

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանրու 63, №4, 2010 Химический журнал Армении

УДК 541.128.3+66.084: 661.878

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА СИНТЕЗ
И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО
МОНОКАРБИДА ВОЛЬФРАМА

В. Т. МИНАСЯН, Л. А. ВАРТИКЯН и А. А. ХАЧАТРЯН

Институт химической физики им.А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул.П.Севака, 5/2
E-mail: tamara@ichph.sci.am

Поступило 25 X 2010

Методом плазмохимии, с введением ультразвуковых колебаний в область плазмы, синтезирован монокарбид вольфрама – WC. Показана эффективность использования ультразвуковых колебаний как в ходе синтеза нанокарбида, что позволило получить нанопорошок карбида вольфрама с средним размером частиц 60 нм, так и для активации процесса превращения циклогексана на WC/носитель катализаторах, что привело к росту конверсии и селективности по бензолу. Регенерация WC/клиноптилолит катализатора с использованием ультразвукового воздействия не только полностью очистила зауглероженный катализатор, но и привела к росту активности катализатора, которая сохраняется практически на неизменном уровне в течение длительного времени.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 14.

Среди потенциальных заменителей катализаторов – металлов Pt-группы, вызывают интерес карбиды переходных металлов, в частности WC, W₂C, что обусловлено подобием их по активности с Pt [1]. Для катализа важную роль играет степень развитости поверхности, что может быть достигнуто использованием ультрамелких порошков [2]. Приготовление высокодисперсных карбидов вольфрама с нанометровым размером частиц является актуальной задачей.

Эффекты ультразвукового воздействия (УЗВ) лежат в основе возрастающего интереса к использованию звукохимических методов как для интенсификации и придания нового качества синтезу наносоединений [3,4], так и в катализе на разных стадиях подготовки и проведения химической реакции [5]. Согласно [4], при синтезе нанопорошков металлов и их бинарных соединений посредством электрохимического восстановления средний размер частиц и их распределение строго контролируются характеристиками ультразвукового воз-

действия. На стадии приготовления нанесенных оксидных катализаторов для процессов окислительной димеризации метана и окисления пропана [6] нами было показано положительное влияние УЗВ на активность и селективность процесса. Дальнейшие исследования позволили сделать вывод о том, что эти эффекты могут быть вызваны изменением количества и структуры активных центров [7,8]. Оксиды-промоторы, находящиеся на носителе в виде агломератов, диспергируют по поверхности носителя, что, в свою очередь, способствует образованию радикалов и препятствует их захвату поверхностью.

В настоящей работе рассмотрено влияние ультразвуковых колебаний на синтез и характеристики наноразмерного карбида вольфрама; на стадии подготовки и проведения процесса превращения циклогексана на нанесенном на носитель синтезированном нанокарбиде вольфрама.

Экспериментальная часть

Для получения нанокарбида вольфрама был использован метод плазмохимии, обеспечивающий высокие скорости образования и конденсации соединения и отличающийся достаточно высокой производительностью. В то же время для этого метода характерно широкое распределение частиц по размерам и вследствие этого наличие в конечном продукте довольно крупных (до 1-5 мкм) частиц. В развитие метода в реакционной зоне нами была предусмотрена возможность воздействия на плазму введением ультразвуковых колебаний в область, где действуют электрические поля, создающие плазму.

В качестве рабочей плазмообразующей среды в реактор подавался инертный газ – аргон. Реактором служил плазменный испаритель-конденсатор, работающий в дуговом низкочастотном разряде [9]. Стержень из вольфрама диаметром 2 мм (чистотой ~99%) был использован в качестве анода. Нерасходуемый катод – вольфрамовый, либо графитовый наконечник, помещался в реактор под определенным углом и постоянно продувался потоком аргона. В зависимости от величины подаваемого тока длина хвоста пламени плазмы может варьироваться от 1 до 10 см. Нами был использован ток силой 350 ампер, что создавало хвост пламени плазмы ~8 см и испаряло материал анода. Приблизительно до 20 г/ч парообразного вольфрама (количество определялось по весовому расходу вольфрамового стержня) подавалось в хвост пламени плазмы и туда же через сопло вводилась и смесь аргона и метана в соотношении 1:10 со скоростью 1 м³/ч. Одновременно в хвосте пламени ультразвуковым излучателем генерировались упругие колебания плазмы. Продукт реакции потоком, создаваемым воздушной подушкой, переносился в холодную камеру реактора и накапливался в сборнике.

Характеристики образцов были получены с использованием рентгенофазового анализа ("DRON-3", $\text{CuK}\alpha$ излучением), сканирующей электронной микроскопии ("VEGA TS 5130 MM"). Элементный анализ проведен на микроанализаторе "INCA Energy 300". Процесс превращения циклогексана был рассмотрен при атмосферном давлении в температурном интервале 300-500°C, исходная смесь содержала 9 объем.% циклогексана в водороде ($W_{\text{H}_2} = 15 \text{ см}^3/\text{мин}$). Анализ циклогексана, бензола осуществляли на 1,5 м колонке с динонилфталатом (20%) на хромсорбе-П, анализ легких углеводородов – на 5 м колонке Linde 5 Å. Газ-носи-

тель – гелий, скорость потока $60 \text{ см}^3/\text{мин}$, $T_{\text{кол.}} = 80^\circ\text{C}$, детектор – катарометр. Для изучения влияния ультразвукового воздействия (УЗВ) использовали ультразвуковой диспергатор “УЗДН-2Т” (частота генерации 22 кГц , мощность излучателя – 400 Вт). Время облучения подбиралось экспериментально.

Результаты и их обсуждение

Рентгенограмма синтезированного порошка приведена на рис. 1, из которого видно, что на рентгенограмме выявилось наличие двух фаз – WC и W_2C , с заметным преобладанием фазы WC с хорошо сформированной кристаллической решеткой. Содержание фазы W_2C не превышало 4-5%. Элементный анализ показал наличие в образце и 1 вес.% кислорода, что может быть связано с медленным накоплением его при хранении после синтеза. Можно предположить, что кислород может быть внедрен либо в решетку, либо находиться в приповерхностном слое карбида.

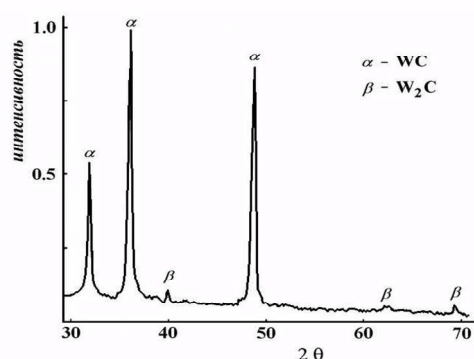


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированного карбида вольфрама – WC.

На основании анализа микрофотографий образца (рис. 2), полученных на сканирующем электронном микроскопе, определен средний размер частиц – 60 нм . Среднее отклонение частиц по размеру не превышало 10 нм .

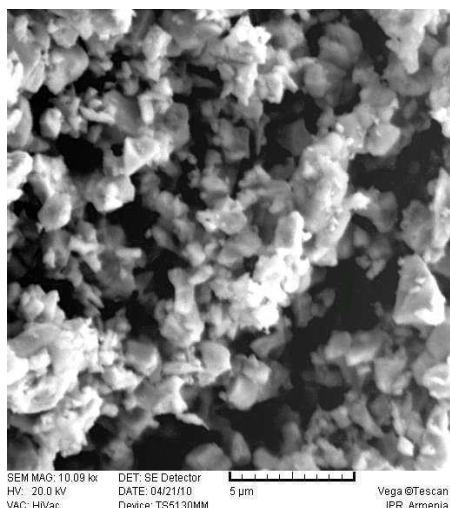


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок образца наноразмерного WC.

На основе синтезированного порошка карбида были приготовлены нанесенные на носитель катализаторы и апробированы в процессе превращения циклогексана. Для приготовления катализаторов смесь 11-28,6 вес.% порошка нанокарбида и 89-71,4 вес.% носителя механически растирали в ступке, таблетировали, сушили и прокаливали при 350°C. Затем в виде кусочков помещали в U-образный проточный кварцевый реактор ($l = 6$ см, $d = 0,8$ см). Катализатором заполнялась петля реактора ($V_{\text{кат-ра}} = 1,2$ см³). В качестве носителей использовались: 1) гранулы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Суд.= 30 м²/г, все поры $\geq 370\text{\AA}$), предварительно прокаленные при 150°C для удаления влаги; 2) порошок клиноптилолита (Ноемберянское месторождение, Армения, фракция цеолита – 50-70 мкм, величина удельной поверхности – 28-30 м²/г).

До каталитических исследований катализаторы обрабатывались при 400°C в потоке водорода в течение 2 ч для получения воспроизводимой каталитической поверхности. Предварительными экспериментами показано, что на носителях в изученном температурном интервале процесс превращения циклогексана практически не наблюдался. В таблице приведены экспериментальные данные, полученные в процессе превращения циклогексана на WC/носитель катализаторах. Как видно из таблицы, рост содержания активной фазы WC в каталитической системе приводит к росту конверсии циклогексана. Максимальная конверсия – 81%, наблюдалась для катализатора 28,6% WC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Переход от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ к клиноптилолиту в качестве носителя не оказывал заметного влияния на показатели конверсии и селективности по бензолу, максимальное значение которой составило 50%. Кроме бензола, в продуктах обнаруживаются легкие углеводороды, в основном метан. Надо отметить, что через 8 ч работы активность катализаторов стала меньше.

Превращение циклогексана в бензол на WC/носитель катализаторах
($\tau=4,8$ с, $V_{кат-ра} = 1,2$ см³)

Состав катализатора	T, °C	Конверсия циклогексана, %	Селективность по C ₆ H ₆ , %
11% WC/ γ -Al ₂ O ₃	400	9	50
	430	11	50
	460	36	54
	480	54	49
	500	60	40
28,6% WC/ γ -Al ₂ O ₃	360	4	100
	380	11	65
	400	16	42
	450	44	50
	480	81	49
11% WC/клиноптилолит	400	7,5	50
	460	14	50
	480	32	50
	500	63	36
28,6%WC/клиноптилолит	350	13,5	52
	370	17	52
	400	28,5	48
	440	40	50
	480	64	47
	500	74	45

Рентгенофазовый анализ образца после реакции выявил появление фазы свободного углерода. Известно, что отложение углерода на поверхности (зауглероживание) может блокировать активные центры и тем самым влиять на параметры, определяющие каталитическую активность. В данном случае появление углеродных отложений при сохранении показателей по конверсии заметно (~ в 2 раза) снижало селективность превращения в бензол. Традиционный способ регенерации обработкой катализатора в потоке воздуха при 450-500°C в течение нескольких часов [10] не привел к восстановлению первоначальной активности. В то же время известно использование акустической обработки для регенерации катализаторов [5,11]. С этой целью образец катализатора 28,6% WC/клиноптилолит после реакции был обработан УЗ как в водной среде, так и в ацетоне в течение 10 мин, в режиме кавитации, что привело не только к полной очистке катализатора, но и, как показали эксперименты, активность образца в процессе превращения циклогексана стала заметно выше. Специфическое действие УЗ проявилось и в увеличении селективности процесса, сопровождавшегося образованием бензола. Так, если для катализатора без УЗ при 400°C конверсия составила 30%, при селективности по бензолу – 48%, то в результате обработки УЗ конверсия выросла до 52%, а селектив-

ность – до 64%. На рис. 3 приведена температурная зависимость конверсии циклогексана для катализатора 28,6%WC/клиноптилолит как без (кр. 1), так и с УЗ (кр. 2,3) обработкой. Из рисунка видно, что максимальная конверсия после УЗ обработки составила 92% (500°C). Можно предположить, что в ходе обработки образца УЗ происходит как регенерация, так и воздействие УЗ на готовый катализатор. Разрушение, отделение и растворение пленок примесей, образовавшихся на поверхности катализатора в процессе его использования при УЗ обработке, связывают с совместным действием химически активной среды и эффектов, возникающих в жидкости под влиянием приложенного акустического поля, главным образом, за счет кавитации [12], когда поверхность очищается под действием ударной волны кавитационных пузырьков. Помимо очистки УЗ способствует уменьшению размера частиц катализатора и их более равномерному распределению по поверхности [8,13]. На рис. 3 (кр. 2) приведены данные по конверсии циклогексана, полученные на катализаторе 28,6% WC/клиноптилолит с УЗ обработкой в ходе приготовления катализатора. И в этом случае активность выше, чем без УЗ обработки, хотя несколько ниже, чем на катализаторе, после регенерации. Отметим, что если катализатор без УЗВ довольно быстро теряет свою первоначальную активность, то катализаторы с УЗВ сохраняют ее практически на неизменном уровне в течение длительного времени.

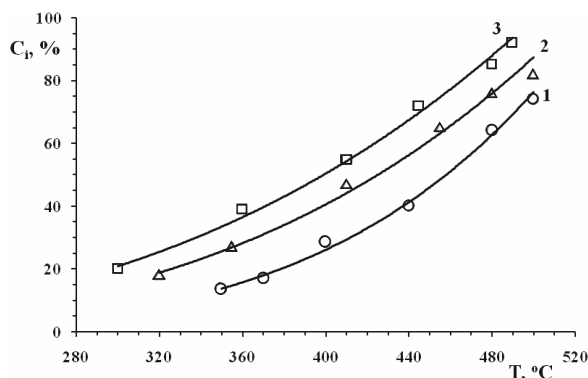


Рис. 3. Температурная зависимость конверсии циклогексана на 28,6% WC/клиноптилолит катализаторе: 1 – без УЗВ; 2 – УЗВ в ходе приготовления катализатора; 3 – УЗВ на катализаторе – образец после регенерации. ($\tau = 4,8$ с, $V_{\text{кат-ра}} = 1,2$ см³).

Можно думать, что введением ультразвуковых колебаний в плазму в ходе плазмохимического синтеза карбида генерировались упругие колебания плазмы, что делало ее более однородной по температуре, т. е. влияло на температурный градиент плазмы, и, как следствие, продукт реакции имел меньший разброс по распределению размера частиц, по сравнению с порошком, синтезируемым без УЗ воздействия. Это позволило получить нанопорошок монокарбида вольфрама с чистотой 95%, средним размером 60 нм и отклонением от среднего размера не более 10 нм. А УЗ воздействие в ходе приготовления катализатора привело к росту конверсии и селективности образования бензола в процессе дегидрогенизации циклогексана. Регенерация отработанного катализатора УЗВ не только полностью очистила катализатор, но и позволила наблюдать наиболее высокую активность из всех изученных образцов. Дополнительный вклад в увеличение активности может быть связан с

удалением возможных примесей с поверхности карбида [14], либо с изменением морфологии поверхности катализатора, что, в свою очередь, может привести к преобразованию структуры активных центров.

Представленные результаты со всей очевидностью демонстрируют эффективность использования ультразвуковых колебаний в ходе синтеза нанокарбида вольфрама методом плазмохимии, а также для активации процесса каталитического превращения циклогексана.

ԳԵՐՁԱՅՆԻ ՏՍՏԱՆՈՒՄՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎՈԼՖՐԱՄԻ ՄՈՆՈԿԱՐԲԻԴԻ ՄԻՆԹԵԶԻ ԵՎ ՆՐԱ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Վ. Թ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ և Ա. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ցույց է տրված գերձայնային տատանումների ազդեցության արդյունավետությունը վոլֆրամի նանոկարբիդի սինթեզման գործընթացում: Վերջնական արգասիքի մաքրությունն է 95%, մասնիկի միջին չափսը՝ 60 նմ: Բացահայտվել է նաև գերձայնային մշակման ազդեցությունը ցիկլոհեքսանի փոխարկման աստիճանի աճի և բենզոլի առաջացման սելեկտիվության վրա WC/կրիչ մակերևույթին: WC/կլինոպտիլոլիտ կատալիզատորի ռեգեներացիան գերձայնային մշակման արդյունքում ոչ միայն մաքրում է կատալիզատորի մակերևույթը նստեցված ածխից, այլ նաև մեծացնում է կատալիզատորի ակտիվությունը՝ երկար ժամանակ պահպանելով այն կայուն վիճակում:

INFLUENCE OF ULTRASONIC OSCILLATIONS ON SYNTHESIS AND CATALYTIC ACTIVITY OF NANOSIZE TUNGSTEN MONOCARBIDE

V. T. MINASYAN, L. A. VARTIKYAN and A. A. KHACHATRYAN

A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2 P.Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
e-mail: tamara@ichph.sci.am

Nanocrystalline tungsten carbide – WC has been synthesized by plasmochemical method, with the introduction of ultrasonic oscillations in reaction medium. The efficiency of ultrasonic oscillations on tungsten nanocarbide synthesis was shown. The purity of final product is 95% and an average particle size 60 nm. It has been also revealed that ultrasonic treatment influences increasing of conversion of cyclohexane and benzene formation selectivity on the WC/substrate catalysts. Regeneration of the WC/clinoptilolit catalyst by ultrasound treatment not only clears catalyst surface from deposition of coke completely, but also increases the activity of the catalyst which remains stable for a long time.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Levy R.B., Boudart M.* // Science, 1973, v. 181, p. 547.
- [2] *Delpiancke J.-L., Dille J., Reisse J., Long G.L.* // Chem.Mater., 2000, v.12, p.946.
- [3] *Suslick K.S., Hyeon T., Fang M.* // Chem.Mater., 1996, v.8, p.2172.
- [4] *Khachatryan A.A., Sargsyan R., Hasratyan L., Khachatryan W.A.* // Ultrasonics Sonochemistry, 2004, v.11, p. 405.
- [5] *Сульман М.Г.* // Успехи химии, 2000, т. 69, №2, с. 178.
- [6] *Garibyan T.A., Muradyan A.A., Minasyan V.T., Bartikyan L.A.* // Catalysis. Today, 1995, v.24, p.249.
- [7] *Garibyan T.A., Minasyan V.T., Muradyan A.A., Grigiryan R.R.* // In Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing (Abstract of Reports), Toulouse, 1997, p. 45.
- [8] *Гарибян Т.А., Минасян В.Т., Григорян Р.Р., Мурадян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2002, т.55, №4, с.8.
- [9] *Пархоменко В.Д., Сорока П.И., Краснокутский Ю.И.* Плазмохимическая технология. Новосибирск, Наука, СО, 1991, с.392, Низкотемпературная плазма, т. 4.
- [10] *Буюнов П.А.* // Сиб.хим. журнал, 1991, т.1, №5, с.367.
- [11] *Mason T.J., Lorimer J.P., Paniwnyk L., Wright P.W.* // J.Catal., 1994, v.147, №1, p.763.
- [12] *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция.М., Химия, 1986.
- [13] *Bianchi C.L., Carli R., Lanzani S.* // Ultrasonics Sonochemistry, 1994, v.1, S 47, p.289.
- [14] Патент 2102136 РФ // Б.И. (2), 191, 1998.