

ОТЧЕТ ПО РАБОТЕ (май 2015г.)

«*In situ* исследование автоколебаний в реакции окисления метана на палладии методом рентгеновской дифракции»

Сараев Андрей Александрович, Винокуров Захар Сергеевич

Основные задачи проекта

(1) установление взаимосвязи между состоянием поверхности палладия и его активностью в реакциях полного и парциального окисления метана.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

(1) исследование кинетики реакции окисления метана на палладиевой фольге в проточной экспериментальной установке при варьировании соотношения метан-кислород, температуры системы и скорости потока реакционной смеси;

(2) разработка и изготовление высокотемпературной рентгеновской камеры-реактора для проведения экспериментов в режиме *in situ*;

(3) *in situ* исследование методами рентгеновской дифракции (РД) и масс-спектрометрии окисления метана на палладии в условиях протекания автоколебаний;

(4) на основании полученных результатов будут уточнены ключевые моменты ранее обсуждаемого в литературе механизма возникновения автоколебаний при окислении метана на палладиевых катализаторах.

Этап 1. Исследование кинетики осциллирующей реакции в проточной экспериментальной установке.

Исследования автоколебаний в реакции окисления метана на Pd были проведены на экспериментальной установке, схема которой приведена на рисунке 1. Установка включает в себя систему напуска газов, проточный реактор и масс-спектрометр. Система напуска газов предназначена для приготовления и подачи реакционной смеси в реактор и состоит из трех баллонов (Ar, CH₄ и O₂), редукторов, запорных вентилях, безмасляного спирального насоса (ISP-90, Iwata), датчика абсолютного давления (баратрон MKS-121A) и трех регуляторов расхода газов (Horiba-Z500), с помощью которых устанавливались скорость потока и состав реакционной смеси. При варьировании общей скорости потока реакционной смеси фиксировалось молярное соотношение метан-кислород. В остальных экспериментах фиксировались общая скорость потока реакционной смеси и скорость потока кислорода, которые составляли 50 и 5 см³/мин, соответственно. Собственно реактор выполнен в виде цилиндра из кварцевого стекла с внутренним диаметром 18 мм и длиной 100 мм. Давление реакционной смеси во всех экспериментах составляло 1000 мбар. Для нагрева реакционной

смеси на реактор навита нихромовая спираль. Для контроля температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара в каптоновой (Kapton) изоляции, приваренная точечной контактной сваркой к палладиевой фольге. Для анализа газовой фазы на выходе реактора применялся масс-спектрометр SRS UGA-100 со стандартным пробоотборником, выполненным в виде тонкого капилляра из нержавеющей стали с внутренним диаметром 0.175 мм и длиной 1 м, обеспечивающим перепад давления с 1 бар до 10^{-6} мбар. Катализатор представлял собой палладиевую фольгу размером $3 \times 11 \times 0.05$ мм (чистота 99.99%, Advent). Управление потоками газов, измерение температуры катализатора и анализ газовой фазы проводился в автоматическом режиме под управлением специализированного программного обеспечения.

В ходе экспериментов было обнаружено, что температура электрической печи выше температуры катализатора (реакционной смеси) на 20–30°C. Подобная разница объясняется тем, что в реактор подавалась газовая смесь комнатной температуры со скоростью потока 50 см³/мин, высокая скорость потока не позволяет реакционной смеси нагреваться до температуры печи. В дальнейшем при указании температуры, до которой нагревается система, подразумевается температура нагревателя.

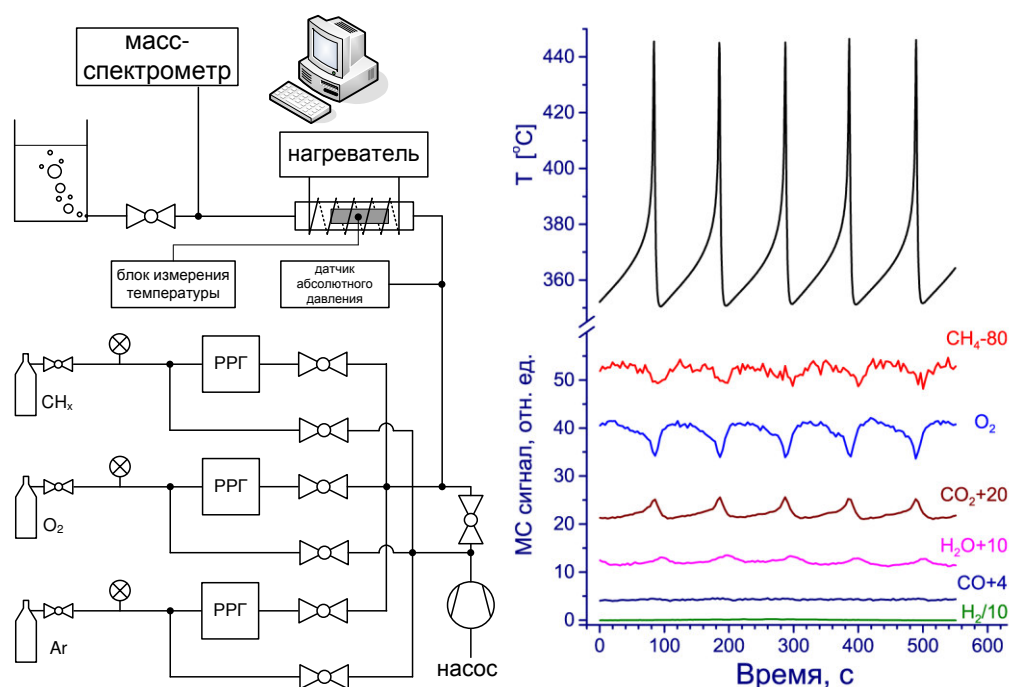


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки и типичные автоколебания, наблюдаемые в ходе окисления метана на палладии. Состав реакционной смеси соответствует молярному соотношению $\text{Ar}:\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4:5:1$, скорость потока 50 см³/мин, $T = 370$ °C.

На рисунке 1 представлены типичные осцилляции парциального давления реагентов (CH_4 и O_2) и продуктов полного окисления (CO_2 и H_2O), а также температуры катализатора, наблюдаемые в ходе окисления метана на Pd. При этом не наблюдается МС-сигналов продуктов парциального окисления метана (H_2 и CO). Период осцилляций составляет ~ 100 секунд. Осцилляции имеют релаксационный вид. Видно, что большую часть времени катализатор находится в состоянии низкой активности, и периодически, самопроизвольно переходит в состояние высокой активности. Амплитуда температурных осцилляций достигает 100°C . Пикам выделения продуктов окисления метана предшествует резкое увеличение температуры катализатора, после чего наблюдается падение температуры с последующим ростом температуры. Очевидно, что резкий рост температуры катализатора соответствует протеканию экзотермической реакции полного окисления метана. Падение температуры, скорее всего, определяется переходом катализатора в неактивное состояние. Тем не менее, из кинетических данных невозможно сделать заключений о фазовом составе катализатора в состоянии высокой и низкой активности, для решения данной задачи необходимо проведение *in situ* РД исследований.

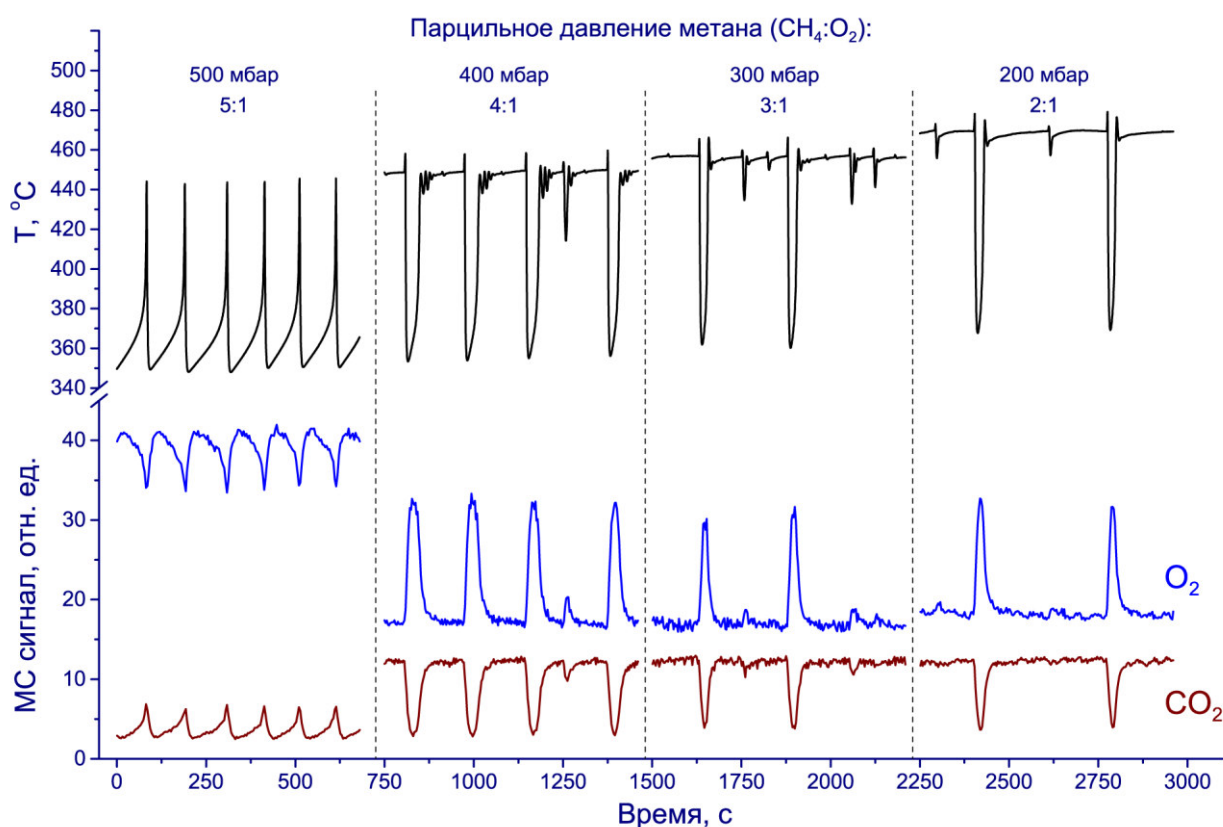


Рисунок 2. Устойчивые осцилляции сигналов масс-спектрометра (приведены для O_2 и CO_2), а также температуры катализатора, наблюдаемые в ходе окисления метана на палладию, при различном соотношении метан-кислород. Скорость потока $50\text{ см}^3/\text{мин}$, $T = 370^\circ\text{C}$.

На рисунке 2 представлен процесс изменения формы и периода масс-сигналов и температуры катализатора в зависимости от соотношения метан-кислород. Фактически в данном случае фиксировалось парциальное давление кислорода на уровне 100 мбар, а изменяли парциальное давление метана. Видно, что при уменьшении парциального давления метана происходит изменение амплитуды масс-сигналов и амплитуды осцилляций температуры катализатора, а также увеличение периода осцилляций. Подобная зависимость также наблюдается при окислении метана на никеле в режиме автоколебаний.

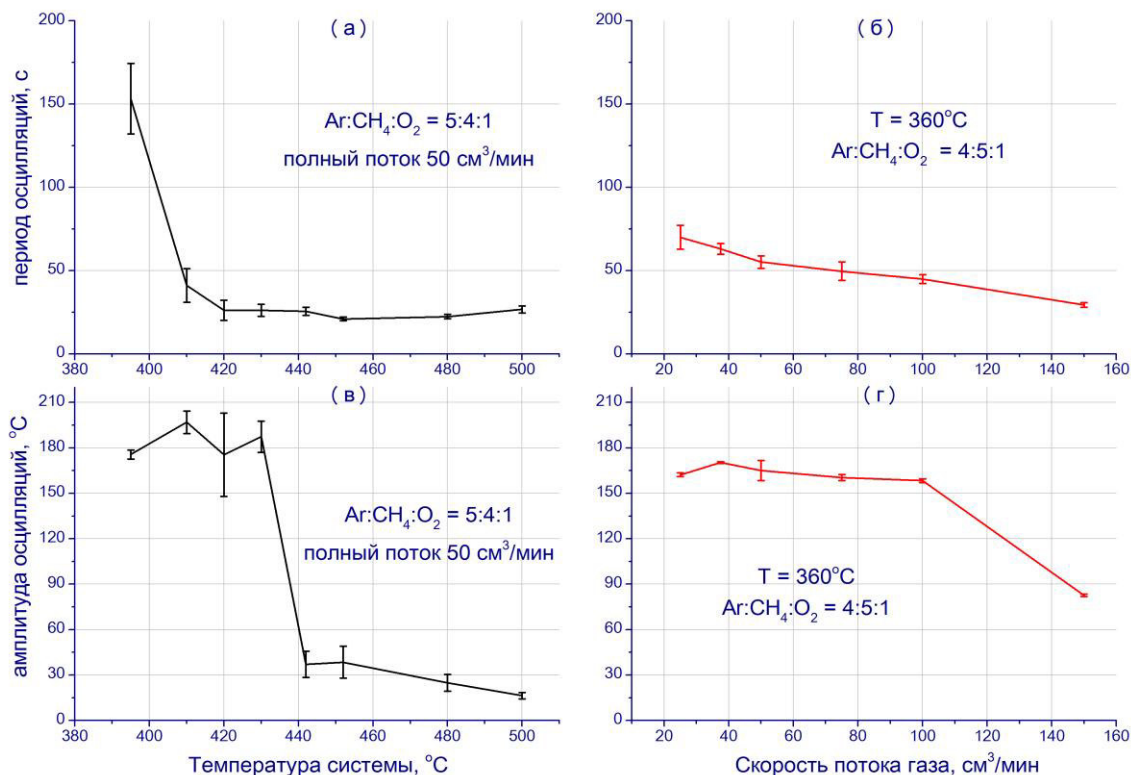


Рисунок 3. Изменения амплитуды и периода осцилляций в зависимости от температуры (а, в) и скорости потока реакционной смеси (б, г). Состав смеси соответствовал молярному соотношению $\text{Ag:CH}_4:\text{O}_2 = 5:4:1$ (а, в) и $\text{Ag:CH}_4:\text{O}_2 = 4:5:1$ (б, г). Скорость потока составляла $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ (а, в). Температура системы составляла 360°C (б, г).

Также было проведено исследование изменения периода и характера осцилляций при варьировании температуры системы и скорости потока реакционной смеси при фиксированном молярном соотношении реагентов. Было установлено, что при повышении температуры системы происходит уменьшение периода осцилляций, а также амплитуды изменения температуры катализатора (рис. 3 а, в). При температуре выше 550°C автоколебания вырождаются, и система переходит в высокоактивное состояние, характеризующееся реакцией полного окисления метана и 100% конверсией кислорода. Кроме этого было установлено, что увеличение скорости потока реакционной смеси (при

фиксированном молярном соотношении реагентов и температуре системы) приводит к уменьшению периода и амплитуды осцилляций температуры (рис. 3 б, г).

Для уточнения состояния поверхности катализатора после окисления метана в осциллирующем режиме мы провели исследование морфологии поверхности с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Методом СЭМ в комбинации с техникой FIB (focused ion beam) показано, что под воздействием реакционной среды палладиевая фольга становится пористой со сложной морфологией практически по всей толщине фольги (рис. 3). В результате площадь поверхности образца увеличивается, данный процесс, скорее всего, связан с периодическим окислением/восстановлением Pd (молярные объемы Pd и PdO отличаются в 1.7 раза). Более того, из-за использования тонкой фольги (50 мкм) в некоторых случаях наблюдалось «прогорание» катализатора, что указывает на значительную химическую коррозию при протекании реакции. Полученный результат однозначно указывает на то, что каталитические свойства определяются не только химическим составом катализатора, но и морфологией поверхности.

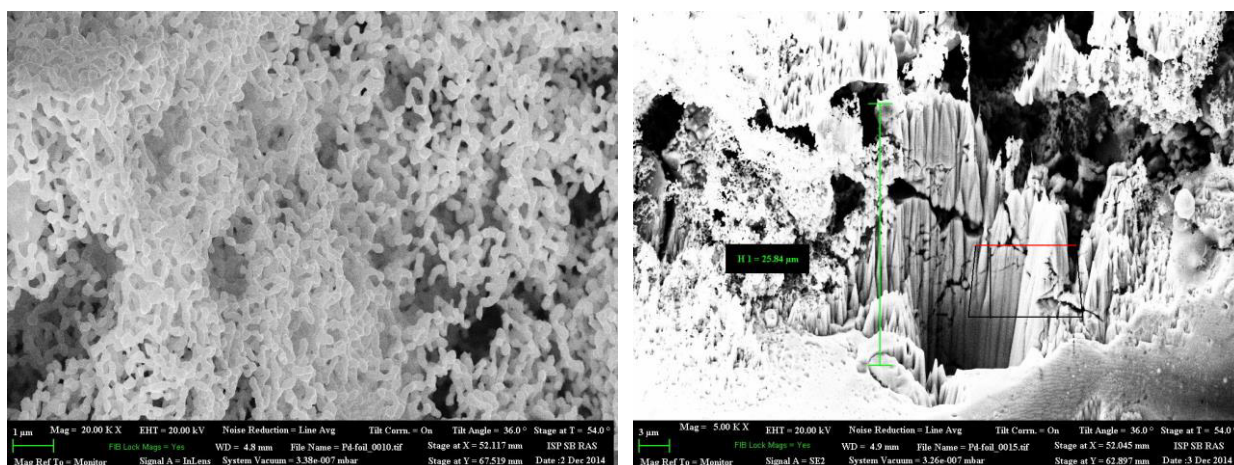


Рисунок 4. Морфология поверхности палладиевой фольги после возникновения автоколебаний.

Этап 2. Разработка и изготовление высокотемпературной РД камеры-реактора для проведения экспериментов в режиме in situ.

Опыт работы с высокотемпературной камерой-реактором XRK-900 (Anton Paar XRK-900) на станции «Прецизионной дифрактометрии» Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового Излучения (канал № 6 накопителя электронов ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН) выявил ряд недостатков связанных с большим внутренним объемом камеры, а также протеканием побочных реакций на внутренних стенках камеры. В итоге данная камера-реактор, являясь удобным, готовым решением для проведения *in situ* экспериментов в квазистационарных условиях, для изучения фазовых переходов или исследования поведения системы при

высоких температурах в инертных или восстановительных атмосферах, не удовлетворяет условиям проведения каталитических *in situ* экспериментов.

Конструкция новой высокотемпературной камеры-реактора должна обладать следующими характеристиками:

- небольшой внутренний объем;
- простота установки образца в камеру;
- минимальное или полное отсутствие протекающих «паразитных» реакций на внутренних стенках камеры;
- возможность нагрева реакционной смеси до 900°C;
- устойчивость к окислительным и агрессивным средам.

На основе разработанной трехмерной модели (рис. 5) были изготовлены детали высокотемпературной рентгеновской камеры-реактора (внешний корпус, крепление для гониометра и направляющие, держатель образца, фланцы с отверстиями для ввода и вывода реакционной смеси, электрическими вводами). Для минимизации вкладов «паразитных» реакций на внутренние части камеры было нанесено инертное покрытие – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, слой которого был нанесен методом детонационного напыления (пористость менее 2%). Детонационное напыление было осуществлено в Институте гидродинамики (лаборатория детонационных течений).

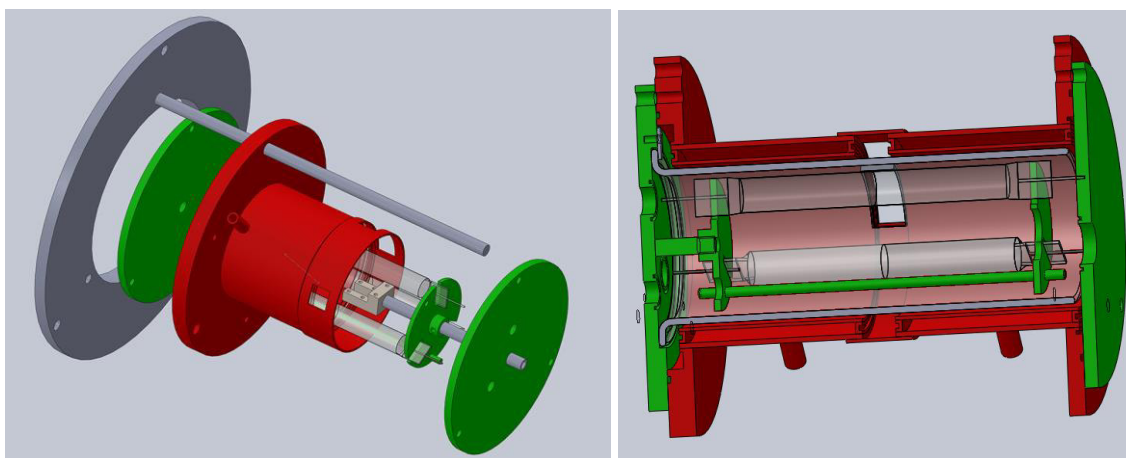


Рисунок 5 3D модель разработанной высокотемпературной рентгеновской камеры-реактора.

В качестве нагревателя было предложено использовать галогенные лампы мощностью 500 Вт, в свою очередь лампы изготовлены из кварцевого стекла, что обеспечивает химическую инертность нагревателя (рис. 6). Контроль температуры образца осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары, приваренной к нему точечной контактной сваркой.



Рисунок 6. Фотографии деталей рентгеновской камеры-реактора до нанесения инертного покрытия (слева), в сборе с установленным образцом(справа).

Этап 3. In situ исследование методами РД и масс-спектрометрии окисления метана на палладии в условиях протекания автоколебаний.

Как было упомянуто ранее, для ответа на вопрос о фазовом составе поверхности катализатора в состояниях с различной активностью, необходимо провести исследования с применением рентгеновских дифракционных методов в режиме *in situ*.

Данные исследования проведены на станции «Прецизионная дифрактометрия» смонтированной на канале вывода синхротронного излучения № 6 накопителя электронов ВЭПП-3 Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового Излучения. Станция оборудована монохроматором на основе монокристалла Ge(111), системой коллимации пучка, дифрактометром и позиционно-чувствительным детектором ОД-3М-350. Дифрактометр оснащен системой напуска газов, аналогичной описанной выше, с использованием регуляторов расхода газа (РРГ) Smart-Trak 50 (Sierra). Для проведения *in situ* эксперимента мы использовали разработанную нами камеру-реактор. Давление реакционной смеси во всех экспериментах составляло 1000 мбар. Катализатор представлял собой палладиевую фольгу размером 11×11×0.05 мм (чистота 99.99%, Advent). Управление потоками газов, измерение температуры катализатора и анализ газовой фазы проводился в автоматическом режиме под управлением специализированного программного обеспечения.

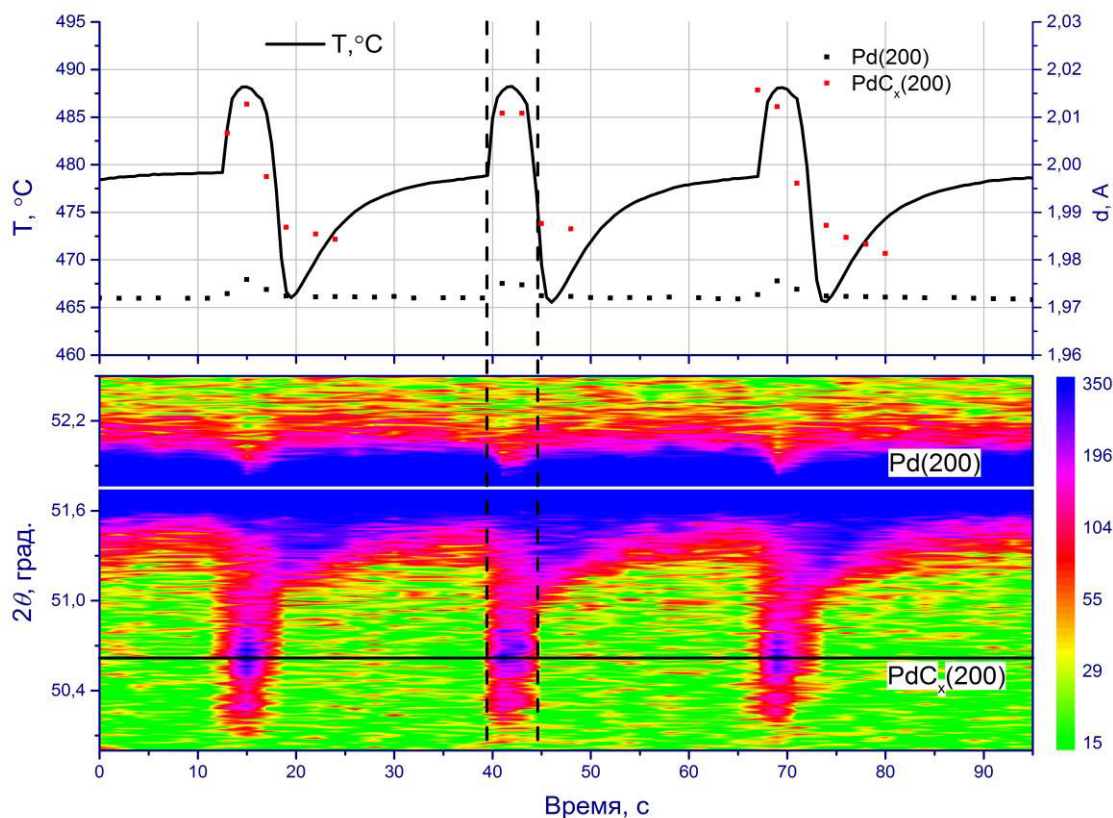


Рисунок 7. Осцилляции температуры катализатора (сверху), карта дифракционной интенсивности в области рефлекса палладия Pd(200) (снизу) в зависимости от времени. Состав реакционной смеси соответствовал молярному соотношению $\text{He}:\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:5:1$. Скорость потока составляла $70 \text{ см}^3/\text{мин}$.

С помощью метода рентгеновской дифракции *in situ* было установлено, что в процессе автоколебаний при окислении метана наблюдается изменение фазового состава поверхности катализатора. Обнаружено, что происходит периодическое смещение рефлекса Pd(200) в область меньших углов, а также периодическое появление/исчезновение рефлекса новой фазы в районе $2\theta = 50.7^\circ$ (рис. 7). Данный рефлекс предположительно относится к палладию с растворенным в нем углеродом – фаза PdC_x. Максимальная разница в межплоскостных расстояниях для фазы металлического палладия и PdC_x достигает 0.045 \AA . Стоит отметить, что формирование фазы PdC_x наблюдается непосредственно перед переходом катализатора в низкоактивное состояние, причем рефлекс PdC_x(200) смещается со временем в сторону основного рефлекса палладия Pd(200). Смещение рефлекса PdC_x(200), вероятнее всего, связано с удалением углерода из объема катализатора.

К сожалению, во время протекания автоколебаний в исследуемой системе нам не удалось обнаружить заметных изменений в рефлексах, соответствующих оксиду палладия. Тем не менее, усреднение по большому числу экспериментальных дифрактограмм обнаружило наличие широких слабоинтенсивных рефлексов, отвечающих фазе оксида палладия PdO.

Предположительно практически вся фаза оксида находится в рентгеноаморфном состоянии и не отслеживается данным методом.

Этап 4. Установление взаимосвязи между фазовым составом поверхности и активностью катализатора во время протекания автоколебаний в реакции окисления метана.

Как следует из предыдущего пункта, во время протекания автоколебаний в реакции окисления метана на палладиевой фольге наблюдается наличие по крайней мере двух фаз – палладий в металлическом состоянии и палладий с растворенным в его объеме углеродом PdC_x. Также мы предполагаем образование рентгеноаморфной фазы оксида палладия, детектирование которой затруднено. Тем не менее, ранее о наличии фазы оксида палладия при протекании автоколебаний на нанесенном катализаторе сообщалось в работе [1], в качестве метода исследования авторы использовали метод Quick-EXAFS. Более того, авторы также предположили наличие фазы PdC_x. По мнению авторов на образование данной фазы указывает наблюдаемое увеличение расстояния Pd-Pd, которое было обнаружено после Фурье-обработки EXAFS спектров палладия (K-край поглощения). Увеличение расстояния Pd-Pd авторы объясняют растворением углерода в кристаллической решетке палладия. В проведенной нами работе наличие данной фазы подтверждается смещением рефлекса Pd(200) в область меньших углов, что соответствует увеличению расстояния Pd-Pd.

Проведенное нами исследование позволяет установить ключевые моменты механизма возникновения автоколебаний при окислении метана на палладии, предложенного в работах [2, 1]. Мы предполагаем, что причиной изменения активности катализатора является периодическое окисление-восстановление палладия, а также дезактивация катализатора углеродными отложениями с формированием фазы PdC_x. При этом наибольшей активностью в реакции окисления метана обладает палладий в металлическом состоянии; в низкоактивном состоянии поверхность покрыта слоем оксида палладия. Ниже представлены ключевые моменты процесса изменения активности катализатора, нумерация согласно рисунку 8:

1. Изначально на металлической поверхности протекает реакция окисления метана с высокой скоростью, постепенно идет зауглероживание поверхности и диффузия углерода в объем катализатора.
2. Формирование фазы PdC_x.
3. Быстрое окисление фазы PdC_x до PdO, что вызывает наблюдаемое увеличение температуры катализатора (выделенная область на рис. 7).
4. Формирование аморфной пленки оксида палладия на поверхности катализатора, как

следствие скорость реакции падает, и температура катализатора уменьшается.

5. Постепенное восстановление оксида палладия метаном газовой фазы, что приводит к увеличению концентрации активных центров, возрастанию скорости реакции и разогреву катализатора.
6. Полное восстановление катализатора до металлического состояния и переход в состояние высокой активности.

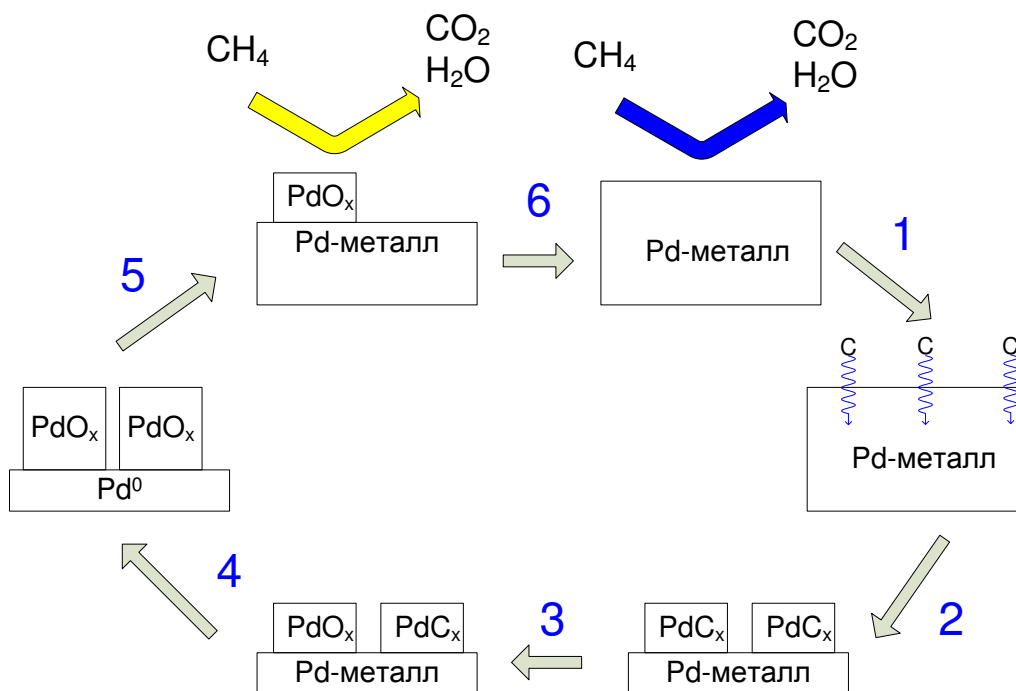


Рисунок 8. Описание процесса возникновения автоколебаний при окислении метана на палладиевом катализаторе.

Стадия 3, описываемого выше процесса, требует дальнейшего исследования и обсуждения, т.к. формирование оксида палладия может также протекать параллельно с зауглероживанием поверхности катализатора.

[1] Stötzel J., Frahm R., Kimmerle B., Nachtegaal M., Grunwaldt J.-D. // The Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012) 599-609.
 [2] Zhang X., Lee C.S.M., Mingos D.M.P., Hayward D.O. // Appl. Catal. A, 240 (2003) 183-197.

15.05.2015г.

м.н.с., Сараев Андрей Александрович

м.н.с., Винокуров Захар Сергеевич

Рецензия на итоговый отчет по работе Сараева Андрея Александровича и Винокурова Захара Сергеевича: **«In situ исследование автоколебаний в реакции окисления метана на палладии методом рентгеновской дифракции»** выполняемой в рамках конкурса молодежных поисковых проектов ИК СО РАН 2014-15 г.

Актуальность и проблематика исследований автоколебательного режима реакции окисления метана была изложена в рецензии на промежуточный отчет, поэтому перейду непосредственно к рецензии на итоговый отчет.

С участием авторов была успешно разработана и внедрена камера для реализации метода in-situ XRD в газовой фазе на станции синхротронного излучения накопителя ВЭПП-3. Авторы проекта с использованием разработанной камеры произвели часть экспериментов по изучению автоколебаний реакции $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ на палладиевой фольге. Поэтому техническая сторона проекта заслуживает отличной оценки.

Полученные результаты практически полностью соответствуют первым трем задачам проекта. Уже только на основании этого можно считать проект выполненным с точки зрения существующих правил рецензирования проектов на КМПП ИК СО РАН.

К сожалению, на этом весомые и очевидные достоинства работы заканчиваются. Интерпретация экспериментальных данных, их сопоставление с литературой, и соответствующие выводы, которые делают авторы; существенная часть всего этого основана на предположениях и допущениях.

Начну с конца. Схема, приведенная на рис.8. отчета, и описание к ней, достаточно спекулятивны. Так, экспериментально авторы могут наблюдать только стадию №2, которая именуется, как «Образование фазы PdC_x », что как-раз вопросов не вызывает, есть и ссылка на соответствующую работу (Stotzel J. et al).

Но далее, в стадиях №3, 4, 5 и 6 **постулируется** существование третьей фазы PdO без какого-либо экспериментального подтверждения (более того, авторы подчеркивают этот момент, что данная фаза недетектируема используемым методом) и сопоставления с литературой. Единственным «намеком» на существование фазы PdO как промежуточного состояния катализатора в автоколебательном режиме, является только факт каталитической коррозии палладиевой фольги и его объяснение данное авторами.

Здесь можно согласиться с авторами, что фаза оксида палладия действительно может присутствовать (и скорее всего образуется) в автоколебательном цикле. Однако на каких основаниях авторы выделяют целых **четыре** стадии с участием данной фазы, рецензенту осталось неясно. В чем, например, разница между стадией №5 «Постепенное восстановление оксида палладия метаном газовой фазы, что приводит к увеличению концентрации активных центров, возрастанию скорости реакции и разогреву катализатора» и №6 «Полное восстановление катализатора до металлического состояния и переход в состояние высокой активности»? Почему они не могут быть объединены в одну стадию? Особенно, учитывая тот факт, что в данном временном диапазоне (насколько понял рецензент сопоставление данных на рис.7 со схемой на рис.8) не наблюдается резких, экстремальных участков, или перегибов. При этом, естественно, возникает желание сопоставить эти данные, на рис. 7, с данными масспектрометрии газовой фазы (рисунки 1 и 2) в надежде увидеть те экспериментальные данные, на основании которых авторы выделяют стадии №5 и №6, однако это невозможно по причине того, что данные приведенные на рис.1 и 2, и на рис. 7 получены при разных температурах: 360-370°C и 465-480°C соответственно. В связи с этим, схема на рис.8, претендующая на «ключевые моменты изменения активности катализатора» таковой не является, т.к. соответствующие данные уже опубликованы другими учеными.

В связи с этим, вынужден считать четвертый пункт проекта «на основании полученных результатов будут уточнены ключевые моменты ранее обсуждаемого в литературе

механизма возникновения автоколебаний при окислении метана на палладиевых катализаторах.» условно выполненным. Экспериментального доказательства стадий 3-6 нет. Сопоставления с литературными данными и обсуждения (не смотря на то, что соответствующие работы имеются) также нет.

С другой стороны, реализация метода in-situ XRD с использованием СИ применительно к исследованию Pd-фольги в условиях автоколебаний реакции $\text{CO} + \text{O}_2$, действительно, осуществлена, вероятно, впервые. Рецензенту не удалось найти работ с привлечением данного метода в этой области. Здесь можно было бы рекомендовать авторам сконцентрироваться на анализе особенностей фазовых превращений $\text{Pd} \leftrightarrow \text{PdC}_x$, чего, к сожалению, не было сделано авторами, и хочется верить, что по причине того, что основная работа велась по «запуску и отладке» экспериментальной установки. Принимая во внимание данные обстоятельства, хочется пожелать авторам дальнейшего развития данной методики и получения ценных экспериментальных данных.

Выполнены пункты 1-3 проекта, условно выполнен пункт 4, таким образом, считаю проект в целом выполненным. Решение – финансирование проекта поддержать.

Рецензия на итоговый отчет «In situ исследование автоколебаний в реакции окисления метана на палладии методом рентгеновской дифракции»

Сараев Андрей Александрович, Винокуров Захар Сергеевич

Соответствие полученных результатов объявленным в заявке целям и задачам

Полученные результаты соответствуют объявленным в заявке целям и задачам.

Степень новизны полученных результатов

Степень новизны: "высокая".

Явление автоколебаний в гетерогенном катализе известно достаточно давно, в том числе для реакции окисления метана на палладии. Однако, детальный механизм процесса неизвестен.

Естественно, наибольший интерес представляют высокодисперсные нанесенные системы (типичный размер Pd ~5 нм), поведение которых может отличаться от "декорированной" поверхности фольги (типичный размер Pd ~1 мкм). Тем не менее, применение фольги открывает возможность использования высокоточного метода рентгеновской дифракции и точного измерения температуры палладия за счет непосредственного контакта с термопарой.

Авторам удалось непосредственно наблюдать изменения фазового состава катализатора в процессе автоколебаний в реакции окисления метана молекулярным кислородом и сопоставить их с различными фазами цикла в процессе автоколебаний.

В данной работе впервые удалось надежно зафиксировать образование фазы палладия с растворенным в нем углеродом PdC_x.

Наиболее ценным практическим результатом работы является разработка и изготовление высокотемпературной рентгеновской камеры-реактора для проведения экспериментов в режиме in situ. Камера-реактор может быть в дальнейшем использована для исследования широкого круга каталитических процессов, протекающих как в стационарном, так и в нестационарном режимах.

Степень выполнения объявленных в проекте задач

Все 4 объявленные задачи полностью выполнены.

Замечания:

1) На рис. 1 видно, что выделение воды запаздывает относительно выделения CO₂ в ходе автоколебаний. Необходимо определить, является ли это кинетическим явлением или следствием адсорбции воды в капилляре масс-спектрометра или других особенностей проведения эксперимента. Если это кинетическое явление - это важное обстоятельство для рассмотрения кинетики процесса.

2) Представленная интерпретация полученных данных (рис. 8) является дискуссионной и требует дальнейшего обсуждения/уточнения. В частности, не рассматривается собственно кинетика процесса окисления метана на поверхности катализатора.

Небольшие замечания:

1) В формулировке цели проекта упоминалось исследование парциального окисления метана. Однако, фактически, в исследованных условиях протекало только полное окисление метана. Тем не менее, это никак не влияет на полноту выполнения проекта.

2) При исследовании автоколебаний при атмосферном давлении в проточном реакторе отмечалось, что в ходе экспериментов было обнаружено, что температура электрической печи выше температуры катализатора (реакционной смеси) на 20–30 °С. При этом отмечалось, что для контроля температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара в каптоновой (Kapton) изоляции, приваренная точечной контактной сваркой к палладиевой фольге. Т.е. на самом деле в печи была еще одна термопара, которая измеряла температуру печи и была контролирующей? Или контролирующей была термопара, приваренная к катализатору? Это важно с точки зрения колебаний температуры фольги, т.к. характерного периода колебаний ~100 с вполне достаточно, чтобы печь могла "отработать" изменения температуры фольги.