

*Materiały Wysokoenergetyczne / High-Energetic Materials*, 2016, 8, 103 – 110

ISSN 2083-0165

Copyright © 2016 Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

## Badanie właściwości katalizatora Raney'a Investigation of Raney catalyst

Andrzej Maranda<sup>1)</sup>, Mateusz Szala<sup>1)</sup>, Leszek Szymańczyk<sup>1)</sup>, Dariusz Choiński<sup>2)</sup>, Ernest Szajna<sup>3)</sup>, Zbigniew Bielecki<sup>3)</sup>

1) Wojskowa Akademia Techniczna, ul. Gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, PL

2) Politechnika Śląska w Gliwicach, ul. Akademicka 16, 44-100 Gliwice, PL

3) KMB Catalyst Sp. z o.o. ul. Lwowska 38, 40-389 Katowice, PL

**Streszczenie:** W pracy przeprowadzono sonochemiczną aktywację katalizatora Raney'a stosując czas ekspozycji 10 min i 20 min. Następnie suszono próbki obserwując ich zachowanie. Wykonano zdjęcia próbek stosując mikroskop optyczny, które potwierdziło wpływ sonochemicznej aktywacji na wymiar ziaren katalizatora Raney'a. Wyznaczono również zbadanie charakterystyk termiczne wytypowanych próbek. Badania przeprowadzono techniką różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termogravimetrią (DTA/TG), za pomocą różnicowego analizatora termicznego Labsys.

**Abstract:** The sono-chemical activation of a Raney catalyst over 10 min or 20 min were performed. The samples were then dried and changes occurring during the drying process observed. Images obtained with optical microscopy confirmed the influence of sono-chemical activation on the grain size of the Raney catalyst. The thermal characteristics of the selected samples were investigated using Differential Thermal Analysis coupled with ThermoGravimetry (DTA/TG).

**Słowa kluczowe:** katalizator Raney'a, aktywacja sonochemiczna, analiza termiczna

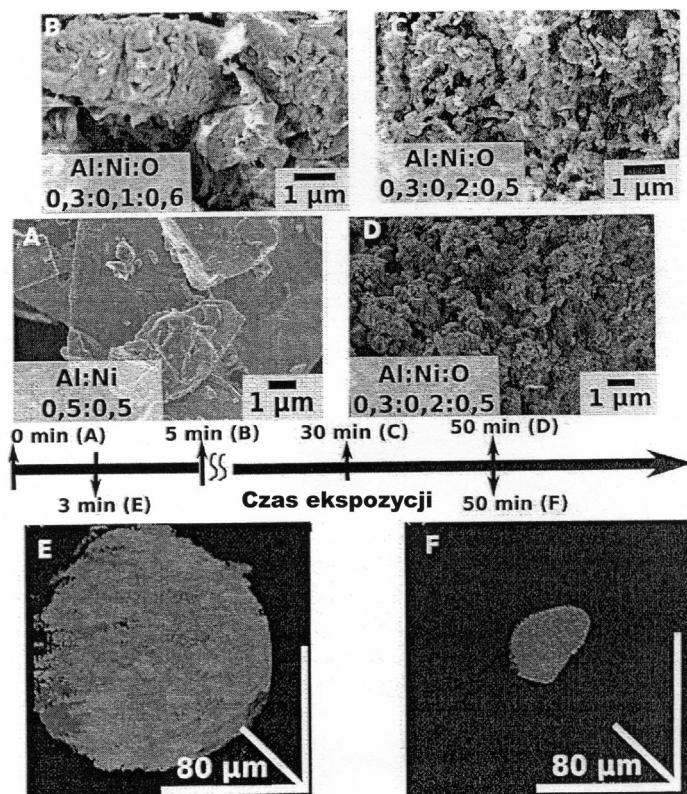
**Keywords:** Raney catalyst, sonochemical activation, thermal analysis, thermogravimetry

### 1. Wstęp

Nikiel Raney'a stosowany jest w syntezach organicznych, szczególnie w procesach uwodornienia [1]. Według danych literaturowych [2], których potwierdzenie znajduje się w Karcie Charakterystyki firmy Sigma-Aldrich [3] nikiel Raney'a zapala się samorzutnie w przypadku wystawienia na działanie powietrza. Jego temperatura samozapłonu wynosi 87 °C. W razie wyschnięcia może się tlić do czerwonego żaru i stanowić źródło ognia dla odkrytych materiałów palnych. Może się zacząć sam ogrzewać i zapalić w temperaturze powyżej 40 °C.

W pracy [4] przeprowadzono sonochemiczną aktywację stopu Ni/Al 50/50. Próbkę stopu w postaci 10% zawiesiny proszku w wodzie poddawano ekspozycji wysoko intensywnymi ultradźwiękami (140 W/cm<sup>2</sup>) w czasie od 30 s do 50 min. Efekt ekspozycji ultradźwiękami ilustruje rys. 1.

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów ziarna proszku Ni/Al 50/50 zostały rozdrobnione z początkowego rozmiaru ~100 µm do (10 ÷ 20) µm (po 50 min). Powierzchnia właściwa proszków zwiększyła się od 0,2 m<sup>2</sup>/g do 125 m<sup>2</sup>/g, a więc 625 razy. Jednocześnie na ziarnach została wytworzona warstwa tlenkowa o grubości 2 nm, w której nie wykryto tlenku niklu ale stwierdzono występowanie bajerytu – Al(OH)<sub>3</sub>. Warstwa tlenkowa przypuszczalnie pasywuje poddany ekspozycji ultradźwiękami stop Ni/Al 50/50 obniżając jego właściwości piroforyczne. Taka hipoteza była podstawą przeprowadzonych wstępnych badań piroforyczności próbek niklu Raney'a.



Rys. 1. Obrazy SEM i wyniki badania techniką EDS próbek stopu Ni/Al 50/50 po ekspozycji ultradźwiękami [4]

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Przygotowanie próbek do badań

Badano dziewięć próbek suspensji wodnej niklu Raney'a. Poszczególne próbki różniły się masą niklu Raney'a oraz czasem ekspozycji na ultradźwięki. Charakterystykę próbek przedstawiono w tabeli 1.

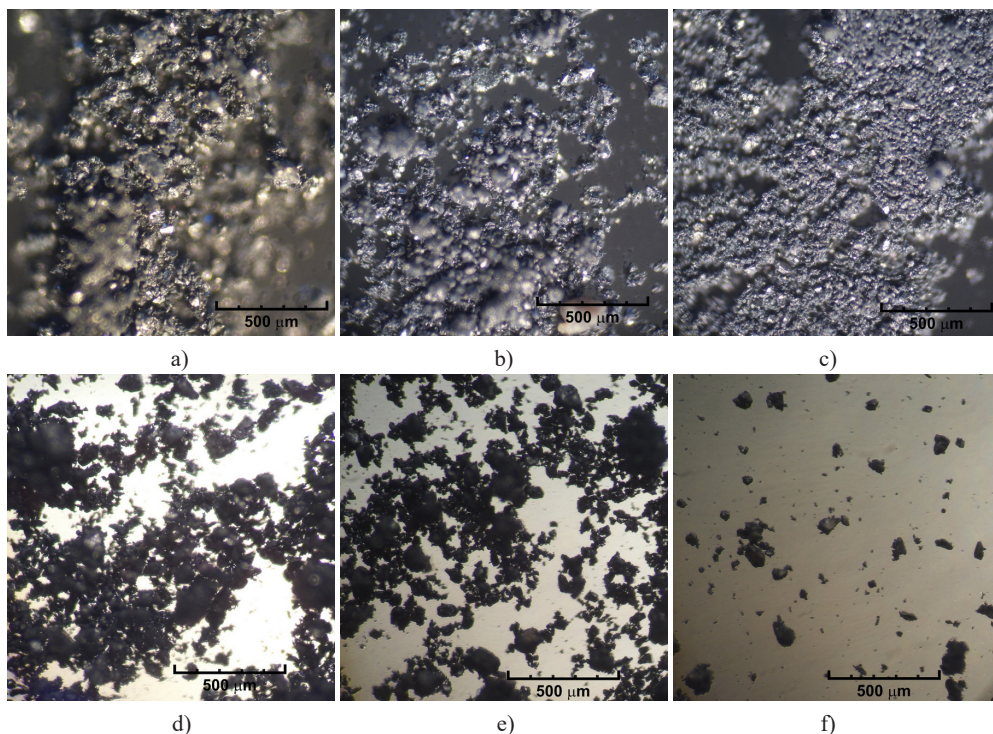
Tab. 1. Charakterystyka badanych próbek

Nr próbki	Masa niklu Raney'a [g]	Czas ekspozycji ultradźwiękami [min]	Moc [W]
1	4,45	-	-
2	4,54	10	20
3	4,49	20	20
4	2,96	-	-
5	3,09	10	20
6	2,97	20	20
7	1,52	-	-
8	1,48	10	20
9	1,52	20	20

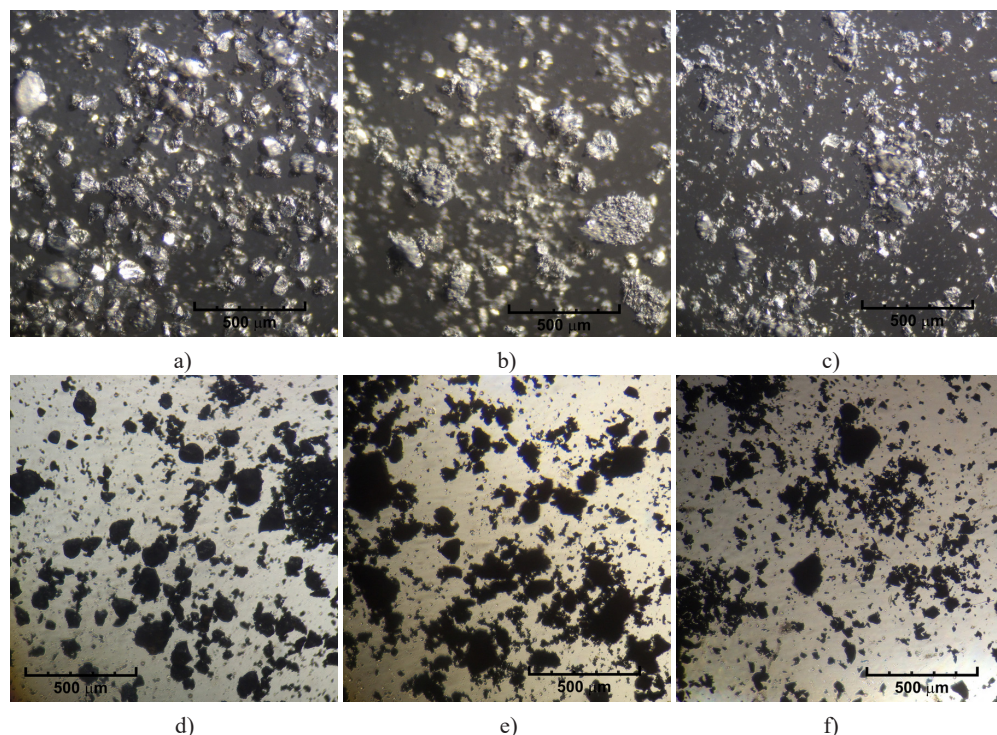
W pierwszym etapie eksperymentów próbki nr 1-3 zostały odsączone. Sączi z niklem Raney'a zostały położone na szklanych szalkach i umieszczone w suszarce w temperaturze 40 °C. Po około 25 min nastąpił zapłon próbek. Biorąc pod uwagę fakt, że była możliwość przeniesienia się płomienia pomiędzy suszonymi próbkami nie można stwierdzić, która próbka była źródłem zapłonu. W kolejnych etapach badań próbki nr 4-9 suszono oddzielnie, początkowo w temperaturze 40 °C a następnie 60 °C. W żadnym przypadku *nie zaobserwowano samozapłonu*.

## 2.2. Obrazowanie próbek

Zdjęcia próbek nr 4-9 wykonano z wykorzystaniem mikroskopu optycznego firmy Nikon. Wybrane reprezentatywne dla danej próbki obszary rejestrowano aparatem cyfrowym, stosując takie same ustawienia aparatu i mikroskopu. Powiększenie optyczne mikroskopu wynosiło 100 razy, co pozwoliło na uzyskanie możliwie największej głębi ostrości obrazu. Zdjęcia wykonano wykorzystując światło odbite lub przechodzące przez próbkę. Pierwsza metoda pozwalała na obserwację powierzchni poszczególnych ziaren próbki, druga uwydatniała ich kształt (obrys krawędzi) i wymiary. Widok poszczególnych próbek przedstawiono na rys. 2 i 3.



Rys. 2. Zdjęcia próbek wykonane z wykorzystaniem mikroskopu optycznego wykonane z oświetleniem; a – próbka 4; b – próbka 5; c – próbka 6; i podświetleniem: d – próbka 4; e – próbka 5; f – próbka 6



**Rys. 3.** Zdjęcia próbek wykonane z wykorzystaniem mikroskopu optycznego wykonane z oświetleniem: a – próbka 7; b – próbka 8; c – próbka 9; i podświetleniem: d – próbka 7; e – próbka 8; f – próbka 9

Z porównania zdjęć poszczególnych próbek szczególnie wykonanych z oświetleniem (zdjęcia a i c) można dojść do wniosku, że pod wpływem oddziaływania ultradźwiękami następuje rozdrabnianie ziaren niklu Raney'a, chociaż nie stwierdzono tak dużych zmian w ich gabarytach jak na rys. 1.

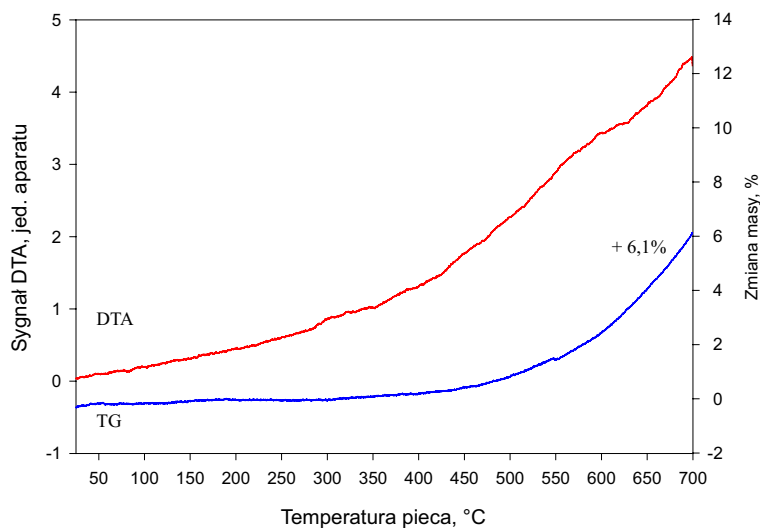
### 2.3. Badanie próbek niklu Raneya techniką różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termogravimetrią (DTA/TG)

Celem było zbadanie charakterystyk termicznych próbek nr 4-6. Jako materiał referencyjny zastosowano komercyjny nikiel (czystość 99,9%) o rozdrobnieniu mesh firmy Acros. Badania techniką różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termogravimetrią (DTA/TG) wykonano za pomocą różnicowego analizatora termicznego Labsys firmy SETARAM. Próbkę o masie ok. 10 mg umieszczano w otwartym tyglu o objętości 75  $\mu\text{L}$  wykonanym z tlenku glinu i ogrzewano z szybkością 10 K/min. Podczas badań tygiel odniesienia był pusty. Atmosferę pieca stanowiło syntetyczne powietrze podawane z natężeniem 50 ml/min. Badania prowadzono w zakresie temperatur ( $20 \div 700$ )  $^{\circ}\text{C}$ . Uzyskane termogramy przedstawiono na rys. 4-7. Czerwone linie reprezentują krzywe DTA a kolorem niebieskim oznaczono krzywe TG. Krzywe termiczne uzyskane dla próbek nr 4-6 wykazują całkowicie odmienny charakter przebiegu niż te uzyskane dla próbki referencyjnej. Próbka proszku niklu (rys. 3) wykazuje stabilność do ok. ( $300 \div 350$ )  $^{\circ}\text{C}$  po czym rozpoczyna się powolny wzrost masy, który w temperaturze 700  $^{\circ}\text{C}$  sięga 6% wyjściowej masy próbki. Towarzyszący temu procesowi efekt egzotermiczny jest widoczny na krzywej DTA ale ma on bardzo łagodny charakter a ilość wydzielonego ciepła jest nie wielka. Analizując pochodną z krzywej DTA (nie przedstawiono) można zauważyć, że proces wydzielania ciepła z próbki podczas ogrzewania powoli zwiększa się wraz z wzrostem temperatury. Wspomniany proces przebiega na tyle powoli, że w badanym zakresie temperatur nie ma charakteru autokatalitycznego.

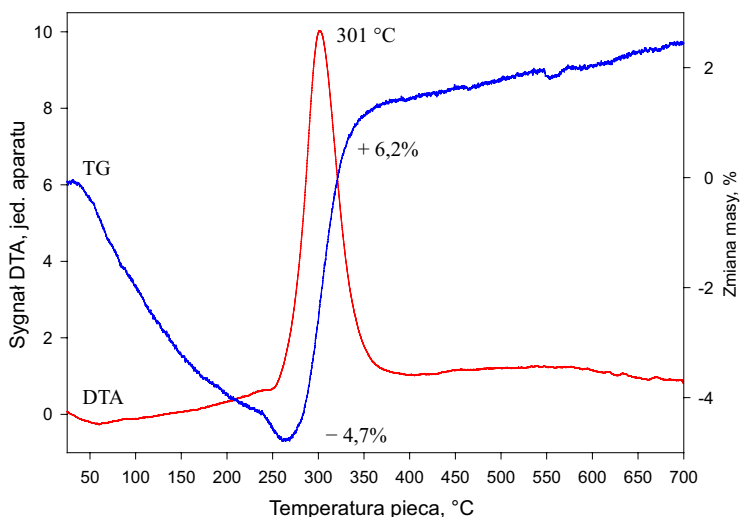
Badane trzy próbki niklu Raney'a zachowują się podczas analizy DTA/TG w sposób zbliżony. Najpierw w zakresie (20 ÷ 270) °C na krzywej TG obserwowany jest ubytek masy wynoszący w zależności od próbki (3,0 ÷ 4,7)%. Następnie w temperaturze ok. 270 °C zaczyna się wyraźny i relatywnie szybki wzrost masy wynoszący (6,2 ÷ 7,1)%, który w temperaturze ok. 380 °C przechodzi w łagodny wzrost masy wynoszący do temperatury 700 °C ok. (1,0 ÷ 2,3)%. Szybkiemu wzrostowi masy w zakresie (270 ÷ 380) °C towarzyszy wyraźny sygnał egzotermiczny obserwowany na krzywych DTA. Położenie maksimum pików egzotermicznych jest zależne od próbki i występuje w zakresie (295 ÷ 301) °C. Dane liczbowe charakteryzujące krzywe DTA/TG uzyskane dla próbek nr 4-6 zebrano i przedstawiono w tabeli 2.

**Tab. 2.** Dane liczbowe charakteryzujące krzywe DTA/TG badanych próbek niklu

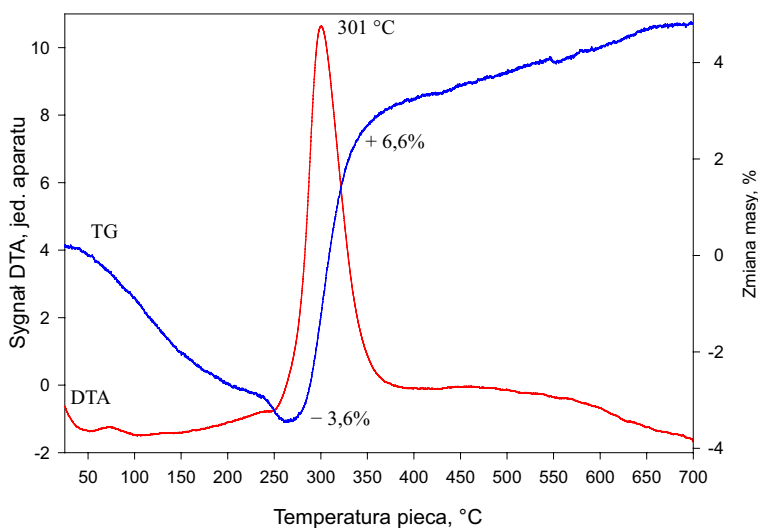
Próbka	Zmiana masy [%]			Charakterystyka pików egzotermicznych	
	(20 ÷ 270) °C	(270 ÷ 380) °C	(380 ÷ 700) °C	Szerokość u podstawy [°C]	Temperatura maksimum [°C]
Ni proszek	0,0	+6,1		–	–
4	-4,7	+6,2	+1,0	150	301
5	-3,6	+6,6	+1,6	150	301
6	-3,0	+7,1	+2,3	145	295



**Rys. 4.** Krzywe DTA/TG uzyskane dla niklu (99,9%) firmy Acros o rozdrobieniu 325 mesh

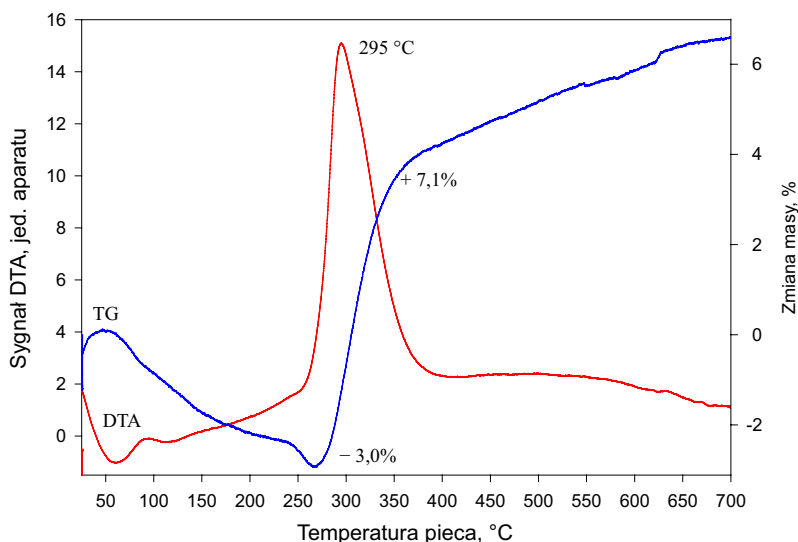


Rys. 5. Krzywe DTA/TG uzyskane dla próbki nr 4



Rys. 6. Krzywe DTA/TG uzyskane dla próbki nr 5

Wyniki analizy danych ilościowych charakteryzujących krzywe DTA/TG uzyskane dla próbek niklu Raney'a pozwalają stwierdzić, że próbki nr 4 i nr 5 wykazują bardzo zbliżone charakterystyki termiczne. Próbka nr 6 charakteryzuje się najniższym ubytkiem masy w pierwszym etapie i największym zwiększeniem masy w kolejnych dwóch etapach. Próbka nr 6 wykazuje największe zwiększenia masy w drugim etapie, któremu towarzyszy efekt egzotermiczny. Próbka nr 6 wykazywała również najniższą temperaturę maksimum pików egzotermicznych spośród badanych.



Rys. 7. Krzywe DTA/TG uzyskane dla próbki nr 6

Analizując przebiegi krzywych DTA/TG można zaproponować następujący mechanizm utleniania próbek niklu Raney'a charakteryzującego się rozwiniętą powierzchnią. W temperaturach z zakresu (20 ÷ 270) °C dochodzi do desorpcji termicznej związków chemicznych zaadsorbowanych na powierzchni metalu (woda, rozpuszczalniki organiczne). Proces desorpcji można podzielić na przynajmniej dwa etapy, pierwszy biegnący w zakresie (20 ÷ 250) °C i drugi w przedziale (250 ÷ 270) °C. W temperaturze 250 °C we wszystkich próbkach niklu Raney'a widoczne jest przegięcie krzywej TG, po którym proces przyspiesza. Po desorpcji związków blokujących centra aktywne niklu Raney'a zostaje odsłonięta silnie zdefektowana powierzchnia i dochodzi do gwałtownego egzotermicznego utlenienia metalu. Maksimum szybkości procesu można powiązać z ekstremum piku DTA, które występuje w 295 °C lub 301 °C. Proces ten kończy się ok. 400 °C, utlenienie będzie jednak nadal lecz z niewielkim efektem cieplnym. Otrzymane do analizy próbki nr 4-6 wykazują zupełnie inne charakterystyki termiczne niż komercyjny proszek niklu (325 mesh) o czystości 99,9%. Próbki niklu Raney'a nr 4-6 podczas ogrzewania ze stałą szybkością wykazują zbliżone charakterystyki termiczne, lecz różnią się one w sposób ilościowy. Próbki nr 4 i nr 5 mają zbliżone charakterystyki, nieznacznie odbiega od nich próbka nr 6. Na krzywych DTA/TG badanych próbek można wyróżnić trzy etapy zachodzące w różnych temperaturach, które powiązano z następującymi procesami:

- etap I, (20 ÷ 270) °C: desorpcja termiczna;
- etap II, (270 ÷ 380) °C: gwałtowne utlenianie metalu;
- etap III, (380 ÷ 700) °C: powolne utlenianie metalu.

Etap desorpcji termicznej można podzielić dodatkowo na dwie fazy. Pierwsza biegnie w zakresie temperatur (20 ÷ 250) °C a druga w (250 ÷ 270) °C. W drugiej fazie ubytek masy jest znacznie szybszy. Próbka nr 6 wykazuje najmniejszy ubytek masy podczas desorpcji termicznej oraz największe zwiększenie masy w zakresie temperatur (270 ÷ 700) °C. Pozwala to stwierdzić, że próbka nr 6 charakteryzuje się najwyższą reaktywnością spośród badanych. **Makroskopowe próbki niklu Raney'a suszone na powietrzu w temperaturze (200 ÷ 250) °C mogą ulec zapłonowi w wyniku reakcji z tlenem z powietrza. Suszenie próbek w niższych temperaturach (lub z zastosowaniem obniżonego ciśnienia) może również doprowadzić do zapłonu lecz czas potrzebny na wystąpienie tego zjawiska jest proporcjonalnie dłuższy.**

### 3. Podsumowanie

Przeprowadzony cykl badań miał charakter wstępny. **Na podstawie jego rezultatów nie można obiektywnie stwierdzić, że badane próbki nawet po obciążeniu ultradźwiękami nie mają zdolności do samozapłonu.** Aby wyznaczyć piroforyczność danej substancji, badania należy przeprowadzić według procedury opisanej w [5] (punkt 33.3.1.4.3 str. 360), w ramach której, jeden lub dwa mm<sup>3</sup> badanej substancji są stopniowo wysypywane z wysokości 1 m na niepalną powierzchnię i obserwuje się jej zachowanie podczas opadania oraz w czasie 5 min do jej usypania. Próbę przeprowadza się sześć razy o ile wcześniej nie nastąpił zapłon. Jeżeli nastąpi w czasie jednej z prób – substancję uważa się za piroforyczną. Aby zrealizować taki cykl badań konieczne jest przygotowanie znacznie większych objętości próbek. Podstawą uzyskania obiektywnych wyników jest ustandaryzowanie metodyki obciążania próbek ultradźwiękami. Stopień potencjalnego rozdrobnienia próbek należy, jak w pracy [4], zobrazować metodą SEM, oraz wykonać badania EDS, które pozwolą określić stopień utlenienia metalu.

### Literatura

- [1] Vogel I. Arthur. 2006. *Preparatyka organiczna. Wydanie 3 zmienione*. Warszawa : WNT; ISBN 83-204-3152-2.
- [2] Mahata Nagendranath, Cunha F. Adelino, Orfao J.M. Jose, Figueiredo L. Jose. 2010. Simultaneous Elimination of Pyrophoricity and Enhancement of Activity of Raney Nickel by Carbon Deposition: Synthesis of Highly Active NiC Catalysts. *ChemCatChem* 2 (3) : 330-335.
- [3] SIGMA-ALDRICH, Karta Charakterystyki Raney®-Nickel zgodnie z rozporządzeniem WE 1907/2006. Wersja 4.13. Aktualizacja 05.01.2016.
- [4] Dulle Jana, Nemeth Silke, Skorb V. Ekaterina, Irrgang Torsten, Senker Jurgen, Kempe Rhett, Fery Andreas, Andreeva V. Daria. 2012. Sonochemical activation of Al/Ni hydrogenation catalyst. *Advanced Functional Materials* 22 : 3128-3135.
- [5] *Recommendation on the transport of dangerous goods. Manual of Test and Criteria. Fourth revised edition*. ST/SG/AC.10/11/Rev.4, New York-Geneva : United Nations, 2001.

Received: 22<sup>nd</sup> June 2016

Accepted: 22<sup>nd</sup> November 2016

Published: 30<sup>th</sup> December 2016