

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Факультет естественных наук
Кафедра физической химии

**ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ НГУ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА**

В. А. Рогов

ИМПУЛЬСНАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

Методическое пособие

Новосибирск
2015

**ББК Г486я73-5
УДК 544(075)
Р 598**

Рецензент
д-р хим. наук В. А. Садыков

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

Р 598 Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика. Импульсная калориметрия : метод. пособие / В. А. Рогов ; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2015. – 45 с.

Пособие содержит описание лабораторных работ, выполняемых в практикуме по химической термодинамике. Предназначено для студентов 3-го курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета.

**ББК Г486я73-5
УДК 544(075)**

© Новосибирский государственный
университет, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И КАЛОРИМЕТРИЯ.	
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	4
2. КАЛОРИМЕТРИЯ ТЕПЛОВОГО ПОТОКА.....	6
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	11
4. УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА	16
4.1. Способы получения синтез-газа.....	16
4.2. Термодинамика УКМ	17
4.3. Катализаторы УКМ.....	18
4.4. Механизм УКМ.....	20
4.5. Прочность связи кислорода в катализаторе	24
5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА КЛ-1. Определение энергии связи кислорода катализаторов процесса УКМ	26
5.1. Лабораторная работа КЛ-1А. Определение энергии связи кислорода катализатора в условиях равновесия с газообразным кислородом	26
5.2. Лабораторная работа КЛ-1Б. Определение энергии связи кислорода катализатора в условиях, когда он находится в стационарном состоянии в контакте с реакционной средой реакции УКМ	29
5.3. Лабораторная работа КЛ-1В. Определение энергии связи кислорода катализатора в состоянии с известной степенью восстановленности	33
6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА КЛ-2. Определение энталпии процесса углекислотной конверсии метана	35
7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА КЛ-3. Определение тепловых эффектов отдельных стадий реакции УКМ	37
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	43
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	43

ВВЕДЕНИЕ

В методическом пособии рассмотрено применение метода импульсной калориметрии при выполнении лабораторных работ по химической термодинамике на примере исследования энергетических характеристик катализаторов и процесса углекислотной конверсии метана (УКМ). Метод реализован с использованием имеющегося на кафедре физической химии НГУ дифференциального сканирующего калориметра фирмы «Сетарам» (SENSYS TG DSC), работающего в изотермическом режиме.

1. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И КАЛОРИМЕТРИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Термины «калориметрия» и «термический анализ» являются собирательными названиями для совокупности большого числа различных методов и методик. В настоящее время наиболее подробно эта область знаний описана в фундаментальном пятитомнике «Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry», вышедшем недавно в издательстве Elsevier под общей редакцией Патрика К. Галлагхера [1]. В этой книге даётся следующее краткое определение [2].

Термин «термический анализ» (TA) означает анализ изменений свойств исследуемого образца, связанных с приложенным температурным воздействием. Термин «калориметрия» означает измерение теплоты.

(Thermal Analysis (TA) means the analysis of a change in a sample property, which is related to an imposed temperature alteration. Calorimetry means the measurement of heat.)

ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) даёт следующее определение:

Термический анализ (TA) – группа методов (методик), в которых свойство образца, находящегося в контролируемой атмосфере, отслеживается в зависимости от времени или температуры в условиях, когда температура программируется.

(Thermal Analysis (TA): A group of techniques in which a property of the sample is monitored against time or temperature while the temperature of the sample, in a specified atmosphere, is programmed.)

В обоих определениях слово «анализ» означает нечто большее, чем просто мониторинг, а именно обозначает как экспериментальный процесс, так и процедуру извлечения результатов из непосредственно полученных данных.

В соответствии с этими определениями, исследования, проводимые при постоянной температуре, не относятся к термическому анализу. Калориметрические измерения могут проводиться как в условиях программирования температуры, так и при постоянной температуре.

Целью калориметрических исследований является измерение теплоёмкостей и тепловых эффектов. Типичные примеры – измерение теплоты растворения, теплоты сгорания, теплоты фазового перехода. Набор свойств, изучаемых методами термического анализа, гораздо шире. Это, например, разница температур образца и эталона (дифференциальный термический анализ, DTA), масса (термогравиметрия, TG), геометрические размеры (термомеханический анализ, TMA) и многое другое. Дифференциальная сканирующая калориметрия также может быть отнесена к области термического анализа. С другой стороны, многие калориметрические методы исследования подразумевают измерения при фиксированной температуре и по этой причине их не относят к области термического анализа. Одним из этих методов является импульсная изотермическая калориметрия.

Существует несколько основных конструкций калориметров. Среди изотермических калориметров различают приборы, предназначенные для измерения суммарного количества теплоты, выделяющейся в процессе от его начала до завершения (калориметры-интеграторы, характерный пример – ледяной калориметр, в котором опыт проводится при $T = 0^{\circ}\text{C}$, а измеряемой величиной является количество растаявшего льда), и калориметры для измерения тепловой мощности, т. е. скорости выделения или поглощения тепла (калориметры теплового потока).

Именно калориметры теплового потока наиболее пригодны для исследований *методом импульсной калориметрии*. Нужно заметить, что термин «импульсная калориметрия» используют для обозначения двух различных методик:

– измерение подъёма температуры при быстром нагреве образца вспышкой лазера или импульсом электрического тока;

– измерение выделения/поглощения тепла при взаимодействии твёрдого образца с импульсом реакционноспособного газа, введённого в поток инертного газа, непрерывно протекающего через реактор с образцом.

Последний метод называют также методом импульсного термического анализа (PulseTA) [3], что несколько противоречит классификации, согласно которой термический анализ подразумевает исследование некоторого свойства образца в процессе изменения его температуры.

В области гетерогенного катализа термин «импульсный метод» является вполне устоявшимся и означает, что речь идёт об изучении процессов, протекающих после подачи на образец порции реагента или смеси газообразных реагентов. При этом отслеживается изменение химического состава пропущенной порции газа или изменение состояния катализатора или то и другое. В работах, описываемых в данном пособии, изменение состава газа измеряется методом газовой хроматографии, а информация о состоянии катализатора извлекается из величины теплового эффекта при прохождении импульса и, в некоторых случаях, из изменения веса образца.

2. КАЛОРИМЕТРИЯ ТЕПЛОВОГО ПОТОКА

Калориметр теплового потока является неадиабатическим калориметром, т. е. тепло, выделившееся в образце, быстро передаётся к окружающей среде, в качестве которой выступает печь, содержащая ячейку с образцом.

Чувствительным элементом калориметра теплового потока является датчик теплового потока – флюксметр. Флюксметр состоит из ста или нескольких сот термопар.

Термопара – это два металлических проводника, находящиеся в контакте друг с другом (рис. 1.1). Место контакта обычно называют спаем, хотя фактически соединение достигается путём сварки. Между проводниками из различных металлов, приведёнными в контакт, возникает разность потенциалов, величина которой зависит от температуры в месте контакта. Одна из причин этого эффекта состоит в том, что концентрация свободных электронов в объёме

металлов, например, меди (М) и константана (К), не одинакова¹. Диффузионные потоки электронов в направлениях $M \rightarrow K$ и $M \leftarrow K$ в первый момент различны, а затем уравниваются из-за возникновения контактной разности потенциалов. Здесь можно усмотреть аналогию с процессом возникновения осмотического давления или с появлением потенциала стеклянного электрода при измерении pH.



Рис. 1.1. Термопара медь – константан (тип Т)

Контактную разность потенциалов не удаётся измерить, если просто подключить концы термопары к милливольтметру. Как видно из рис. 1.2, возникает ещё одна точка контакта медь – константтан. Если температуры в точках 1 и 2 одинаковы, то эффекты, возникающие в этих соединениях, будут равны по величине, но противоположны по направлению и в результате компенсируются. Точка контакта медь – медь, обозначенная светлым кружком, очевидно, не играет роли в данном случае.

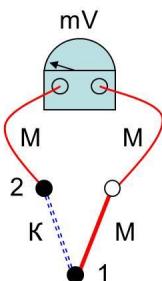


Рис. 1.2. Термопара медь – константан подключена к вольтметру медными проводами

Если температуры спаев различны, то разности потенциалов, возникающие в точках 1 и 2, компенсируются не полностью и

¹ Разные концентрации свободных электронов – это не единственная причина возникновения разности потенциалов.

между концами термопары появляется напряжение, зависящее от температур спаев (рис. 1.3).

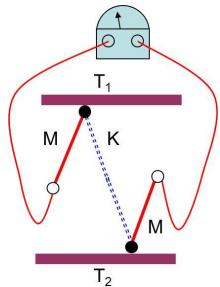


Рис. 1.3. Дифференциальная термопара медь – константан

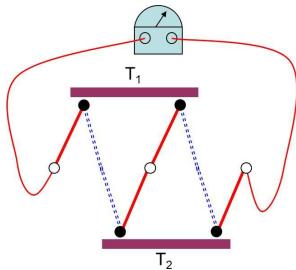


Рис. 1.4. Две термопары подключены последовательно

Если термопары соединить, как показано на рис. 1.4 и 1.5, то напряжение на клеммах измерительного прибора увеличится.

Датчик калориметра Кальве SENSY DSC SETARAM состоит из двух коаксиальных трубок, между которыми расположены кольца, каждое из которых содержит 12 термопар (рис. 1.6). Тепловой эффект, подлежащий измерению, возникает внутри центральной трубыки, где располагается исследуемый образец.

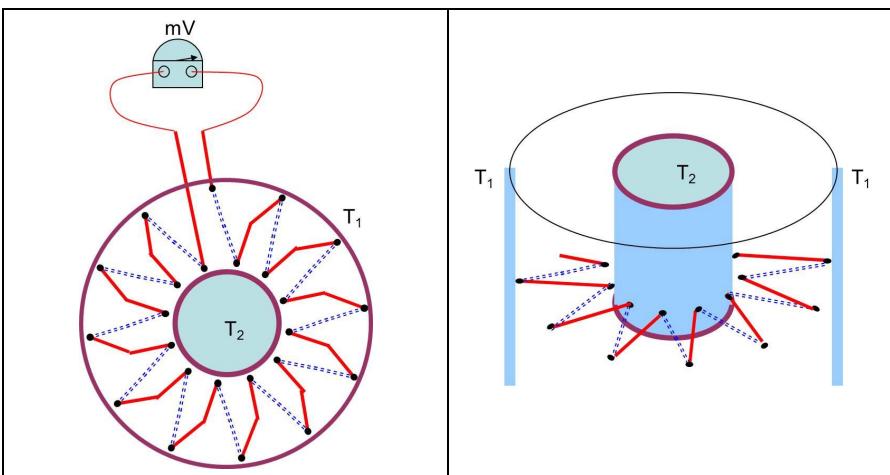


Рис. 1.5. Батарея из 12 термопар установлена между двумя коаксиальными трубками с температурами T_1 и T_2 (вид сверху и сбоку)

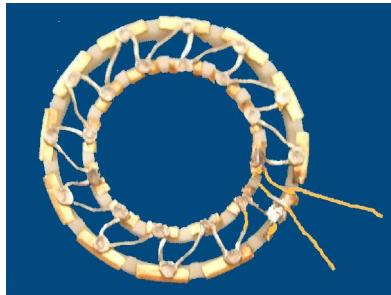


Рис. 1.6. Кольцо из 12 термопар, устанавливаемое между двумя коаксиальными керамическими трубками (внешний вид изделия)

В реально работающем приборе таких колец бывает около десяти. Это увеличивает точность измерений и позволяет работать с образцами большего объёма. Сборка из нескольких колец носит название флюксметр.

Таким образом, в калориметре теплового потока образец окружён двумя коаксиальными цилиндрами разного диаметра, между которыми включены термопары, измеряющие разность температур между цилиндрами во многих точках. Электрический сигнал, создаваемый флюксметром, пропорционален тепловому потоку от образца или к образцу. В соответствии с названием, дифференциальный калориметр снабжён двумя флюксметрами, находящимися в одном общем нагреваемом блоке. Внутри каждого флюксметра в цилиндрической трубке, выполненной из инертного газоплотного материала, располагаются тигли с образцами. Один из них является исследуемым образцом, другой – эталоном, не подверженным каким-либо превращениям. Полезный сигнал формируется как разность сигналов от этих двух флюксметров.

Каналы, в которых размещены образцы, могут быть ориентированы горизонтально или вертикально. При вертикальной ориентации каналов для контроля исследуемого образца могут использоваться микровесы, на одном плече которых подвешен тигель с эталоном, а на другом – с образцом (рис. 2). Симметричность конструкции микровесов и использование датчика теплового потока обеспечивают более высокую чувствительность и незначительный дрейф базовой линии SENSYS TG DSC по сравнению с приборами, использующими принцип DTA.

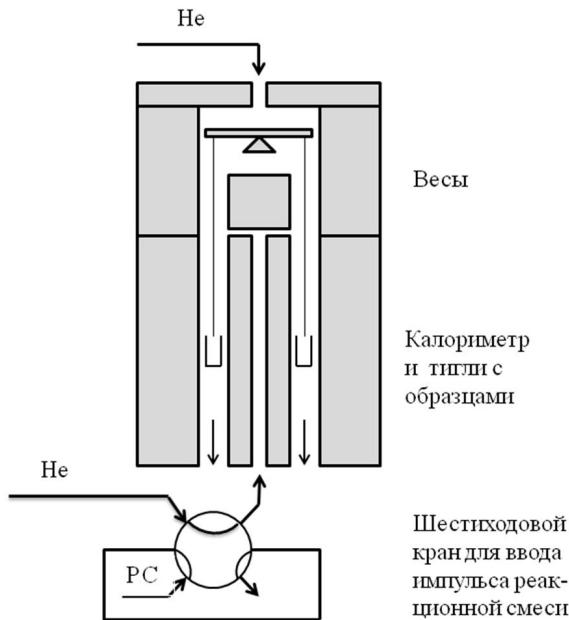


Рис. 2. Принципиальная схема импульсной микрокалориметрической установки для конфигурации DSC TG. PC – реакционная смесь

Существенной особенностью калориметров SENSYS TG DSC является то обстоятельство, что ни сам образец, ни окружающая его газовая среда не находятся в контакте с термопарами, которые отделены от них цилиндрической алюндовой трубкой. В результате становится возможным исследование тепловых эффектов химических реакций и процессов адсорбции/десорбции в проточном варианте. Для анализа состава газовой фазы при этом используется хроматограф или масс-спектрометр. В описанных ниже лабораторных работах реализовано сопряжение калориметра с газовым хроматографом ГХ-1000.

Импульсный микрокалориметрический метод (или метод PulseTA) состоит во введении небольшого количества реакционной смеси в поток инертного газа-носителя и определении состава продуктов и энталпии процесса, протекающего при взаимодействии реагентов с исследуемым образцом. Принципиальная схема установки показана на рис. 3.

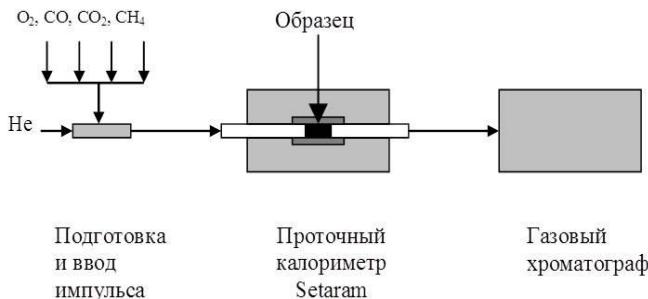


Рис. 3. Принципиальная схема импульсной микрокалориметрической установки

Устройство для подготовки вводимой порции газа также иногда называют импульсной установкой.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения экспериментов

В описанных ниже лабораторных работах калориметрические измерения проводятся в изотермическом режиме с использованием дифференциального сканирующего калориметра SENSYS TG DSC фирмы «Setaram», совмещённого с импульсной установкой и хроматографом «ХРОМОС ГХ-1000». Общая блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 3.

SENSYS TG DSC (название более ранней модели DSC 111) является дифференциальным калориметром теплового потока. Измерительная ячейка имеет уменьшенный объём и позволяет проводить измерения до 750 °C. Два датчика теплового потока (флюксметры), внутри которых размещаются исследуемый образец и образец сравнения, представляют собой коаксиальные алюндовые трубы, между которыми включена батарея из большого количества термопар. Передача тепла от/к образцу осуществляется преимущественно в зоне флюксметра, унос тепла с потоком газа относительно невелик. Температура образца регулируется штатным терморегулятором калориметра.

Могут быть использованы две конфигурации прибора: калориметр + микровесы (DSC TG) и калориметр + газовый хроматограф (DSC GC).

При конфигурации прибора «калориметр + микровесы» рабочий образец (≈ 90 мг) и образец сравнения (корунд) размещаются в тиглях, подвешенных к двум плечам симметричных микровесов. Газовая схема калориметрической части установки для этой конфигурации показана на рис. 2. Используются штатные регуляторы потока из комплекта калориметра и дополнительно установленный шестиходовой кран для ввода импульсов. Импульс реагента вводится в поток гелия, который непосредственно в калориметре смешивается с другим потоком гелия, проходящим через механизм весов. Затем поток разделяется на два потока эквивалентного состава, которые с одинаковой скоростью проходят через каналы рабочего образца и образца сравнения. В этом случае степень превращения реагента не измеряется, но измеряется изменение веса образца после прохождения импульса.

При использовании калориметра в составе импульсной установки с хроматографическим анализом (рис. 4) образец (30–90 мг) находится в трубчатом кварцевом реакторе диаметром 6 мм, расположенным внутри флюксметра. В канале сравнения устанавливается пустой реактор или реактор с инертным материалом. Масс-флоуконтроллеры формируют четыре потока гелия (40 мл/мин): два потока газа-носителя для работы хроматографа и два потока для работы калориметра – транспортный поток гелия, протекающий через реактор, и поток, протекающий через ячейку сравнения. Все потоки гелия очищаются на колонках с цеолитом, охлаждаемых до температуры жидкого азота.

Смесь газообразных реагентов (смесь 1/6) подаётся из баллона на кран № 2 через редуктор, регулятор давления, семиходовой кран и регулятор расхода. Кран № 2 позволяет выбрать способ подачи реагентов: проточный или импульсный. Для ввода импульсов в транспортный поток гелия используются два шестиходовых кранадозатора (№ 3 и № 4).

Градуировка калориметра SENSYS TG DSC в силу его конструктивных особенностей слабо зависит от свойств образца. Базовая калибровка выполняется на заводе-изготовителе.

Установка для работы с калориметром (импульсная подача реагента)

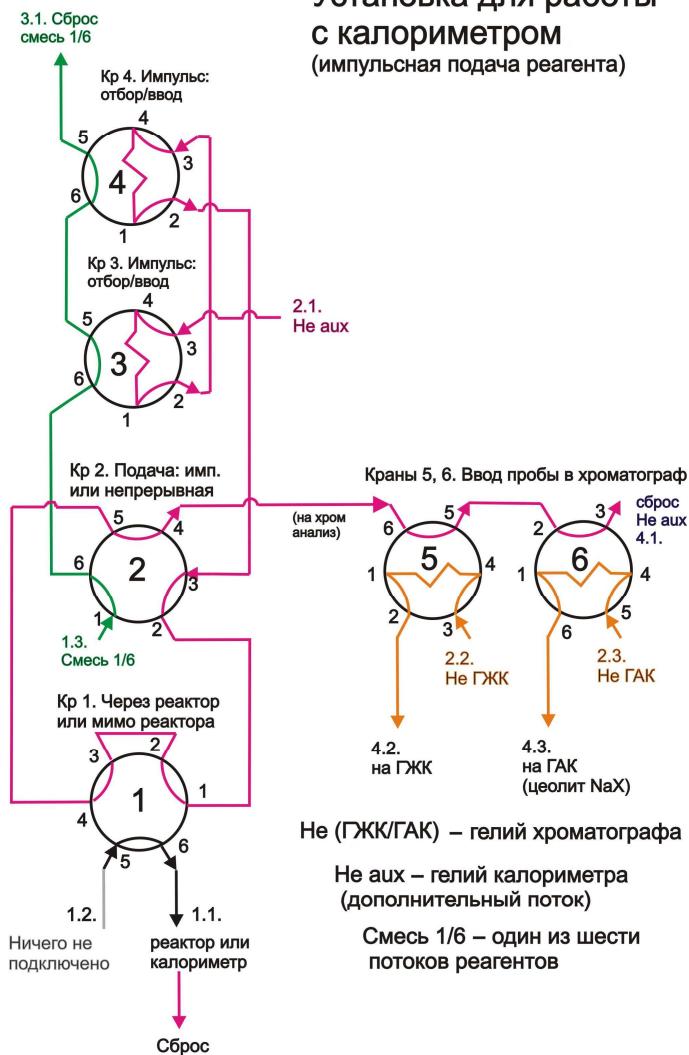


Рис. 4. Газовая схема калориметрической части установки для конфигурации DSC GC. Краны: 1 – подача гелия через калориметр или мимо калориметра; 2 – импульсная или непрерывная подача реагента на калориметр; 3 и 4 – два крана-дозатора с различным объёмом дозирующей петли; 5, 6 – ввод продуктов реакции в хроматограф

В ходе работы можно проводить абсолютную калибровку по Джоуль-эффекту или калибровку по стандартным веществам. К сожалению, при использовании проточного реактора большинство наиболее распространённых стандартов не являются пригодными, поскольку их использование связано с измерением тепловых эффектов плавления, что недопустимо в конфигурации с вертикально ориентированным реактором с пористой перегородкой. В этом случае для контроля калибровки калориметра можно использовать вещества, обладающие фазовыми переходами твёрдое – твёрдое, например сернокислый литий, в котором имеется фазовый переход при $T = 578\text{ }^{\circ}\text{C}$. Калибровку проводят при такой скорости транспортного потока гелия, какая была в экспериментах. Поправочный коэффициент к базовой калибровке был найден равным 1,04. Калибровка проводится при нагреве, для каждого измерения берётся свежая навеска сернокислого лития.

Типичная последовательность действий при выполнении лабораторных работ КЛ-1–КЛ-3

Предварительная окислительная тренировка, как правило, состоит в нагреве образца со скоростью 10 К/мин в потоке смеси 5 % O_2/He , выдерживании его в токе 5 % O_2/He в течение 30 минут при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем в токе He в течение 30 минут при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура при проведении импульсных измерений составляет $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. В типичном случае с образцом катализатора, подвергнутого окислительной тренировке, проводят комбинацию из следующих экспериментов с измерением тепловых эффектов, состава исходной смеси и состава продуктов:

- 1) импульсы 7 % CH_4/He ;
- 2) импульсы (7 % $\text{CH}_4 + 7\text{ % CO}_2)/\text{He}$, т. е. импульсы реакционной смеси (РС). Катализатор, доведённый до стационарного состояния импульсами РС, далее будем называть «катализатор в стационарном состоянии», или «стационарный катализатор»;
- 3) доведение образца до стационарного состояния импульсами РС, после чего подаются импульсы 5 % O_2/He ;
- 4) доведение образца до стационарного состояния импульсами РС, затем подаются импульсы 5 % CO_2/He ;

- 5) доведение образца до стационарного состояния импульсами РС, после чего подаются импульсы 7 % CH₄/He;
- 6) доведение образца до стационарного состояния импульсами РС, после чего последовательно подаются импульсы: 7 % CH₄/He – (7 % CH₄ + 7 % CO₂)/He – 5 % CO₂/He;
- 7) импульсы 2 % CO/He.

При проведении калориметрических экспериментов программой накопления данных регистрируются сигналы: время (с), температура (°C), тепловой поток (мВт), а также вес образца (мг).

Тепловые эффекты рассчитываются путём интегрирования сигнала теплового потока за интервал времени, соответствовавший отклику системы на прохождение импульса реакционной смеси через образец. По хроматографическим данным рассчитывают состав смеси на входе и выходе реактора и определяют количества молей реагентов и продуктов в импульсе. Для обработки данных используют пакет программ SETSOFT 2000, программы Microsoft Office Excel 2007 и графический редактор Origin 8.0.

Приготовление катализаторов²

Приготовление оксидов. Используемые в лабораторных работах сложные оксиды состава Ln_x(CeZr)_{(1-x)/2}O_{2-y} были синтезированы с использованием метода Пекини [4]. Порошок лимонной кислоты растворяли в этиленгликоле при нагревании до полного растворения. Остывшая смесь приливалась к предварительно растворённым в 30 мл дистиллированной воды нитратам соответствующих солей при перемешивании. Затем по каплям добавляли этилендиамин в качестве полимеризующего агента. Полученный раствор выдерживался при 100–120 °C в течение 3 суток для удаления избытка растворителя. Образцы прокаливались на воздухе при 900 °C в течение 2 часов.

Нанесение активного компонента. Платина наносилась на порошки оксидов из водного раствора H₂PtCl₆ с использованием метода пропитки по влагоёмкости. Порошок, пропитанный раствор-

² Катализаторы были синтезированы в лаборатории катализаторов глубокого окисления Института катализа СО РАН.

ром соли, сушили в микроволновой печи на воздухе при максимальной мощности в течение одной минуты, затем прокаливали при 900 °С в течение 1 часа.

4. УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА

4.1. Способы получения синтез-газа

Синтез-газ (смесь Н₂ и СО) служит исходным сырьём для производства многих химических продуктов и нефтепродуктов (метанола, продуктов синтеза Фишера – Тропша, диметилового эфира, продуктов оксосинтеза). Водород, получаемый из синтез-газа, используется в различных химических процессах, в том числе, как восстановитель железной руды. Он также является одним из перспективных видов топлива для топливных элементов. Что касается СО, он используется для получения метанола, продуктов оксосинтеза и уксусной кислоты, в небольших количествах – для получения гербицидов и фармацевтических препаратов.

Преобладающим сырьём для производства синтез-газа по-прежнему остаются природный газ и лёгкие углеводороды. Главным и почти единственным химическим процессом переработки метана в синтез-газ является паровая конверсия метана [5]:



Реакцию проводят на нанесённом никелевом катализаторе Ni/Al₂O₃ при высокой температуре (700–900 °С).

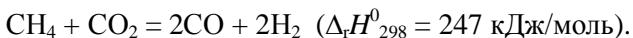
В реакции паровой конверсии метана получается синтез-газ состава СО : Н₂ = 1 : 3. Это отношение выше, чем требуется для последующих превращений. Ещё одним недостатком этого способа является то, что условия проведения реакции паровой конверсии метана способствуют быстрой дезактивации катализатора.

Альтернативный способ получения синтез-газа – парциальное окисление метана:



Соотношение продуктов в этом случае Н₂ : СО = 2. Этот процесс также имеет ряд недостатков, среди которых высокая стоимость чистого кислорода, а также повышенные требования к обеспечению безопасности, связанные с потенциальной возможностью взрыва.

Ещё одним способом получения синтез-газа является углекислотная конверсия метана:



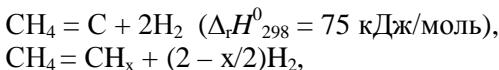
Этот способ находится пока на стадии лабораторных исследований и пилотных испытаний. Затраты на промышленную реализацию процессов углекислотной и паровой конверсии метана сопоставимы. Углекислотная конверсия метана привлекательна по трём причинам:

- 1) получаемое в реакции низкое соотношение H_2 / CO подходит для дальнейшего использования этого синтез-газа в реакции Фишера – Тропша;
- 2) в качестве реагентов используются два самых дешёвых углеродсодержащих газа, имеющихся в природе в избытке; более того, вовлечение в процесс CO_2 интересно, поскольку он содержится в отходящих газах многих производств;
- 3) благодаря своей эндотермичности и обратимости эта реакция может быть использована для запасания и получения энергии.

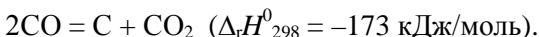
4.2. Термодинамика УКМ

Состав продуктов углекислотной конверсии метана на выходе из реактора может быть предсказан, если заданы: температура на выходе из установки, мольное соотношение $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ и давление. Конверсия и селективности, близкие к 100 %, достигаются при температуре около 900 °C. Стандартная свободная энергия Гиббса реакции ($\Delta_r G^0$) равна нулю при 640 °C.

Одновременно с реакцией углекислотной конверсии могут протекать реакции образования углерода. Это диссоциация CH_4 :

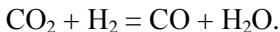


и реакция Будуара:



Первая реакция протекает преимущественно при высоких температурах, вторая – при низких.

При температуре 700–800 °С наряду с реакцией углекислотной конверсии метана протекает следующая реакция:



Вследствие этого отношение H_2 / CO оказывается меньше единицы [6].

4.3. Катализаторы УКМ

Для реакции углекислотной конверсии так же, как и для паровой конверсии, используют катализаторы, состоящие из двух компонентов: металлического и оксидного. Эти две составляющие ответственны за две ключевые стадии: на металле адсорбируется и активируется метан, на оксиде – адсорбируется и активируется CO_2 [6].

Катализатор углекислотной конверсии должен быть стабильным к зауглероживанию, частицы активного компонента должны быть устойчивы к спеканию.

Наиболее активными катализаторами реакции углекислотной конверсии метана являются металлы VIII группы: Co, Ni, Pt, Rh, Ru, Pd, Ir. Среди металлов подгруппы платины наиболее активен и стабилен Rh, затем идут Ru и Ir. Очевидным недостатком благородных металлов является их высокая стоимость, преимуществом – меньшая подверженность отравлению по сравнению с Ni, Co, Fe. Никелевые катализаторы являются коммерчески наиболее выгодными, однако, в процессе реакции быстро дезактивируются: при низких и средних температурах происходит зауглероживание катализаторов, при более высоких температурах количество образующегося углерода уменьшается, однако, наряду с зауглероживанием происходит спекание частиц активного компонента. Вследствие этого для реакции углекислотной конверсии необходимы более стабильные катализаторы (в паровой конверсии метана зауглероживанию катализатора препятствует водяной пар, который берётся в избытке).

Отчасти справиться с этими проблемами помогает варьирование свойств катализаторов путём использования различных носителей, промотирующих добавок и методов приготовления.

Системы $Ln\text{-Ce-Zr-O}$ ($Ln = Pr, Sm, Gd$) со структурой типа флюорита

Церий-циркониевые оксиды в настоящее время широко используются в качестве носителя при синтезе многих катализаторов важных промышленных реакций.

CeO_2 , ZrO_2 , а также церий-циркониевые смешанные оксиды обладают структурой типа флюорита. Структуру флюорита можно рассматривать как кубическую плотнейшую упаковку катионов, в которой все тетраэдрические позиции заняты меньшими по размеру анионами. Атомы кислорода имеют тетраэдрическую координацию (координационное число равно 4), координационное число катионов равно 8.

Церий-содержащие подложки обеспечивают более высокую дисперсность активного металла. Оксиды церия известны своей способностью отдавать кислород в среде, бедной кислородом, и легко и быстро реокисляться в среде, богатой кислородом. Добавление циркония нарушает упорядоченную структуру CeO_2 , что приводит к образованию кислородных вакансий вокруг катионов. Потому цирконий играет важную роль в увеличении кислородной подвижности [7, 8]. Кроме того, введение циркония существенно увеличивает стабильность катализатора в процессе термической обработки в восстановительной атмосфере без существенного уменьшения кислородной ёмкости.

Добавление лантаноидного элемента с меньшей валентностью (например, Pr или Sm) увеличивает количество вакансий в структуре. Это, в свою очередь, может приводить к увеличению подвижности решёточного кислорода, например, за счёт диффузии по вакационному механизму [9]. Церий-циркониевые оксиды сохраняют структуру типа флюорита и при существенных концентрациях добавляемого элемента.

При синтезе смешанных церий-циркониевых оксидов для получения наиболее активных катализаторов важно, чтобы образовывалась единственная фаза, обладающая структурой типа флюорита. Используя модифицированный метод Пекини [4] и подбирая нужное соотношение реагентов, можно реализовать это условие. Образуется фаза, содержащая большое количество подвижного кислорода, что показано с использованием изотопного

гетерообмена кислорода и методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ). Установлено, что наиболее активны катализаторы, в которых соотношение Ce : Zr = 1 : 1.

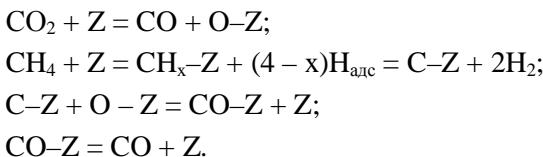
Многими авторами было обнаружено сильное взаимодействие металлов – носитель для катализаторов типа: «благородный металл на церий-содержащем оксиде». Это взаимодействие способствует увеличению эффективности катализатора благодаря образованию активных центров на межфазной границе металл – носитель, а также увеличению дисперсности металла.

Лёгкость изменения степени окисления церия позволяет удалять углерод, откладывающийся на поверхности, путём его окисления в оксиды, при этом образуются кислородные вакансии в оксиде церия. Высокая подвижность кислорода позволяет без труда транспортировать кислород из объёма к поверхности. Восполнение кислорода происходит за счёт диссоциативной адсорбции CO₂ на кислородных вакансиях [10].

4.4. Механизм УКМ

При рассмотрении кинетики и механизма углекислотной конверсии метана часто обращают внимание на схожесть с механизмом паровой конверсии метана.

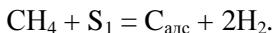
По мнению многих авторов, механизм углекислотной конверсии метана на большинстве катализаторов включает в себя диссоциативную адсорбцию CH₄ и CO₂, разложение CH₄ до C или CH_x и взаимодействие образовавшихся частиц с адсорбированным O:



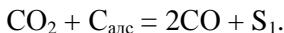
Было показано, что в условиях реакции в зависимости от природы катализатора при разложении метана до CH_x образуются различные промежуточные соединения. Величина x равна 2,7 для Ni/MgO; 2,5 для Ni/SiO₂; 2,4 для Ni/Al₂O₃; 1,9 для Ni/TiO₂; 1,0 для Co/SiO₂ и 0,75 для Co/Al₂O₃. Фрагменты CH_x с малыми значениями x легче образуют углеродные отложения. Спилловер водорода на

носитель минимизирует коксообразование, сдвигая равновесие в сторону CH_x с большими значениями x .

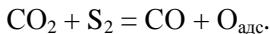
В работах [11, 12] был изучен механизм реакции углекислотной конверсии метана на Ni/SiO_2 , $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$, Ru/SiO_2 , $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ и других катализаторах методом ТАР, а также методами изотопного обмена и РФЭС. Особенностью механизма в данном случае является отсутствие стадии диссоциации CO_2 на поверхности катализатора. Первая стадия механизма, предложенного для Ni/SiO_2 , включает в себя быстрое обратимое разложение газообразного метана на поверхности с образованием адсорбированных форм, содержащих углерод, и газообразного водорода. В условиях катализа на поверхности Ni существует карбид:



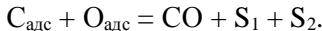
CO_2 , взаимодействуя с поверхностью (с содержащимися на ней карбидами, полученными в первой стадии), легко превращается в CO по схеме:



Однако более подробное изучение показало, что эта стадия является скорее результатом совокупности двух равновесных процессов. Сначала происходит диссоциативная адсорбция CO_2 с образованием CO и поверхностного кислорода:



Затем углеродные отложения взаимодействуют с адсорбированным кислородом с образованием CO:



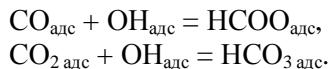
В пользу этого свидетельствует наблюдение, что при подаче импульса $^{13}\text{CO}_2$ на Ni/SiO_2 наблюдается образование монооксида углерода различного изотопного состава: сначала образуется ^{13}CO , затем ^{12}CO [12].

Лимитирующей стадией здесь является образование молекулы CO по второму пути из-за медленной диффузии атомов $\text{C}_{\text{адс}}$ и $\text{O}_{\text{адс}}$. Решёточный подповерхностный кислород не участвует в образовании CO и H_2 .

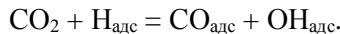
Для катализаторов Ru/SiO₂, Ru/Al₂O₃ лимитирующей стадией является диссоциация CH₄. CO₂ реагирует с адсорбированным углеродом с образованием CO. На катализаторе Ru/SiO₂ вся реакция протекает на фазе Ru, поскольку SiO₂ является довольно инертным носителем. Быстрое отравление катализатора связано с образованием промежуточных форм углерода, склонных к полимеризации и дальнейшей графитизации. Высокая стабильность катализатора Ru/C объясняется тем, что носитель-графит собирает частички CH_x, что уменьшает время жизни образующегося углерода. В реакции Ru/Al₂O₃ участвуют также группы AlOH, подпитываемые спилловером адсорбированных частиц H и O с Ru, что ограничивает дезактивацию катализатора.

Для катализаторов Fe (Ni, Pt, Pd, Rh) / SiO₂, Fe (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru) / TiO₂ с помощью метода DRIFTS было показано, что поверхностные кислородные формы на TiO₂ и SiO₂ могут принимать участие в активации CH₄ и CO₂ [13–15].

На основе данных, полученных методом DRIFTS *in situ*, авторами работ [13, 14] для катализатора Pt/ZrO₂ была предложена модель, включающая в себя стадию взаимодействия углеродных отложений, образованных при диссоциации CH₄, с решёточным кислородом ZrO₂ с последующей диссоциацией CO₂ на поверхностных вакансиях и выделением CO. После импульса CO₂ единственными регистрируемыми частицами, которые остаются достаточно долго на поверхности, являются поверхностные OH-группы. В качестве углеродсодержащих интермедиатов предложены карбонаты и формиаты:

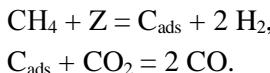


Авторами работы [14] был изучен механизм реакции на Pt/Al₂O₃. Основным отличием от Pt/ZrO₂ является способ активации CO₂. На Pt/Al₂O₃ происходит диссоциация CO₂ с участием адсорбированного H, полученного при диссоциации CH₄:



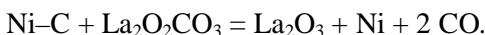
Принципиально другой механизм был предложен в [15]. Основным его отличием является то, что на поверхности катализатора не происходит диссоциации CO₂. Для катализатора Rh/Al₂O₃ было

показано в [16], что механизм реакции более корректно описывает-
ся последовательностью следующих процессов:



Первая лимитирующая стадия – это диссоциативная адсорбция CH_4 с образованием активных углеродных отложений C_{ads} и газооб-
разного H_2 . Вторая быстрая стадия заключается во взаимодействии углерода с диоксидом углерода, с образованием двух молекул CO в газовой фазе. Этот же механизм наблюдался и для катализаторов $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Другой механизм наблюдается на катализаторе $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$. Метод изотопного обмена показывает, что молекулы ^{12}CO и ^{13}CO образуются при взаимодействии CH_4 и CO_2 с катализатором: диссоциация CH_4 происходит на металлической фазе, CO_2 образует карбонат на оксидном носителе [17]. $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ является источником кислорода и реагирует с углеродными отложениями, переводя углерод в газовую фазу:



Исследование реакции на NiO/MgO импульсным методом показало, что на катализаторе присутствуют два типа кислорода: адсорбированный, взаимодействующий с C_{ads} , и решёточный, реагирующий значительно медленнее. Реакция протекает по окислительно-восстановительному механизму.

Можно указать на следующие общие черты перечисленных механизмов:

– Лимитирующей стадией процесса является диссоциативная адсорбция метана на металлах. В результате образуются фрагменты CH_x , которые окисляются при взаимодействии с CO_2 или с поверх-
ностным кислородом.

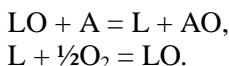
– При взаимодействии CO_2 с поверхностью обратная реакция Будуара более вероятна, чем прямая диссоциация CO_2 . Основные свойства носителя могут быть полезны для образования карбоната и удерживания его вблизи адсорбированного водорода или CH_x .

Таким образом, совокупность данных ряда работ доказывает существование двух основных механизмов реакции $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$:

- диссоциация CH_4 и CO_2 с последующим взаимодействием атомарных фрагментов С, Н и О на массивных металлических катализаторах или на металлах, нанесённых на инертные носители;
- диссоциация CH_4 и взаимодействие фрагментов С или CH_x с CO_2 или с CO_3^{2-} на металлах, нанесённых на основные носители. В последнем случае взаимодействие облегчается в присутствии добавок оксидов переходных металлов, участвующих в восстановлении CO_2 .

4.5. Прочность связи кислорода в катализаторе

Стадийный окислительно-восстановительный (ОВ) механизм был впервые предложен Марсом и ван Кревеленом для описания окисления углеводородов на нанесённом ванадийсодержащем катализаторе ($\text{V-Mo-P}/\text{Al}_2\text{O}_3$). С тех пор было показано, что многие другие окислительные каталитические реакции и, в частности, реакция углекислотной конверсии метана протекают по ОВ механизму. В простейшем случае этот механизм можно представить следующей схемой [18]:



В первой стадии окисленный фрагмент LO на поверхности восстанавливается молекулой реагента A с образованием продукта AO. Во второй стадии восстановленный фрагмент L окисляется кислородом из газовой фазы.

Свойства оксидных катализаторов зависят от реакционной способности активных форм кислорода. Они и определяют активность катализатора и селективность процесса. Одна из важнейших характеристик катализатора – энергия связи кислорода с решёткой оксида. Этот параметр определяет энергию активации обеих стадий ОВ механизма и всего процесса в целом. При окислении углеводородов образуются поверхностные соединения двух типов: прочносвязанные структуры карбонатно-карбоксилатного типа, превращающиеся далее в продукты полного окисления, и слабосвязанные соединения, являющиеся предшественниками продуктов парциального окисления. Для проведения селективного окисления недопустимо присутствие на поверхности катализатора слабосвязанного кислорода из-за неизбежности дальнейшего окисления целевых

продуктов неполного окисления. Энергия связи кислорода на катализаторах парциального окисления должна быть выше 250 кДж/(моль O₂). Важно также учитывать соотношение скоростей отдельных стадий реакции: окисления и восстановления. При избыточном количестве кислорода в газовой фазе удельная скорость окисления выше удельной скорости восстановления, что приводит к преимущественному образованию CO₂ и H₂O [19].

Для характеристики прочности связи кислорода с поверхностью оксидного катализатора в разное время использовали различные величины: энталпию образования оксидов из элементов, отнесённую к 1 молю кислорода, теплоту превращения низших оксидов в высшие, теплоту адсорбции кислорода, восстановляемость оксидов, энергию активации изотопного обмена кислорода, скорость гомомолекулярного обмена кислорода и др. Из указанных величин первые две, связанные с фазовыми переходами оксидов, выбирали, исходя из представлений о том, что каталитическая реакция окисления в качестве промежуточных стадий включает переходы оксидов из одного фазового состояния в другое с различными валентными состояниями катионов. Сопоставление активностей оксидных катализаторов в реакциях глубокого окисления различных веществ со скоростями гомомолекулярного изотопного обмена кислорода на этих катализаторах выявляет достаточно чёткие корреляции, однако некоторые оксиды (например, оксиды ванадия и титана) выпадают из общих закономерностей.

В целом, методы оценки силы связывания кислорода могут быть разделены на прямые и непрямые. Непрямые методы – термопрограммируемая десорбция (ТПД) кислорода и термопрограммируемая реакция (ТПР). Прямое определение термических эффектов в реакциях с разрывом и образованием кислородных связей с решёткой (катализическое окисление и восстановление) может быть проведено с использованием калориметрических измерений. Методы ТПД и ТПР позволяют определить температуры десорбции различных кислородных форм. Однако они не всегда позволяют разделить энергетические эффекты и другие факторы, определяющие температурные интервалы регистрируемых процессов. Кроме того, метод ТПД больше применим для слабосвязанных форм кислорода. Калориметрия – универсальный метод, подходящий также и для прочносвязанного кислорода.

5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА КЛ-1. Определение энергии связи кислорода катализаторов процесса УКМ (углекислотной конверсии метана)

Энергия связи кислорода оксидного катализатора зависит от степени его восстановленности. Представляет интерес определение энергии связи кислорода при различных состояниях катализатора:

А) в состоянии, когда катализатор находится в равновесии с газообразным кислородом, взятым при определённом парциальном давлении;

Б) в состоянии, когда работающий катализатор находится в стационарном состоянии в контакте с реакционной средой реакции УКМ;

В) в состоянии с известной степенью восстановленности, которая достигается при обработке катализатора серией импульсов оксида углерода.

Методика проведения исследований в этих случаях различна, и на эту тему выполняются отдельные лабораторные работы: КЛ-1А, КЛ-1Б и КЛ-1В.

5.1. Лабораторная работа КЛ-1А. Определение энергии связи кислорода катализатора в условиях равновесия с газообразным кислородом

При определении энергии связи кислорода катализатора в условиях равновесия с газообразным кислородом, который находится над поверхностью в смеси с инертным газом при парциальном давлении P , целесообразно использовать установку в режиме DSC TG (рис. 5).

Катализатор выдерживается длительное время при заданной температуре в потоке смеси кислорода с гелием некоторого состава (РС-1). После установления равновесия в этот поток вводится импульс смеси с другим содержанием кислорода (РС-2) или импульс чистого Не. Регистрация отклика системы на это воздействие позволяет определить энергию связи кислорода катализатора. Количество адсорбированного или десорбированного кислорода определяется по изменению веса образца, а тепловой эффект – по кривой изменения теплового потока.

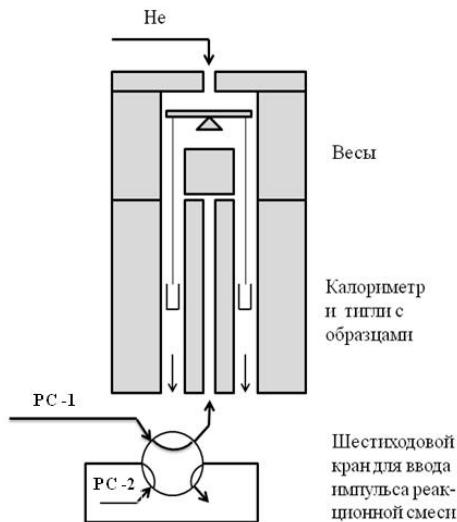


Рис. 5. Принципиальная схема импульсной микрокалориметрической установки для работы КЛ-1А, конфигурация DSC TG. PC-1 и PC-2 – смеси O_2 + инертный газ с различным содержанием кислорода

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- калориметр SENSYS TG DSC SETARAM;
- платиновые или кварцевые тигли;
- аналитические весы, пинцет, шпатель;
- специальная воронка;
- образец катализатора Pt/PrCeZr³;
- импульсная установка, баллоны с He и смесями (O_2 + He).

Можно использовать смеси 20 % O_2 в He и 2 % O_2 в He.

Подготовка опыта

Включите калориметр и компьютер. При нажатии на иконку SETSOFT 2000 запускаются программы: Acquisition (для управления калориметром), Processing (для обработки данных) и Tools (для обращения с файлами данных).

³ Состав катализатора 1,6 % Pt/Pr_{0,3}Ce_{0,35}Zr_{0,35}O₂.

Взвесьте на аналитических весах навеску катализатора массой около 80 мг. С помощью маленькой металлической воронки загрузите её в рабочий тигель.

Взвесьте на аналитических весах навеску $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ массой около 80 мг, загрузите её в тигель сравнения.

После этого преподаватель помещает оба тигля на подвеску весов: рабочий тигель – на правое плечо весов, тигель сравнения – на левое. Если разбаланс (обозначение на дисплее – untared) превышает 5 мг, преподаватель корректирует навеску в тигле сравнения. Затем опускает весы в рабочее положение.

Работа с программой описана в инструкции, имеющейся на рабочем месте, и показана в видеофильме. Откройте приложение Acquisition, задайте метод измерения. Заполните раздел «сведения об образце», создайте температурную программу. Ориентировочный вид температурной программы показан на рис. 6.

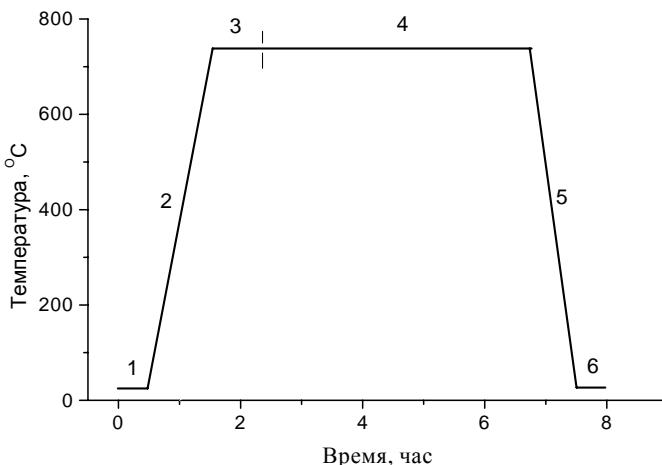


Рис. 6. Участки: 1 и 6 – изотерма 20 °C; 2 – нагрев до 700 °C со скоростью 10 К/мин; 3 – изотерма при тренировке; 4 – изотерма на рабочем участке; 5 – охлаждение до 20 °C; 7 – изотерма 20 °C

Включите потоки газов: He, PC-1, PC-2. Концентрация кислорода в смеси PC-1 – 20 %, в смеси PC-2 – 2 % или 0 % (т. е. чистый He). Скорости потоков всех газов – 15 мл/мин.

Включите температурную программу. После достижения температуры, при которой будет проводиться опыт, нужно дождаться установления постоянного веса образца, что может занять около одного часа.

Выполнение опыта

Поверните шестиходовой кран в положение «ввод импульса». При этом в поток PC-1 введётся импульс PC-2 с иным содержанием кислорода или импульс чистого He. Ориентировочный объём импульса составляет 10–20 мл.

После ввода импульса на кривой теплового потока (HF) зарегистрируется пик, а на кривой изменения веса (TG) – ступенька.

После прохождения импульса смеси PC-2 начнётся медленная релаксация к равновесному состоянию катализатора в смеси PC-1. Дождавшись установления равновесия, опыт можно повторить.

Обработка данных

При обработке полученных данных нужно использовать программу Processing. Найдите изменение массы образца и тепловой эффект как интеграл от теплового потока.

Вычислите тепловой эффект в расчёте на 1 моль кислорода. Вычислите энергию связи кислорода, удалаемого из катализатора, в данных условиях.

5.2. Лабораторная работа КЛ-1Б. Определение энергии связи кислорода катализатора в условиях, когда он находится в стационарном состоянии в контакте с реакционной средой реакции УКМ

В этом случае состав реакционной среды представляет собой смесь: метан + углекислый газ + гелий. Обработка катализатора в реакционной среде может проводиться в проточном или импульсном режиме. Используется установка, показанная на рис. 4.

После достижения стационарного состояния подаётся серия зондирующих импульсов смеси CO₂/He. Обработка полученных данных позволяет определить энергию связи кислорода в стационарных условиях.

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- калориметр SENSYS TG DSC SETARAM;
- проточный реактор с пористой перегородкой;
- аналитические весы, пинцет, шпатель;
- специальная воронка;
- образец катализатора Pt/PrCeZr массой около 80 мг;
- импульсная установка;
- баллоны с He и смесями O₂/He, CO₂/He и (CO₂ + CH₄)/He;
- хроматограф ГХ-1000.

Подготовка опыта

Взвесьте на аналитических весах навеску катализатора массой около 80 мг. С помощью маленькой металлической воронки загрузите её в проточный реактор с пористой перегородкой, устанавливаемый в рабочий канал калориметра.

Взвесьте на аналитических весах навеску α-Al₂O₃ массой около 80 мг, загрузите её в проточный реактор с пористой перегородкой, устанавливаемый в канал сравнения.

Установите реакторы в каналы калориметра.

Включите установку (хроматограф, импульсную установку и калориметр), как описано в Приложении к лабораторным работам КЛ-1–КЛ-3.

Тренировка образца

Для того, чтобы стандартизировать исходное состояние образца, проводится его предварительная тренировка в проточном режиме в смеси кислород/гелий (30 мин) и в чистом гелии (30 мин). Время тренировки в чистом гелии может быть увеличено до достижения стабилизации кривой теплового потока (кривая HF) на калориметре. При тренировке в смеси кислород/гелий краном 1/6 выбирается эта смесь, а кран 2 находится в положении «проточный режим». Переход к тренировке в чистом гелии происходит путём перевода крана 2 в положение «импульсный режим».

Обработка катализатора в смеси ((CO₂ + CH₄)/He)

После завершения тренировки нужно обработать катализатор серией импульсов (CO₂ + CH₄)/He. О достижении стационарного состояния можно судить по величине теплового эффекта реакции, который после пропускания примерно 20 импульсов перестаёт изменяться.

Изучению теплового эффекта процесса УКМ посвящена отдельная лабораторная работа. В данном случае можно не выполнять хроматографический анализ после ввода каждого импульса, а ограничиться качественным наблюдением за величиной теплового эффекта при вводе серии импульсов. Ожидаемое поведение теплоты реакции от объёма пропущенной смеси показано на рис. 7.

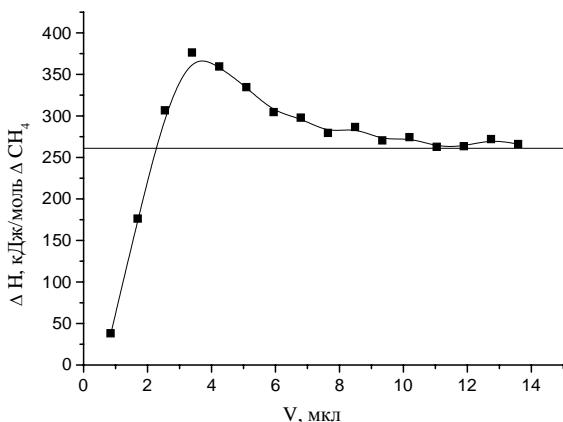


Рис. 7. Зависимость теплоты реакции от объёма пропущенной реакционной смеси при подаче импульсов (7 % CH₄ + 7 % CO₂)/He на Pt/PrCeZr при 700 °C после окислительной тренировки. Каждая точка соответствует одному импульсу смеси. Объём импульса $\approx 0,9$ мл

После того, как величина теплового эффекта достигнет стационарного значения, можно однократно выполнить полный анализ с регистрацией хроматограмм и тепловых эффектов и перейти к основной части работы.

Выполнение опыта

Для определения энергии связи кислорода в катализаторе, доведённом до стационарного состояния импульсами реакционной смеси, на него подают импульсы смеси CO₂/He. Происходит окисление катализатора диоксидом углерода и образование монооксида углерода в газовой фазе. Хроматографический анализ используется для определения количества образовавшегося CO, а тепловой эффект реакции измеряется калориметрически.

Хотя конструкция калориметра позволяет проводить опыты в автоматическом режиме, совместная работа калориметра, хроматографа и импульсной установки оказывается возможной только при ручном управлении. При введении каждого импульса смеси CO₂/He выполняется последовательность операций, указанная в Приложении к лабораторным работам КЛ-1–КЛ-3 в табл. 1.

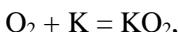
Нужно ввести 3–4 импульса CO₂. При обработке данных следует взять среднее значение рассчитанной величины теплового эффекта.

Обработка данных

Программа для работы с хроматографом позволяет рассчитать площади пиков. Калибровочные коэффициенты для пересчёта площади пиков в число молей каждого реагента и продукта определены заранее.

Тепловые эффекты рассчитывают путём интегрирования пиков на кривых зависимости теплового потока от времени. Используют программу Processing из пакета SETSOFT 2000.

Энергию связи кислорода рассчитывают как тепловой эффект реакции



где символами K и KO₂ обозначены восстановленное и окисленное состояния катализатора. Для расчёта используют полученные данные и справочные данные об энталпиях образования CO и CO₂ при температуре проведения опыта. Применяют закон Гесса.

Степень восстановленности катализатора в стационарном состоянии в реакции УКМ относительно исходного окисленного состояния можно определить путём его реокисления серией импульсов кислорода и измерения поглощения кислорода в каждом импульсе. Однако это выходит за рамки данной работы.

5.3. Лабораторная работа КЛ-1В. Определение энергии связи кислорода катализатора в состоянии с известной степенью восстановленности

В этом случае катализатор, подвергнутый стандартной окислительной тренировке, восстанавливают серией импульсов CO с регистрацией тепловых эффектов, а также концентраций CO и CO₂ в продуктах реакции.

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- калориметр SENSYS TG DSC SETARAM;
- проточный реактор с пористой перегородкой;
- аналитические весы, пинцет, шпатель;
- образец катализатора Pt/PrCeZr массой около 80 мг;
- импульсная установка;
- баллоны с He и смесями O₂/He и CO/He;
- хроматограф ГХ-1000.

Подготовка опыта

Взвесьте на аналитических весах навеску катализатора массой около 80 мг. С помощью маленькой металлической воронки загрузите её в проточный реактор с пористой перегородкой, устанавливаемый в рабочий канал калориметра.

Взвесьте на аналитических весах навеску α-Al₂O₃ массой около 80 мг, загрузите её в проточный реактор с пористой перегородкой, устанавливаемый в канал сравнения.

Установите реакторы в каналы калориметра.

Включите установку (хроматограф, импульсную установку и калориметр), как описано в Приложении к лабораторным работам КЛ-1–КЛ-3.

Тренировка образца

Для того, чтобы стандартизировать исходное состояние образца, проводится его предварительная тренировка в проточном режиме в смеси кислород/гелий (30 мин) и в чистом гелии (30 мин). Время тренировки в чистом гелии может быть увеличено до достижения стабилизации кривой теплового потока (кривая HF) на калориметре. При тренировке в смеси кислород/гелий краном 1/6 выбирается эта

смесь, а кран 2 находится в положении «проточный режим». Переход к тренировке в чистом гелии происходит путём перевода крана 2 в положение «импульсный режим».

Выполнение опыта

Для определения энергии связи кислорода в катализаторе при различной степени восстановленности на него подают импульсы смеси CO/He. Происходит восстановление катализатораmonoоксидом углерода и образование диоксида углерода в газовой фазе. Хроматографический анализ используется для определения количества образовавшегося CO₂ и израсходованного CO, а тепловой эффект реакции измеряется калориметрически.

Опыт проводится в соответствии с циклограммой, приведенной в Приложении к лабораторным работам КЛ-1–КЛ-3 в табл. 1. Нужно ввести 20–25 импульсов CO.

Обработка данных

Программа для работы с хроматографом позволяет рассчитать площади пиков. Калибровочные коэффициенты для пересчёта площади пиков в число молей каждого реагента и продукта определены заранее.

Тепловые эффекты рассчитывают путём интегрирования пиков на кривых зависимости теплового потока от времени. Используют программу Processing из пакета SETSOFT 2000.

Энергию связи кислорода рассчитывают на один моль молекулярного кислорода, т. е. как тепловой эффект реакции



где символами K и KO₂ обозначены восстановленное и окисленное состояние катализатора. Для расчёта используют полученные данные и справочные данные об энталпиях образования CO и CO₂ при температуре проведения опыта. Применяют закон Гесса.

Степень восстановленности катализатора в стационарном состоянии в реакции УКМ относительно исходного окисленного состояния определяют, используя данные о количестве удалённого из катализатора кислорода в каждом импульсе CO. При построении графика по оси X откладывают долю удалённого кислорода от общего его количества в катализаторе, исходя из формулы 1,6 % Pt/Pr_{0,3}Ce_{0,35}Zr_{0,35}O₂.

6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА КЛ-2. Определение энталпии процесса углекислотной конверсии метана (УКМ)

В этом случае на катализатор, подвергнутый стандартной окислительной тренировке, подают серию импульсов ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$)/He. Регистрируют тепловые эффекты и концентрации H_2 , CH_4 , CO и CO_2 в продуктах реакции.

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- калориметр SENSYS TG DSC SETARAM;
- проточный реактор с пористой перегородкой;
- аналитические весы, пинцет, шпатель;
- специальная воронка;
- образец катализатора Pt/PrCeZr массой около 80 мг;
- импульсная установка;
- баллоны с He и смесями O_2/He и ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$)/He;
- хроматограф ГХ-1000.

Подготовка опыта

Взвесьте на аналитических весах навеску катализатора массой около 80 мг. С помощью маленькой металлической воронки загрузите её в проточный реактор с пористой перегородкой, устанавливаемый в рабочий канал калориметра.

Взвесьте на аналитических весах навеску $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ массой около 80 мг, загрузите её в проточный реактор с пористой перегородкой, устанавливаемый в канал сравнения.

Установите реакторы в каналы калориметра.

Включите установку (хроматограф, импульсную установку и калориметр), как описано в Приложении к лабораторным работам КЛ-1–КЛ-3.

Тренировка образца

Для того, чтобы стандартизировать исходное состояние образца, проводится его предварительная тренировка в проточном режиме в смеси кислород/гелий (30 мин) и в чистом гелии (30 мин). Время тренировки в чистом гелии может быть увеличено до достижения стабилизации кривой теплового потока (кривая HF) на калориметре. При тренировке в смеси кислород/гелий краном 1/6 выбирается эта смесь, а кран 2 находится в положении «проточный режим».

Переход к тренировке в чистом гелии происходит путём перевода крана 2 в положение «импульсный режим».

Выполнение опыта

При подаче на катализатор Pt/PrCeZr, находящийся в окисленном состоянии, первых импульсов смеси ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$)/He реакция УКМ не идёт. Наблюдается окисление метана до CO_2 и воды, реакция протекает с выделением тепла (экзоэффект). По мере восстановления катализатора экзоэффект сменяется на эндо-эффект, образование CO_2 уменьшается и происходит образование CO. При дальнейшем восстановлении катализатора начинается реакция УКМ, тепловой эффект приближается к ожидаемому значению 261 кДж/моль.

Обработка данных

Программа для работы с хроматографом позволяет рассчитать площади пиков. Калибровочные коэффициенты для пересчёта площади пиков в число молей каждого реагента и продукта определены заранее.

Тепловые эффекты рассчитывают путём интегрирования пиков на кривых зависимости теплового потока от времени. Используют программу Processing из пакета SETSOFT 2000.

Определённую экспериментально величину энталпии реакции УКМ сравнивают с величиной, рассчитанной по справочным данным.

Степень восстановленности катализатора в стационарном состоянии в реакции УКМ относительно исходного окисленного состояния можно определить путём его реокисления серией импульсов кислорода и измерения поглощения кислорода в каждом импульсе. Однако это выходит за рамки данной лабораторной работы.

7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА КЛ-3. Определение тепловых эффектов отдельных стадий реакции УКМ

В этом случае на катализатор, подвергнутый стандартной окислительной тренировке, подают серию импульсов ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$)/He до достижения стационарного состояния катализатора.

После достижения стационарного состояния подаётся серия из 2–3 импульсов смеси CO_2/He , измеряется тепловой эффект и определяется состав продуктов.

Для возвращения к стационарному состоянию подаётся серия из пяти импульсов ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$)/He.

Затем подаётся серия импульсов смеси CH_4/He , измеряется тепловой эффект и определяется состав продуктов.

Обработка полученных данных позволяет сопоставить тепловые эффекты отдельных стадий реакции и тепловой эффект стационарно протекающей реакции УКМ. При глубоком восстановлении катализатора метаном можно проследить за переходом от превращения метана по реакции с образованием CO к превращению с образованием поверхностных продуктов уплотнения.

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- калориметр SENSYS TG DSC SETARAM;
- проточный реактор с пористой перегородкой;
- аналитические весы, пинцет, шпатель;
- специальная воронка;
- образец катализатора Pt/PrCeZr массой около 80 мг;
- импульсная установка;
- баллоны с He и смесями O_2/He , CO_2/He , CH_4/He и $(\text{CO}_2 + \text{CH}_4)/\text{He}$;
- хроматограф ГХ-1000.

Подготовка опыта

Взвесьте на аналитических весах навеску катализатора массой около 80 мг. С помощью маленькой металлической воронки загрузите её в проточный реактор с пористой перегородкой, устанавливаемый в рабочий канал калориметра.

Взвесьте на аналитических весах навеску α -Al₂O₃ массой около 80 мг, загрузите её в проточный реактор с пористой перегородкой, устанавливаемый в канал сравнения.

Установите реакторы в каналы калориметра.

Включите установку (хроматограф, импульсную установку и калориметр), как описано в Приложении к лабораторным работам КЛ-1–КЛ-3.

Тренировка образца

Для того, чтобы стандартизировать исходное состояние образца, проводится его предварительная тренировка в проточном режиме в смеси кислород/гелий (30 мин) и в чистом гелии (30 мин). Время тренировки в чистом гелии может быть увеличено до достижения стабилизации кривой теплового потока (кривая HF) на калориметре. При тренировке в смеси кислород/гелий краном 1/6 выбирается эта смесь, а кран 2 находится в положении «проточный режим». Переход к тренировке в чистом гелии происходит путём перевода крана 2 в положение «импульсный режим».

Обработка катализатора в реакционной смеси ((CO₂ + CH₄)/He)

После завершения тренировки нужно обработать катализатор серией импульсов (CO₂ + CH₄)/He. О достижении стационарного состояния можно судить по величине теплового эффекта реакции, который после пропускания примерно 20 импульсов перестаёт изменяться.

Изучению теплового эффекта процесса УКМ посвящена отдельная лабораторная работа. В данном случае можно не выполнять хроматографический анализ после ввода каждого импульса, а ограничиться качественным наблюдением за величиной теплового эффекта при вводе серии импульсов. Ожидаемое поведение теплоты реакции от объёма пропущенной смеси показано на рис. 7.

После того, как величина теплового эффекта достигнет стационарного значения, можно однократно выполнить полный анализ с регистрацией хроматограмм и тепловых эффектов и перейти к основной части работы.

Выполнение опыта. Взаимодействие стационарного катализатора с импульсами CH_4/He

Можно выделить две области протекания реакции:

1) Область, где протекает реакция $\text{CH}_4 + \text{KO} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{K}$ и продуктом окисления метана кислородом катализатора является CO . В этой области тепловой эффект реакции приблизительно постоянен, составляет 320–340 кДж/моль и не зависит от степени восстановленности. Такая же величина теплового эффекта при тех же значениях доли удалённого кислорода наблюдается при восстановлении катализатора метаном от исходного состояния. Конверсия CH_4 в первых импульсах близка к конверсии CH_4 , наблюдавшейся для стационарно работающего катализатора в экспериментах с импульсами реакционной смеси ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$), а затем снижается.

2) Область, где одновременно с парциальным окислением начинается процесс пиролиза метана. Наблюдаются дальнейшее снижение конверсии CH_4 , и появляется дебаланс по углероду. Тепловой эффект реакции также начинает снижаться в связи с растущим вкладом менее эндотермичного процесса пиролиза (стандартное значение теплового эффекта равно 75 кДж/моль).

Взаимодействие стационарного катализатора с импульсами CO_2/He

Взаимодействие стационарного катализатора с импульсами CO_2/He описано в работе КЛ-1Б. Для определения энергии связи кислорода в катализаторе, доведённом до стационарного состояния импульсами реакционной смеси, на него подают импульсы смеси CO_2/He . Происходит окисление катализатора диоксидом углерода и образование монооксида углерода в газовой фазе. Хроматографический анализ используется для определения количества образовавшегося CO , а тепловой эффект реакции измеряется калориметрически. Нужно ввести 3–4 импульса CO_2 . При обработке данных следует взять среднее значение рассчитанной величины теплового эффекта.

Хотя конструкция калориметра позволяет проводить опыты в автоматическом режиме, совместная работа калориметра, хроматографа и импульсной установки оказывается возможной только при

ручном управлении. При введении каждого импульса смеси CO₂/He выполняется определённая последовательность операций.

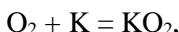
Циклограмма действий при выполнении опыта приведена в Приложении к лабораторным работам КЛ-1–КЛ-3 в табл. 1.

Обработка данных

Программа для работы с хроматографом позволяет рассчитать площади пиков. Калибровочные коэффициенты для пересчёта площади пиков в число молей каждого реагента и продукта определены заранее.

Тепловые эффекты рассчитывают путём интегрирования пиков на кривых зависимости теплового потока от времени. Используют программу Processing из пакета SETSOFT 2000.

Энергию связи кислорода рассчитывают на моль O₂ как тепловой эффект реакции



где символами K и KO₂ обозначено восстановленное и окисленное состояние катализатора. Для расчёта используют полученные данные и справочные данные об энталпиях образования CO и CO₂ при температуре проведения опыта. Применяют закон Гесса.

При обработке данных опыта рекомендуется использовать таблицу, подготовленную заранее в программе Excel.

Степень восстановленности катализатора в стационарном состоянии в реакции УКМ относительно исходного окисленного состояния можно определить путём его реокисления серией импульсов кислорода и измерения поглощения кислорода.

Суммарная теплота стадий взаимодействия стационарного катализатора с импульсами CH₄ и с импульсами CO₂ равна 275–280 кДж/моль, что близко к значению, рассчитанному для газофазной реакции углекислотной конверсии метана (оно составляет 261 кДж/моль). Этот факт, а также то обстоятельство, что конверсии CH₄ и CO₂, наблюдаемые в первых импульсах, близки между собой и близки к значениям, полученным при взаимодействии стационарного катализатора с импульсами реакционной смеси, указывает на то, что активация обоих реагентов происходит независимо и механизм реакции углекислотной конверсии метана на исследуемых катализаторах является стадийным.

Приложение к лабораторным работам КЛ-1–КЛ-3

Включение установки.

- 1) Краны на установке поставить в положение: 1 – «мимо калориметра», 2 – «имп.», 3, 4 – «отбор», 5, 6 – «анализ».
- 2) Тумблеры системы подлива азота поставить в среднее положение. Снять манометры-заглушки.
- 3) Открыть баллон с гелием. Давление на редукторе – 4 атм, на входном редукторе установки – 2,8 атм.
- 4) Включить щитки и ИБП, компьютеры.
- 5) Включить хроматограф, задать метод «выкл.», задать расходы гелия по 40 мл/мин.
- 6) Загрузить лёд в дьюар с колонкой NaX.
- 7) Через 5 мин привинтить манометры-заглушки.
- 8) После набора давления залить жидкий азот в дьюары и поднять дьюар на полиловушке.
- 9) Снять манометры-заглушки.
- 10) На входном редукторе установить 2,8 атм, задать метод: «канал 1 полис», кран 1 «через калориметр».
- 11) Проверить уровень жидкого азота в дьюаре.
- 12) Подсоединить систему подлива азота.
- 13) Подать на кран 1/6 смесь для тренировки (O_2/He или иную). Проверить редукторы смесей.
- 14) Включить калориметр, подготовить опыт:
 - включить компьютер и калориметр, создать метод;
 - положение кранов: 1/6 – «кислород», кран 2 – «проточный», кран 1 – «через калориметр»;
 - запустить опыт: нажать RUN, открыть воду.
- 15) Установка и хроматограф: тумблеры «вкл.»; прогреть поочерёдно обе ловушки.
- 16) Проверить фон ГАК в положении «анализ» (10 мин).
- 17) После окончания тренировки в кислороде (30 мин) повернуть кран 2 в положение «имп.». При этом через реактор будет идти поток He.
- 18) Подать на кран 1/6 нужную РС. Продуть линию.
- 19) Проанализировать пробу исходной смеси, которая идёт с крана 1/6.

- кран 1 – в положение «мимо калориметра», краны 5 и 6 – в положение «сбор»;
 - ввести пробу в полиловушку краном 3 или 4;
 - через 2 мин перевести краны 5 и 6 в положение «анализ» и сразу разморозить ловушку ГАК, затем ГЖК;
 - кран 1 поставить в положение «через калориметр».
- 20) После тренировки в О₂ выбрать краном 2 режим «имп.» и подготовить потоки РС, необходимые в данном опыте.
- 21) Перед началом работы сделать 1–2 холостых ввода мимо реактора без анализа.

Таблица 1

Циклограмма проведения опытов в работах КЛ-1(Б, В), КЛ-2 и КЛ-3

Время, мин	Действие
0	Кран 1: «мимо калориметра». Краны 5, 6: оба в положение «сбор». Тумблер ловушки в положение ГАК.
1	Кран 1: «через калориметр».
3	Кран 3 (или 4): «ввод пробы».
6	Кран 1: «мимо калориметра». Краны 5, 6: оба в положение «анализ». Разморозить ловушку ГАК. Кран 3 (или 4): «отбор пробы».
7	Кран 1: «через калориметр».
10,5	Разморозить ловушку ГЖК.
11,5 = 0	Кран 1: «мимо калориметра». Краны 5, 6: оба в положение «сбор». Тумблер ловушки в положение ГАК.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1) Термический анализ и калориметрия. Основные понятия и определения.
- 2) Импульсная калориметрия.
- 3) Углекислотная конверсия метана (УКМ):
 - механизм;
 - катализаторы.
- 4) Метод определения энергии связи кислорода катализаторов процесса УКМ с использованием закона Гесса.
- 5) Метод определения тепловых эффектов отдельных стадий процесса УКМ.
- 6) Устройство калориметра SENSYS TG DSC.
- 7) Работа с калориметром SENSYS TG DSC в конфигурациях: калориметр + микровесы и калориметр + газовый хроматограф.
- 8) Порядок работы с импульсной установкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Series editor P. K. Gallagher. Elsevier, 1998–2008. V. 1–5.
2. *Hemminger W., Sarge S. M.* Definitions, nomenclature, terms and literature. In: *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Series editor P. K. Gallagher. Elsevier, 1998. V. 1. P. 1.
3. *Maciejewski M., Baiker A.* Pulse Thermal analysis. In: *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Series editor P. K. Gallagher. Elsevier, 2008. V. 5. P. 93.
4. *Pechini M. P.* Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Pat. US 3330697. 1967-07-11.
5. *Арутюнов В. С., Крылов О. В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998.
6. *Крылов О. В.* Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Российский химический журнал. 2000. Т. 44. № 1. С. 19–33.
7. *Koubaissy B., Pietraszek A., Roger A. C., Kiennemann A.* CO₂ reforming of methane over Ce-Zr-Ni-Me mixed catalysts // Catal. Today. 2010. V. 157. P. 436–439.

8. *Kambolis A., Matralis H., Trovarelli A., Papadopoulou Ch.* Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane // *Appl. Catal.*, A. 2010. V. 377. P. 16–26.
9. *Sadykov V. A., Frolova Y. V., Alikina G. M.* Mobility and reactivity of lattice oxygen in Gd-doped ceria promoted by Pt // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2005. V. 85. № 2. P. 367–374.
10. *Tsipouriari V. A., Verykios X. E.* Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst // *Catal. Today.* 2001. V. 64. P. 83–90.
11. *Schuurman Y., Mirodatos C.* Uses of transient kinetics for methane activation studies // *Appl. Catal.*, A. 1997. V. 151. P. 305–331.
12. *Schuurman Y., Marquez-Alvarez C., Kroll V. C. H., Mirodatos C.* Unraveling mechanistic features for the methane reforming by carbon dioxide over different metals and supports by TAP experiments // *Catal. Today.* 1998. V. 46. P. 185–192.
13. *O'Connor A. M., Meunier F. C., Ross J. R. H.* An in-situ DRIFTS study of the mechanism of the CO₂ reforming of CH₄ over a Pt/ZrO₂ catalyst // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1998. V. 119. P. 819–824.
14. *O'Connor A. M., Schuurman Y., Ross J. R. H., Mirodatos C.* Transient studies of carbon dioxide reforming of methane over Pt/ZrO₂ and Pt/Al₂O₃ // *Catal. Today.* 1997. V. 115. P. 191–198.
15. *Edrohelyi A., Cserenyi J., Solymosi F.* Activation of CH₄ and its reaction with CO₂ over supported Rh catalysts // *J. Catal.* 1993. V. 141. № 2. P. 287–299.
16. *Mark M. F., Maier W. F.* CO₂-reforming of methane on supported Rh and Ir catalysts // *J. Catal.* 1996. V. 164. P. 122–130.
17. *Slagtern A., Schuurman Y., Leclercq C., Verykios X., Mirodatos C.* Specific features concerning the mechanism of methane reforming by carbon dioxide over Ni/La₂O₃ Catalyst // *J. Catal.* 1997. V. 172. P. 118–126.
18. *Bychkov V. Yu., Sinev M. Yu., Vislovskii V. P.* Thermochemistry and reactivity of lattice oxygen in V-Sb oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of light paraffins // *Kinet. Catal.* 2001. V. 42. № 4. P. 574–581.
19. *Боресков Г. К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.

Учебное издание

Рогов Владимир Алексеевич

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ НГУ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

ИМПУЛЬСНАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

Методическое пособие

Редактор *A. B. Грасмик*
Оригинал-макет *H. B. Ложкиной*

Подписано в печать 10.06.2015 г.
Формат 60x84 1/16
Уч.-изд. л. 2,8. Усл. печ. л. 2,6.

Редакционно-издательский центр НГУ.
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.