

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 541.128:542.971.3 + 663.084 + 535.14

**ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ АМОΡФНЫХ ПОРОШКОВ Мо
В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА**

**Т. А. ГАРИБЯН^а, В. Т. МИНАСЯН^а, Л. А. ВАРТИКЯН^а,
Р. Т. МАЛХАСЯН^б и С. Л. ГРИГОРЯН^б**

^аИнститут химической физики им.А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения

Армения, 0014, Ереван, ул.П.Севака, 5/2

E-mail: tamara@ichph.sci.am

^бЗАО “Наноаморф технология”

Армения, 0076, Ереван, ул.Тевосяна, 3/1

E-mail: rmalkhas@aua.am

Поступило 14 VII 2008

Аморфные порошки Мо с размером частиц 15-20 нм были получены квантово-химическим методом, основанном на восстановлении оксидов металлов в неравновесных условиях, колебательно-возбужденными молекулами водорода, при температурах, близких к комнатной. Характеристики синтезированных порошков и созданных на их основе, нанесенных на γ -Al₂O₃ нанокатализаторов получены с использованием ТЭМ, РФА, ЭПР спектроскопии. Установлено, что, в отличие от катализаторов с микронным размером частиц (≤ 1 мкм), наноаморфные и нанокристаллические Мо/ γ -Al₂O₃ катализаторы проявляют высокую каталитическую активность и селективность в процессе превращения циклогексана в бензол. Самая высокая активность (93%) наблюдалась на Мо(КТ)/ γ -Al₂O₃ катализаторе, что демонстрирует перспективность использования наноразмерных аморфных материалов, получаемых квантово-химическим методом, для создания активных катализаторов превращения углеводородов.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 14.

Каталитическая активность (КА), как и селективность процесса, определяется фазовым составом, морфологией, введенными модификаторами, способом приготовления катализаторов. Повышение КА является важной задачей катализа и достигается разными методами [1]. Механическое воздействие на твердые катализаторы, как и воздействие, в частности на оксиды, различными типами облучения в видимом, УФ, рентгеновском и γ -диапазонах, приводит к образованию дырочных центров О[•]. Последние, обладая сильными окислительными свойствами, вызывают резкое увеличение реакционной способности, т.е. рост КА [2]. Ультразвуковое воздействие в ходе приготовления катализаторов увеличивает дисперсность, при-

водит к изменению структуры поверхности и образованию на ней дополнительных активных центров [3-5]. В каталитических исследованиях важно иметь развитую поверхность, что может быть достигнуто использованием ультрадисперсных, наноразмерных порошков [6-8]. Основной квантово-химический метод получения наноаморфных материалов является восстановление оксидов металлов в неравновесной низкотемпературной плазме водорода, в которой генерируются колебательно-возбужденные на 3-й и выше квантовый уровень молекулы H_2 с максимальной энергией 2,2 эВ [9-12]. Применение колебательно-возбужденных молекул водорода в неравновесных процессах восстановления оксидов различных металлов, протекающих при температурах, близких к комнатной, приводит к образованию нового фазового состояния – аморфного. В настоящем сообщении будут представлены данные по использованию наноразмерных порошков Мо, синтезированных квантово-химическим методом, для создания активных, нанесенных на носитель, катализаторов и определения их каталитической активности в процессе превращения циклогексана.

Экспериментальная часть

Синтез наноразмерных аморфных порошков $Mo(KX)$ был реализован на вакуумно-струевой установке, в специальном кварцевом реакторе, где в рабочую зону помещалась порция исходного MoO_3 (размер частиц $\leq 0,6 \mu m$). Необходимый размер частиц был получен предварительной седиментацией промышленного порошка марки ("х.ч."). После откачки реакционной системы имело место восстановление оксидного порошка под воздействием низкотемпературной водородной плазмы. В этой плазме колебательно-возбужденные на 3-й квантовый уровень молекулы водорода генерировались непосредственно в рабочей зоне с внутренней энергией 1,5 эВ ($147 \pm 10 \text{ кДж/моль}$). Продукт реакции $-H_2O$, вместе с непрореагировавшими газами удалялся из зоны реакции через ловушку. После восстановления (цвет порошка менялся от светло-зеленого до черного) порция порошка механически перемещалась к противоположному концу реактора, а в рабочую зону вводилась новая порция исходного оксида. Так как полученные порошки очень активны, их сразу после синтеза, без доступа воздуха, помещали в очищенный и осушенный натрием гексан, либо откачивали и хранили под вакуумом в запаянной ампуле.

С целью получения нанесенных на носитель каталитических систем наноразмерные аморфные порошки Мо в гексане наносились на 1 г $\gamma-Al_2O_3$ (размер гранул 2 мм, удельная поверхность 60 m^2/g , радиус пор 370 Å), предварительно прокаленный при 723 К. Нанесение порошка на $\gamma-Al_2O_3$ осуществляли следующими способами:

1) механическим нанесением: к 0,1 г порошка в гексане добавляли 1 г носителя методом: а – обычного перемешивания-встряхивания в течение 6 ч, при комнатной температуре; б – перемешивания с помощью излучателя УЗ-диспергатора (22 кГц), с охлаждением водой при 300 К в течение 15 мин;

2) методом пропитки $\gamma-Al_2O_3$ водным раствором аммиачной соли молибденовой кислоты $(NH_4)_2MoO_4$ с последующей сушкой (373 К), прокалкой (623 К) и восстановлением получен-

ного MoO_3 : а – молекулярным водородом при 723 K (3-4 ч); б – квантово-химическим методом при 300 K в течение 40 мин.

Перед началом экспериментов по установлению каталитической активности полученных систем гексан удаляли потоком водорода при температурах, начиная от комнатной до 470 K (контроль – хроматографический анализ гексана).

Исследования каталитической активности проводились при 680 Torr , в проточном U-образном кварцевом реакторе. Превращение циклогексана осуществляли в потоке газовой смеси, содержащей 6,8-9 об.% циклогексана в водороде, в температурном интервале $523\text{--}823\text{ K}$. Анализ бензола, циклогексана, гексана проводили на $1,5\text{ м}$ колонке с динонилфталатом (20%) на хромосорбе-Р, газ-носитель – гелий, $T_{\text{кол.}}=353\text{ K}$, детектор – катарометр. Анализ CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 – на 5 м колонке с наполнителем Linde $5\text{ \AA}$, газ-носитель – гелий, детектор – катарометр, $T_{\text{кол.}}=353\text{ K}$.

Характеристики синтезированных образцов были получены с использованием рентгенофазового анализа – РФА (“Дрон-3”, с $\text{CuK}\alpha$ облучением), трансмиссионной электронной микроскопии – ТЭМ (“TESLA BS-500”, при ускоряющем напряжении 90 кВ), ЭПР спектроскопии (“Varian-E 104A”). Средний размер частиц был получен, используя ТЭМ.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены рентгенограммы, иллюстрирующие изменение структуры исходного MoO_3 под действием квантово-химического восстановления. Как видно из рисунка, в результате восстановления происходит трансформация кристаллического оксида (1а) в Mo-содержащий аморфный материал (1б). На финальной дифрактограмме нет пиков, характерных для кристаллического Mo, либо промежуточных оксидов Mo. ТЭМ исследование образцов после квантово-химического восстановления показало наличие диффузного гало, типичного для аморфных материалов (рис. 2а). На рис. 2б приведена электронно-дифракционная картина, характерная для образцов, получаемых при восстановлении методом 2а, с образованием поликристаллической структуры. Электронно-микроскопические снимки образцов (рис. 3), полученных методом 2б, показали образование наночастиц в диапазоне $15\text{--}20\text{ нм}$ (рис. 3а), а для образцов, полученных методом 2а, размер частиц составил 30 нм (рис. 3б).

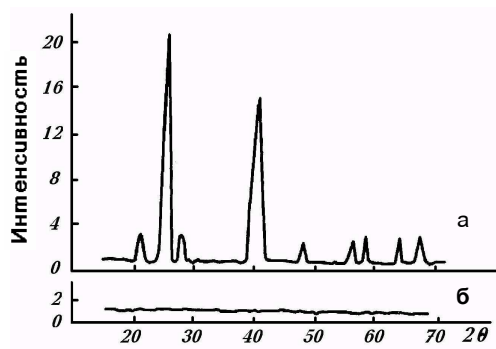


Рис. 1. Рентгенограмма MoO₃: а) исходный кристаллический образец, б) образец после квантово-химического восстановления.

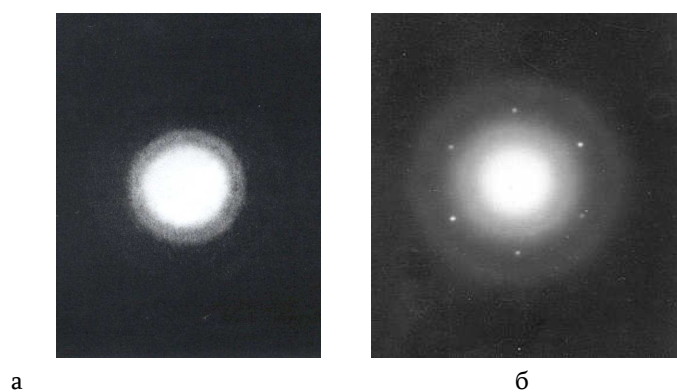


Рис. 2. Электронно-дифракционное изображение образцов Mo: а) после квантово-химического восстановления (2б), б) после восстановления молекулярным водородом (2а).

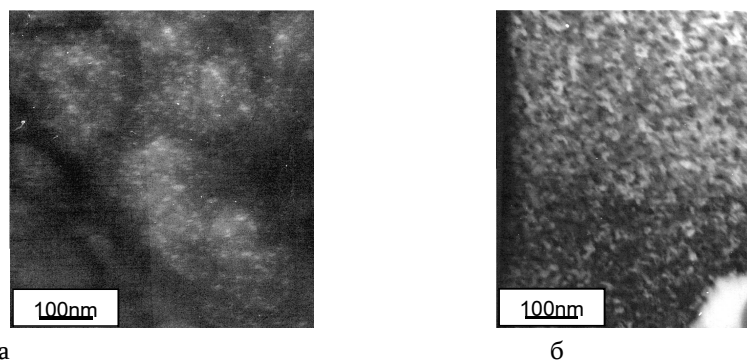


Рис. 3. ТЭМ – снимки образцов Mo: а) после квантово-химического восстановления (2б), б) после восстановления методом (2а).

ЭПР-спектры катализаторов, полученных методами 2а и 2б, записанные при комнатной температуре, имели аксиально-симметричную форму и выявили наличие в образцах $\text{Mo(KX)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ небольших количеств ион-радикалов Mo^{5+} с $g_{||} = 1,91$ и $g_{\perp} = 1,94$. Параметры спектра соответствуют структуре, где ион Mo^{5+} находится в координации квад-ратной пирамиды C_{4v} [13]. Обнаружение ион-радикалов Mo^{5+} при том, что РФА не регистрирует каких-либо промежуточных кристаллических оксидов Мо, говорит в пользу присутствия в синтезированном нанопорошке примесных аморфных оксидных фаз, что можно объяснить как возможностью частичного окисления в ходе хранения и транспортировки, так и возможностью протекания вторичных реакций между высокоактивным аморфным Мо и остаточным оксидом MoO_3 . Как показал эксперимент, при термообработке образца при 823K эти примесные фазы трансформируются в кристаллические оксиды Mo_4O_{11} и MoO_2 . В ходе ЭПР исследований образцов, восстанавливаемых по методу 2а, интенсивность сигнала Mo^{5+} падала, достигая через 20 ч восстановления постоянного значения, несколько большего, чем в случае 2б, т.е. восстановление квантово-химическим методом (2б) осуществляется глубже и намного быстрее (40 мин для той же порции исходного оксида).

Таблица

**Превращение циклогексана в бензол
при $T=773\text{K}$ на $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах**

Катализатор (способ нанесения на носитель)	Размер частиц, <i>нм</i>	Конверсия цик- логексана, %	Селективность по бензолу, %
$\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	≤ 1 <i>мкм</i>	3	100
$\text{Mo(KX)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1а)	15-20 <i>нм</i>	36	100
$\text{Mo(KX)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1б)	15-20 <i>нм</i>	43	~100
$\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2а)	30 <i>нм</i>	70	100
$\text{Mo(KX)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2б)	15-20 <i>нм</i>	93	87

Каталитические исследования были проведены в реакции превращения циклогексана, продуктами которой являются: бензол – результат дегидрогенизации, и алифатические углеводороды – как результат гидрогенолиза. Процесс может служить модельной реакцией при поиске селективных катализаторов превращения углеводородов, где подавление направления крекинга углеводорода в ходе дегидрогенизации остается важным требованием для не-Pt катализаторов [14].

До каталитических исследований все катализаторы были обработаны в потоке H_2 в течение 2 ч, что не сказывалось на размере частиц, в то же время обеспечивая получение воспроизводимой каталитической поверхности. Предварительными экспериментами показано, что на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ процесс практически не идет до $T=773\text{K}$. На $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе с микронным размером частиц (≤ 1 *мкм*) конверсия при этой температуре не превышала 3%. На нанесенных нанокатализаторах процесс начинается с 673K . В таблице представлены данные по

превращению циклогексана в бензол при $T=773\text{ K}$ на Мо-содержащих, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. Как видно, при 773 K на нанесенном механически катализаторе (1а) конверсия достигает 36% при 100% селективности по бензолу. Обработка образца ультразвуком (1б) позволила повысить конверсию до 43%. Каталитическая активность образцов, полученных методом пропитки с последующим квантово-химическим восстановлением, самая высокая и составляет 93%. Процесс в этом случае начинается с 543 K , достигая при 673 K 38% конверсии при 100% селективности по бензолу. С дальнейшим ростом температуры селективность по бензолу снижается до 87%, в продуктах обнаруживаются алифатические углеводороды. Последнее может быть связано с тем, что при квантово-химическом восстановлении, как, по-видимому, частично и в случае обработки ультразвуком, происходит диспергирование агломератов с образованием наноразмерных аморфных частиц как на внешней поверхности, так и в порах носителя, где и реализуется направление крекинга. Катализаторы, полученные методами 1б и 2б, – черного цвета на всю глубину гранул. Более того, образцы, полученные методом 2б, при контакте с воздухом постепенно светлеют до серо-голубого цвета, т.е. окисляются, что особенно хорошо видно при разрезе гранул. Катализатор, полученный способом 2б, в отличие от образца 2а, очень быстро выходит на режим с высокой каталитической активностью.

Отдельно поставленные эксперименты по исследованию превращения циклогексана на предварительно сепарированных промышленных (марки “ч.д.а.”), высокодисперсных ($\leq 1\text{ мкм}$) MoO_2 и MoO_3 , проведенные в одинаковых условиях, не выявили какого-либо заметного превращения. Можно предполагать, что высокая конверсия и селективность, наблюдаемые на исследованных нами образцах, есть результат наноаморфности и нанокристалличности синтезированных порошков Мо. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования наноразмерных аморфных порошков Мо, получаемых по квантово-химическому методу, как активных катализаторов превращения углеводородов.

**ՆԱՆՈՉԱՓ ԱՄՈՐՖ Mo-ի ՓՈՇԽՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՑԻԿԼՈՂԵՔՍԱՆԻ ԴԵՀԻԴՐՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ**

Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Վ. Թ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ,

Ռ. Թ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Ս. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հետազոտված է ցիկլոհեքսանից բենզոլի փոխակերպման գործընթացը նանոչափ Mo-ի փոշիներից պատրաստված կատալիզատորների կիրառմամբ: 15-20 *nm* հատիկի մեծությամբ ամորֆ Mo-ի փոշիները ստացվել են քվանտաքիմիական եղանակով MoO₃ օքսիդի վերականգնմամբ անհավասարակշիռ պայմաններում, ջրածնի զրգոված մոլեկուլներով սենյակային ջերմաստիճանում: Ստացված փոշիների և γ -Al₂O₃ -ի վրա նստեցման եղանակով ստացված կատալիզատորների բնութագրերը հետազոտվել են ԹԷՄ, ՌՖԱ և ԷՊՌ մեթոդներով: Բացահայտվել է, որ, ի տարբերություն միկրոնային չափի Mo-ի փոշիների, նանոչափ մասնիկներով Mo-ից պատրաստված կատալիզատորները ցուցաբերում են բարձր կատալիտիկ ակտիվություն և ընտրողականություն ցիկլոհեքսանից բենզոլի փոխակերպման պրոցեսում: Ամենամեծ ակտիվությունը (93%) ցուցաբերում են ամորֆ նանոչափ Mo-ի կիրառմամբ ստացված կատալիզատորները, ինչը ապացուցում է քվանտաքիմիական եղանակով ամորֆ մետաղների ստացման հեռանկարայնությունը:

**APPLICATION OF NANOSIZE AMORPHOUS POWDERS
OF Mo IN THE PROCESS OF CYCLOHEXANE DEHYDROGENATION**

T. A. GHARIBYAN, V. T. MINASYAN, L. A. VARTIKYAN,

R. T. MALKHASYAN and S. L. GRIGORYAN

A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA

5/2 P.Sevak str., Yerevan, 0014, Armenia

E – mail: tamara@ichph.sci.am

CJSC “Nanoamorf Technology”

3/1 Tevosyan str., Yerevan, 0076, Armenia

E – mail: malkhas@aua.am

Amorphous powders of Mo with 15-20 *nm* size of particles have been obtained by quantum-chemical method. It is based on the reduction of corresponding metal oxide by vibrationally excited molecules of hydrogen at non-equilibrium conditions under nearly ambient temperatures. The characteristics of synthesized powders and nanocatalysts created on their basis were determined by means of TEM, XRD, EPR spectroscopy. It was established, that in contrast to catalysts with micron size of particle, nanoamorphous and nanocrystalline catalysts display high catalytic activity and selectivity in the process of cyclohexane dehydrogenation into benzene. The maximum activity (93%) was observed on Mo(KX)/ γ -Al₂O₃ catalyst. This fact demonstrated the perspectivity of nanosize amorphous materials to be used as active catalysts for hydrocarbon transformation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Крылов О.В., Марголис Л.Я.* // Кинетика и катализ, 1985, т.19, с.5.
- [2] *Молчанов В.В., Буянов Р.А.* // Успехи химии, 2000, т.69, №5, с.476.
- [3] *Gharibyan T.A., Muradyan A.A., Vartikyan L.A., Minasyan V.T.* // Catalysis Today, 1995, v. 24, p. 249.
- [4] *Сулман М.И.* // Успехи химии, 2000, т. 69, №2, с. 178.
- [5] *Гарибян Т.А., Минасян В.Т., Григорян Р.Р., Мурадян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2002, т.55, №4, с. 8.
- [6] *Suslick K.S., Fang M., Hyeon R., Cichowlas A.A.* // Mater.Res.Sos.Symp.Proc. 1994, v.351, p. 443.
- [7] *Cao X., Koltupin Yu., Kataby G.J.* // Mater.Res.Soc., 1995, v.10, №11, p.2952.
- [8] *Delplancke J.-L., Dille J., Reisse J., Long G.J.* // Chem. Mater., 2000, v.12, p.946.
- [9] *Malkhasyan R.T.*, А.с. 2041959 Россия; 1990.
- [10] *Malkhasyan R.T., Agababyan E.V., Karakhanyan R.K.* // Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №10, p.1409.
- [11] *Malkhasyan R.T., Grigoryan S.L.* //Innovative Processing/ Sinthesis:Ceramics, Glasses, Composites II; 1999, v.94, p.455.
- [12] *Malkhasyan R.T., Gharibyan T.A., Minasyan V.T., Vartikyan L.A., Grigoryan S.L.* in book: Conversion potential of Armenia and ISTC Programs; Intern.Seminar, 2000, Yerevan, October, p. 263.
- [13] *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М., Химия, 1981, 285 с.
- [14] *Somorjai G.A.* *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis.* Wiley-Interscience: New-York, 1994, p. 500.