakcji w obrębie jednego obszaru (N_A).

Model z pojedynczym obszarem (Rys. 11a):

$$F_P = \exp(-t/\tau_P) \quad (10)$$

$$\tau_P = \left(\frac{r_P}{N_P} \right)^{-1} \quad (11)$$

$$r_P = r_R \quad (12)$$

Model z dwoma obszarami w ułożeniu szeregowym (Rys. 12a):

$$F_P = \left[\left(\frac{\tau_A^1}{\tau_A^1 - \tau_A^2} \right) \exp(-t/\tau_P) \right] - \left[\left(\frac{\tau_A^1}{\tau_A^1 - \tau_A^2} \right) \exp(-t/\tau_P) \right] \quad (13)$$

$$\tau_P = \left(\frac{r_P}{N_A^1} \right)^{-1} + \left(\frac{r_P}{N_A^2} \right)^{-1} \quad (14)$$

$$r_P = r_R = r_A^1 \quad (15)$$

Model z dwoma obszarami w ułożeniu równoległym (Rys. 12b):

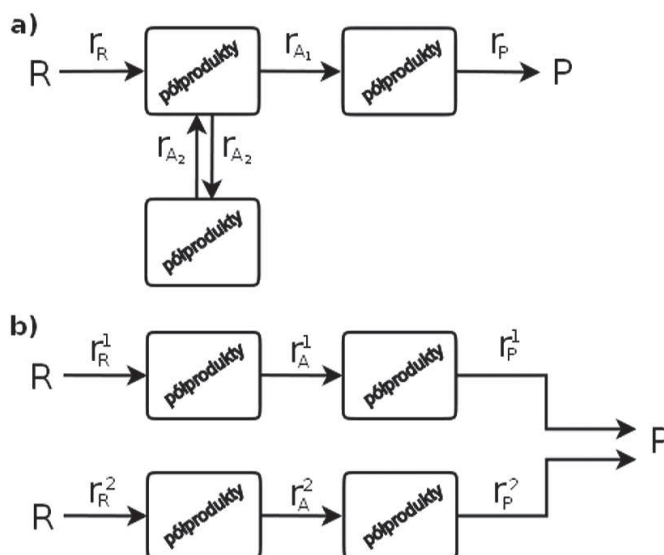
$$F_P = \left[\left(\frac{N_A^1}{N_A^1 - N_A^2} \right) \exp(-t/\tau_A^1) \right] - \left[\left(\frac{N_A^1}{N_A^1 - N_A^2} \right) \exp(-t/\tau_A^2) \right] \quad (16)$$

$$\tau_P = \left(\frac{N_A^1}{N_A^1 + N_A^2} \right) \tau_A^1 + \left(\frac{N_A^2}{N_A^1 + N_A^2} \right) \tau_A^2 \quad (17)$$

$$r_P^1 = r_R^1 \quad (18)$$

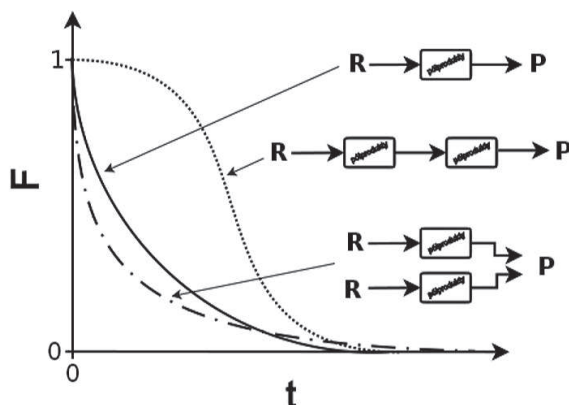
$$r_P^2 = r_R^2 \quad (19)$$

Obecność trzech lub większej liczby rodzajów miejsc aktywnych i/lub różnych rodzajów półproduktów na powierzchni katalizatora powoduje drastyczny wzrost liczby możliwych modeli układu obszarów. Mogą występować nie tylko równoległe i szeregowe ułożenia obszarów, ale również ich kombinacje, np. jak na Rys. 14.



Rys. 14. Przykłady modeli powierzchni katalizatora zawierające kombinacje ułożenia szeregowego i równoległego obszarów [4,11].

Określenie dla danego procesu katalitycznego modelu układu obszarów pozwala uzyskać informacje na temat homogeniczności lub heterogeniczności powierzchni katalizatora oraz na temat mechanizmu i drogi przebiegu reakcji. Najprostszy sposób [4] polega na analizie kształtu krzywych przedstawiających zmianę stężenia produktu w funkcji czasu jaki upłynął od przełączenia pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym (Rys. 15).

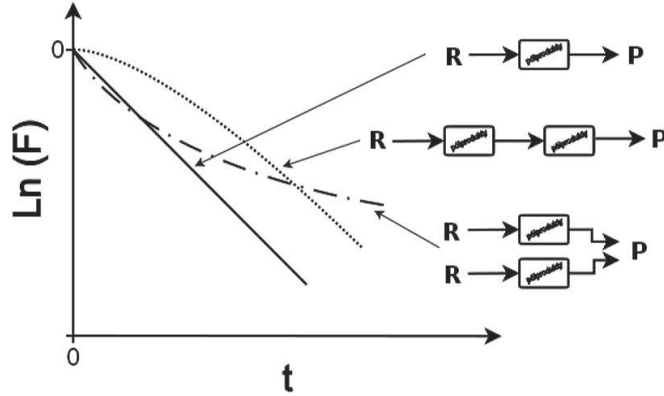


Rys. 15. Określanie modelu układu obszarów na podstawie analizy kształtu krzywej obrazującej zmianę stężenia produktu w funkcji czasu jaki upłynął od przełączenia pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym [4,11].

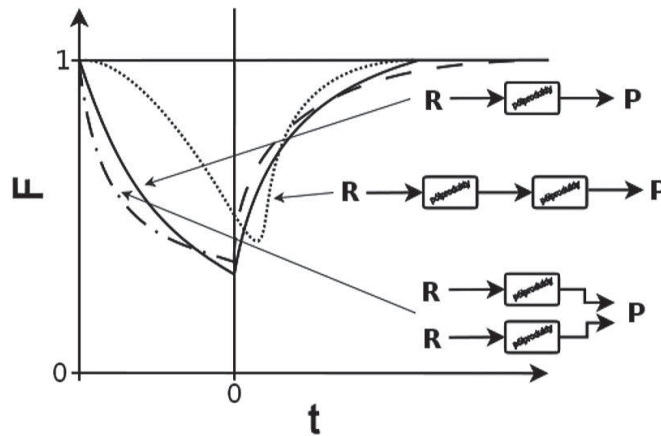
Analizę tę może ułatwić przedstawienie wyników [4,11] w układzie współrzędnych logarytm naturalny stężenia produktu od czasu analizy (Rys. 16). Inną metodą [4] jest przeprowadzenie częściowej wymiany izotopowej, czyli w taki sposób, aby na powierzchni katalizatora po przełączeniu pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym, a przed wykonaniem następnego były obecne zarówno półprodukty z „nowym” jak i „starym” izotopem (Rys. 17).

Stosując zaawansowane metody analizy matematycznej do rozkładu (dekonwolucji) krzywej obrazującej zmianę stężenia produktu następującą po przełączeniu pomiędzy reagentami o różnym składzie izotopowym, można określić reaktywność poszczególnych rodzajów miejsc aktywnych obecnych na powierzchni katalizatora. Wykorzystywane są zarówno parametryczne [4-6,19] jak i nieparametryczne [4-6,20] metody rozkładu, przy czym do najczęściej stosowa-

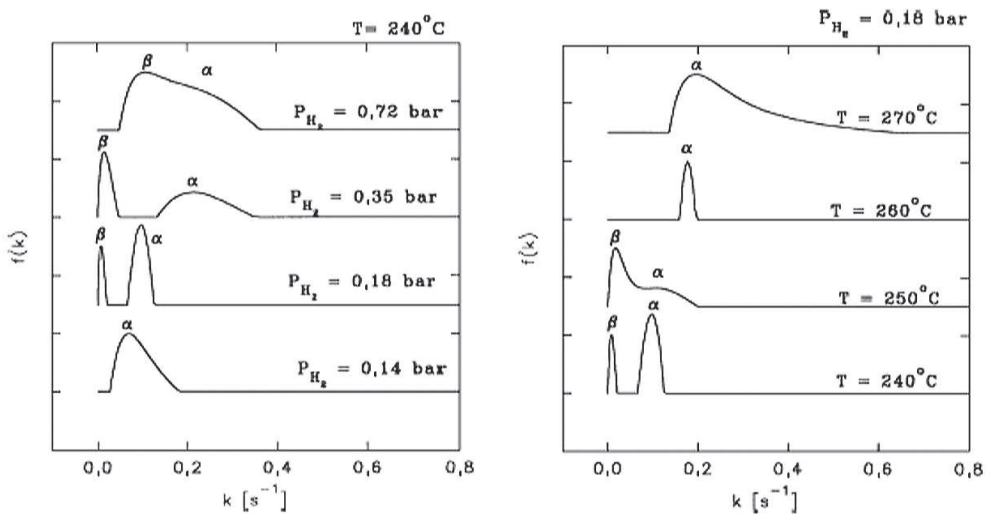
nych należy odwrócona transformacja Laplace'a i metoda Tichonova-Frendholma [4-6,21]. Rys. 18 ilustruje przykładowy rozkład reaktywności $f(k)$ miejsc o większej (α) i mniejszej (β) aktywności na powierzchni katalizatora Ru/SiO₂ w czasie procesu metanizacji, uzyskany metodą Tichonova-Frendholma [22]. Zarówno ilość miejsc aktywnych jak i ich reaktywność jest zależna od temperatury i ciśnienia cząstkowego wodoru.



Rys. 16. Określanie modelu układu obszarów na podstawie analizy logarymicznej [4,11].



Rys. 17. Określanie modelu układu obszarów na podstawie częściowo przeprowadzonej wymiany izotopowej [4].



Rys. 18. Rozkład reaktywności $f(k)$ miejsc o większej (α) i mniejszej (β) aktywności przy stałej temperaturze (lewa strona rysunku) lub ciśnieniu cząstkowego wodoru (prawa strona rysunku) [22].

7. Podsumowanie

Z punktu widzenia katalizy heterogenicznej metoda SSITKA jest bardzo ważnym narzędziem badawczym, ponieważ dostarcza informacji na temat zjawisk zachodzących na powierzchni katalizatora w warunkach przebiegu danego procesu chemicznego. Natomiast, większość metod stosowanych do badania układów katalitycznych nie daje nam takiej możliwości. Dlatego też, pomimo wielu trudności związanych zarówno z wykonaniem pomiaru jak i analizą i interpretacją uzyskanych wyników, udało się na przestrzeni ostatnich trzydziestu lat uzyskać wiele unikalnych, a przez to cennych informacji. Świadczą o tym liczne prace naukowe dotyczące tak ważnych zagadnień jak synteza amoniaku [18,23-25], uwodornienie tlenku węgla (metanizacja i synteza Fischera-Tropscha) [13,19-20,22,26-50], aktywacja cząsteczki metanu (sprzęganie, całkowite utlenianie) [4,51-62], konwersja tlenku węgla z parą wodną [63-73] i selektywna redukcja tlenków azotu [74-82], a także innych procesów katalitycznych.

Na koniec podsumowania warto wspomnieć o nowej propozycji polegającej na stworzeniu jeszcze wydajniejszego narzędzia badawczego poprzez połączenie metody SSITKA z techniką odbicia rozproszonego w podczerwieni (DRIFT – diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy). Bardzo istotną informacją dostarczaną przez tego typu badania jest możliwość odróżnienia „prawdziwych” półproduktów reakcji od półproduktów o znaczeniu drugorzędym, które są albo elementem drogi reakcji o niewielkim znaczeniu dla całego procesu albo „widzami” (spectators) czyli cząsteczkami obecnym na powierzchni katalizatora, ale nie biorącymi udziału w reakcji.

Literatura

- [1] J. Happel, *Chem. Eng. Sci.*, **33** (1978) 1567.
- [2] C.O. Bennett, *Understanding heterogeneous catalysis through the transient method*, in: *Catalysis Under Transient Conditions* (A.T. Bell, L.L. Hegedus, Eds.), ACS Symposium Series, vol. 178, American Chemical Society, Washington, 1982, p. 1.
- [3] P. Biloen, *J. Molec. Catal.*, **21** (1983) 17.
- [4] S.L. Shannon, J.G. Goodwin Jr., *Chem. Rev.*, **95** (1995) 677.
- [5] S. Pansare, A. Sirijaruphan, J.G. Goodwin Jr., *Investigation of reaction at the site level using SSITKA*, in: *Isotopes in Heterogeneous Catalysis* (J.S.J. Hargreaves, S.D. Jackson, G. Webb, Eds.), Imperial College Press, London, 2006, p. 183.
- [6] J.G. Goodwin Jr., S. Hammache, S.L. Shannon, S.Y. Kim, *In situ analysis of reaction at the site level in heterogeneous catalysis*, in: *Encyclopedia of Surface Science and Colloid Science*, M. Dekker, New York, 2002, p. 2445.
- [7] A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen.*, **151** (1997) 109.
- [8] Altamira Notes, November 1990.
- [9] S.L. Shannon, J.G. Goodwin Jr., *Appl. Catal. A: Gen.*, **151** (1997) 3.
- [10] J. Happel, E. Walter, Y. Lecourtier, *J. Catal.*, **123** (1990) 12.
- [11] B.S. Bal'zhinimaev, E.M. Sadvskaya, A.P. Suknev, *Chem. Eng. J.*, **154** (2009) 2.
- [12] Y. Soong, K. Krishna, P. Biloen, *J. Catal.*, **97** (1986) 330.
- [13] X. Zhang, P. Biloen, *J. Catal.*, **98** (1986) 468.
- [14] T.E. Hoost, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.*, **134** (1992) 678.
- [15] J.G. Goodwin Jr., S.Y. Kim, W.D. Rhodes, *Turnover frequencies in metal catalysis: meanings, functionalities and relationships*, in: *Catalysis* (J. Spivey, G. Roberts, Eds.), vol. 17, The Royal Society of Chemistry, London, 2004, p. 320.
- [16] B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
- [17] P. Biloen, J.N. Helle, F.G.A. van den Berg, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, **81** (1983) 450.
- [18] J.U. Nwalor, J.G. Goodwin Jr., P. Biloen, *J. Catal.*, **117** (1989) 121.
- [19] T.E. Hoost, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.*, **134** (1992) 678.

- [20] M. De Pontes, G.H. Yokomizo, A.T. Bell, *J. Catal.*, **104** (1987) 147.
- [21] M. Rothaemel, K. F. Hanssen, E. A. Blekkan, D. Schanke, A. Holmen, *Catal. Today*, **40** (1998) 171.
- [22] I.G. Bajusz, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.*, **169** (1997) 157.
- [23] B. C. McClaine, R. J. Davis, *J. Catal.*, **210** (2002) 387.
- [24] B. C. McClaine, R. J. Davis, *J. Catal.*, **211** (2002) 379.
- [25] J.U. Nwalor, J.G. Goodwin Jr., *Top. Catal.*, **1** (1994) 285.
- [26] T.E. Hoost, J.G. Goodwin Jr, *J. Catal.*, **137** (1992) 22.
- [27] A.M. Efstathiou, *J. Molec. Catal.*, **67** (1991) 229.
- [28] A.M. Efstathiou, T. Chafik, D. Bianchi, C.O. Bennett, *J. Catal.*, **148** (1994) 224.
- [29] T. Koerts, R.A. van Santen, *J. Catal.*, **134** (1992) 13.
- [30] I-G. Bajusz, D. J. Kwik, J. G. Goodwin Jr., *Catal. Lett.*, **48** (1997) 151.
- [31] S. H. Ali, J. G. Goodwin Jr., *J. Catal.*, **176** (1998) 3.
- [32] V. Frøseth, S. Storsæter, Ø. Borg, E.A. Blekkan, M. Rønning, A. Holmen, *Appl. Catal. A: Gen.*, **289** (2005) 10.
- [33] G. J. Haddad, B. Chen, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.*, **161** (1996) 274.
- [34] J. Panpranot, J. G. Goodwin Jr., A. Sayari, *J. Catal.*, **213** (2003) 78.
- [35] J. Panpranot, J. G. Goodwin Jr., A. Sayari, *J. Catal.*, **211** (2002) 530.
- [36] S. Vada, B. Chen, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.*, **153** (1995) 224.
- [37] M. Rothaemel, K. F. Hanssen, E. A. Blekkan, D. Schanke, A. Holmen, *Catal. Today*, **38** (1997) 79.
- [38] S. Vada, A. Hoff, E. Adnanes, D. Schanke, A. Holmen, *Top. Catal.*, **2** (1995) 155.
- [39] H.A.J. van Dijk, J.H.B.J. Hoebink, J.C. Schouten, *Chem. Eng. Sci.*, **56** (2001) 1211.
- [40] B. Jongsomjit, J. Panpranot, J. G. Goodwin Jr., *J. Catal.*, **215** (2003) 66.
- [41] F. Rohr, O.A. Lindvåg, A. Holmen, E.A. Blekkan, *Catal. Today*, **58** (2000) 247.
- [42] M. Agnelli, H. M. Swaan, C. Marquez-Alvarez, G. A. Martin, C. Mirodatos, *J. Catal.*, **175** (1998) 117.
- [43] D.M. Stockwell, C.O. Bennett, *J. Catal.*, **110** (1988) 354.
- [44] D.M. Stockwell, J.S. Chung, C.O. Bennett, *J. Catal.*, **112** (1988) 135.
- [45] N. Lohitharn, J. G. Goodwin Jr, *J. Catal.*, **260** (2008) 7.
- [46] N. Lohitharn, J. G. Goodwin Jr, *Catal. Commun.*, **10** (2009) 758.
- [47] K.Sudsakorn, J. G. Goodwin Jr, A.A. Adeyiga, *J. Catal.*, **213** (2003) 204.
- [48] N. Lohitharn, J. G. Goodwin Jr, *J. Catal.*, **257** (2008) 142.
- [49] N. S. Govender, F. G. Botes, M. H.J.M. de Croon, J. C. Schouten, *J. Catal.*, **260** (2008) 254.
- [50] N.S. Govender, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, *Appl. Catal. A: Gen.*, **373** (2010) 81.
- [51] S. Lacombe, C. Geantet, C. Mirodatos, *J. Catal.*, **151** (1994) 439.
- [52] S. Lacombe, H. Zanthoff, C. Mirodatos, *J. Catal.*, **155** (1995) 106.
- [53] A.M. Efstathiou, X.C. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen.*, **151** (1997) 109.
- [54] K.P. Peil, J.G. Goodwin Jr., G. Marcelin, *J. Catal.*, **131** (1991) 143.
- [55] A. Ekstrom, J.A. Lapszewicz, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 5230.
- [56] M.M. Koranne, J.G. Goodwin Jr., G. Marcelin, *J. Catal.*, **148** (1994) 378.
- [57] M.R. Smith, U.S. Ozkan, *J. Catal.*, **142** (1993) 226.
- [58] M. Öcal, R. Oukaci, G. Marcelin, B. W-L. Jang, J.J. Spivey, *Catal. Today*, **59** (2000) 205.
- [59] A. Machocki, M. Rotko, B. Stasińska, *Catal. Today*, **137** (2008) 312.
- [60] A. Machocki, M. Rotko, W. Gac, *Top. Catal.*, **52** (2009) 1085.
- [61] M. Rotko, A. Machocki, B. Stasińska, *Przem. Chem.*, **88** (2009) 815.
- [62] M. Rotko, A. Machocki, B. Stasińska, *Appl. Surf. Sci.*, **256** (2010) 5585.
- [63] A. Goguet, F.C. Meunier, D. Tibiletti, J.P. Breen, R. Burch, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 20240.
- [64] F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, *Appl. Catal. A: Gen.*, **289** (2005) 104.
- [65] D. Tibiletti, F.C. Meunier, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, M. Boaro, M. Vicario, A. Trovarelli, *J. Catal.*, **244** (2006) 183.
- [66] D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, F.C. Meunier, R. Burch, *Catal. Today*, **113** (2006) 94.
- [67] G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.*, **333** (2007) 192.
- [68] F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, *Catal. Today*, **126** (2007) 143.
- [69] F.C. Meunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, **247** (2007) 277.
- [70] F.C. Meunier, A. Goguet, C. Hardacre, R. Burch, D. Thompsett, *J. Catal.*, **252** (2007) 18.

- [71] G.G. Olympiou, C.M. Kalamaras, C.D. Zeinalipour-Yazdi, A.M. Efstathiou, *Catal. Today*, **127** (2007) 304.
- [72] C.M. Kalamaras, G.G. Olympiou, A.M. Efstathiou, *Catal. Today*, **138** (2008) 228.
- [73] C.M. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A.M. Efstathiou, *J. Catal.*, **264** (2009) 117.
- [74] M. Öcal, R. Oukaci, G. Marcelin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33** (1994) 2930.
- [75] A.A. Shestov, R. Burch, J. A. Sullivan, *J. Catal.*, **186** (1999) 362.
- [76] R. Burch, A.A. Shestov, J. A. Sullivan, *J. Catal.*, **186** (1999) 353.
- [77] R. Burch, A.A. Shestov, J. A. Sullivan, *J. Catal.*, **188** (1999) 69.
- [78] E.M. Sadovskaya, A.P. Suknev, V.B. Goncharov, B.S. Bal'zhinimaev, C. Mirodatos, *Kinet. Catal.*, **45** (2004) 436.
- [79] R. Burch, M. D. Coleman, *J. Catal.*, **208** (2002) 435.
- [80] R. Burch, A.A. Shestov, J. A. Sullivan, *J. Catal.*, **182** (1999) 497.
- [81] D. Klukowski, P. Balle, B. Geiger, S. Wagloehner, S. Kureti, B. Kimmerle, A. Baiker, J-D. Grunwaldt, *Appl. Catal. B: Environ.*, **93** (2009) 185.
- [82] P.G. Savva, A.M. Efstathiou, *J. Catal.*, **257** (2008) 324.