


Politechnika Warszawska  Wydział Chemiczny <small>POLITECHNIKA WARSZAWSKA</small>	
<h1>Instrukcja laboratoryjna</h1>	
Kierunek studiów	Technologia chemiczna
Stopień studiów	1 Semestr 6 Rok akadem.
Przedmiot	Laboratorium Technologii Chemicznej
Numer i nazwa ćwiczenia	<i>Zastosowania analizy termicznej w technologii chemicznej</i>
Autor instrukcji	Dr inż. Ewa Iwanek
Miejsce odbywania ćwiczenia	Gmach Technologii Chemicznej pok. 144
Prowadzący ćwiczenie	Dr inż. Ewa Iwanek

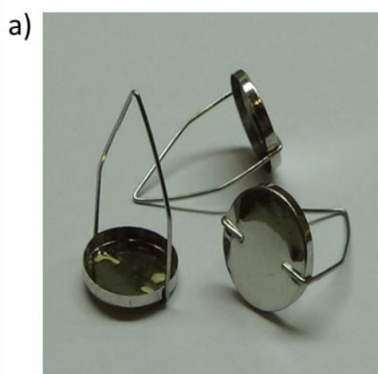
Cele:

Ćwiczenie to ma na celu zapoznanie studentów z możliwościami zastosowania analizy termicznej w badaniu różnego rodzaju substancji, sposobem wykonania pomiarów i analizy otrzymanych danych.

Wstęp

1. Naczynka do pomiaru

Najogólniej mówiąc, analiza termiczna to badanie przemian, zarówno fizycznych jak i chemicznych, które występują podczas ogrzewania danej próbki. Zależnie od rodzaju termowagi próbka umieszczana jest w tyglu lub na szalce z materiału wytrzymałego termicznie i odpornego chemicznie, czyli zazwyczaj z platyny lub tlenku glinu (Rys. 1). Podstawową informacją jaką uzyskuje się z pomiaru na termowadze jest zmiana masy. W przypadku gdy jest to jedyna interesująca nas zmienna, można użyć większego naczynka (Rys. 1b TGA) żeby błędy wyznaczonych ubytków masy były mniejsze.



<https://thermalsupport.com/product/platinum-tga-sample-pan-stirrup/>



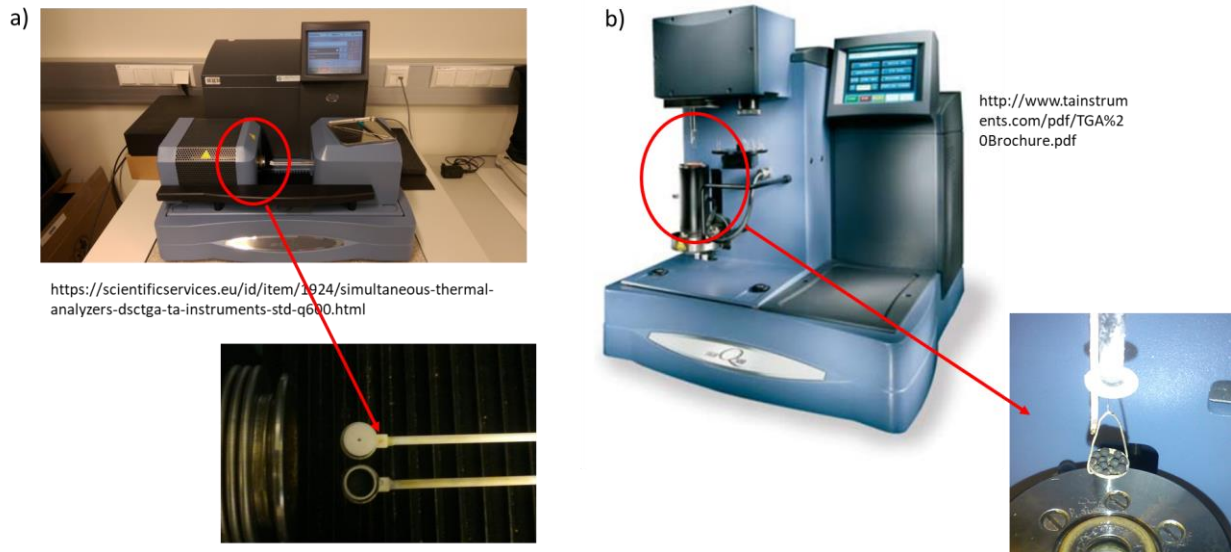
<https://trends.directindustry.com/xiamen-innovacera-advanced-materials-co-ltd/project-99777-1121416.html>

Rys. 1. Naczynka do pomiarów termowagowych: (a) platynowe łożeczki i (b) tygle z Al_2O_3 .

W przypadku, gdy interesuje nas informacja o efekcie termicznym towarzyszącym przemianie zachodzącej w próbce, można wykonać jedną z dwóch analiz różnicowych sprzężonych z pomiarem TGA: DTA-TGA (Ang. Differential Thermal Analysis) lub DSC-TGA (Ang. Differential Scanning Calorimetry). Obie z nich wymagają dwóch jednakowych tygli, w których umieszcza się próbkę badaną i próbkę odniesienia (lub zostawia się pusty tygiel odniesienia). Obydwa tygle ogrzewane są jednocześnie. W przypadku metody DTA stosowana jest taka sama moc grzania obydwu tygli (takich jak ten przedstawiony na Rys. 1b DTA) i rejestrowana jest różnica temperatur. Jeśli w tyglu zachodzi przemiana endotermiczna, to przy takim samym grzaniu tygiel referencyjny będzie miał wyższą temperaturę niż tygiel z próbką. W przypadku reakcji egzotermicznej, tygiel z próbką będzie miał wyższą temperaturę. W przeciwieństwie do tej metody, w metodzie DSC grzanie tygli (takich jak ten przedstawiony Rys. 1b DSC) jest zmienne. Jest ono sterowane tak, by temperatura obydwu tygli była taka sama. Zatem jeśli w badanej próbce zachodzi reakcja endotermiczna, trzeba zastosowania wyższej mocy grzania. Całka tego sygnału daje informację o tym ile dodatkowej energii w mW/g użyto. Natomiast w przypadku reakcji egzotermicznej, wyższa moc grzania musi być użyta do grzania tygla odniesienia, żeby utrzymać jednakową temperaturę obydwu tygli.

2. Termowagi

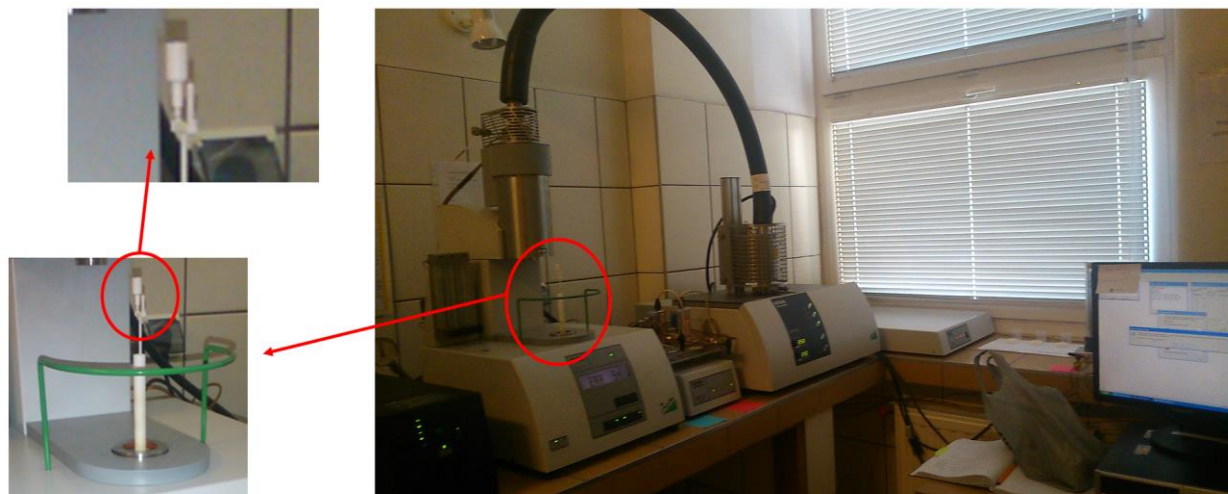
Na rynku dostępne są termowagi z różnymi sposobami montowania tygli i z różnymi rozwiązaniami ich ogrzewania. Na rysunku 2 przedstawiono dwie termowagi firmy Thermal Instruments: Q600 i Q500 do wysokotemperaturowych pomiarów metodami odpowiednio DSC-TGA (Rys. 2a) i TGA (Rys. 2b). W każdej z nich można wykonać tylko jeden typ pomiaru. Na zbliżeniach widać, że w termowadze Q600 tygle są umieszczone na końcu belek, a w termowadze Q500 platynowe naczynko jest zawieszane.



Rys. 2: Termowagi firmy Thermal Instruments: (a) Q600 do pomiarów metodą DSC i (b) Q500 do pomiarów metodą TGA. Na powiększeniach pokazane są zbliżenia na naczynka pomiarowe.

W Katedrze Technologii Chemicznej jest dostępna termowaga firmy Netzsch (Rys. 3). Na zbliżeniu widać podłużny element z tlenku glinu, na którym umieszcza się dwa tygle - z tyłu jest tygiel referencyjny, z przodu: tygiel z próbką. Jedną z głównych zalet tej termowagi jest możliwość wymiany tego elementu co umożliwia zmianę metody z DTA-TGA na DSC-TGA lub TGA. Jeśli termowaga wyposażona jest w

spektrometr masowy to staje się ona źródłem wiedzy o składzie strumienia gazów wydzielanych w trakcie pomiaru.



Rys. 3. Termowaga Netzsch STA 449C wyposażona w spektrometr masowy QMS 403.

3. Parametry wpływające na pomiar

Dwa najważniejsze parametry pomiaru termogravimetrycznego to szybkość narostu temperatury oraz skład atmosfery gazowej omywającej próbkę w trakcie pomiaru.

3.1 Szybkość narostu temperatury

Zmiana szybkości narostu temperatury w trakcie pomiaru potrafi istotnie wpływać na jego wyniki, a w szczególności te związane z efektem cieplnym. Np. sygnały, które są małe przy naroście $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ potrafią zaniknąć przy naroście $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Efekt ten wynika z faktu, że przy małej ilości wydzielanego ciepła rozmycie sygnału w czasie powoduje, że różnice temperatury próbki badanej i tygla odniesienia są bardzo małe.

3.2 Atmosfera pomiaru

Analiza termiczna może być prowadzona w atmosferze różnych gazów. W przypadku niektórych substancji, takich jak biomasa lub polimery, obecność tlenu w mieszaninie omywającej próbkę spowoduje ich spalanie. Różnica mas końcowych w pomiarach tego samego surowca w atmosferze powietrza i gazu obojętnego przekłada się na potencjał zastosowania produktu pośredniego jako np. paliwa.

4. Rodzaje badań

Analiza termiczna ma liczne zastosowania w technologii chemicznej. Kilka z nich to:

4.1 Określenie dokładnego składu katalizatorów $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2$ [1]

-dzięki temu, że w zakresie temperatur poniżej 1000°C Co_3O_4 rozkłada się do CoO w atmosferze gazu obojętnego (pomiar MS sygnału $m/z = 32$ potwierdza, że ubytkowi masy towarzyszy wydzielenie tlenu z próbki), a CeO_2 nie ulega żadnym przemianom. Z ubytku masy próbki można obliczyć jaka była początkowa zawartość Co_3O_4 , a z bilansu masy obliczyć zawartość CeO_2 .

4.2 Analiza wpływu składu atmosfery gazu i typu surowca na rozkład termiczny próbek pochodzenia roślinnego [2]

-badając biomasę metodą analizy termicznej można dowiedzieć się jak przebiega wydzielanie substancji lotnych (oraz z danych MS jakie substancje lotne są wydzielane), jak przebiega spalanie powstałego węgla (jeśli pomiar prowadzi się w atmosferze zawierającej tlen) oraz ile zawiera popiołu.

4.3 Badanie mechanizmu rozkładu termicznego tworzyw sztucznych

-piroliza tworzyw sztucznych prowadzi do powstawania gazów, cieczy oraz węgla zawierającego popiół. Zależnie od tego czy jest prowadzona z szybkim narostem temperatury (Ang. fast pyrolysis) lub wolnym (Ang. slow pyrolysis) można wpływać na względną ilość każdego z tych trzech produktów.

4.4 Określenie warunków otrzymania katalizatora/stopnia przereagowania prekursora [3]

-na podstawie wartości temperatury początku przemiany w termogramie można ustalić minimalną temperaturę rozkładu prekursora.

Przygotowanie próbek do pomiaru

Każdy student dostanie tygiel do pomiaru DTA-TGA-MS w którym odważy substancję badaną i wstawi do termowagi do pomiaru.

Przed laboratorium

Każdy student musi się zapoznać z treścią całej instrukcji.

W trakcie laboratorium

Każdy student w grupie będzie miał okazję zaprogramowania krótkiego pomiaru na termowadze.

Każda grupa dostanie wykresy z wykonanych uprzednio pomiarów do analizy podczas zajęć oraz zestaw danych z pomiarów w postaci pliku Excel do samodzielnego opracowania.

Po laboratorium

Każda grupa musi sporządzić raport z laboratorium, który powinien zawierać:

- ✓ Skan/zdjęcie notatek liczbowych z laboratorium (masy próbek)
- ✓ Wykresy z danych pomiarowych oraz odpowiednie zestawienia wykresów
- ✓ Opis wyników/zestawień

Ocena końcowa

Wejściówka 10 pkt; praca w laboratorium 5 pkt; sprawozdanie 20 pkt.

Literatura:

[1] Iwanek, E. Studies of the decomposition of nitrous oxide over $\text{CoO}_x\text{-CeO}_2$ and $\text{CoO}_x\text{-LaCoO}_3$ catalysts, as well undoped cobalt oxide, PhD Thesis, Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland, 2011.

[2] Iwanek, E.; Gliński, M. Application of thermal analysis in determining properties of herbaceous materials. *J. Chem. Edu.* **2018**, *95*, 1359-1364.

[3] Gliński, M.; Iwanek (nee Wilczkowska), E.M.; Ulkowska, U.; Czajka, A.; Kaszukur, Z. Catalytic Activity of High-Surface-Area Amorphous MgO Obtained from Upsalite. *Catalysts* **2021**, *11*, 1338.
<https://doi.org/10.3390/catal11111338>