ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении **67, №4, 2014** Chemical Journal of Armenia

УДК 665.581:546.261 541.128

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Pt/WC КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ РИФОРМИНГА *н*-ГЕПТАНА

А. Р. ЗУРНАЧЯН, В. Т. МИНАСЯН и Р. А. МНАЦАКАНЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения ,0014, Ереван, ул.П.Севака, 5/2
E-mail: rmnats@rambler.ru

Поступило 10 V 2014

Изучены кинетика и механизм окисления WC и 0.5%Pt/WC кислородом воздуха весовым методом. Установлено, что окисление карбида вольфрама начинается при температурах ниже 400 °*C*. Уже на ранних стадиях окисления методом рентгенофазового анализа (РФА) показано образование триоксида вольфрама, фазообразование которого исследовано сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). Рассмотрено влияние частичного окисления на каталитическую активность WC и 0.5%Pt/WC в реакции риформинга *н*-гептана. Показано, что окисление снижает температуру активации парафина, что в свою очередь приводит к изменению направления превращения.

Рис. 4, библ. ссылок 14.

Карбиды переходных металлов, ввиду большой механической прочности и термической стабильности, наличия высокой концентрации носителей тока, что делает их металлоподобными, возможности вариации электронных свойств объема и поверхности, за счет наличия стехиометрических и нестехиометрических фаз, представляются перспективными катализаторами риформинга углеводородов [1]. В ряде каталитических исследований обсуждается реакционная способность WC, модифицируемая в результате предварительной активациии кислородом поверхности карбида [2,3]. Окисление порошка карбида вольфрама со средним размером частиц 10 *мкм* при нескольких скоростях нагрева изучено в [4]. В работе [5] показано, что реакционная способность карбида вольфрама сильно зависит от температуры, при которой кислород вводится на поверхность карбида и определяется содержанием и формами нахождения кислорода на поверхности [6,7]. Рассмотренное нами им-

пульсное окисление карбидов вольфрама, титана и молибдена [8] привело к повышению каталитической активности карбидов и селективности образования толуола в процессе риформинга *н*-гептана. Рентгенофазовый анализ образцов до и после окисления показал наличие на окисленных образцах WC, Mo_2C и TiC несовершенных оксидных структур.

Целью представленной работы являются исследование кинетики окисления WC, использованного в качестве носителя для 0.5%Pt/WC катализатора, и определение влияния модифицированной кислородом воздуха поверхности карбида на каталитическую активность в реакции риформинга *н*-гептана.

Экспериментальная часть

В работе использован порошок карбида вольфрама (WC-1, ATI Alldyne), полученный печным способом из элементов [9]. Платину наносили из раствора платинохлористоводородной кислоты соответствующей концентрации на предварительно высушенный карбид из расчета получения 0.5%Pt/WC.

Процедура окисления и исследования каталитической активности образцов до и после окисления в процессе превращения *н*-гептана проводились на проточной установке по методике, описанной в [8], в U-образном кварцевом реакторе (l = 10 *см*, d = 2 *см*). Реакция изучалась при атмосферном давлении, в интервале температур 200-550°C. Соотношение H_2:C_7H_{16} = 55:1. Объем катализатора составлял 4 $см^3$, время контакта – 10 *с*.

Образец катализатора предварительно обрабатывался в токе H_2 при 450°C в течение 4 *ч*, после чего в реактор из барбатера подавалась водород-гептановая смесь. В следующей серии для изучения влияния окисления через катализатор пропускался поток воздуха в течение 2 *ч* при 400°C. При нанесении платины на поверхность карбид вольфрама пропитывался платинохлористоводородной кислотой, которая затем разлагалась в токе водорода при 450°C в течение 4 *ч*.

Хроматографический анализ *н*-гептана и толуола осуществляли на 1.5 *м* колонке с динонилфталатом (20%) на хромосорбе-Р, анализ легких углеводородов – на 5-метровой колонке диаметром 3 *мм*, заполненной молекулярным ситом Linde 5 *Å* (газ-носитель – гелий, скорость потока 60 $см^3/мин$, $T_{кол.}$ = 80°C).

Для определения параметров окисления, т. е. получения количественных характеристик, анализировался привес образца (Δm) в процессе окисления. Эксперименты проводились в кварцевых стаканчиках с навеской до 1 *г*, в муфельной печи с последующим взвешиванием на весах "ВЛР-20".

Фазовый состав образцов карбидов до и после окисления изучен методом рентгеновской дифракции ("Дрон-3" с CuK излучением, в интервале углов 10-60° со скоростью сканирования 2°/*мин*). Идентификация пиков проводилась по данным JCPDS-ISDD 2004. Микроструктура и размер частиц образцов исследовались сканирующей электронной микроскопией на "BS-300" – СЭМ.

Кислотность водных суспензий карбидных систем мерили в U-образной кварцевой емкости, куда помещались сравнительный и рабочий электроды pH-метра ("ЭВ-74").

Результаты и их обсуждение

Для исследования процесса окисления карбида вольфрама и влияния платины в процессе при заданной температуре проводились параллельные опыты с одинаковым количеством WC и 0.5%Pt/WC. Измерения показали, что окисление карбида вольфрама сопровождается привесом образца. На рис. 1 приведены зависимости относительного привеса образцов от времени окисления при 425, 450 и 500°С. Согласно [4,10,11], на воздухе окисление порошка WC начинается при температурах 500-520°С. Фиксируемое изменение навески образца карбида в весе начинается с 400°С. В реальности поверхность начинает окисляться при более низкой температуре, что подтверждается полученными нами данными по влиянию окисления на каталитическую активность образцов карбидов (см. ниже). Из рис. 1 видно, что окисление карбида протекает с плавным изменением скорости. Наличие платины на поверхности карбида не меняет кинетику окисления, а имеет место лишь ингибирование окисления, что проявляется в задержке во времени начала процесса окисления.

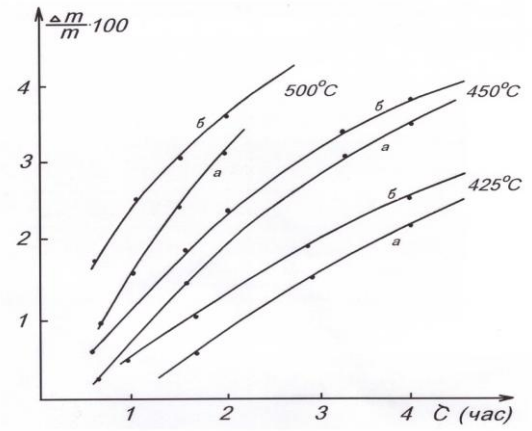

Рис. 1. Зависимость относительного привеса WC и 0.5%Pt/WC от времени окисления при различных температурах. a – 0.5%Pt/WC; b – WC.

На рис. 2 приведены рентгенограммы* исходного карбида вольфрама (1), образца 0.5%Pt/WC (2) после окисления при 425°С в течение 1 *ч*, тот же образец после проведения каталитической реакции (3) и оксида вольфрама $-WO_3$ (4). На рентгенограмме исходного карбида (рис. 2(1)) выявляются дифракционные отражения, соответствующие гексагональный структуре WC [ICDD #251047]. Аналогичную рентгенограмму имеет и 0.5%Pt/WC. Рентгенофазовый анализ окисленного порошка карбида показал, наряду с линиями карбидной фазы, появление оксидной фазы вольфрама (рис. 2(2)), идентифицируемой как моноклинный, высший оксид WO_3 (рис. 2(4)) [ICDD #461096], что согласуется с данными, полученными в [10]. Аналогичные данные были получены нами в [12] на основании анализа результатов рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

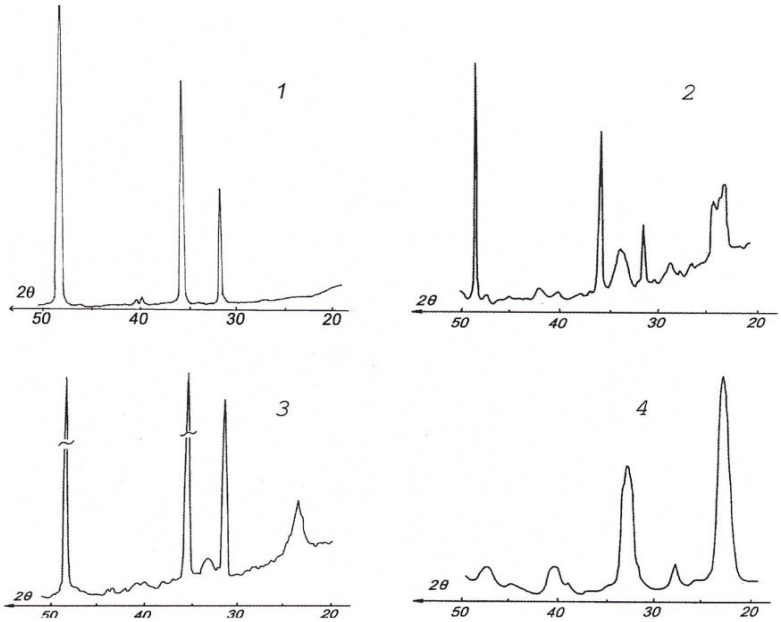

Рис. 2. Рентгенограммы образцов: 1) исходный WC; 2) 0.5%Pt/WC после окисления при 425 °С; 3) тот же образец после проведения каталитической реакции; 4) WO_3.

Согласно Дельмону [13], можно считать, что реакция окисления WC является «простой», идет без образования промежуточных фаз, при этом продукты появляются не равномерно по всему образцу, а в виде отдельных зародышей. Если в нулевом приближении принять, что все частицы исходного порошка WC являются сферическими и имеют одинаковый средний размер частиц 10-20 *мкм* (рис. 3а), то при привесе уже

* Авторы благодарят сотрудников лаборатории "Кинетика СВС процессов" ИХФ НАН РА за проведение рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов.

в 1% сфера покрывается оксидной пленкой примерно в 10^3 монослоев. Таким образом, если покрытие было бы равномерным, на рентгенограмме должны были проявиться линии отражения только одной оксидной фазы.

Сканирующая электронная микроскопия показала, что порошок 0.5%Pt/WC состоит из частиц со средним размером 10-20 *мкм* (рис. 3а). Исследование поверхности зерен карбида вольфрама показало, что на начальных этапах окисления (1 и 2 *ч* обработки воздухом при 425 ^oC) поверхность карбида покрывается оксидным слоем отдельными участками (рис. 3 б, в). Можно предположить, что появление шероховатости на отдельных участках поверхности зерен соответствует наличию оксидной фазы вольфрама. Этим можно объяснить одновременное наличие на рентгенограмме линий отражения как карбидной, так и оксидной фаз. На рисунках СЭМ 0.5%Pt/WC до и после окисления (рис. 3а – г) хорошо видна динамика изменения структуры поверхности исходного карбида по мере окисления и формирования на его поверхности оксидной фазы. Окисление поверхности на начальных стадиях сопровождается "зародышеобразованием", затрагивая отдельные области поверхности карбида, вокруг которых со временем растет оксидная фаза.

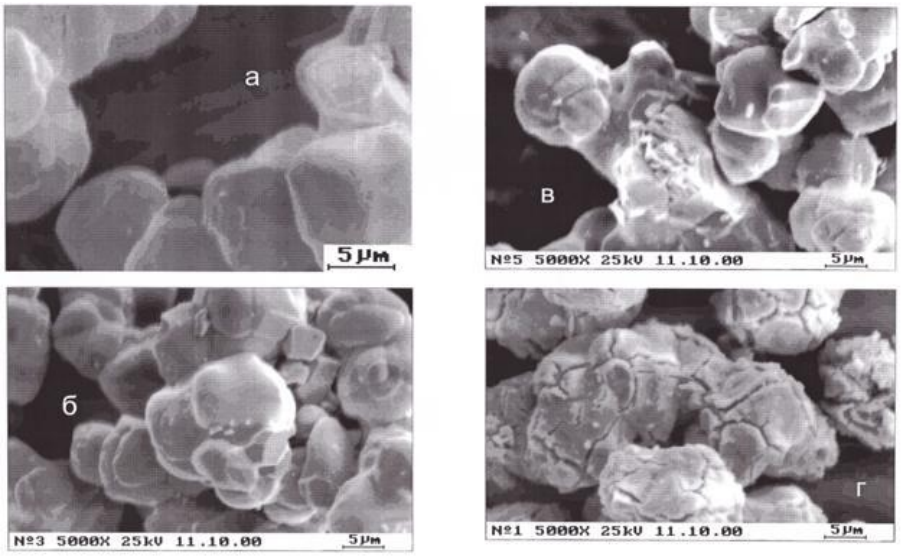

Рис. 3. Электронно-микроскопические рисунки образцов: а) исходный WC; б) 0.5%Pt/WC после окисления при 425 ^oC в течение 1 *ч*; в) 0.5%Pt/WC после окисления при 425 ^oC в течение 2 *ч*; г) 0.5%Pt/WC после окисления при 425 ^oC в течение 4 *ч*.

Изучение каталитической активности образцов карбида до и после окисления проводилось в реакции превращения *н*-гептана. На рис. 4 приведены зависимости конверсии *н*-гептана от температуры для карбидных катализаторов без и с различной степенью обработки воздухом.

Активность WC проявляется ~ с 400°С (рис. 4, кр. 1). Известно, что с 500°С начинается гомогенно-гетерогенная реакция углеводорода. Окисление карбида вольфрама воздухом (2 *ч*, при 350°С) приводит к снижению температуры начала реакции до 285°С (рис. 4, кр. 2). Основными продуктами реакции на этих двух катализаторах являются толуол и метан. Окисление 0.5% Pt/WC катализатора в течение 2 *ч* понижает температуру начала реакции до 250°С (рис. 4, кр. 3). Как видно из рисунка, после обработки катализатора воздухом в течение 4 *ч* температура начала реакции превращения *н*-гептана понижается до 220°С (рис. 4, кр. 4). На последних двух образцах 0.5%Pt/WC катализатора за счет резкого понижения температуры реакции наблюдается изменение направления реакции в сторону изомеризации и гидрокрекинга. При температурах 300-350°С основным продуктом превращения *н*-гептана становится изогептан. При более низких температурах доминирующим является гидрокрекинг с образованием C_2-C_4 углеводородов.

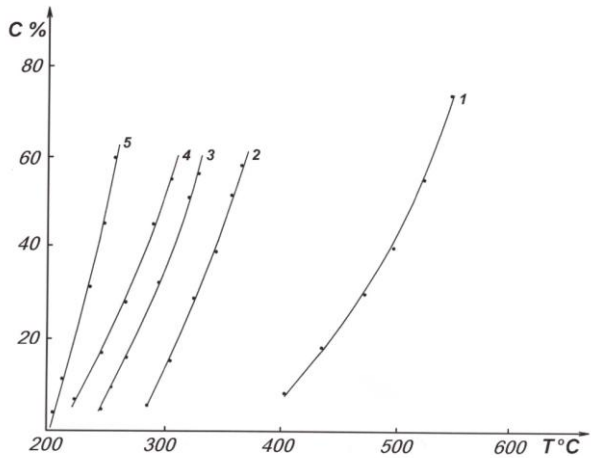

Рис. 4. Влияние предварительного окисления катализаторов на зависимость конверсии *н*-гептана от температуры: 1) WC без предварительного окисления; 2) WC предварительно окислен при 350°С 2 *ч* воздухом; 3) 0.5%Pt/WC предварительно окислен при 350°С 2 *ч* воздухом; 4) 3-й образец окислен 4 *ч*; 5) 0.5%Pt/WO_3.

Полученные данные сравнены с результатами, полученными при изучении катализатора 0.5%Pt/WO_3. Видно, что последний проявляет самую низкотемпературную активность (рис. 4, кр. 5), превращение наблюдается начиная с 200°С. Как видно из рис. 4, модифицирование поверхности карбидного катализатора путем поэтапного окисления 0.5%Pt/WC системы позволило получить каталитическую активность, сравнимую с той, которая наблюдается на 0.5%Pt/WO_3 системе. Отметим, что оксид вольфрама без платины не проявляет активности до 400°С.

Исследование влияния окисления на кислотность карбида показало, что при этом происходит повышение концентрации поверхностных кислотных центров. Окисление проводили при 425°С. Исходя из модели, что один поверхностный кислотный центр адсорбирует одну гидроксильную группу воды, рассчитаны концентрации поверхностных кислотных центров. После 1 *ч* окисления концентрация кислотных групп

равнялась 8 *мкмоль/г*, после 3 *ч* концентрация кислотных центров увеличивалась до 26.3 *мкмоль/г*. На поверхности 0.5%Pt/WO_3 концентрация кислотных центров равна 63 *мкмоль/г*.

В работе [12] нами исследовано влияние окисления катализатора карбида вольфрама в процессе превращения изопропилового спирта. Показано, что окисление приводит к снижению активности катализатора в реакции дегидратации. Несмотря на то, что и дегидроароматизация *н*-гептана и дегидратация изопропилового спирта требуют наличия кислотных центров [14], при окислении WC катализатора наблюдается противоположный эффект. Это можно объяснить предположением о наличии кислотных центров различной природы. В работе [12] было сделано предположение, что активными центрами в дегидратации изопропилового спирта являются атомы кислорода, внедренные в кристаллическую решетку карбидной фазы, а формирование оксидной фазы снижает активность. В тоже время в процессе дегидроароматизации *н*-гептана работает сформировавшаяся фаза WO_3.

Известно, что при сравнительно высокой активности механическая прочность металлнанесенных оксидных катализаторов низка, что и является одной из причин их быстрой деградации. В то же время большим достоинством карбидов переходных металлов являются их чрезвычайно высокие температуры плавления и высокая механическая прочность.

Таким образом, частичное окисление поверхности карбидов позволяет получить каталитические системы с улучшенными свойствами — высокой механической прочностью за счет карбидной фазы и достаточной кислотностью для проведения каталитических реакций. Окисление поверхности карбида приводит к понижению температуры начала превращения *н*-гептана с 400 до 220°C.

Авторы благодарят Национальный фонд науки и передовых технологий (National Foundation of Science and Advanced Technologies-NFSAT, YSSP, AYF, CRDF Global) (Grant YSSP-13-21) за поддержку в реализации этой работы.

Ն-ՀԵՊՏԱՆԻ ՌԵՖՈՐՄԻՆԳԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ Pt/WC ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ռ. ՋՈՒՌՆԱՋՅԱՆ, Վ. Տ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Ռ. Ա. ՄՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են WC և 0.5%Pt/WC օդի թթվածնով օքսիդացման կինետիկան ու մեխանիզմը՝ կշռային մեթոդով: Հաստատվել է, որ վոլֆրամի կարբիդի օքսիդացումը սկսվում է 400°C-ից ցածր ջերմաստիճաններում: Օքսիդացման սկզբնական փուլում ռենտգենաֆազային անալիզի մեթոդը ցույց է տվել վոլֆրամի եռօքսիդի առաջացումը, որի ֆազագոյացումն ուսումնասիրվել է էլեկտրոնային միկրոսկոպով: Ն-Հեպտանի ռեֆորմինգի ռեակցիայում հետազոտվել է մասնակի օքսիդացման ազդեցությունը WC-ի և 0.5%Pt/WC-ի կատալիտիկ ակտիվության վրա: Ցույց է տրվել, որ օքսիդացումը իջեցնում է պարաֆինի ակտիվացման ջերմաստիճանը, որն էլ իր հերթին բերում է փոխարկման ուղղության փոփոխության:

INFLUENCE OF OXIDIZING ON CATALYTIC ACTIVITY OF Pt/WC CATALYST IN THE REACTION OF *n*-HEPTANE REFORMING

A. R. ZURNACHYAN, W. T. MINASYAN and R. A. MNATSAKANYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: rmnats@rambler.ru

The kinetics and mechanism of oxidation of WC and 0.5%Pt/WC with air oxygen by gravimetric method were investigated. The oxidation of tungsten carbide begins at temperatures below 400°C. The relative weight gain of the samples depending on the oxidation time at 425, 450 and 500°C in air was investigated. It has been shown that oxidation of carbide proceeds with a smooth change of speed. Availability of platinum on the surface of the carbide does not alter the kinetics of oxidation, and only inhibition of oxidation takes place. The formation of tungsten trioxide was shown by XRD analysis in the early stages of oxidation. Phase formation was also investigated by scanning electron microscopy. Scanning electron microscopy showed that 0.5% Pt/WC powder was composed of particles with an average size of 10-20 *micron*. Investigation of surface of tungsten carbide grains showed that as a result of oxidation surface of carbide was covered by an oxide layer. The influence of the partial oxidation on catalytic activity of WC and 0.5%Pt/WC in the reforming reaction of *n*-heptane was examined. The oxidation reduces the temperature of paraffin activation, which in turn leads to a change in the selectivity and conversion. It has been shown that the oxidation leads to an increase in the concentration of acid sites of sample surface.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Oyama S.T.* The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. Blackic Academic and Professional. Glasgow, 1996.
[2] *Garin F., Keller V., Ducros R., Muller A., Maire G.* // J. Catal., 1997, v.166, p.136.
[3] *Brillo J., Hammoudeh A., Kuhlenbeck H., Schwegmann S., Over H., Freund H.-J.* // J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1998, v.96, p.53.
[4] *Ribeiro C.A., Souza W.R., Crespi M.S.* // J. Therm. Anal. Calorimetry, 2007, v.90, p.801.
[5] *Liu N., Rykow S.A., Chen J.G.* // Surface Science, 2001, v.487, p.107, №3, p.801.
[6] *Красовский П.В., Благовещенский Ю.В., Григорович К.В.* // Неорганические материалы, 2008, т.44, №9, с.1074.
[7] *Glibin V., Svirko L., Bashtan-Kandybovich I., Karamanev D.* // Surface Science, 2010, v.604, №5-6, p.500.
[8] *Минасян В.Т., Нерсесян Г.А., Харатян С.Л., Гарибян Т.А., Мнацаканян Р.А.* // Хим. ж. Армении, 2000, т.53, №1-2, с.144.
[9] *Стормс Е.* Тугоплавкие карбиды. М., Химия, 1970, с.303.
[10] *Курлов А.С., Гусев А.И.* // Журнал физической химии, 2010, т.84, №12, с.2291.
[11] *Шевякова Э.П., Березняк Е.П., Остапенко И.Т.* // Вопросы атомной науки и техники, 2003, №3, с.122.
[12] *Зурначян А.Р., Манукян Х.В., Харатян С.Л., Матышак В.А., Мнацаканян Р.А.* // Кинетика и катализ, 2011, т.52, №6, с.1.
[13] *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. М., Мир, 1972, с.34.
[14] *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М., Академкнига, 2004, с.676.