

УДК 544.72

СВОЙСТВА НАНЕСЕННОГО НАНОРАЗМЕРНОГО МОНОКАРБИДА ВОЛЬФРАМА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Л.А. Вартикян¹, В.Т. Минасян¹, В.А. Зажигалов²

¹ Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна Национальной академии наук Республики Армения
ул. П. Севака 5/2, Ереван 0014, Армения, tamara@ichph.sci.am

² Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 13, Киев 03164, Украина, zazhigal@ispe.kiev.ua

Показано, что введение ультразвуковых колебаний в область плазмы при плазмо-химическом методе получения карбида вольфрама позволяет синтезировать нанодисперсный продукт с узким диапазоном распределения частиц по размерам (60 ± 10 нм). Нанесение нанодисперсного карбида вольфрама на поверхность оксида алюминия и клиноптилолита ведет к формированию наноструктур на поверхности носителя. Синтезированные образцы обладают высокой активностью и селективностью в реакции дегидрирования циклогексана. Установлено, что использование ультразвука на стадии нанесения активного компонента определяет его высокодисперсное и равномерное распределение по поверхности носителя. Показано, что дезактивация образцов в реакции превращения циклогексана связана с формированием углеродных отложений на поверхности. Установлено, что эффективная очистка поверхности образцов и регенерация их каталитических свойств достигается ультразвуковой обработкой в среде ацетона или воды. Показано, что при этом происходит как снятие углеродной пленки, так и формирование новых по своей структуре поверхностных центров, активных в реакции дегидрирования циклогексана.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1, 2], что металлоподобные соединения, такие как карбиды переходных металлов, обладают высоко активностью в процессах окисления, что объясняется, например, подобием в свойствах карбида вольфрама и платиновых катализаторов [3]. Недостатком многих металлоподобных соединений является их малая удельная поверхность, что связано с методами получения данных веществ. Повышение активности этих соединений может быть достигнуто как путем создания ультрадисперсных (наноразмерных) частиц [4], так и в результате их нанесения на поверхность носителей, имеющих развитую удельную поверхность. Оба эти подхода были использованы в настоящем исследовании. Необходимо отметить, что получение высокодисперсных карбидов вольфрама с наноразмерными частицами является актуальной задачей и для материаловедения.

Известен эффект ультразвукового воздействия (УЗВ) для интенсификации процессов получения катализаторов, придания им нового

качества – наночастиц – и повышения эффективности самих химических, в том числе и каталитических, реакций [5–16]. Показано, что размер частиц порошков катализаторов можно контролировать путем изменения параметров УЗВ при их синтезе [6, 7, 9, 10]. Одновременно был показан положительный эффект УЗВ на синтез нанесенных оксидных катализаторов [7, 12–14, 16], зафиксированный по повышению их активности и селективности в различных процессах. Было высказано предположение, что влияние ультразвука на каталитические параметры связано как с формированием новых центров, так и с повышением степени дисперсности активных центров на поверхности носителей, позволяя повысить вероятность образования на них радикальных частиц и степень их устойчивости [15].

В настоящем исследовании ультразвуковые колебания были использованы на различных этапах работы:

- 1) при синтезе наноразмерного карбида вольфрама;
- 2) при синтезе нанесенных катализаторов;
- 3) при регенерации катализатора.

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 образование довольно крупных частиц (до 1–5 мкм). Для получения частиц продукта с более узким распределением по размерам в нанометровом диапазоне нами была предусмотрена возможность управления параметрами плазмы путем введения ультразвуковых колебаний в область, где действуют электрические поля, создающие плазму.

В качестве рабочей плазмообразующей среды в реакторе синтеза использовали инертный газ аргон. Стержень из вольфрама диаметром 2 мм (чистотой ~ 99%) служил анодом. Нерасходуемый катод – вольфрамовый либо графитовый наконечник помещался в реактор под определенным углом и постоянно продувался потоком аргона (расход 0,5 м³/час). В зависимости от величины подаваемого тока хвост пламени плазмы может варьироваться от 1 до 10 см. Нами был использован ток силой 350 А, что создавало хвост пламени плазмы ~ 8 см и испаряло материал анода. Приблизительно до 20 г/час паробразного вольфрама подавалось в хвост пламени плазмы, туда же через сопло вводилась смесь аргона и метана (1:10) со скоростью 1 м³/час. Одновременно в хвосте пламени ультразвуковым излучателем генерировали упругие колебания плазмы. Продукт реакции потоком, создаваемым воздуходувкой, переносился в холодную камеру реактора и накапливался в сборнике. Для изучения влияния УЗВ использовали ультразвуковой диспергатор (УЗДН-2Т, частота генерации 22 кГц, мощность излучения 400 Вт). Нанесение активного компонента при одновременном УЗ-облучении проводили в среде ацетона. Регенерацию дезактивированного катализатора под действием УЗВ проводили в среде воды и ацетона.

Для получения нанесенных образцов в качестве носителей были использованы гранулы γ -Al₂O₃ ($S_{уд.} = 30$ м²/г, средний диаметр пор ≥ 370 Å), предварительно прокаленные при

150°C для удаления влаги, и порошок клиноптилолита (Ноемберянское месторождение, Армения, фракция цеолита – 50–70 мкм, величина удельной поверхности – 28–30 м²/г). Для приготовления нанесенных катализаторов смесь 11–28,6 мас. % порошка синтезированного наноразмерного карбида вольфрама и 89–71,4 мас. % носителя механически растирали в ступке либо использовали УЗ диспергирование, после чего образцы таблетировали, сушили и прокаливали на воздухе при 350°C.

Для характеристики полученных образцов были использованы рентгенофазовый анализ (DRON-3, CuK-излучение), сканирующая электронная микроскопия (VEGA TS 5130 MM). Элементный анализ образцов проведен на микроанализаторе (INCA Energy 300). Гранулометрический состав синтезированных порошков был изучен седиментационным методом в среде этиленгликоля на приборе ZETASIZER 1000. Морфология поверхности образцов исследована на атомно-силовом микроскопе NanoScope E.

Процесс превращения циклогексана был изучен в U-образном кварцевом реакторе (L=6 см, d=0,8 см) проточного типа при атмосферном давлении в температурном интервале 300–500°C, исходная смесь содержала 9 мольн. % циклогексана в водороде ($W_{H_2} = 15$ см³/мин.). Загрузка катализатора в реактор составляла 1,2 см³. Анализ циклогексана и бензола осуществляли хроматографически на колонке (1,5 м) с динонилфталатом (20%) на Хромосорбе-П, анализ легких углеводородов – на 5 м колонке, заполненной молекулярными ситами Linde 5 Å. Газ-носитель – гелий, скорость потока 60 см³/мин, $T_{кол} = 80^\circ C$, детектор – катарометр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограмма синтезированного нами порошка карбида вольфрама приведена на рис. 1. Как видно из рисунка, на рентгенограмме присутствуют рефлексы, которые характеризуют наличие в образце двух фаз – WC и W₂C с заметным преобладанием фазы WC с хорошо сформированной кристаллической решеткой. Содержание фазы W₂C, оцененное по данным РФА, не превышает 4–5 мас. %.

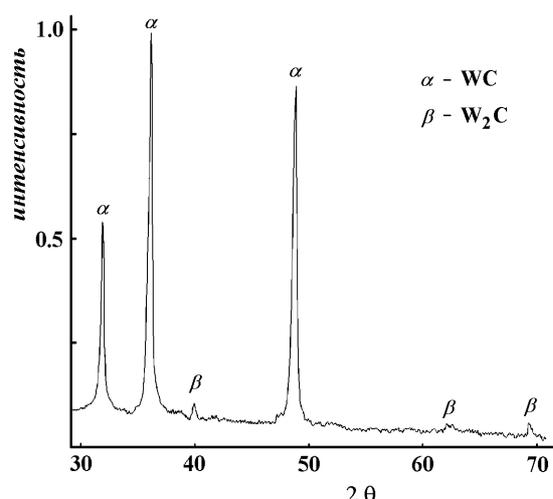


Рис. 1. Типичная рентгенограмма синтезированного порошка карбида вольфрама

Элементный анализ образцов показывает наличие около 1 мас. % кислорода, что может быть связано с хемосорбцией последнего и его медленным накапливанием в процессе хранения образца после синтеза. Данные рентгенофазового анализа не показывают при этом формирования каких-либо фаз оксидов вольфрама. Это позволяет полагать, что кислород может либо находиться на поверхности карбида, либо быть внедренным в решетку карбида.

Результаты исследования синтезированных образцов методом сканирующей электронной микроскопии показывают, что первичные нанокристаллы, имеющие размер 60 ± 10 нм (рис. 2), образуют агломераты, имеющие разветвленную форму и линейные размеры около 500 нм (рис. 3).

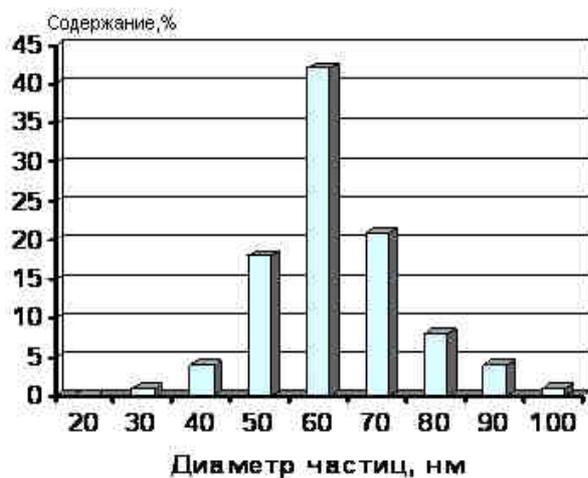


Рис. 2. Распределение частиц карбида вольфрама по размерам (УЗВ синтез)

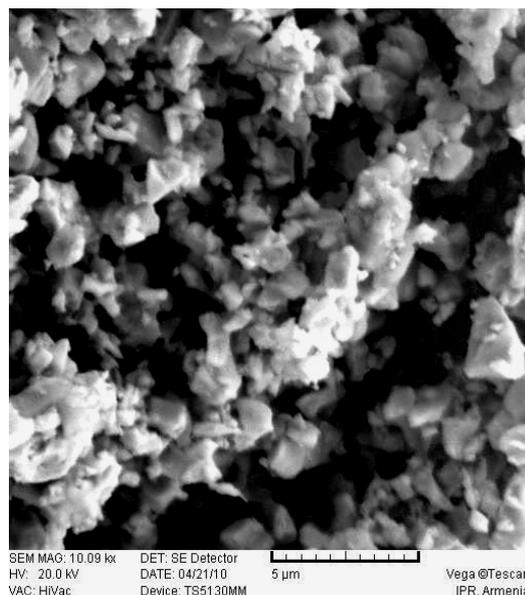


Рис. 3. Электронная микрофотография образца карбида вольфрама

Приготовленные на основе синтезированного порошка нанокарбида вольфрама нанесенные образцы были предварительно обработаны в токе водорода при 400°C в течение 2 ч и затем испытаны в реакции превращения циклогексана. Предварительно было установлено, что носители в изученном температурном интервале не проявляют каталитической активности. Как видно из рис. 4, активность образцов, независимо от природы носителя, увеличивается с увеличением количества нанесенного активного компонента. При этом образцы, в которых карбид вольфрама нанесен на клиноптилолит, более активны, чем те, которые были синтезированы с использованием оксида алюминия.

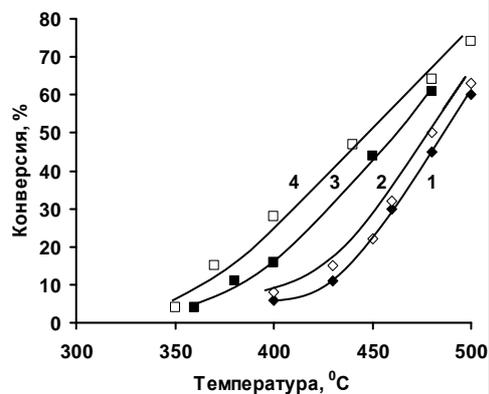


Рис. 4. Зависимость конверсии циклогексана от температуры реакции на образцах, нанесенных на оксид алюминия (1, 3) и клиноптилолит (2, 4): количество нанесенного карбида вольфрама 11,0 мас. % (1, 2) и 28 мас. % (3, 4)

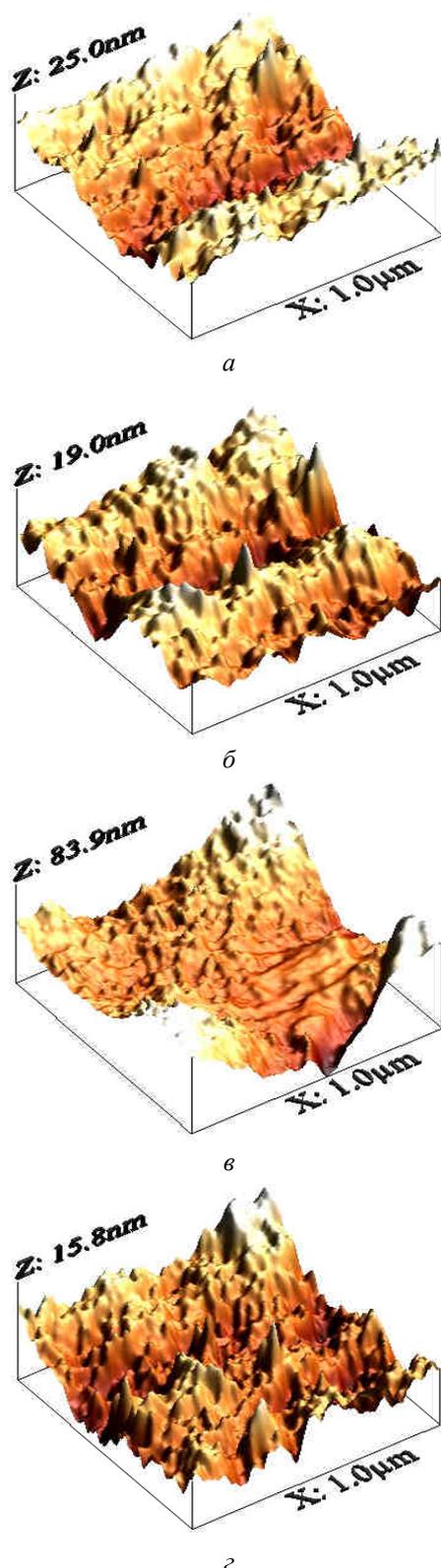


Рис. 5. Морфология поверхности образцов, содержащих 28,6 мас. % WC на клиноптилолите: *а* - синтез без УЗВ, *б* - синтез с УЗВ, *в* - дезактивированный катализатор А, *г* - регенерированный с УЗВ

В продуктах превращения циклогексана, наряду с целевым продуктом реакции – бензолом, установлено наличие легких углеводородов, среди которых основным является метан. Селективность по бензолу на всех катализаторах мало зависит от температуры (ее значение близко к 50%) с незначительным снижением этой величины (до 45–47%) при температурах около 500°C. Этот факт указывает на то, что процессы дегидрирования циклогексана и его разложения протекают параллельно, при этом энергии активации этих реакций имеют близкие значения. Наличие разложения циклогексана с образованием метана определяет протекание процесса образования углерода, который может фиксироваться на поверхности образцов, блокируя активные центры. Очевидно, с этим связано снижение активности и селективности катализаторов после 8 ч их работы в процессе превращения циклогексана. С образованием углерода на поверхности образцов можно связать появление широкого пика на рентгенограммах в области $2\theta = 40\text{--}50^\circ$.

Представленные на рис. 5 данные показывают влияние УЗВ на морфологию поверхности синтезированных нанесенных образцов.

Как видно из представленных данных, под действием ультразвука на поверхности носителя происходит формирование более дисперсного слоя активного компонента на носителе в нанометровом диапазоне. Этот факт определяет более высокую активность катализатора в реакции превращения циклогексана (рис. 6).

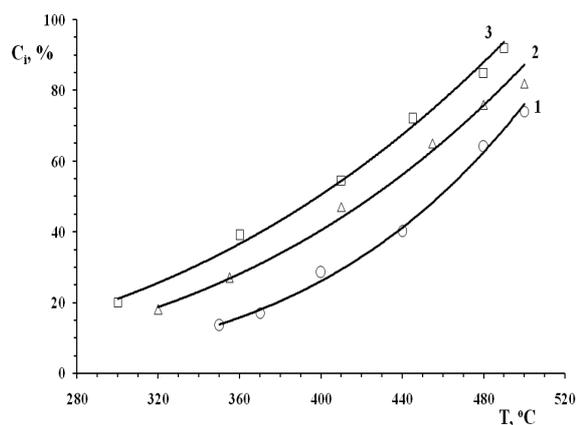


Рис. 6. Зависимость конверсии циклогексана от температуры реакции в присутствии образцов, содержащих 28,6 мас. % WC на клиноптилолите: 1 - синтез без УЗВ, 2 - синтез с УЗВ, 3 – регенерированный с УЗВ

Следует отметить также, что селективность образования бензола на образце, синтезированном под действием УЗВ, выше, чем отмеченная нами ранее, и достигает 60 мольн. % при значительно более высокой стабильности работы катализатора во времени (более 20 ч без дезактивации). Возможно, это связано с тем, что образующийся углерод накапливается, в первую очередь, в более глубоких впадинах поверхности образца, оставляя без изменения часть активных центров на вершинах пиков.

В результате проведенных исследований было установлено, что дезактивация катализаторов связана с формированием и отложением углерода на их поверхности. В связи с этим был использован традиционный способ регенерации катализаторов [17] путем его обработки в потоке воздуха при 450–500°C в течение нескольких часов. Полученные результаты показали, что данный метод регенерации не позволяет восстановить первоначальную активность образцов в реакции превращения циклогексана. С другой стороны, опубликованные данные [11, 18] показывают возможность успешного использования акустической обработки для регенерации катализаторов. В связи с этим образец катализатора 28,6% WC/клиноптилолит после его дезактивации в реакции превращения циклогексана был подвергнут УЗВ как в водной среде, так и в среде ацетона в течение 10 мин. Как видно из представленных данных (рис. 5в, г), в результате такой обработки происходит восстановление морфологии поверхности образцов с формированием остроконечных пиков активной фазы, которые по своей дисперсности в нанодиапазоне, в некоторой степени, превосходят ситуацию, наблюдающуюся для образца, синтезированного с использованием УЗВ (рис. 5б). Для регенерированного образца (рис. 5г) наблюдается наличие большого количества остроконечных пиков со значительно меньшим диаметром при их высокодисперсном распределении по поверхности образца. Однако результаты испытания образца после указанной регенерации в реакции превращения циклогексана показывают не только полное восстановление его первоначальной активности, а и некоторое увеличение показате-

лей его работы. Данные, приведенные на рис. 6, демонстрируют, что по значению степени превращения субстрата, этот образец превосходит результаты, полученные на образце, синтезированном при использовании УЗВ. Одновременно необходимо отметить и повышение селективности образования бензола, которая достигает величины 64 мольн. %

Полученные результаты показывают, что при регенерации катализатора УЗВ происходит не только разрушение образовавшегося углеродного покрытия, но и модификация самого образца. Об этом свидетельствует морфология поверхности образца (рис. 5г), которая существенно отличается от аналогичной у исходного образца. Эффект УЗВ на твердое тело связывают с совместным действием как самой среды обработки, так и возникающей в жидкости под влиянием приложенного акустического поля кавитации [5, 19]. Под действием ударной волны кавитационных пузырьков происходит не только очистка поверхности, но и уменьшение размера частиц катализатора и их более равномерное распределение по поверхности [15, 16, 20].

Представленные в работе результаты показывают эффективность использования ультразвуковых колебаний как в ходе синтеза нанокарбида вольфрама методом плазмохимии, так и для синтеза нанесенных на поверхность носителя систем и модификации их свойств. Можно полагать, что при введении ультразвуковых колебаний в плазму в ходе плазмо-химического 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, получаемым без УЗ воздействия. УЗВ в ходе приготовления нанесенных образцов ведет к уменьшению размеров активных частиц на поверхности носителя и повышению степени их однородности. Результатом является положительный эффект при использовании данных систем в качестве катализаторов процесса превращения циклогексана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харламов А.И., Рафал А.Н. Закономерности изменения каталитической активности металлоподобных соединений // Катализ и катализаторы. – 1981. – № 19. – С. 85–90.
2. Соловйов С.О. Дизайн і функціональні властивості структурованих катализаторів для гетерогенних газозфазних окисно-відновних перетворень // Автореф. дис. ... д-ра хім. наук: 02.00.15. – Инст. фіз. хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, 2010. – 39 с.
3. Levy R.B., Boudart M. Platinum-like behaviour of tungsten carbide in surface catalysis // Science. – 1973. – V. 181, N 4099. – P. 547–549.
4. Delplancke J.-L., Dille J., Reisse J. et al. Magnetic nanopowders: Ultrasound-assisted electrochemical preparation and properties // Chem. Mater. – 2000. – V. 12, N 4. – P. 946–955.
5. Suslick K.S., Hyeon T., Fang M. Nanostructured materials generated by high intensity ultrasound: Sonochemical synthesis and catalytic studies // Chem. Mater. – 1996. – V. 8, N 8. – P. 2172–2179.
6. Emerson S.C., Coote C.F., Boote H. et al. The ultrasonic synthesis of nanostructured metal oxide catalysts // Preparation of Catalysts VII: Proc. 7th Intern. Symp. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. – Amsterdam: Elsevier. – 1998. – P. 773–785.
7. Kelling S., Saito N., Inoue Y., King D.A. Surface morphological changes induced in catalysts by acoustic waves // Appl. Surf. Sci. – 1999. – V. 150, N 1–4. – P. 47–57.
8. Adewuyi Y.G. Sonochemistry: Environmental science and engineering applications // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – V. 40, N 22. – P. 4681–4715.
9. Jiang L.P., Xu S., Zhu J.M. et al. Ultrasonic assisted synthesis of monodisperse single-crystalline silver nanoplates and gold nanorings // Inorg. Chem. – 2004. – V. 43, N 19. – P. 5877–5863.
10. Khachatryan A., Sarkissyan R., Hassratyan L., Khachatryan W. Influence of ultrasound on nanostructural iron formed by electrochemical reduction // Ultrason. Sonochem. – 2004. – V. 11, N 6. – P. 405–408.
11. Сульман М.Г. Влияние ультразвука на каталитические процессы // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 2. – С. 178–191.
12. Zhang L., Wang W., Yang J. et al. Sonochemical synthesis of nanocrystalline Bi_2O_3 as a visible-light-driven photocatalyst // Appl. Catal. A. – 2006. – V. 308, N 1–2. – P. 105–110.
13. Perez A., Centeno M.A., Odriozola J.A. et al. The effect of ultrasound in the synthesis of clays used as catalysts in oxidation reactions // Catal. Today. – 2008. – V. 133–135. – P. 526–529.
14. Garibyan T.A., Muradyan A.A., Grigoryan R.R. et al. New methods of increasing the catalytic activity and selectivity in the oxidative conversion processes of methane and propylene // Catal. Today. – 1995. – V 24, N 3. – P. 249–250.
15. Gharibyan T.A., Minosyan V.T., Grigoryan R.R., Muradyan A.A. Formation of radical in the process oxidative conversion of methane, ethane and ethylene over $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ and $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ catalysts subjected to ultrasonic treatment // Chemical Journal of Armenia. – 2002. – V. 55, N 4. – P. 8–17 (in Russian).
16. Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Гарибян Т.А., Зажигалов В.А. Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов. 1. Глубокое окисление метанола // Энерготехнологии и ресурсосбережение – 2008. – № 6. – С. 24–30.
17. Буянов Р.А. Закоксовывание катализаторов – Новосибирск: Наука, 1983. – 208 с.
18. Mason T.J., Lorimer J.P., Paniwnyk L. et al. The influence of sonification on the palladium-catalyzed dehydrogenation of tetrahydronaphthalene // J. Catal. – 1994. – V. 147, N 1. – P. 1–4.
19. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. – Москва: Химия, 1986. – 288 с.
20. Bianchi C.L., Carli R., Lanzani S. et al. Influence of ultrasound on the preparation of ruthenium catalysts supported on alumina // Ultrason. Sonochem. – 1994. – V. 1, N 1. – P. 47–49.

Поступила 08.04.2011, принята 22.04.2011

Властивості нанесеного нанорозмірного монокарбіду вольфраму, синтезованого під дією ультразвуку

Л.А. Вартикян, В.Т. Минасян, В.О. Зажигалов

*Інститут хімічної фізики ім. А.Б. Налбандяна Національної академії наук Республіки Вірменії
вул. П. Севака 5/2, Єреван 0014, Вірменія, tamara@ichph.sci.am*

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 13, Київ 03164, Україна, zazhigal@ispe.kiev.ua*

Показано, що введення ультразвукових коливань в область плазми при плазмо-хімічному методі одержання карбіду вольфраму дозволяє синтезувати нанодисперсний продукт з вузьким діапазоном розподілу частинок за розмірами (60 ± 10 нм). Нанесення нанодисперсного карбіду вольфраму на поверхню оксиду алюмінію і клиноптилоліту веде до формування наноструктур на поверхні носія. Синтезовані нанесені зразки мають високу активність і селективність в реакції дегідратування циклогексану. Встановлено, що використання ультразвуку на стадії нанесення активного компонента визначає його високодисперсний і рівномірний розподіл по поверхні носія. Показано, що дезактивація зразків в реакції перетворення циклогексану пов'язана з формуванням вуглецевих відкладень на поверхні. Встановлено, що ефективно очищення поверхні зразків і регенерація їхніх каталітичних властивостей може бути реалізована шляхом ультразвукової обробки в середовищі ацетону або води. Показано, що при цьому відбувається як зняття вуглецевої плівки, так і формування нових за своєю структурою поверхневих центрів, активних в реакції дегідратування циклогексану.

Properties of Supported Nanodispersed Tungsten Carbide Synthesized under Ultrasound Treatment

L.A. Vartikyan, V.T. Minasyan, V.A. Zazhigalov

*Nalbandyan Institute of Chemical Physics of National Academy of Sciences of Republic of Armenia
5/2 Sevak Street, Yerevan 0014, Armenia, tamara@ichph.sci.am*

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, zazhigal@ispe.kiev.ua*

It has been shown that the modifying of the plasmochemical method by introduction of ultrasound vibrations leads to the synthesis of a nanodispersed tungsten carbide with narrow size distribution of particles (60 ± 10 nm). The supporting of nanodispersed tungsten carbide on alumina or clinoptylolite allows us to formation of nanostructures of active components on the support surface. The synthesized supported samples have high activity and selectivity in cyclohexane dehydrogenation. Use of ultrasound irradiation at the stage of active component supporting results in obtaining the high disperse active component and in its regular distribution over support surface. It has been shown that the deactivation of the samples in cyclohexane transformation reaction is connected with formation of carbon depositions on catalyst surface. Effective cleaning the surface and renovation of its catalytic properties can be realized via ultrasound treatment of the sample in aqueous or acetone medium. It has been found that such a treatment results in both carbon layer decomposition and formation of new structure of the sites active in cyclohexane dehydrogenation.