

УДК 54-286.547.554.2.652

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СОСТАВА $\text{Pr}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

Ильяслы Т.М., Мамедов С.Э., Вердиева Л.Р., Махмудова Н.И.

Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: teymur.ilyasly@mail.ru

Методом горения предшественника предварительно приготовленных из соответствующих металлокомплексов – дигидразидов малоновой кислоты синтезированы наноразмерные кристаллики порошков состава MgAl_2O_4 , $\text{Pr}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$. Методами дифференциально-термического, рентгеновского анализов а также убылью массы исследованы полученные наночастицы. Отжигом при различных температурах установлены размеры кристалликов. С помощью дериватографического и рентгенографического анализов установлено, что температура горения металлокомплексных композиций происходит при 350°C, а кристаллизация начинается с 700°C. Изучены каталитические свойства синтезированных нанопорошков шпинелей в превращении метанола в ДМЭ. Установлено, что активность нанопорошков шпинелей зависит от химического состава и условий их термической обработки. Показано, что высокую активность проявляют образцы нанопорошков шпинелей, прошедшие термическую обработку в интервале температур 800–1000°C. При дальнейшем повышении температуры происходит заметное снижение активности нанопорошков шпинелей. Нанопорошки состава $\text{Pr}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$, прошедшие термическую обработку при 800–1000°C, можно использовать в качестве катализатора при получении диметилового эфира из метанола.

Ключевые слова: шпинель, структура, эффект, наночастица, параметр, предшественник, керамика

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NANOPARTICLES $\text{Pr}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

Ilyasly T.M., Mamedov S.E., Verdieva L.R., Makhmudova N.I.

Baku State University, Baku, e-mail: teymur.ilyasly@mail.ru

Nano-sized crystals of powder MgAl_2O_4 , $\text{Pr}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ composition were synthesized by the method of burning of a precursor previously formed from the corresponding metal complexes-malonic acid hydrazide. The synthesized nanoparticles were investigated by methods of differential thermal and X-ray analysis, and well as, the mass loss. After annealing at various temperatures sizes of crystallites were established. Using data of derivatographic and X-ray analysis it was determined that burning of metal complex compositions occurs at 350°C and crystallization starts at 700°C. The catalytic properties of synthesized spinel nanopowders were studied in the conversion of methanol to DME. It was found that the activity of spinel nanopowders depends on chemical structure and conditions of heat treatment. It was shown that the samples of the spinel nanopowders, heat-treated at the temperature range 800–1000°C, demonstrate high activity. With further increase in temperature there is a significant decrease in the activity of spinel nanopowders. Nanopowders of $\text{Pr}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4$ and $\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ composition which were heat-treated at 800–1000°C can be used as a catalyst for obtaining dimethyl ether from methanol.

Keywords: spinel, structure, effect, nanoparticle, parameters, ceramics

В последние годы интерес к нанодисперсным порошковым материалам сильно возрос. В работах [18, 11] показано, что ряд физических свойств наноструктурных материалов значительно превосходят обычные крупнозернистые материалы. Особый интерес вызывает керамика на основе магний-алюминиевой шпинели, которая имеет широкое применение в металлургии, радиотехнике, химическом производстве и рассматривается как перспективная в ядерной технике.

Целью настоящей работы является синтез нанопорошка состава $\text{Pr}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ шпинельной структуры методом низкотемпературного горения и изучение их физико-химических и каталитических свойств в превращении метанола в диметиловый эфир.

Экспериментальная часть

По общепринятому методу для синтеза магний-алюминиевой шпинели используют химически чистые порошки MgO

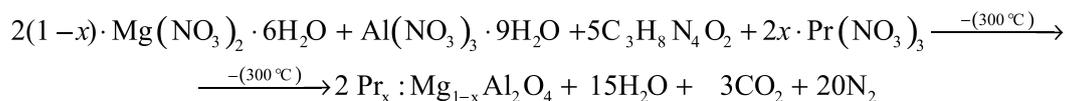
и Al_2O_3 [8]. Синтез проводят твердофазной реакцией в интервале температур 1100–1600°C [2, 1, 8, 7, 16, 1, 6].

В настоящей работе нанопорошки шпинельной структуры получали методом низкотемпературного горения. Исходными реактивами для синтеза были следующие:

- алюминий азотнокислый 9-водный, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
- магний азотнокислый 6-водный, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- церий карбонат (III), $\text{Pr}(\text{CO}_3)_3$, – диетилмалонат $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$;
- гидразин моногидрат $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- спирт абсолютный $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- азотная кислота HNO_3 с концентрацией 65 %.

Предшественником была высушенная смесь комплексных соединений магния и алюминия с гидразидами малоновой кислоты. При синтезе предшественника применяли свежеприготовленный дигидразид малоновой кислоты, полученный

перемешиванием диетилмалоната с гидразин моногидратом в мольных соотношениях 1:2. Процесс протекает по химической реакции



и азотнокислые соли алюминия и магния. В ходе получения дигидразидов малоновой кислоты магния, алюминия и празеодиума лучшие результаты получаются при использовании азотнокислых солей. При этом раствор азотнокислого празеодиума получен растворением карбоната празеодиума (III) в концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре. После прекращения выделения CO_2 раствор концентрировали до определенной кондиции выпариванием при 60–80°C. Таким образом, приготовлены водные растворы азотнокислых солей магния, алюминия и празеодиума. Затем смешивали эти растворы с таким расчетом, чтобы мольные соотношения были $\text{Pr} : \text{Mg} : \text{Al} = x : (1-x) : 2$ (где x – мольная доля празеодиума), если конечный состав неорганического пигмента соответствует $\text{Pr}_x \text{Mg}_{1-x} \text{Al}_2 \text{O}_4$. Нами синтезированы составы, где $x = 0,03, 0,05, 0,10$ и нелегированная шпинель $\text{MgAl}_2 \text{O}_4$. Приготовление предшественников для синтеза указанных составов осуществлено простым перемешиванием трехкатионного (празеодиума, магния и алюминия) раствора с дигидразидом малоновой кислоты. Соотношение нитратов магния и алюминия в растворе составляло

1:2. Затем смешивали раствор с соответствующим количеством спиртового раствора дигидразида малоновой кислоты, интенсивно перемешивали и высушивали в глубоких стаканах на электролитах с закрытыми нагревателями. Сушку проводили при температуре кипения раствора. После испарения сухой предшественник подвергали термогравиметрическому анализу. Результаты исследования представлены на рис. 1.

Исследования проводили на приборе SDT2960 с помощью термоанализатора типа- DT5 [12, 17]. Согласно кривым, весь процесс можно разделить на три этапа: на первом этапе с увеличением температуры до 200°C происходит удаление влажности и связанной воды, которая сопровождается появлением глубокого эндоэффекта при 80°C на кривых DTG и DTA и малыми эндоэффектами на кривой DTG при 130 и 190°C. Последние эффекты не наблюдаются на кривой DTA, видимо, они сливаются с эндоэффектом при 80°C. Потеря массы на первом этапе процесса составляет 25% от исходного образца. Второй этап охватывает температурный интервал 200–500°C. Здесь наблюдается один глубокий эндоэффект при 270°C и один незаметный эффект

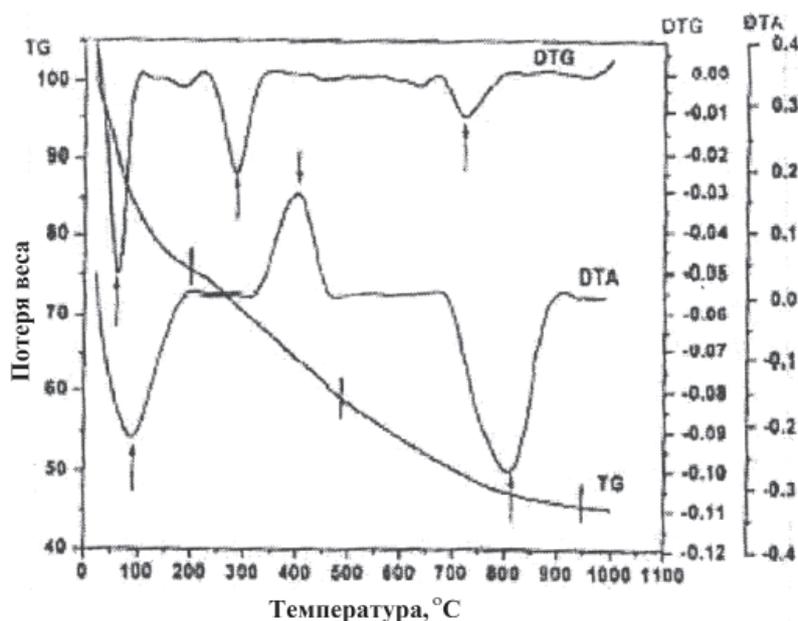


Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа (TG, DTG, DTA) в процессе синтеза порошка $\text{Pr}_{0,10}\text{Mg}_{0,90}\text{Al}_2\text{O}_4$

при 445 °С. В процессе синтеза порошка $\text{Pr}_{0,10}\text{Mg}_{0,90}\text{Al}_2\text{O}_4$ на кривых DTA при 400 °С наблюдается сильный экзотермический эффект. Этот эффект относится к горению предшественника. Видимо, наличие празеодима, который находится в субстрате, автокаталитически действует на процесс горения. Потеря массы на данном участке составляет около 17,5%. Согласно реакции горения предшественника выделяются CO , CO_2 и NO_x газы. Площадь экзоэффекта позволяет предполагать полноту горения органической части предшественника. На третьем этапе в температурном интервале 500–950 °С потеря массы составляет 12,5%. На этом этапе наблюдаются два эффекта на кривой DTG и один глубокий растянутый эндоэффект на кривой DTA. Аналогичный эффект при 800 °С на кривой DTA отвечает процессу образования чистого MgAl_2O_4 .

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре XRD Д 8 фирмы «Bruker» на Cu K_α излучении, сравнением дифрактограммы порошков, прокалённых после синтеза (рис. 2).

Отжиг образцов проводили при различных температурах в течение 2-х часов. Где размеры частиц (D , нм), параметры ячейки (a , нм) и плотность (ρ , г/см³), фазообразование и размеры частиц определены с помощью рентгеновских дифракционных данных.

Размеры частицы порошка рассчитывали согласно уравнению Шерера:

$$D = (0,91)/(\beta \cos \theta) [9, 14],$$

где D – размер кристаллитов (нм), длина волны излучения (0,15406 нм), β – ширина половины высоты максимального пика (радиан), θ – угол Брегга (градусы). Параметр кубической решетки (a) был рассчитан по формуле

$$a = d_{hkl}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2},$$

где hkl – индексы Миллера; d_{hkl} – межплоскостные расстояния. Рентгеновскую плотность (d) рассчитывали по уравнению

$$d_{x\text{-ray}} = 8M/N \cdot a^3;$$

здесь M – молярная масса; N – число Авогадро; a – параметр решетки. Результаты рентгенографического анализа приведены в табл. 1.

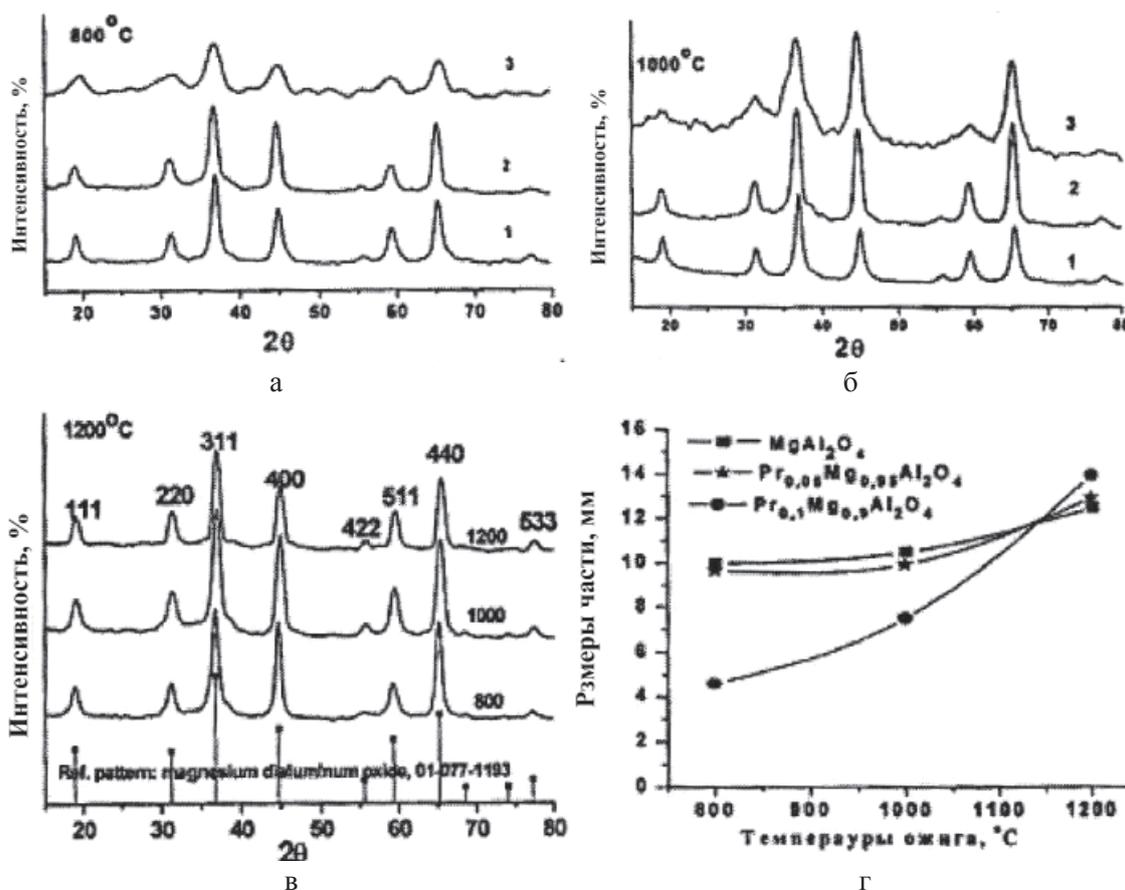


Рис. 2. Дифрактограммы порошков (а, б и в), соответствующих составу (I) MgAl_2O_4 , (II) $\text{Pr}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4$, (III) $\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ зависимости размеров наночастиц от температуры термической обработки

Таблица 1

Рентгенографические данные образцов, термически обработанных при 800, 1000, 1200 °С в течение 2-х часов

Показатели	Фазы			
	MgAl ₂ O ₄	Pr _{0,05} Mg _{0,95} Al ₂ O ₄	Pr _{0,1} Mg _{0,9} Al ₂ O ₄	Pr ₆ O ₁₁
Температура термической обработки, 800 °С				
Размер частиц, нм	10	9,7	4,6	24,4
Параметр решетки <i>a</i>	0,805	0,8065	0,8024	0,546
Объем ячейки <i>V</i> (Å ³)	0,522	0,5246	0,51663	0,16277
Плотность ρ, г/см ³	3,62	3,83	4,14	6,99
Температура термической обработки, 1000 °С				
Размер частиц, нм	10,5	10,2	7,5	25,6
Параметр решетки <i>a</i>	0,8063	0,8067	0,8055	0,5465
Объем ячейки <i>V</i> (Å ³)	0,524	0,52499	0,5227	0,16322
Плотность ρ, г/см ³	3,599	3,831	4,087	0,697
Температура термической обработки, 1200 °С				
Размер частиц, нм	12,5	12,9	14	53,55
Параметр решетки, <i>a</i>	0,8082	0,8070	0,8024	0,5469
Объем ячейки <i>V</i> (Å ³)	0,528	0,5253	0,52314	0,1635
Плотность ρ, г/см ³	3,57	3,83	4,0834	6,95

Инфракрасные спектры образцов были записаны в диапазоне 200–4000 см⁻¹ с помощью ИК Jasco плюс-460. Способ включает смешивание прокаленного образца мг порошка с порошком бромид калия KBr в агатовой ступке. Функциональные органических и неорганических групп порошкового материала характеризовались инфракрасным спектром. Результаты ИК-спектроскопии полученных образцов представлены в табл. 2.

Полосы пропускания, наблюдаемые в интервале частот 3410–3460 и 1635–1639 см⁻¹, связаны с наличием влаги или поверхностных гидроксильных групп. По-видимому, вода адсорбируется при хранении образцов в атмосфере лаборатории. Полосы пропускания при 1382–1404 см⁻¹ соответствуют резонансному колебанию в NO_x группах. В образцах, полученных непосредственно после низкотемпературного горения предшественника при 300 °С, полосы поглощения

Таблица 2

Значения полос пропускания в ИК-спектрах для MgAl₂O₄, Pr_{0,05}Mg_{0,95}Al₂O₄, Pr_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄ и Pr₆O₁₁, непосредственно после горения предшественника при 300 °С и термически обработанных при 1000 °С

Т, °С	Предполагаемые группы				
	–ОН	–СН	О–Н	N=O	Me–O
Для соединения MgAl ₂ O ₄					
300	3456	–	1635	1382	683–451
1000	3448,5	–	1639	1400	698–513
Для легированной фазы Pr _{0,05} Mg _{0,95} Al ₂ O ₄					
300	–	–	–	–	–
1000	3445	–	1636	1396	687–529
Для легированной фазы Pr _{0,1} Mg _{0,9} Al ₂ O ₄					
300	3417	–	1643	1385–829	590–424
1000	3437	–	–	1404	667–505
Pr ₆ O ₁₁					
300	3600	2923–2854	1643	1385–849	667
1000	3445	–	1636	1400	–

NO_x группы имеют заметные интенсивности и резко уменьшаются при повышении температуры отжига образцов, а при отжиге 1200 °С они полностью исчезают. Наблюдаемые полосы пропускания при 2923–2854 у образцов состава Pr₆O₁₁, по-видимому связаны с наличием органических остатков, не сгоревших при относительно низких температурах. Характерные колебания для октаэдрически [AlO₆] и тетраэдрически [MgO₄] расположенных Me–O групп в шпинельной структуре соответствуют полосам пропускания:

для чистого MgAl₂O₄ при 698–513 см⁻¹;

для Pr_{0,05}Mg_{0,95}Al₂O₄ при 687–529 см⁻¹;

для Pr_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄ при 667–505 см⁻¹.

Изучение некоторых физико-химических свойств этих материалов вызвало большой интерес для рассмотрения их каталитических свойств в превращении метанола в диметиловый эфир (ДМЭ).

Одной из наиболее вероятных альтернатив замены нефтяного сырья считается получение углеводородов из метанола через диметиловый эфир. При этом к преимуществам метанола как сырья можно отнести возможность ориентации его на крупнотоннажное производство ДМЭ, бензина, низших олефинов и ароматических углеводородов. Процессы превращения метанола в олефиновые углеводороды и высокооктановый бензин приобрели практическую значимость в результате работ исследователей фирмы «Mobil Oil» [5].

В последние годы внимание привлекают работы, направленные на синтез олефинов C₂–C₃ не из метанола, а из ДМЭ. Появлению подобных методов способствовали

результаты исследования механизма превращения метанола в низшие олефины, согласно которым ДМЭ является промежуточным продуктом.

Разрабатываются два направления получения олефинов C₂–C₃ из природного газа через ДМЭ [13, 3, 4]. Одно включает стадию синтеза ДМЭ из метанола по реакции дегидратации:



Другое же предполагает прямое получения ДМЭ из синтез-газа в одну стадию



В работе [3] показано, что основным продуктом превращения метанола при 300–450 °С в присутствии катализатора, полученного смешением алюмината кальция с оксидом магния, является ДМЭ, выход которого достигает 50% при селективности 98%. В области температур выше 400 °С преобладало разложение метанола до оксидов углерода. В связи с этим целесообразно было изучение каталитических свойств нанопорошков MgAl₂O₄, Pr_xMg_{1-x}Al₂O₄ в процессе превращения метанола в ДМЭ.

Превращение метанола изучали в проточном режиме, при атмосферном давлении. Пары спирта подавали из барботера током азота. Продукты реакции анализировали хроматографически. На всех изученных катализаторах при температуре 300 °С и объемной скорости метанола 1 ч⁻¹ метанол превращается практически только в метиловый эфир.

Как видно из табл. 3, каталитическая активность нанопорошков, синтезированных шпинелей зависит от химического состава и условий их термической обработки.

Таблица 3

Превращение метанола в ДМЭ на нанопорошках шпинелей
Условия: P = 1 атм., V = 10 ч⁻¹, T = 300 °С

Нанопорошки шпинелей	Условия термической обработки, °С	Размер частиц, нм	Конверсия, мас. %	Выход ДМЭ, мас. %
MgAl ₂ O ₄	800 °С	10	80,5	77,3
	1000 °С	10,5	77,4	76,8
	1200 °С	12,5	70,2	69,5
Pr _{0,05} Mg _{0,95} Al ₂ O ₄	800 °С	9,7	98,3	96,5
	1000 °С	16,2	96,2	95,1
	1200 °С	12,9	84,4	83,5
Pr ₆ O ₁₁	800 °С	24,4	83,2	70,2
	1000 °С	25,6	72,2	61,6
	1200 °С	53,6	64,7	52,7
Pr _{0,1} Mg _{0,9} Al ₂ O ₄	800 °С	4,6	99,1	98,2
	1000 °С	7,5	97,8	96,6

Оксид Pr_6O_{11} с размерами частиц 24,4–53,5 нм проявляет существенно низкую активность по сравнению со шпинелями состава MgAl_2O_4 , $\text{Pr}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$. Модифицирование шпинели MgAl_2O_4 празеодимом приводит к существенному возрастанию его активности. В присутствии наночастиц $\text{Pr}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ выход диметилового эфира достигает 96,5–98,2% при конверсии метанола 98,3–99,1%. Наиболее высокую активность проявляют образцы нанопорошков шпинелей, прошедшие термическую обработку в интервале температур 800–1000 °С. При дальнейшем повышении температуры происходит заметное снижение активности нанопорошков шпинелей.

Таким образом, нанопорошки состава $\text{Pr}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$, прошедшие термическую обработку при 800–1000 °С, можно использовать в качестве катализатора при получении диметилового эфира из метанола.

Список литературы

1. Бобкова Н.М., Поповская Н.Ф. и др. Новые технологии в производстве керамических материалов // Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее: тр. Межд. науч.-практ. конф. – М., 14–17 октября 2003. – Т. 2. – С. 27–33.
2. Горский В.В. Ядерное топливо с инертной матрицей // Атом. тех. руб. – 2000. – № 10. – С. 3–6.
3. Иванов В.А., Нефедов Б.К., Грязнова З.В., Голосман Е.З. Превращения метанола на алюминатах кальция // Химический синтез на основе одноуглеродных молекул: тезисы докладов Всесоюзного совещания. – М., 1984. – С. 58–59.
4. Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Маркова Н.А., Бирюкова Е.Н., Колумбегов Р.В., Хаджиев С.Н., Китаев Л.Е., Ющенко В.В. Конверсия диметилового эфира в олефины $\text{C}_2\text{-C}_4$ цеолитных катализаторах // Нефтехимия. – 2009. – т. 40. – № 1. – С. 45–49.
5. Розовский А.Я. Диметиловый эфир и бензин из природного газа // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47, № 6. – С. 53–58.
6. Сокол В.А., Рохленко Д.А. и др. Алюмомагниева шпинель для прозрачной керамики // Неорг. мат. – 1981. – Т. 17, № 5. – С. 896–901.
7. Томилов И.П., Девяткина Е.Т. Синтез MgAl_2O_4 из соосаженных гидроксидов // Неорг. мат. – 199. – Т. 26, № 12. – С. 2556–2560.
8. Тющенко С.Б., Дегтярева Э.В., Кайнарский И.С. Исследование кинетики синтеза магнезиальной шпинели // Неорг. мат. – 1968. – Т. 4, № 4. – С. 3–6.
9. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Растргуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – Л.: Металлургия, 1982. – С. 632.
10. Domanski D., Urretavizcaya G., Castro F.J., Genari F.C. Mechanochemical Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Powder at Room Temperature // J. Am. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87. – P. 2020–2024.
11. Ishmary M.I., Hirotsu V., Afanasyev-Charkin I.V., Sickafus K.E. Atomic structures of metastable and amorphous phases in ion-irradiated magnesium aluminate spinel // J. Phys., Condens. Matter. – 2002. – Vol. 14. – P. 1237–1247.
12. Emadi D., Whiting L.V., Nafisis., Comashchi R. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2005. – Vol. 81, № 1. – P. 235–242
13. Gai G., Liuz, Shit, Hech, Yang L., Sun Ch., Chang Y. Light alkenes from syngas via dimethyl ether // Appl. Catalysis A, General. – 1995. – Vol. 125, № 1. – P. 29–34.
14. Jaboyedoff, Kubler B. and Thun Ph. Thelin. An empirical Scherrer Equation for Weakly Swelling Mixed-Layer Minerals, Especially Illite-Smectite // Clay Minerals. – 999. – Vol. 34. – P. 601–517.
15. Oversby V.M. and Ringwood A.E. Leaching studies on SYNROC at 95 and 200 °C // Radioactive Waste Manag. – 1982. – Vol. 2. – P. 305–319.
16. Pati R.K. and Panchanan Pramanik. Low-Temperature Chemical Synthesis of Nanocrystalline MgAl_2O_4 Spinel Powder // J. Am. Ceram., Soc. – 2000. – Vol. 83. – P. 1822–1824.
17. Tikhonov N.A., Arkhangelsky I.V., Belyayev S.S., Matfeev A.T. Carbonization of polymeric nonwoven materials // Thermochemical Acta. – 2009. – Vol. 460. – P. 66–70.
18. Zinkle S.J., Matzke H., Skuratov V.A. Microstructure of swift heavy ionirradiated MgAl_2O_4 spinel // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1999. – Vol. 540. – P. 299–304.