

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.461

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОМОТИРОВАННЫХ КАЛИЕМ
Fe-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ СО
НА АЛЮМОМАГНИЕВЫХ ШПИНЕЛЯХ: ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

© 2019 г. А. Н. Харланов^{а,*}, Г. В. Панкина^а, В. В. Лунин^а

^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

** e-mail: kharl@kge.msu.ru*

Поступила в редакцию 16.02.2019 г.

После доработки 16.02.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Изучено влияние структурных свойств носителя алюмомагниевого шпинели с различными структурными характеристиками на физико-химические свойства Fe–K-содержащих катализаторов процесса гидрирования СО. Показано, что основной фазой в Fe-содержащих катализаторах является — гематит. При бимодальном распределении мезопор носителя формируется высокодисперсное распределение оксида железа по поверхности. Методом ИК-спектроскопии показано, что основными центрами адсорбции являются катионы Fe^{2+} и металлическое железо. Введение калия снижает поверхностную концентрацию кластеров, включающих Fe^{2+} в различном координационном окружении. Установлено увеличение вклада суб-карбонильных форм адсорбции в спектр полос поглощения и снижение количества окисленного железа на поверхности металлических частиц железа.

Ключевые слова: железосодержащий катализатор, алюмомагниевого шпинели, промотирование калием, ИК-спектроскопия, адсорбция монооксида углерода

DOI: 10.1134/S0044453719120136

Железосодержащие катализаторы, нанесенные на оксидный носитель, традиционно применяются в процессе гидрирования СО или синтезе Фишера–Тропша (СФТ). Промотирование катализаторов металлами (K, Cu) позволяет достигать высокой активности и селективности по отношению к олефинам и C_{5+} -углеводородам [1–3]. Активной фазой Fe-содержащих катализаторов считаются карбиды различного химического состава [1, 4, 5]. Высокодисперсные карбиды железа могут образовываться в процессе активации железных катализаторов в токе СО или синтез-газа и оставаться стабильными в широком диапазоне условий проведения реакции [6]. Роли активного компонента на носителе отводится значительное место, поскольку именно на нем происходит адсорбция. А от того, каким образом осуществляется стадия адсорбции, в значительной степени зависят каталитические свойства катализатора. Оксид алюминия является традиционным носителем, как для железных, так и кобальтовых катализаторов СФТ. Однако, на таких катализаторах при высокой степени конверсии в процессе СФТ происходит образование железо- и кобальт-алюмомагниевого шпинелей с достаточно малым

размером кристаллитов металла, которые в дальнейшем поддаются восстановлению только при высоких температурах и неактивны в СФТ [7, 8]. Чтобы исключить оксид-оксидное взаимодействие с активным компонентом, его модифицируют металлами и другими химическими соединениями, например, оксидом магния или силикагелем [3, 9]. Стабилизация носителя Al_2O_3 5% силикагеля позволяет достигать в стандартных условиях СФТ скоростей порядка 49 ммоль СО/(г_{кт} ч), в то время как при использовании традиционных коммерческих носителей оксида алюминия скорость ниже и составляет 26–39 ммоль СО/(г_{кт} ч) [10]. Объяснением этому, по мнению авторов, служит образование термически стабильной бимодальной пористой структуры, которая позволяет достигать высокой дисперсности нанесенного пропиткой металла [10]. По мнению авторов [11] добавка малых количеств силикагеля к оксиду алюминия может предотвратить образование неактивных алюминатов кобальта и, следовательно, предотвратить дезактивацию катализатора в СФТ. Особо отмечено, что свойства пористого носителя,

Таблица 1. Технические характеристики шпинелей

Образец	[Al ₂ O ₃], мас. %	[MgO], мас. %,	S _{уд.} , м ² /г	Δ, г/мл	D × 5, мкм
МА-S	72.3	27.7	23 ± 1	0.29	1.8
МА-SP	71.2	28.8	185 ± 2	0.35	47.5

Обозначения: D – размер частиц, Δ – потеря объемной плотности.

его удельная поверхность, средний размер пор и распределение пор по размерам существенно влияют на адсорбционные и каталитические свойства приготовленного катализатора.

Как уже было упомянуто, калий, как промотор Fe-содержащего катализатора, влияет на физико-химические свойства катализаторов, активность и селективность в каталитической реакции гидрирования СО (СФТ). Авторами [12] показано, что добавление небольшого количества калия стабилизирует поверхность нанесенного на поверхность оксида железа и препятствует в дальнейшем спеканию частиц при прокаливании. При высокой концентрации калия активные центры катализатора могут закрываться катионами калия, что снижает каталитическую активность.

Настоящая работа посвящена изучению влияния структурных свойств носителя и метода приготовления на физико-химические свойства и формы адсорбции монооксида углерода на поверхности промотированных калием железосодержащих катализаторов гидрирования СО на основе алюмомагниевого шпинели различной текстуры. Для исключения влияния процессов, протекающих в ходе активации, объектами исследования взяты нетренированные (свежеприготовленные) катализаторы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы готовили методом последовательной и совместной пропитки носителя – алюмомагниевого шпинели – растворами Fe(NO₃)₂ · 9H₂O и KNO₃ с концентрацией калия 2 мас. % и при постоянной концентрации железа 15 мас. %. В качестве носителей использовали алюмомагниевого шпинели вида Al_xMg_yO_z фирмы “SASOL Germany GmbH” марки Puralox MG 30: Spinel(S) и Spinel Precursor (SP). Эти шпинели обозначены нами как МА-S и МА-SP соответственно, их технические характеристики приведены в табл. 1. Катализаторы сушили при 80°C в течение 1 ч в роторном испарителе, а затем прокаливали в токе азота в программируемом режиме в течение 3 ч при 450°C (объемная скорость потока азота 1200 ч⁻¹, скорость нагрева 8 К/мин). Процедуру сушки и отжига повторяли после каждого акта

пропитки солями нитратов соответствующих металлов. В дальнейшем полученные катализаторы обозначили как Fe/МА, Fe/К/МА, К/Fe/МА и (FeК)/МА с обозначением носителей – алюмомагниевого шпинели, как МА-S – с низкой удельной поверхностью – и МА-SP – с высокой удельной поверхностью.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Низкотемпературная адсорбция азота

Пористая структура носителя и железосодержащих катализаторов на основе алюмомагниевого шпинели (удельная поверхность, удельный объем микропор, средний размер пор в образцах) исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на сорбтометре Micrometrics ASAP 2000. Непосредственно перед проведением эксперимента образцы в количестве 0.2–0.3 г дегазировали в вакууме (P < 10 мм. рт. ст.) при 300°C в течение 4 ч. Измерения проводили с интервалом 5 с. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 с CuK_α-излучением и графитовым монохроматором. Измерения проводили в диапазоне 2θ = 20°–70° в режиме пошагового сканирования с шагом 0.1° и временем экспозиции на точку 3 с. Для оценки размеров кристаллитов съемку проводили с шагом 0.02° и временем на точку 10 с. Средний размер частиц гематита D_{НKL} оценивали по формуле Шеррера [13]:

$$D_{\text{НKL}} \approx \frac{\lambda}{\beta \cos \Theta},$$

где λ – длина волны равная 1.54 Å, β – интегральная полуширина линии, равная площади пика, деленной на интенсивность в максимуме, θ – угол отражения.

ИК-спектральное исследование

Инфракрасные спектры диффузного отражения регистрировали на ИК-фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker). Порошкообразную фракцию исследуемого образца помещали в

Таблица 2. Результаты исследования поверхности катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота

Образец	$S_{уд}$ БЭТ, м ² /г	$V_{пор}$ (ВН), см ³ /г	d_{cp} , (ВН) нм	D , нм Fe ₂ O ₃ (РФА)
МА-S	15	0.09	32	—
Fe/МА-S	21	0.11	23	8.1
Fe/К/МА-S	13	0.09	25	7.7
К/Fe/МА-S	15	0.1	25.5	6.5
(FeК)/МА-S	18	0.1	32	7.5
МА-SP	163	0.47	10	—
Fe/МА-SP	125	0.34	9	—
Fe/К/МА-SP	112	0.3	9	—
К/Fe/МА-SP	101	0.33	10	—
(FeК)/МА-SP	118	0.3	9	—

кварцевую ампулу с окошком из CaF₂ и прокаливали при температуре 400°C (1 ч на воздухе и 2 ч под вакуумом не хуже 5×10^{-5} Торр). Газообразный СО очищали перепусканием через ловушку с жидким азотом и длительным выдерживанием над прокаленным цеолитом. Дифференциальные спектры адсорбированного СО получали вычитанием фонового спектра из экспериментального спектра образца, содержащего адсорбированный СО, с последующей коррекцией базовой линии в программе OPUS 6.0 (Bruker). Для малоинтенсивных спектров проведена процедура цифрового вычитания шума.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве носителей Fe-, К-нанесенных катализаторов выбраны две пористые алюмомагнетитовые шпинели, представляющие собой белые порошкообразные вещества фракции 0.05÷0.1 мм. В табл. 2 приведены значения основных структурных параметров шпинелей и катализаторов на их основе по данным, полученным методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельная поверхность шпинели МА-SP на порядок больше поверхности МА-S, при этом средний объем пор в МА-SP в 5 раз больше, а средний диаметр пор в 3 раза меньше, чем в МА-S. Подобная закономерность сохраняется также для катализаторов на основе этих шпинелей. Исключением является образец Fe/МА-S, у которого удельная поверхность заметно больше, чем у исходного носителя.

На рис. 1 приведена зависимость объема пор от их диаметра для катализаторов (FeК)/МА-SP и (FeК)/МА-S. Как видно из рис. 1 для образца на основе шпинели МА-SP наблюдается бимодальная зависимость объема пор от диаметра с макси-

мумами при значениях 33 и 75 Å. При этом основной объем пор составляют мезопоры. Для образца на основе шпинели МА-S зависимость имеет практически одномодальный характер с макси-

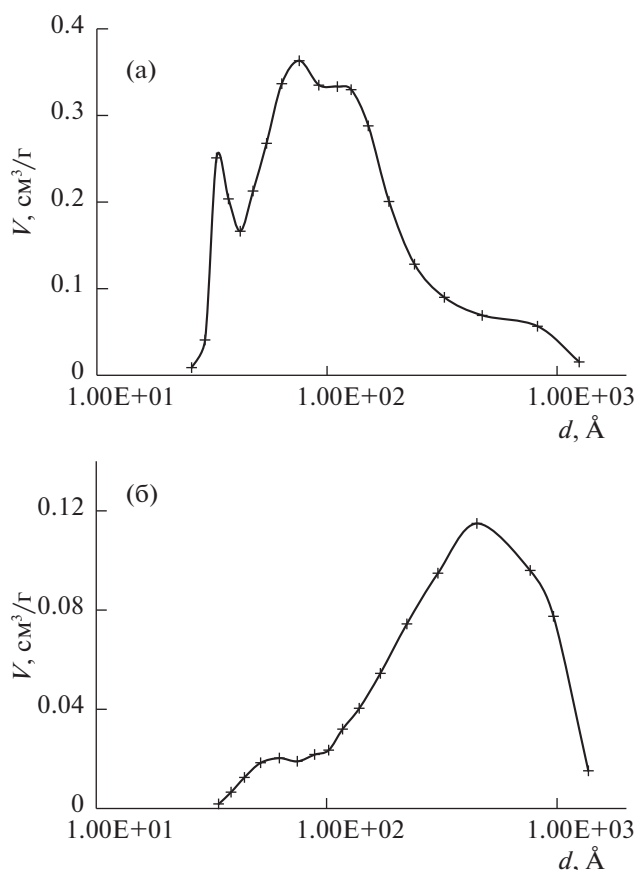


Рис. 1. Зависимость объема пор (V) от диаметра пор (d) для катализатора: (FeК)/МА-SP (а), (FeК)/МА-S (б).

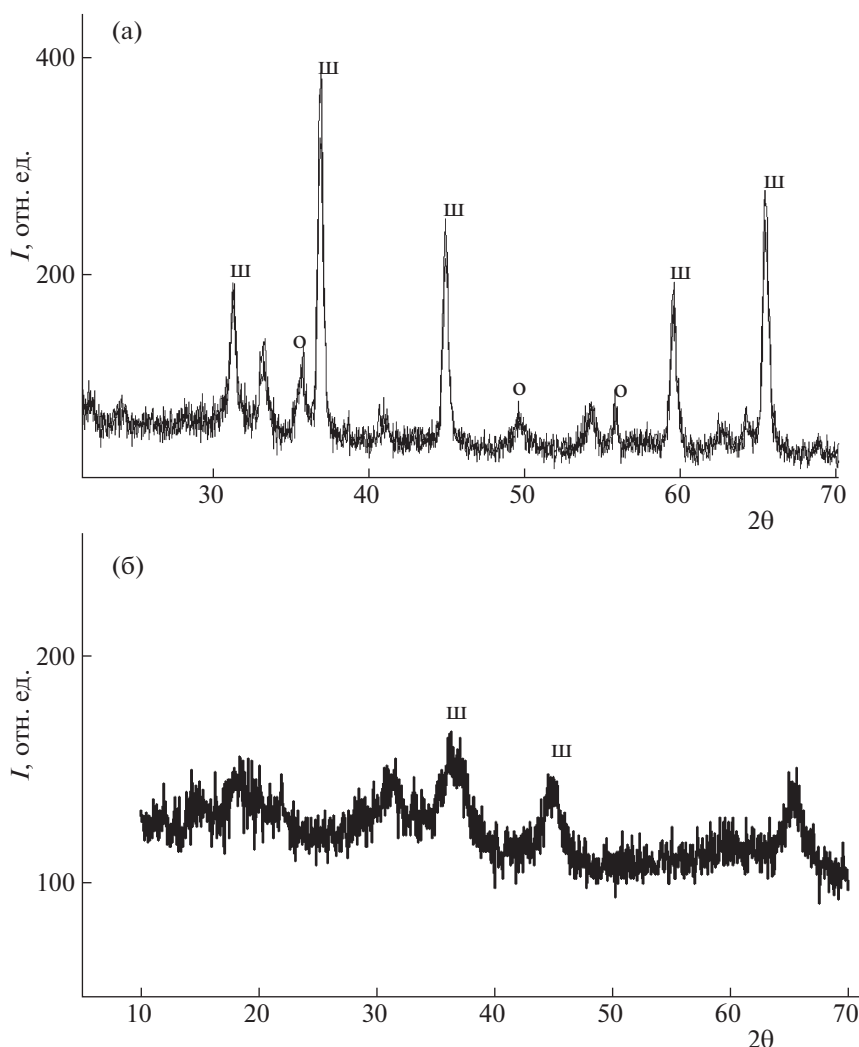


Рис. 2. Дифрактограммы РФА: Fe/MA-S (а), и Fe/MA-SP (б): ш – рефлексы шпинели, о – оксида железа (гематит).

мумом при 620 \AA , при этом вклад мезопор и макропор соизмерим. Для других образцов на основе шпинелей MA-SP и MA-S распределение пор по размерам аналогично системам (FeK)/MA-SP и (FeK)/MA-S соответственно.

Из данных рентгенофазового анализа катализаторов следует, что основными фазами являются алюмомагниева шпинель и гематит. В качестве примера на рис. 2 приведены дифрактограммы для образцов Fe/MA-S и Fe/MA-SP. Дифрактограмма образца Fe/MA-S (рис. 2а) образована относительно узкими рефлексами кристаллической фазы, соответствующими алюмомагниева шпинели (отмечены как Ш) и гематиту (отмечены как О). Дифрактограмма Fe/MA-SP соответствует системе с довольно значительным вкладом аморфной фазы (рис. 2б). Интересно отметить, что несмотря на идентичную методику введения активной фазы в катализатор, в данном случае рефлексы, соответствующие гематиту не просле-

живаются. На дифрактограмме присутствуют довольно уширенные пики, соответствующие алюмомагниева шпинели на фоне аморфной фазы. Этот эффект обусловлен влиянием текстуры носителя на состояние нанесенной фазы; при бимодальном распределении мезопор носителя формируется высокодисперсное распределение оксида железа по поверхности. Полученный результат согласуется с данными работы [10], полученными для модифицированного силикагелем оксида алюминия. Частицы оксида железа при этом достаточно малы, поэтому рефлексы от них сильно уширены. Дифрактограммы катализаторов на основе одной и той же шпинели, как MA-SP, так и MA-S, практически совпадают с приведенными на рис. 2. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов показал отсутствие фаз, содержащих калий, что связано с низкой концентрацией калия в катализаторе и низкой степенью кристалличности.

Наряду с определением фазового состава катализаторов на основании результатов РФА (рис. 2а) с использованием уравнения Шеррера [13] оценен средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) для гематита в катализаторах на основе шпинели MA-S (табл. 2). В предположении однородных частиц размер ОКР позволяет оценить средний размер частиц. Согласно полученным оценочным данным средний размер частиц гематита для катализатора Fe/MA-S составляет 8 нм и уменьшается в присутствии калия до 6.5 нм для катализатора K/Fe/MA-S.

Монооксид углерода является эффективным спектральным зондом для определения природы центров адсорбции. Использование CO в качестве молекулы-зонда позволяет дифференцировать катионы в различной степени окисления, определять их электроноакцепторные свойства и оценивать их координационное окружение. Кроме того, CO является одним из реагентов в реакции СФТ, поэтому изучение форм адсорбции CO на поверхности наших систем представляет значительный интерес.

Исследование адсорбции монооксида углерода на поверхности представленных образцов проведено методом ИК-спектроскопии диффузного отражения. На рис. 3 и 4 приведены разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах на основе MA-S и MA-SP соответственно. Спектры образованы суперпозицией нескольких полос поглощения (ПП), при этом хорошо различаются две группы перекрывающихся полос поглощения. По данным РФА основной железосодержащей фазой является гематит Fe_2O_3 . Однако, согласно данным литературных источников [14–16], катионы Fe^{3+} не образуют карбонильных комплексов, так как эти катионы находятся в координационно-насыщенном состоянии и не способны образовывать устойчивых при комнатной температуре комплексов с молекулами со слабыми электроно-донорными свойствами. Поэтому наблюдаемые в высокочастотной области спектра полосы поглощения относят к карбонильным комплексам с катионами Fe^{2+} . Согласно данным [17], уточненным квантово химическими расчетами с помощью метода DFT [18], полосы поглощения при 2185–2188 cm^{-1} и 2175–2180 cm^{-1} (рис. 3а–3г) относятся к адсорбции CO в линейной форме на центрах типа $[\text{FeOFe}]^{2+}$ и $[\text{FeO}]^{2+}$ соответственно. Есть мнение, что при этом ПП 2175 cm^{-1} отвечает дикарбонильной форме адсорбции [14], в то время как авторы [19] полагают наличие трикарбонильной формы адсорбции. Вклад полосы поглощения, соответствующий комплексам CO с изолированными катионами Fe^{2+} (2205–2218 cm^{-1}), незначи-

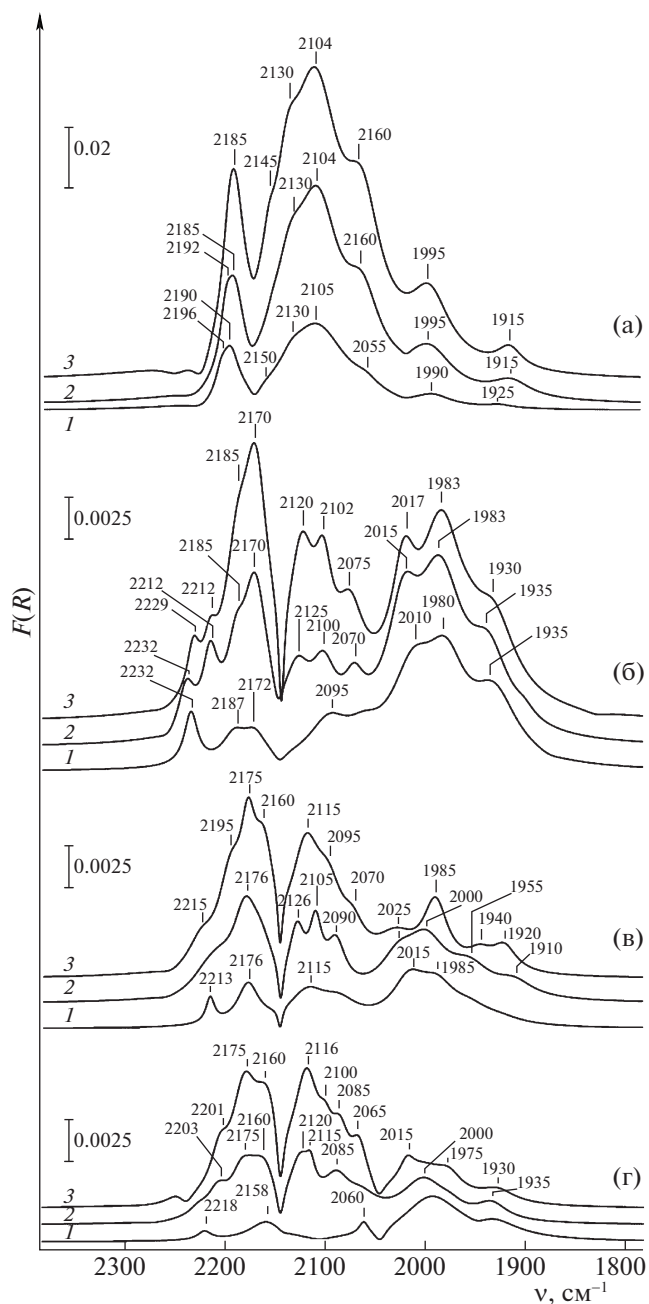


Рис. 3. Разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах: Fe/MA-S (а), (KFe)/MA-S (б), Fe/K/MA-S (в), K/Fe/MA-S (г). Давление CO: 5 (1), 20 (2), 50 Торр (3); $F(R)$ – функция Кубелки–Мунка.

телен и данная полоса может быть выделена только при малых степенях заполнения поверхности молекулами CO (рис. 3в, 3г спектры 1, рис. 3б спектры 2, 3).

Полоса поглощения при 2150–2160 cm^{-1} (рис. 3в, 3г; рис. 4а–4г) появляется в спектре при взаимодействии железа и алюмосодержащего носителя и соответствует адсорбции CO на катионах

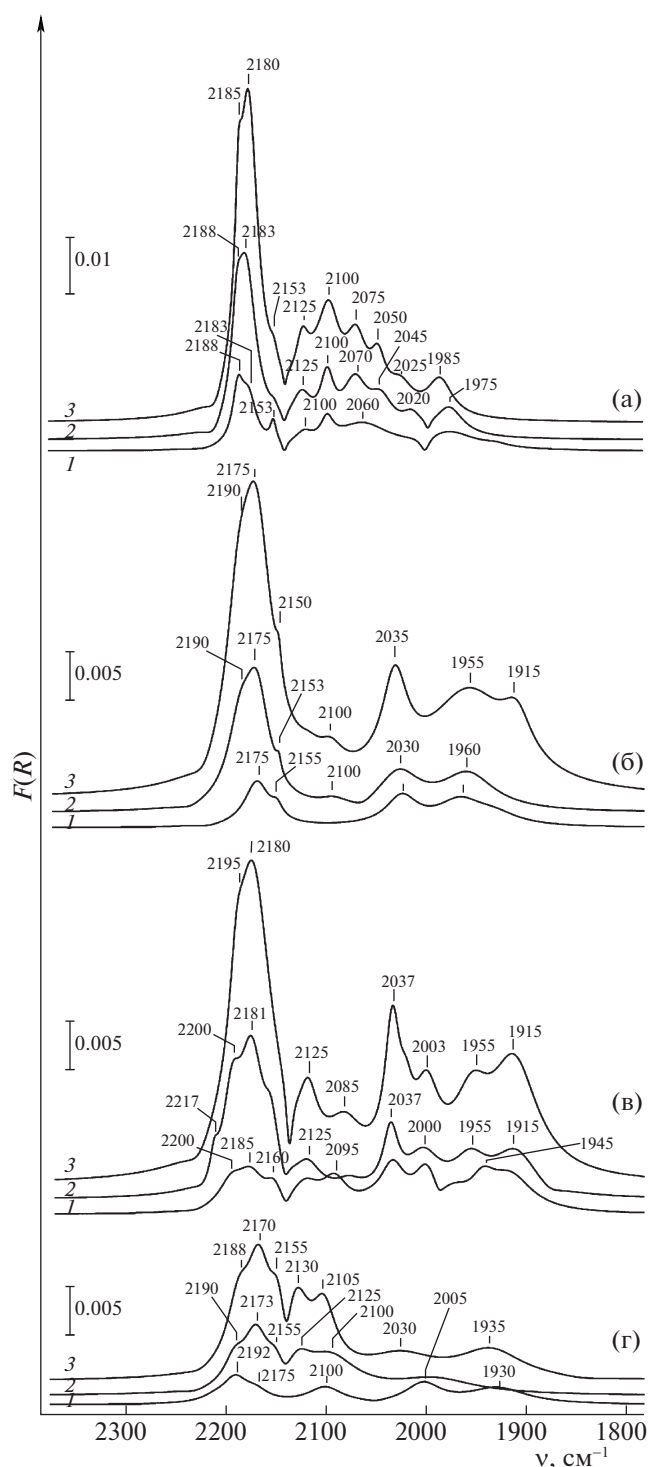


Рис. 4. Разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах: Fe/MA-SP (а), (KFe)/MA-SP (б), Fe/K/MA-SP (в), K/Fe/MA-SP (г). Давление CO: 5 (1), 20 (2), 50 Torr (3).

Fe²⁺ на поверхности алюмината железа, образующегося в месте контакта железа и шпинели [17, 20]. Методом изотопного сдвига показано, что

данная форма адсорбции соответствует трикарбонилам Fe²⁺(CO)₃ [19].

Наиболее интенсивные ПП в низкочастотной группе полос 2090–2115 см⁻¹ и 2070–2075 см⁻¹ (рис. 3а–3г, спектры 2, 3; рис. 4а–4г) могут быть отнесены к карбонильным комплексам с катионами Fe²⁺. При этом авторы [20] полагают, что эти две структуры отличаются ближайшим окружением катиона. Так, если ПП при 2070 см⁻¹ соответствует карбонильному комплексу с катионом Fe²⁺ в окружении атомов металлического железа Fe⁰ на поверхности частиц металлического железа, то ПП при 2100 см⁻¹ – комплексу с катионом Fe²⁺, в координационную сферу которого входят атомы кислорода или углерода [20]. Такие центры адсорбции возникают на поверхности оксида или карбида железа и в результате окисления или карбидизации поверхности металлического железа.

Согласно данным [19], малоинтенсивная ПП при 2123–2137 см⁻¹ (рис. 3а, 3б–3г спектры 2, 3; рис. 4а, 4в, 4г) соответствует поликарбонилам. Авторы полагают, что данная ПП отвечает тетракарбонилам на катионах Fe⁺. Данная степень окисления не характерна для железа, но она может быть стабилизирована карбонильным окружением. Возможность существования карбонильных комплексов с Fe⁺ не опровергается квантово химическими расчетами [18].

Низкочастотные ПП 2050–2065 и 2000–2015 см⁻¹ (рис. 3б, 3в, 4г; рис. 4а, 4г) соответствуют линейной форме адсорбции CO на атомах металлического железа Fe⁰, различающихся координационным окружением. Если ПП при 2015 см⁻¹ отвечает карбонильным комплексам на атомах Fe⁰, находящимся в окружении таких же атомов Fe⁰, то ПП при 2050 см⁻¹ – комплексу с Fe⁰, в координационную сферу которого входят атомы кислорода или углерода [20]. Полосы с частотами 1995 см⁻¹ и ниже соответствуют суб-карбонильным формам адсорбции Fe⁰(CO)_n [14].

Мы полагаем, что предшественниками частиц металлического железа являются небольшие, в несколько атомных слоев, островки оксида железа на поверхности шпинели. Формирование частиц металлического железа происходит в результате восстановления оксида железа в процессе термовакуумной обработки или непосредственно в атмосфере CO. Наличие в спектре ПП карбонильных комплексов с катионом Fe²⁺, в координационную сферу которых входят атомы кислорода (2100 см⁻¹), позволяет рассматривать неполное восстановление оксида железа в этих островках.

Сравнивая спектры для образца Fe/MA-S (рис. 3а) со спектрами промотированных калием образцов можно заметить, что введение калия в состав катализатора приводит к существенному (в 5–7 раз) снижению интенсивности всех полос поглощения для образцов на шпинели MA-S, при этом существенно меняется соотношение их интенсивностей. Так, если для образца Fe/MA-S доминирующей является ПП 2185 см⁻¹, отнесенная нами к карбонильным комплексам с [FeO]²⁺ (рис. 3а), то для калийсодержащих образцов на той же шпинели центральной полосой является 2175–2180 см⁻¹, относимая нами к комплексам [FeOFe]²⁺ (рис. 3б–3г). Соответственно, снижается относительный вклад ПП 2100 и 2072 см⁻¹ карбонильных комплексов с катионами Fe²⁺ на поверхности оксида или металлической фазы и возрастает относительный вклад ПП 2050 и 2015 см⁻¹, соответствующих комплексам с металлическим железом. Одновременно существенно возрастает относительная интенсивность ПП ниже 2000 см⁻¹, соответствующая суб-карбонильным комплексам типа Fe_n⁰(CO)_m. Такие формы характерны для частиц металлического железа. Для образца (KFe)/MA-S отмечается существенно большая интенсивность полос поглощения при 2020 см⁻¹ и ниже – полос, соответствующих карбонильным комплексам на Fe⁰ и ПП суб-карбонильных комплексов (рис. 3б).

В группе образцов на основе шпинели MA-SP введение калия также приводит к подавлению высокочастотных полос в спектре, однако, в этом случае оно не столь значительное (в 2–4 раза), как для предыдущей группы. Для калийсодержащих образцов становится заметен вклад полосы поглощения 2200–2215 см⁻¹ (рис. 4б–4г), соответствующий комплексам с изолированными катионами Fe²⁺. Аналогично наблюдавшемуся эффекту для образцов на MA-S, введение калия подавляет центры адсорбции, связанные с катионами Fe²⁺ на поверхности оксида или металлической фазы. Однако, интенсивность ПП при 2050 и при 2020 см⁻¹, отвечающих карбонильным комплексам с Fe⁰ на поверхности металлической фазы и ПП суб-карбонильных комплексов для образцов (KFe)/MA-SP, K/Fe/MA-SP и Fe/K/MA-SP (рис. 4б–4г) возрастает по отношению к образцу Fe/MA-SP (рис. 4а). Для образца K/Fe/MA-SP отмечено существенно большее (в 4 раза) подавление большинства центров адсорбции CO, но при этом интенсивность ПП суб-карбонильных комплексов даже выше, чем для Fe/MA-SP (рис. 4г).

На этом фоне выделяются системы, полученные совместным нанесением компонентов – (KFe)/MA-SP и (KFe)/MA-S. При таком методе нанесения на фоне уменьшения концентрации

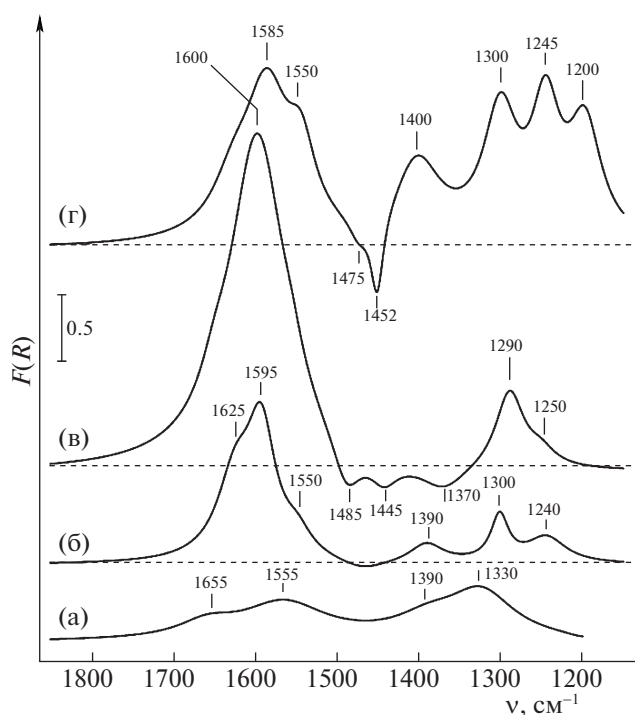


Рис. 5. Разностные ИК-спектры карбонатоподобных структур возникающих в атмосфере CO: а – Fe/MA-S, б – K/Fe/MA-S, в – (KFe)/MA-S, г – Fe/K/MA-S. Давление CO: 50 Торр.

центров адсорбции, связанных с Fe²⁺, максимально возрастает относительный вклад центров адсорбции, связанных с металлическим железом (рис. 3б, рис. 4б).

Нанесение компонентов в последовательности “сначала Fe, затем K” приводит к максимальному подавлению центров адсорбции (рис. 3г, рис. 4г). Нанесение в обратной последовательности дает разнонаправленный эффект. Если в системе Fe/K/MA-S (рис. 3в) отмечается подавление центров адсорбции, аналогичное наблюдаемому в системе K/Fe/MA-S (рис. 3г), то для системы Fe/K/MA-SP (рис. 4в) состав и относительные концентрации центров адсорбции близки к системе (KFe)/MA-SP (рис. 4б). Можно предположить, что в данном случае играет роль локальная концентрация калия, на поверхности MA-SP она будет в 10 раз меньше.

Одновременно с появлением полосы поглощения карбонильных комплексов при адсорбции CO появляются новые ПП в области ниже 1700 см⁻¹. Эти ПП характеризуют колебания связей в поверхностных карбонатно-карбоксилатных соединениях, которые формируются в результате реакции адсорбированного на поверхности CO при комнатной температуре (рис. 5). Согласно литературным данным [17], возможно несколько путей образования карбонатоподоб-

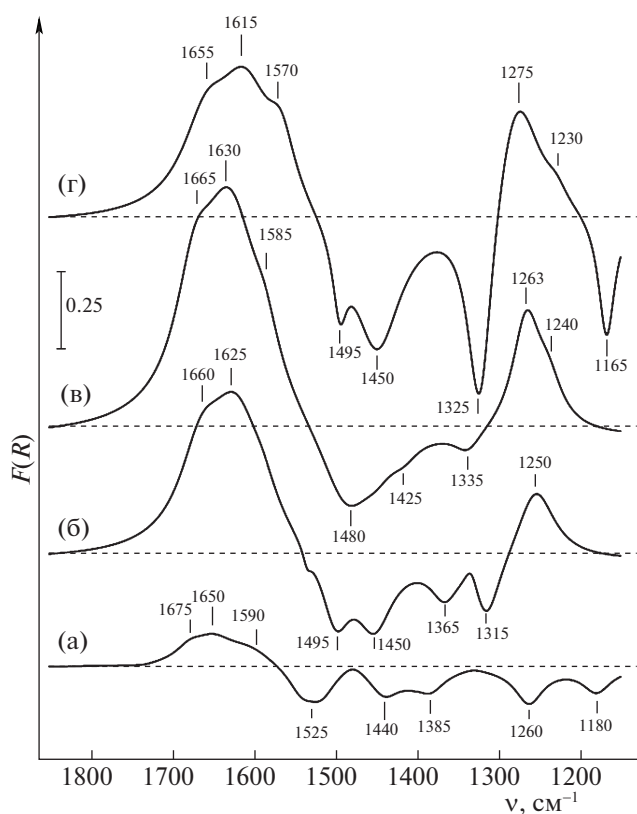


Рис. 6. Разностные ИК-спектры карбонатоподобных структур возникающих в атмосфере CO: а – Fe/MA-SP, б – K/Fe/MA-SP, в – (FeK)/MA-SP, г – Fe/K/MA-SP. Давление CO 50 Торр.

ных структур на поверхности: через диссоциацию CO на небольших частицах Fe⁰, через реакцию CO с гидроксильными группами с образованием CO₂ [CO + OH_{ads} → CO₂ + (1/2)H₂] или через образование формиата [CO + OH_{ads} → HCOO_{ads}] [21]. Формирование карбонатов, как правило, не влияет на спектр карбонильных комплексов [17].

При взаимодействии CO с поверхностью Fe/MA-S (рис. 5а) в спектре появляются ПП 1563 и 1328 см⁻¹, которые могут быть отнесены к бидентатным карбонатам (табл. 3). Введение калия в состав образцов на основе шпинели MA-S способствует значительному увеличению образования карбонатов в атмосфере CO при комнатной температуре. Наибольшая концентрация карбонатов наблюдается на образце (KFe)/MA-S (рис. 5в). Мы полагаем, что основным путем образования карбонатов является образование карбоксилат-иона на частицах металлического железа с последующей его миграцией на поверхность носителя. Образование карбонатоподобных структур происходит с участием основного кислорода на поверхности алюмомагниевого шпинели, табл. 3. В результате этого формируются следующие карбонаты: мондентатный Δν ~ 150 см⁻¹ и бидентатные

карбонаты трех типов, характеризующиеся расщеплением между компонентами: Δν ~ 290, 370, 420 см⁻¹ (табл. 3). Заметим, что количество типов карбонатоподобных структур и расстояния между компонентами дублета в спектре близки к карбонатам на поверхности MgO [22], что дает нам возможность полагать, что наблюдаемые карбонаты формируются с участием кислорода, входящего в координационную сферу катионов Mg²⁺. Введение калия способствует повышению окислительной способности катализаторов.

На образцах шпинели MA-SP концентрация карбонатов существенно ниже. Характерной особенностью этих разностных спектров является наличие интенсивных отрицательных пиков в области 1200–1500 см⁻¹ (рис. 6). Это указывает на разложение или эволюцию в атмосфере CO некоторых карбонатоподобных структур, которые были на поверхности после термовакуумной обработки образца. Уменьшается количество преимущественно мондентатных с Δν ~ 120–170 см⁻¹ и симметричных карбонатов (свободных ионов). Поскольку эти структуры оказались устойчивы в вакууме при 400°C, но изменились при комнатной температуре в атмосфере CO, мы полагаем, что эти структуры не разрушились, а эволюционировали к бидентатным карбонатам с большим расщеплением дублета, вероятно, вследствие уменьшения основности кислорода поверхности при адсорбции CO.

Резюмируя полученные результаты, следует сделать вывод, что основной фазой в железо-содержащих катализаторах является – гематит, но поскольку адсорбции CO на Fe³⁺ не происходит, основными центрами адсорбции являются катионы Fe²⁺ и металлическое железо. Изучены влияние промотирования калием на адсорбционные свойства поверхности и возможные типы адсорбционных центров на катализаторах, различающихся способом введения промотора. Введение калия снижает поверхностную концентрацию кластеров, включающих Fe²⁺ в различном координационном окружении и, по нашему мнению, способствует укрупнению частиц металлического железа на поверхности. Предположительно, происходит изменение распределения железа от смешанного состояния “кластеры-частицы” к преимущественно частицам металлического железа. Это объясняет увеличение вклада в спектр полос поглощения суб-карбонильных форм адсорбции и снижения количества окисленного железа на поверхности этих металлических частиц. Введение калия способствует повышению окислительной способности поверхности катализаторов и образованию карбонатоподобных структур при комнатной температуре.

Таблица 3. Спектральные проявления и типы карбонатных соединений, образующихся на поверхности катализаторов (ν – положение полос дублета, $\Delta\nu$ – расщепление)

Катализатор	ν , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	Интерпретация
Fe/MA-S	1565, 1320	245	бидентатный
	1655, ???		»
(KFe)/MA-S	1595, 1290	305	бидентатный
	1640, 1250	390	»
	исчезают		
	1485, 1370	115	монодентатный
K/Fe/MA-S	1445		симметричный
	1550, 1390	160	монодентатный
	1595, 1300	295	бидентатный
	1620, 1240	380	»
Fe/K/MA-S	1550, 1400	150	монодентатный
	1585, 1300	285	бидентатный
	1620, 1245	375	»
	исчезают		
Fe/MA-SP	1475, ???	?	монодентатный
	1450		симметричный
	1590, ???	?	бидентатный
	1650, ???	?	»
(FeK)/MA-SP	1675, ???	?	»
	исчезают		
	1440, 1385	55	монодентатный
	1525, 1260	265	бидентатный
	1630, 1265	365	бидентатный
	1665, 1240	425	»
K/Fe/MA-SP	исчезают		
	1480, 1335	144	монодентатный
	1625, 1250	145	бидентатный
	1660, ???		»
Fe/K/MA-S	исчезают		
	1495, 1365	130	монодентатный
	???, 1315		
	1568, ???		бидентатный
	1615, 1270	345	»
	1655, 1230	425	»
Fe/K/MA-S	исчезают		
	1495, 1325	170	монодентатный
	1450		симметричный

Примечание. Знак ??? – положение максимума не определено.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. Чернавскому П.А. за постоянное внимание к работе и ценные замечания и Малышеву А.А. (г. Гамбург) за любезно предоставленные алюмомагниевые шпинели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dry M.E.* Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2004. 533 p.
2. *Chernavskii P.A., Pankina G.V., Lunin V.V.* // Catal. Lett. 2000. V. 66. P. 121.
3. *Панкина Г.В., Чернавский П.А., Крылова Ю.А., Лунин В.В.* // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 4. С. 1.
4. *Chernavskii P.A., Pankina G.V., Kazantsev R.V., Eliseev O.L.* // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 1.
5. *Gracia J.M., Prinsloo F.F., Niemantsverdriet J.W.* // Catal. Lett. 2009. V. 133. P. 257.
6. *de Smit E., Cinquini F., Beale A.M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 14928.
7. *Girardon J.-S., Lermontov A.S., Gengembre L. et al.* // J. Catal. 2005. V. 230. P. 339.
8. *Jalama K., Coville N.J., Xiong H. et al.* // Appl. Catal. A. 2011. V. 395. P. 1.
9. *Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лермонтов А.С., Лунин В.В.* // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 4. С. 243.
10. *Rahmati M., Huang B., Mortensen M.K. et al.* // J. Catal. 2018. V. 359. P. 92.
11. *Barradas S., Caricato E.A., van Berge P.J., van de Loosdrecht J.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. V. 143. P. 55.
12. *Kolbel H., Ralek M.* // Catal. Rev. Eng. 1980. V. 21. P. 225.
13. *Тейлор А.* Рентгеновская металлография. М.: Металлургия. 1965. С. 310.
14. *Davydov A.* Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. Willey, 2003. 668 p.
15. *Angell C., Schaffer P.C.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 1413.
16. *Ballivet-Tkatchenko D., Coudurier G.* // Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 558.
17. *Couble J., Bianchi D.* // Applied Catalysis A: Gen. 2011. V. 409–410. P. 28.
18. *Fellah M.F.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 1940.
19. *Mihaylov M., Ivanova E., Chakarova K. et al.* // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 391. P. 3.
20. *Wielers A.F.H., Kock A.J.H.M., Hop C.E.C.A. et al.* // J. Catal. 1989. V. 117. P. 1.
21. *Bianchi D., Chafik T., Khalfallah M., Teichner S.J.* // Appl. Catal. A: Gen. 1993. V. 105. P. 223.
22. *Давыдов А.А., Шепотько М.Л., Будиева А.А.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 2. С. 299.