

不同晶相碳化钨的胂分解性能及其 CO 微量吸附量热研究

孙 军^{1,2}, 王兴棠^{1,2}, 王晓东¹, 郑明远¹, 王爱琴¹, 张 涛¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以 WO_3 为前驱体考察了 CH_4/H_2 混合气氛下程序升温反应制备碳化钨的晶相转变过程, 比较了不同晶相碳化钨催化剂的胂分解活性, 并以 CO 为探针分子采用微量吸附量热技术研究了碳化钨晶相转变过程中催化剂的表面活性位。结果表明, 随 W_2C 晶相的生成, 催化剂对 CO 的吸附活化能力逐渐增强, 纯相 W_2C 表现有最好的胂分解活性。当制备温度高于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品表面形成的积炭抑制了碳化钨的催化性能。表面洁净的 WC 在胂分解反应中具有优于 W_2C 的类贵金属催化特性。

关键词: 碳化钨; 程序升温反应; 胂分解; 微量吸附量热; 积炭

中图分类号: O643/TQ56 文献标识码: A

Hydrazine Decomposition and CO Adsorption Microcalorimetry on Tungsten Carbide Catalysts with Different Phases

SUN Jun^{1,2}, WANG Xingtang^{1,2}, WANG Xiaodong¹, ZHENG Mingyuan¹,
WANG Aiqin¹, ZHANG Tao^{1*}

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;
2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Tungsten carbides with different crystal phases were prepared by temperature-programmed reaction of WO_3 in a CH_4/H_2 atmosphere, and the phase transition occurring during this process was described. The catalytic activity of the tungsten carbides for hydrazine decomposition was investigated, and the active sites were determined by CO adsorption microcalorimetry. The results showed that the CO adsorption became strong with the formation of a W_2C crystal phase, and the W_2C exhibited the best catalytic performance for N_2H_4 decomposition. However, when the preparation temperature was higher than $750\text{ }^\circ\text{C}$, there was a significant amount of carbonaceous species deposited on the catalyst surface, which resulted in severe deactivation. The surface-clean WC possessed a higher intrinsic activity for N_2H_4 than the W_2C owing to its stronger noble metallic properties.

Key words: tungsten carbide; temperature-programmed reaction; hydrazine decomposition; microcalorimetry; carbon deposition

胂分解反应在航天飞行器的姿态控制中有着重要的作用^[1]。目前, 该反应中使用最广泛的催化体系是负载型 $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[2,3]。由于铱是一种稀缺战略物资, 且价格昂贵, 因此, 对贵金属铱的取代一直是胂分解反应研究的重点^[4-8]。

过渡金属碳化物或氮化物在很多涉氢反应中表现出了类贵金属性质^[9-12], 近年来在胂分解反应

中的应用也引起了人们的关注。Rodrigues 等^[13,14]首先报道了纯相 Mo_2N 、 W_2C 和 W_2N 具有良好的催化胂分解性能, W_2C 在 2N 发动机中产生的比冲甚至高于 $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。Chen 等^[15-17]则将负载型过渡金属氮化物或碳化物引入胂分解反应, 氧化铝负载的 Mo_2C 和 Mo_xN 以及活性炭负载的 W_2C 在 10N/1N 发动机上表现出与 $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相当的催化性能。

收稿日期: 2008-02-02.

联系人: 张 涛. Tel: (0411) 84379015; E-mail: taozhang@dicp.ac.cn.

基金来源: 国家杰出青年基金(20325620); 国家自然科学基金(20303017, 20573108).

本论文中,我们采用 CH_4/H_2 程序升温反应法,结合 X 射线衍射(XRD)研究了碳化钨制备过程中的晶相转变过程,并在微型反应器上考察了碳化钨晶相对胂分解活性的影响.同时,采用 CO 微量吸附量热法研究了碳化钨晶相转变过程中催化剂的表面活性位,以期理解不同晶相碳化钨的特性与胂分解性能的关系.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用 CH_4/H_2 程序升温反应法制备碳化钨催化剂.将偏钨酸铵在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h,经压片、过筛(20~40 目)后得到前驱体 WO_3 .称取 2.5 g WO_3 (约 1 ml),装入垂直放置的石英管反应器,通入 20% CH_4/H_2 混合气,空速为 $15\ 000\ \text{h}^{-1}$,按设定程序进行升温反应:从室温经过 40 min 升至 $450\text{ }^\circ\text{C}$,然后以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至碳化温度,恒温反应 1 h 后,降至室温.为防止在空气中剧烈氧化,取出催化剂之前通入 1% O_2/N_2 混合气钝化 3 h.

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积和孔径分布在 Micromeritics ASAP-2010 型物理吸附仪上测定.样品先在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下抽真空预处理,在液氮温度下进行氮气吸附.比表面积采用 BET 方程由氮气吸附等温线求得,平均孔径根据 BJH 吸附方程计算.

催化剂的 XRD 测试在 PANalytical 公司的 X'pert 粉末 X 射线衍射仪上进行. Cu 靶 K_α 线为光源($\lambda = 0.154\ 3\ \text{nm}$), Ni 滤波,管电流为 100 mA,管电压为 40 kV,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在微型固定床气相连续流动反应装置上^[7,18]进行,反应器为 U 形石英管.催化剂用量 0.05 g,加入 0.2 g 石英砂进行稀释.反应前通入 20% CH_4/H_2 ,在制备温度下将催化剂还原处理 0.5 h,去掉表面钝化层.用恒温水浴($100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下)或电炉($100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上)控制反应温度.胂原料在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下用鼓泡法由氫气带入反应床层,流量为 $85\ \text{ml}/\text{min}$, N_2H_4 含量约为 3% (v/v).反应原料和产物由 HP 6890 型气相色谱仪(TCD 检测器)在线分析,采用 13X 分子筛柱分离 N_2 和 H_2 , Chromosorb 103 柱分离 NH_3 和 N_2H_4 .

1.4 催化剂的 CO 微量吸附量热实验

催化剂的 CO 微量吸附量热实验在以法国 Se-

taram 公司 BT 2.15 热流式量热仪为基础的吸附量热装置上^[19]进行.将催化剂装入原位样品处理池中,通入 20% CH_4/H_2 混合气,在制备温度下将催化剂还原处理 0.5 h,得到新鲜态的催化剂.在该处理温度下将样品抽空 1 h,除去表面的吸附气体.待温度降至室温后,充入适量高纯氫气保护,制成密封安瓿.将安瓿移入原位吸附量热池,抽真空状态下热平衡 8 h,开始量热实验.逐次通入少量 CO 探针分子,记录进气量与吸附产生的热值,做出吸附热曲线.

2 结果与讨论

2.1 碳化钨制备过程中的晶相转变

以 WO_3 为前驱体,采用 CH_4/H_2 程序升温反应法分别在 $500, 600, 650, 680, 750$ 和 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行反应,产物的 XRD 谱如图 1 所示,产物的晶相和物化表征结果见表 1.从图 1 可以看出, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 反应得到的样品在 $23.5^\circ, 32.7^\circ, 33.9^\circ, 48.1^\circ$ 和 53.9° 处显示出 $\text{WO}_{2.9}$ 的特征峰,同时在 $35.5^\circ, 39.9^\circ, 43.9^\circ, 69.6^\circ$ 和 75.2° 处可观察到属于 $\alpha\text{-W}$ 的特征峰,但未发现碳化钨的晶相.一般认为,反应温度较低时, CH_4 与 WO_3 不发生碳化反应^[20],因此 WO_3 主要是被 H_2 还原生成 $\text{WO}_{2.9}$ 和 $\alpha\text{-W}$. $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在 $25.8^\circ, 37.1^\circ, 53.9^\circ, 59.8^\circ$ 和 66.4° 处出现了 WO_2 的特征峰,表明 $\text{WO}_{2.9}$ 被 H_2 进一步还原成 WO_2 ;而 $40.4^\circ, 58.3^\circ, 73.3^\circ$ 和 86.9° 处的特征峰则归属

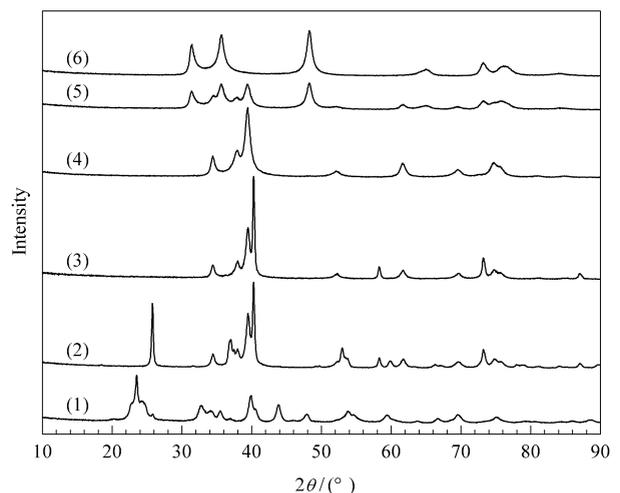


图 1 由 WO_3 在 CH_4/H_2 气氛中不同温度下制备的样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of the samples prepared by temperature-programmed reaction of WO_3 in CH_4/H_2 atmosphere (1) $500\text{ }^\circ\text{C}$, (2) $600\text{ }^\circ\text{C}$, (3) $650\text{ }^\circ\text{C}$, (4) $680\text{ }^\circ\text{C}$, (5) $750\text{ }^\circ\text{C}$, (6) $850\text{ }^\circ\text{C}$

于 β -W, 表明金属 W 已由 α 相转变为 β 相. 同时在 $34.5^\circ, 38.1^\circ, 39.6^\circ, 52.3^\circ, 61.7^\circ, 69.7^\circ, 74.8^\circ$ 和 75.9° 可观察到 W_2C 的特征峰, 表明此时 WO_2 和 β -W 与 CH_4 发生碳化反应. $650^\circ C$ 时 WO_2 晶相已完全消失, 产物中只有 β -W 和 W_2C . 当制备温度升高到 $680^\circ C$ 时, XRD 谱中只观察到典型的 W_2C 特征峰, 表明 β -W 已被完全碳化生成 W_2C . 继续升高制备温度至 $750^\circ C$, 除 W_2C 晶相外, 还在 $31.5^\circ, 35.6^\circ, 48.4^\circ, 64.2^\circ, 73.3^\circ$ 和 76.8° 处观察到 WC 的特征峰, 说明随着碳化温度的升高, 样品表面的 C 物种进一步渗入到 W_2C 晶格中形成 $WC^{[21]}$. $850^\circ C$ 时 W_2C 被完全碳化, 产物为纯相的 WC.

从表 1 可见, 随着制备温度的升高, 产物的比表面积、孔容和平均孔径逐渐增加, 在 $680^\circ C$ 达到最大值, 分别为 $23\text{ m}^2/\text{g}, 0.11\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 15.7 nm . 当制备温度进一步升高时, 产物的比表面积、孔容和平均孔径均下降. 碳化过程中 C 原子在产物表面的沉积可能是其物性参数降低的主要原因^[9, 22].

表 1 不同温度下由 WO_3 制备的样品的物化性质

Table 1 Physicochemical properties of the samples prepared from WO_3 at different temperatures

Temperature ($^\circ C$)	Crystal phase	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
—	WO_3	6	0.06	21.7
500	$WO_{2.9}, \alpha\text{-W}$	18	0.09	13.9
600	$WO_2, \beta\text{-W}, W_2C$	19	0.09	14.2
650	$\beta\text{-W}, W_2C$	20	0.10	14.2
680	W_2C	23	0.11	15.7
750	W_2C, WC	21	0.10	14.9
850	WC	20	0.10	15.0

2.2 不同温度下制备的催化剂的肼分解活性

图 2 给出了不同温度下制备的催化剂的肼分解活性结果. $500^\circ C$ 制备的样品在反应温度为 $30^\circ C$ 时, 肼的转化率只有 6%, 在 $200^\circ C$ 时肼的转化率达到 100%. 当制备温度升高至 $600^\circ C$ 时, 肼的转化率在 $30^\circ C$ 时达到 32%, $100^\circ C$ 时达到 100%. 根据 XRD 结果, $600^\circ C$ 制备的样品中生成的 W_2C 可能是导致催化剂肼分解活性提高的主要原因. $650^\circ C$ 样品中含有更多的 W_2C , 肼的转化率 $30^\circ C$ 时达到 55%, $60^\circ C$ 时即可达到 100%. $680^\circ C$ 制得的纯相 W_2C 表现出了最好的肼分解活性, 在 $30^\circ C$ 时转化率即可达到 75%, $50^\circ C$ 时肼 100% 分解. 当制备温度升高到 $750^\circ C$ 时, 催化剂的肼分解活性在 $30^\circ C$ 时转化率降为 70%. 在 $850^\circ C$ 得到的纯相 WC 样品

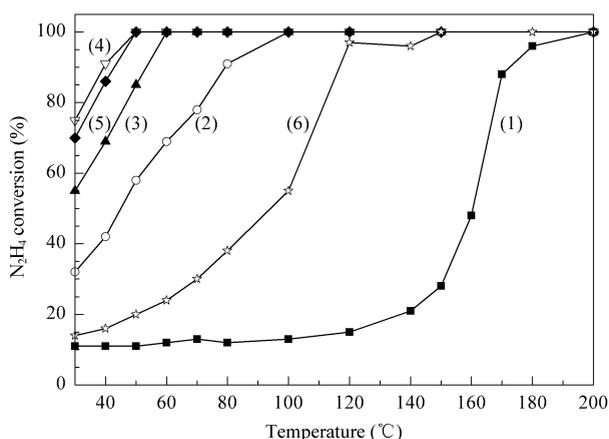


图 2 不同温度下制备催化剂的肼分解活性

Fig 2 Hydrazine conversion on the catalysts prepared at different temperatures

(1) $500^\circ C$, (2) $600^\circ C$, (3) $650^\circ C$, (4) $680^\circ C$, (5) $750^\circ C$, (6) $850^\circ C$

上, $30^\circ C$ 时肼的转化率则下降到 14%, 直到 $150^\circ C$ 时肼才能够 100% 转化.

2.3 不同温度下制备的催化剂的 CO 微量吸附量热结果

图 3(a) 和 (b) 分别给出了不同温度制备的催化剂在 $40^\circ C$ 下吸附 CO 得到的 CO 等温吸附曲线和微分吸附热曲线. 将等温吸附线的水平线式部分回推到压力零点处, 可得到 CO 在催化剂表面的单层吸附量. $500^\circ C$ 制备的样品的 CO 吸附量和吸附热值接近零, 说明 $WO_{2.9}$ 和 $\alpha\text{-W}$ 对 CO 均没有吸附活化能力. $600^\circ C$ 样品的 CO 吸附量达到 $21\text{ }\mu\text{mol/g}$, 初始吸附热高达 115 kJ/mol , 并在 $0.1\sim 0.6$ 覆盖度范围内形成了一个约 85 kJ/mol 的吸附热平台, 表现出了典型的类贵金属特性. $650^\circ C$ 制备的样品的 CO 吸附量增大到 $46\text{ }\mu\text{mol/g}$, 但吸附热曲线与 $600^\circ C$ 样品基本一致, 表明随制备温度的升高, 样品中 W_2C 的含量逐渐增加, 这也是其具有更高肼分解活性的原因. $680^\circ C$ 的纯相 W_2C 样品显示了最强的 CO 吸附活化能力, CO 吸附量高达 $109\text{ }\mu\text{mol/g}$, 吸附热在 $0.1\sim 0.6$ 覆盖度范围内维持在 100 kJ/mol 左右, 表现出了最好的类贵金属特性. $750^\circ C$ 样品的 CO 吸附热在 $0.1\sim 0.6$ 覆盖度范围内提高到 105 kJ/mol , 但 CO 吸附量却降至 $68\text{ }\mu\text{mol/g}$, 表明催化剂表面活性位数量有所减少, 这可能是导致该催化剂肼分解活性降低的主要原因. $850^\circ C$ 样品的 CO 吸附活化能力很弱, 其 CO 吸附量和吸附热几乎为零. 上述结果表明, WO_3 的 CH_4/H_2 程序升温反应

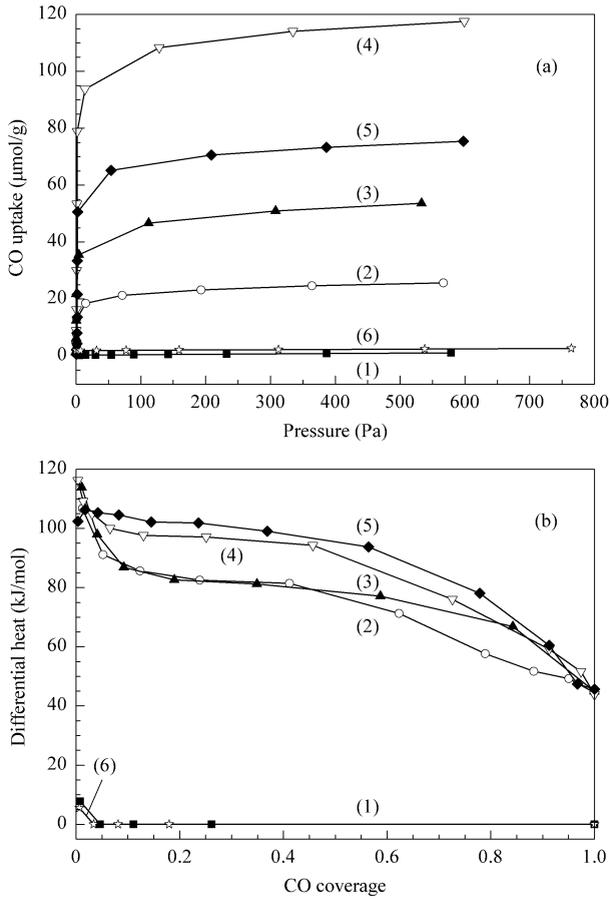


图 3 不同温度下制备的催化剂上 CO 的等温吸附曲线(a)和微分吸附热曲线(b)

Fig 3 Volumetric isotherms(a) and differential heat (b) of CO adsorption at 40 °C on the catalysts prepared at different temperatures
(1) 500 °C ,(2) 600 °C ,(3) 650 °C ,(4) 680 °C ,(5) 750 °C ,(6) 850 °C

过程中,随 W_2C 晶相的生成,催化剂对 CO 的吸附活化能力逐渐增强.纯相 W_2C 样品表现出最好的类贵金属性质;随制备温度的升高(>750 °C),催化剂表面活性位数量逐渐减少,这可能是导致高温条件下所制备催化剂样品催化性能降低的原因.

2.4 积炭对碳化钨催化性能的影响

碳化物制备过程中 CH_4 活化分解生成的游离碳会部分沉积在产物的表面^[9, 22].为了考察积炭对碳化钨性能的影响,我们采用 700 °C 氢气预处理的方法^[23],进一步研究了 680, 750 和 850 °C 下所制备样品的胂分解活性及其对 CO 的吸附活化性能,结果如图 4 和图 5 所示.850 °C 样品经 700 °C 氢气处理后,仍只显示典型的 WC 特征峰,表明该处理过程不会使样品的晶相发生改变.从图 4 和图 5 可以看到,680 °C 制得的纯相 W_2C 的胂分解活性变化

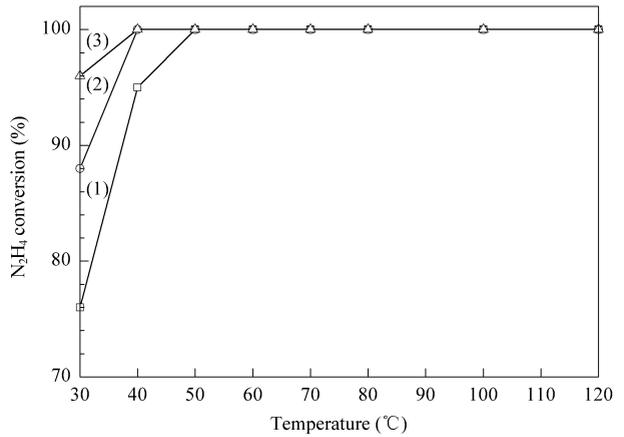


图 4 不同温度下制备的催化剂经 700 °C 氢气处理后的胂分解活性

Fig 4 Hydrazine conversion on the catalysts prepared at different temperatures after H_2 treatment at 700 °C
(1) 680 °C ,(2) 750 °C ,(3) 850 °C

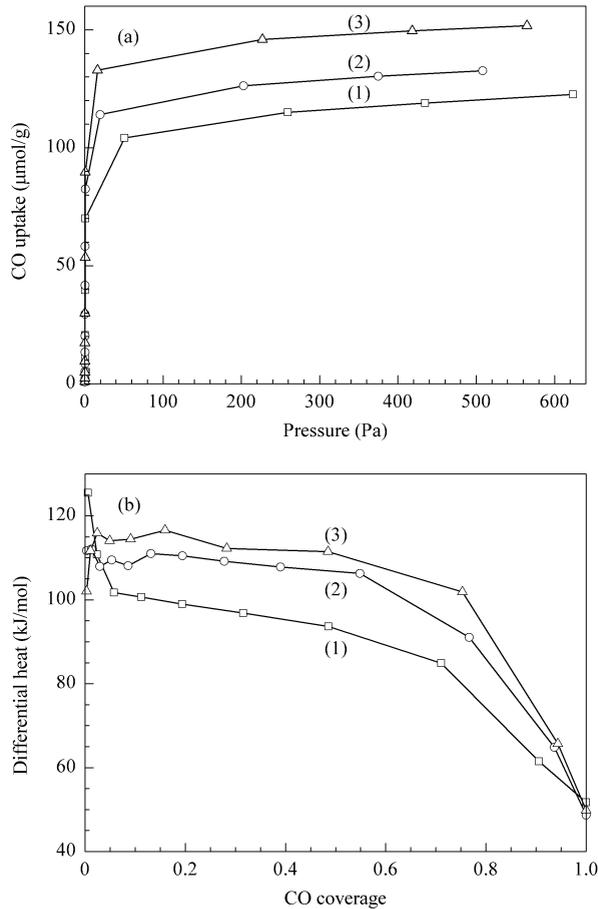


图 5 不同温度下制备的催化剂经 700 °C 氢气处理后 CO 的等温吸附曲线(a)和微分吸附热曲线(b)

Fig 5 Volumetric isotherms(a) and differential heat (b) of CO adsorption at 40 °C on the catalysts prepared at different temperatures after H_2 treatment at 700 °C
(1) 680 °C ,(2) 750 °C ,(3) 850 °C

不大,肼的转化率在 30 °C 时为 76%,仍在 50 °C 时达到 100%;其 CO 的吸附量和吸附热也基本保持不变,说明在 CH₄/H₂ 程序升温反应制备 W₂C 的过程中,样品表面形成的积炭较少. 经过氢气处理后,750 °C 制得的 W₂C 和 WC 混相催化剂对肼的催化分解能力有所提高,肼的转化率在 30 °C 时提高到 88%,而 40 °C 时即可达到 100%;相应的吸附量热结果显示,催化剂表面的 CO 吸附量从 68 μmol/g 提高到 120 μmol/g,0.1~0.6 覆盖度范围内的 CO 吸附热也从 105 kJ/mol 提高到 110 kJ/mol,说明 750 °C 制得的混相催化剂表面存在一定量的积炭,进而导致了其表面活性位数量的减少. 850 °C 制得的纯相 WC 经氢气处理后肼分解活性显著提高,30 °C 时肼的转化率高达 96%,其 CO 吸附量达到 142 μmol/g,CO 吸附热在 0.1~0.8 覆盖度范围内始终保持在 115 kJ/mol 左右,均远远高于相应的 W₂C 催化剂,表明在肼分解反应中 WC 实质上具有更好的类贵金属催化特性.

3 结 论

在以 WO₃ 为前驱体,采用 CH₄/H₂ 程序升温反应法制备碳化钨的过程中,WO₃ 经历了 WO₃ → WO_{2.9} + α-W → WO₂ + β-W → β-W + W₂C → W₂C + WC → WC 的晶相转变过程. 680 °C 制得的纯相 W₂C 表现出最好的 CO 吸附活化能力和肼分解活性. 850 °C 制得的纯相 WC 由于高温碳化过程中 C 原子在产物表面的沉积,导致表面活性位数量较少,因而其催化性能较低. 经过氢气处理后,表面洁净的 WC 在肼分解反应中表现出优于 W₂C 的类贵金属催化特性.

参 考 文 献

- Schmit E W. Hydrazine and Its Derivatives: Preparation, Properties, Applications. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 1267
- Armstrong W E, Ryland L B, Voge H H. US 4 124 538. 1978
- 赵许群,张涛,孙孝英,关文. 催化学报(Zhao X Q, Zhang T, Sun X Y, Guan W. *Chin J Catal*), 2000, **21**(6):594
- Taylor W F, Liaberman M, Cohen M S. Development of a Low Cost Catalyst for Hydrazine. Quarterly progress report. 1968. No. 2
- 李令成,蓝蕴基. 工业催化(Li L Ch, Lan Y J. *Ind Catal*), 1994, (1):3
- Santos J B O, Valenca G P, Rodrigues J A J. *J Catal*, 2002, **210**(1):1
- Zheng M Y, Chen X W, Cheng R H, Sun J, Wang X D, Zhang T. *Catal Commun*, 2006, **7**(3):187
- Cheng R H, Shu Y Y, Zheng M Y, Li L, Sun J, Wang X D, Zhang T. *J Catal*, 2007, **249**(2):397
- Oyama S T. *Catal Today*, 1992, **15**(2):179
- Wu Z L, Li C, Ying P L, Wei Zh B, Xin Q. *Chem Commun*, 2001, (8):701
- Furimsky E. *Appl Catal A*, 2003, **240**(1-2):1
- Wu W Ch, Wu Z L, Feng Zh Ch, Ying P L, Li C. *Phys Chem Chem Phys*, 2004, **6**(24):5596
- Rodrigues J A J, Cruz G M, Bugli G, Boudart M, Djéga-Mariadassou G. *Catal Lett*, 1997, **45**(1-2):1
- Brayner R, Djéga-Mariadassou G, Cruz G M, Rodrigues J A J. *Catal Today*, 2000, **57**(3-4):225
- Chen X W, Zhang T, Xia L G, Li T, Zheng M Y, Wu Z L, Wang X D, Wei Zh B, Xin Q, Li C. *Catal Lett*, 2002, **79**(1-4):21
- Chen X W, Zhang T, Ying P L, Zheng M Y, Wu W Ch, Xia L G, Li T, Wang X D, Li C. *Chem Commun*, 2002, (3):288
- Sun J, Zheng M Y, Wang X D, Wang A Q, Li T, Zhang T. *Catal Lett*, 2008, **123**(1-2):150
- Chen X W, Zhang T, Zheng M Y, Wu Z L, Wu W Ch, Li C. *J Catal*, 2004, **224**(2):473
- 李林,王晓东,沈俭一,周立幸,张涛. 催化学报(Li L, Wang X D, Shen J Y, Zhou L X, Zhang T. *Chin J Catal*), 2003, **24**(11):872
- Xiao T C, Hanif A, York A P E, Sloan J, Green M L H. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, **4**(14):3522
- Giraudon J M, Devassine P, Lamonier J F, Delannoy L, Leclercq L, Leclercq G. *J Solid State Chem*, 2000, **154**(2):412
- Volpe L, Boudart M. *J Solid State Chem*, 1985, **59**(3):348
- Ribeiro F H, Dalla Betta R A, Boudart M, Baumgartner J, Iglesia E. *J Catal*, 1991, **130**(1):86