

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.461

**ЖЕЛЕЗО, ДИСПЕРГИРОВАННОЕ НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ
НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ КУСТАРНИКА ИРГИ (AMENANCHIER).
КАРБИДИРОВАНИЕ ПРОМОТИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ
Fe-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ СО**

© 2020 г. Г. В. Панкина^{a,*}, П. А. Чернавский^a, А. Н. Харланов^a, А. В. Малков^b, В. В. Лунин^a

^a Московский государственный университет имени Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992, Россия

^b Российская академия наук, Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики
им. Н.П. Лаверова, Архангельск, Россия

*e-mail: pankina5151@inbox.ru

Поступила в редакцию 12.02.2020 г.

После доработки 12.02.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Углеродный материал (УМ), приготовленный на основе древесины кустарника ирги C_{Am} (AMENANCHIER) и смесь $C_{Am} + AMШ$, где AMШ – алюмо-магниева шпинель, применены в качестве носителя промотированного Vi (0.6 мас. %) Fe-содержащего катализатора процесса гидрирования СО. Изучена динамика образования карбидов железа в процессе активации оксидов железа, нанесенных на УМ и смесь алюмо-магниева шпинели с УМ и влияние висмута на этот процесс. Установлено, что уже на стадии приготовления катализаторов они имеют не нулевую намагниченность. Показано, что в случае Fe/C_{Am} в среде CO/H_2 (1 : 1) образуется только карбид Хэгга, а в случае $Fe/(C_{Am} + AMШ)$ образуется смесь карбидов Хэгга и ϵ' - $Fe_{2,2}C$. Причем, промотирование висмутом катализатора $Fe/(C_{Am} + AMШ)$ существенно увеличивает количество образовавшегося карбида Хэгга и незначительно влияет на количество ϵ' - $Fe_{2,2}C$.

Ключевые слова: углеродный материал, алюмо-магниева шпинель, промотирование, карбиды, магнитометрический метод *in situ*

DOI: 10.31857/S0044453720110266

Синтезу и применению углеродных материалов (УМ), получаемых на основе возобновляемых источников растительного происхождения, таких как древесина разнообразных пород деревьев, рисовая шелуха, отходы кофейных производств или биомассы, в последнее десятилетие посвящено значительное число публикаций [1–3].

Известно, что производство УМ из природных возобновляемых источников исключает использование достаточно дорогостоящих реактивов, а также решает экологически актуальную проблему утилизации древесных отходов. При этом затраты на получение УМ из природного сырья и их стоимость относительно невелики. Углеродные материалы в качестве носителей Fe- и Co-содержащих катализаторов востребованы при селективном получении C_2 – C_4 -алкенов, C_{5+} -углеводородов и жидких парафинов в процессе гидрирования СО или синтезе Фишера–Тропша (СФТ), в котором синтез-газ H_2/CO получают из биомассы, угля, природного и сланцевого газов.

При выборе носителя металлсодержащих катализаторов важно учитывать, чтобы отсутствовало оксид-оксидное взаимодействие между пористой подложкой и активным компонентом, приводящее на стадии приготовления катализаторов к образованию трудно-восстанавливаемых промежуточных соединений, например, шпинельных структур, при заданных температурах практически не поддающихся восстановлению [4]. К таким носителям, по-видимому, относятся алюмо-магниева шпинели различного стехиометрического состава. УМ, как правило, не взаимодействуют с активным компонентом.

Оксиды железа, нанесенные на углеродную матрицу или алюмо-магниева шпинель – это композиты, как правило, с высокой удельной поверхностью и развитой пористой структурой, эффективно адсорбирующие газы и химические соединения, растворенные в жидкости [5]. Такие наноматериалы характеризуются большой долей поверхностных атомов и метастабильной морфологией с локальным минимумом свободной энергии.

На сегодняшний день считается, что в процессе гидрирования СО роль активных центров выполняют карбиды металлов (железо, кобальт) различного стехиометрического состава [6–8]. В случае железосодержащих катализаторов – это цементит Fe_2C и карбид Хэгга $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ [6–9]. Нимантсвердит и сотр. подтвердили гипотезу, что карбид Хэгга $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ активно включается в реакцию СФТ [10]. Экспериментальные данные Ходакова и сотр. показали, что при использовании углеродного носителя в железосодержащем катализаторе высокая активность достигается благодаря значительной реакционной способности и быстрой регенеративности карбида Хэгга [9]. При этом углерод носителя активно включается в рост углеродной цепи. Установлено, что при активации катализатора Fe/CNT в токе СО при 350°C образуется достаточно стабильный магнетит. Благодаря тесному контакту магнетита с углеродом носителя в реакции каталитического гидрирования СО наблюдается положительный эффект [9].

При изучении динамики процесса карбидирования при активации катализаторов $\text{Fe}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ в синтез-газе, отмечено, что образуется только карбид Хэгга [11]. Примечательно, что при выборе алюмо-магниевого шпинелей, отличающихся друг от друга величиной удельной поверхности почти на порядок (23 и $185 \text{ м}^2/\text{г}$), количество образованного карбида Хэгга для шпинели с меньшей удельной поверхностью оказалось существенно выше [11].

В зависимости от разновидности древесины и типа почв элементный состав углей может различаться как качественно, так и количественно. В незначительных количествах в состав углей в качестве примесей часто входят металлы (1–3 мас. %), которые используются как промоторы каталитической реакции гидрирования СО. Наиболее распространенными и часто используемыми промоторами железосодержащих катализаторов СФТ являются калий и медь. Так, показано, что в УМ на основе древесины кустарника облепихи изначально содержание калия составило порядка 2 мас. % [12]. Известно, что калий оказывает влияние на адсорбцию молекул СО и H_2 в катализаторах, содержащих железо, тем самым обуславливая рост прочности связи $\text{Fe}-\text{C}$ и ослабление связи $\text{Fe}-\text{H}$ [13]. Калий ускоряет образование карбида железа, увеличивает его концентрацию и существенно влияет на активность и селективность в СФТ [14, 15].

Ходаковым и сотр. [16] показано, что после активации железосодержащих углеродных нанотрубок, промотируемых Bi и Pb , достигается высокая степень восстановления катализатора и повышается карбидизация наночастиц железа. В процессе активации катализатора наблюдалась сильная

миграция висмута и свинца, а после активации, отмечено, что наночастицы карбида железа декорированы промотирующими элементами. Во время активации катализатора благодаря низким температурам плавления и высокой подвижности металлических промоторов обеспечивался тесный контакт между Fe и промоторами [16].

В настоящей работе изучена динамика процесса карбидирования Fe -содержащих, промотированных висмутом катализаторов на основе углеродного материала C_{Am} , полученного из растительной биомассы – древесины кустарника ирги – и механической смеси $\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ}$, (где AMШ – алюмо-магниевого шпинель) в реакции гидрирования СО (CO/H_2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В качестве носителей Fe -содержащих катализаторов выбран УМ (C_{Am}) на основе растительной биомассы – древесины кустарника ирги и смесь УМ с алюмо-магниевого шпинелью. Древесину ирги измельчали до порошкообразного состояния размером $0.1\text{--}0.25 \text{ мм}$, сушили при 110°C до постоянного веса и в токе воздуха проводили пиролиз при 400°C . Полученный уголь химически активировали в растворе K_2CO_3 для формирования анизотропных соединений углерода с неодинаковыми физическими свойствами в продольных и поперечных слоях структуры, многократно промывали горячей дистиллированной водой от ионов калия и с последующей сушкой при 90°C на воздухе в течение 5 ч. Прокаливание проводили при 450°C в программированном режиме в течение 3 ч в атмосфере азота (скорость потока газа-азота 10 мл/с). Перед использованием носители тщательно измельчали в агатовой ступке и отбирали фракцию $d < 0.08 \text{ мм}$. Алюмо-магневую стехиометрическую шпинель формулы $\text{Al}_x\text{Mg}_y\text{O}_z$ фирмы “SASOL Germany GmbH”, марки Puralox MG 30 Spinel с $S_{\text{уд}} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$ использовали той же фракции $< 0.08 \text{ мм}$.

Технические характеристики шпинели $\text{Al}_x\text{Mg}_y\text{O}_z$ приведены в работе [17].

Смесь $\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ}$ готовили тщательным перемешиванием составляющих в весовом соотношении $1 : 1$ на лабораторной вибротрибнице и тщательным перетиранием в агатовой ступке, а затем кальцинировали при 450°C в программированном режиме в атмосфере азота в течение 3 ч. Катализаторы готовили следующим образом: нитраты железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) методом пропитки наносили на предварительно приготовленные носители из расчета 15 мас. \% железа и 0.6 мас. \% висмута в образце, а затем прокаливали при 450°C в програм-

мированном режиме в атмосфере азота в течение 3 ч с целью разложения нитратов металлов. Катализаторы обозначали следующим образом: Fe/C_{Am}, FeBi/C_{Am}, Fe/(C_{Am} + АМШ), FeBi/(C_{Am} + АМШ).

Ранее в статье [17] подробно представлены данные физико-химических исследований всех образцов катализаторов методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энерго-дисперсионного анализа (ЭДС), низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа (ДТА/ТГА).

РФА-спектры

Образцы катализаторов дополнительно проанализированы на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 S в виде слоя порошка толщиной 1 мм и диаметром около 20 мм. Использован неотражающий держатель со скоростью вращения 30 об./мин. Оптическая схема гониометра — $\theta-\theta$, детектор скантационный с монохроматором. Параметры работы рентгеновской трубки: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток 30 мА, материал мишени — Cu. Диапазон сканирования по углу 2θ — от 10 до 95°, скорость сканирования 1 град/мин, шаг 0.02°. Выполнен поиск соответствия дифрактограмм в базе данных PDF-2 (Powder Diffraction File™ PDF-2 Release 2010, International Centre for Diffraction Data).

In situ магнитометрический метод

Магнитометрический метод включает в себя комплекс методов: температурно-программируемое восстановление (ТПВ) с одновременной регистрацией намагниченности (*in situ*), термомагнитную кривую (ТМК) и магнитную гранулометрию (полевые зависимости).

Температурно-программируемое восстановление с одновременной регистрацией намагниченности образцов проводили на оригинальном вибрационном магнитометре (лабораторная установка) в режиме *in situ* с целью измерения намагниченности ферромагнитных компонентов, образующихся в ходе химической реакции [18]. Железо, магнетит и карбиды обладают значительными магнитными моментами, что и обуславливает намагниченность образцов. В ходе протекающих процессов при изменении температуры во времени намагниченность (J) изменяется, что позволяет следить за динамикой процесса восстановления во времени $J(t)$, причем намагниченность пропорциональна массе магнетика [19]. Магнитометрические измерения *in situ* позволяют в ходе химических превращений достаточно точно определять состав образующихся крайне неустойчивых карбидов железа.

Катализаторы массой 10–15 мг восстанавливали в токе синтез-газа состава CO : H₂ = 1 : 1 при нагреве до температуры 600°C и скорости нагрева 10 К/мин в измерительной ячейке вибрационного магнитометра. Ячейка вибрационного магнитометра представляла собой проточный кварцевый микрореактор объемом 0.3 см³, позволяющий изучать топохимические превращения в условиях *in situ* [19]. Газы предварительно пропускали через колонку с γ -Al₂O₃, нагретую до 300°C, для очистки от карбониллов железа. Исследуемый образец неподвижно фиксировали между двумя мембранами из пористого кварца. При нагреве непрерывно с частотой 1 Гц регистрировали изменение намагниченности. По достижении заданной температуры 600°C катализатор выдерживали в изотермическом режиме до постоянного значения намагниченности, свидетельствующей об окончании процесса восстановления.

Термомагнитную кривую получали следующим образом. Восстановленные в синтез-газе образцы охлаждали в токе газа-восстановителя CO/H₂ со скоростью 10°/мин, затем его заменяли на поток аргона и измеряли удельную намагниченность в зависимости от температуры. Найденные термомагнитные зависимости позволили с достаточно высокой точностью определить температуру Кюри образующейся фазы. Температуру Кюри находили как точку пересечения прямой, касательной к точке максимальной скорости падения намагниченности, с осью абсцисс. Наличие перегибов на термомагнитной кривой свидетельствует о присутствии нескольких магнитных фаз. В этом случае по положению перегиба на кривой по температуре Кюри можно определить тип магнитной фазы. Анализ термомагнитных кривых при наличии двух магнитных фаз позволяет определять количественный состав магнитных фаз в образце [19].

Метод гранулометрии применен для определения магнитных характеристик систем. Определение магнитных характеристик, проводили из зависимости намагниченности J от величины магнитного поля H (зависимость $J-H$, где J — удельная намагниченность в отн. ед., отнесенная к грамму образца, H — величина магнитного поля в кЭ — полевые зависимости или петли гистерезиса). В табл. 1 приведены магнитные характеристики исходных образцов при $T_{\text{комн.}}$ до активации после активации при 600°C в атмосфере синтез-газа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов Fe/C_{Am}, FeBi/C_{Am} и Fe/(C_{Am} + АМШ), FeBi/(C_{Am} + АМШ). Полученные дифрактограммы сопоставлены друг с другом и анализ спектров показал, что основным кристаллическим компо-

Таблица 1. Магнитные характеристики катализаторов

Образец	J_s	J_r	H_c	Fe_3O_4 , мас. %	J_s	J_r	H_c	χ - Fe_5C_2/ϵ' - $Fe_{2.2}C$, мас. %
	до активации в CO/H ₂				после активации в CO/H ₂			
Fe/C _{Am}	130.0	6.4	48.0	14.0	286.0	56.0	404.0	20.0
FeBi/C _{Am}	172.0	12.0	54.0	19.0	260.0	85.0	617.0	18.0
Fe/(C _{Am} + АМШ)	92.0	15.0	76.0	20.0	58.0	29.0	626.0	6.6/1.4
FeBi/(C _{Am} + АМШ)	134.0	14.0	82.0	27.0	213.0	64.0	423.0	25.4/1.6

Примечание. Размерность: J_s, J_r – Г·см²/г, H_c – кЭ. Расчет мас. % продукта: $m Fe_3O_4 = J_s/J^o Fe_3O_4$, где $J^o Fe_3O_4 = 90$ Г·см²/г, $m Fe_5C_2 = J_s/J^o Fe_5C_2$, где $J^o Fe_5C_2 = 144$ Г·см²/г и $J^o \epsilon'-Fe_{2.2}C = 160$ Г·см²/г; J_s – намагниченность насыщения, J_r – остаточная намагниченность, H_c – величина магнитного поля.

нением образцов Fe/C_{Am}, FeBi/C_{Am} является магнетит Fe₃O₄ и маггемит как наиболее подходящая модификация оксида железа Fe₂O₃. Для Fe/(C_{Am} + АМШ), FeBi/(C_{Am} + АМШ) основные кристаллические компоненты – модификации магнетита Fe₃O₄: это обычная модификация с параметром кристаллической решетки $a = 8.396$ Å и модификация, существующая при высоком давлении с параметром кристаллической решетки $a = 8.0903$ Å. Каких-либо фаз, содержащих Bi, идентифицировать по базе данных не удалось, очевидно, вслед-

ствие малого содержания висмута (0.6 мас. %). Присутствие магнетита обеспечивает наличие намагниченности в исходных образцах.

Магнитометрические измерения in situ

Магнитометрическим методом *in situ* восстанавливали образцы катализаторов в смеси CO/H₂ до 600°C до постоянного значения намагниченности, затем охлаждали до комнатной T и снимали термомагнитную кривую с целью определения состава полученных продуктов.

Температурно-программируемое восстановление in situ

На рис. 2а, 2б приведены зависимости намагниченности от температуры при восстановлении Fe/C_{Am}, FeBi/C_{Am}, Fe/(C_{Am} + АМШ) и FeBi/(C_{Am} + АМШ) в среде синтез-газа CO/H₂ (1 : 1). Отмечено, что железо-содержащие катализаторы на основе активированного угля, высушенные и прокаленные, содержат в своем составе магнетит уже при 350°C [9]. Действительно, как следует из данных РФА (рис. 1), исходные катализаторы обладают ненулевой (начальной) намагниченностью при $T_{комн}$, обусловленной присутствием магнетика – магнетита. Из рис. 2а, 2б видно, что количество магнетита в промотированных висмутом образцах выше на 25%, чем в отсутствии висмута. При нагреве наблюдается сначала некоторое падение намагниченности, которое может быть связано с образованием не магнитного термодинамически неустойчивого вюстита, а затем рост намагниченности от $T = 130^\circ C$, который заканчивается при $T = 200–230^\circ C$. Затем намагниченность падает до нуля при $T = 430–500^\circ C$. Ранее нами показано, что рост намагниченности обусловлен образованием магнетита по реакции: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ [19]. Последующее падение намагниченности вызвано образованием карбида Хэгга χ - Fe_5C_2 с температурой Кюри $T_\theta =$

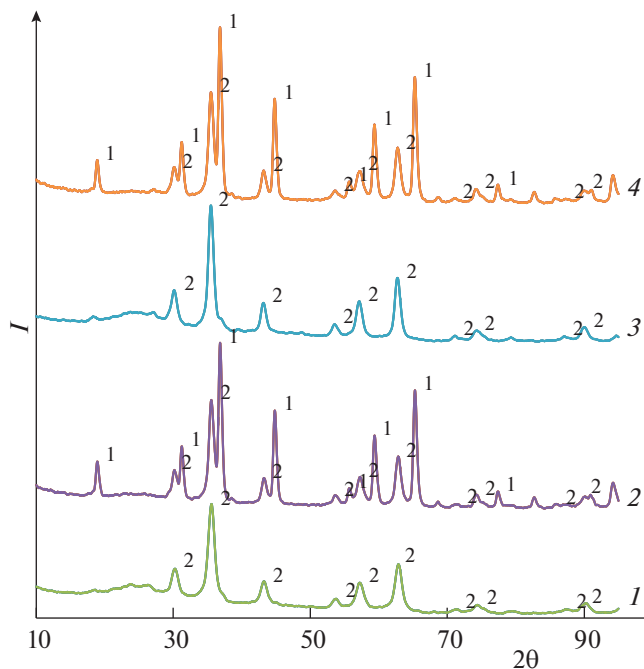


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов: 1 – Fe/C_{Am}, 2 – FeBi/C_{Am}, 3 – Fe/(C_{Am} + АМШ), 4 – FeBi/(C_{Am} + АМШ); 1 – магнетит, образующийся при высоком давлении (High Pressure Magnetite, 00-026-1136), 2 – магнетит (Common Magnetite, 00-019-0629).

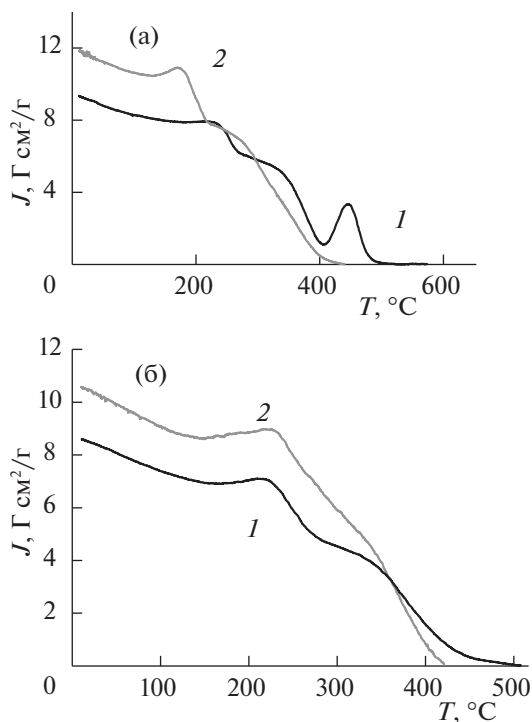


Рис. 2. Зависимости намагниченности от температуры при восстановлении в среде синтез-газа CO/H_2 (1 : 1): а) 1 – $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$, 2 – $\text{FeBi}/\text{C}_{\text{Am}}$, б) 1 – $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{АМШ})$, 2 – $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{АМШ})$.

$= 257^\circ\text{C}$, как будет показано ниже. Дополнительный пик на рис. 2а при восстановлении $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$ связан, возможно, с довосстановлением достаточно мелких частиц гематита в магнетит.

При $T \geq 257^\circ\text{C}$ возможно одновременное протекание двух процессов, один из которых ответствен за рост, а второй – за падение намагниченности. Из рис. 2 следует, что как в случае $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$, так и $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{АМШ})$ промотирование висмутом понижает температуру начала восстановления гематита до магнетита, а также температуру образования карбида. В последнем случае такое понижение выражено сильнее.

Термомагнитные кривые

После охлаждения восстановленных при 600°C в синтез-газе исследуемых образцов наблюдается рост намагниченности (рис. 3а, 3б). Полученные зависимости намагниченности от температуры в среде инертного газа представляют собой термомагнитные кривые, которые являются характеристикой состава магнитных фаз.

На рис. 3а, 3б приведены термомагнитные кривые $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$, $\text{FeBi}/\text{C}_{\text{Am}}$, $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{АМШ})$ и $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{АМШ})$. Восстановленные в синтез-газе и охлажденные до комнатной температуры образцы (рис. 3) обладали начальной намагни-

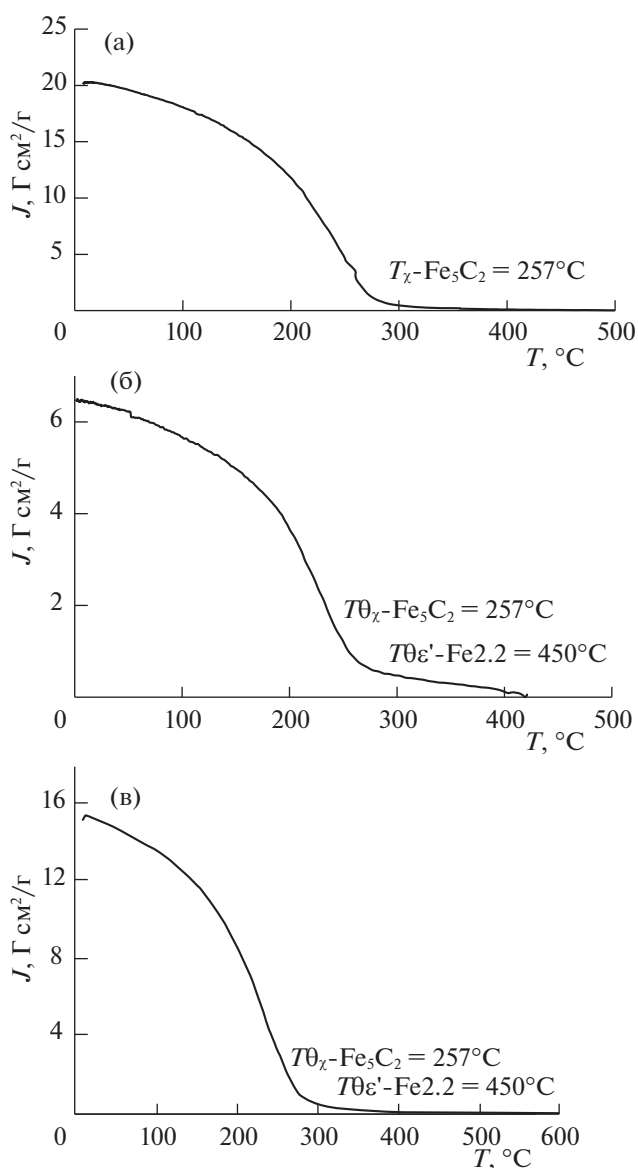


Рис. 3. Термомагнитные кривые: а) $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$, б) $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{АМШ})$, в) $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{АМШ})$.

ченностью, обусловленной присутствием магнитной фазы.

Как следует из рис. 3а, после активации катализаторов $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$ и $\text{FeBi}/\text{C}_{\text{Am}}$ в синтез-газе образуется карбид Хэгга $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ с температурой Кюри $T_{\theta} = 257^\circ\text{C}$. Температуру Кюри определяли графически по пересечению касательной к точке перегиба термомагнитной кривой с осью X . Замечено, что на ТМК для систем $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{АМШ})$ (рис. 3б) и $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{АМШ})$ (рис. 3в) отчетливо виден перегиб, разделяющий кривую на две неравные части, отвечающую различным температурам Кюри. Так, общее значение намагниченности $J_{\text{общ}} = J_{\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2} + J_{\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}}$, где температура Кюри

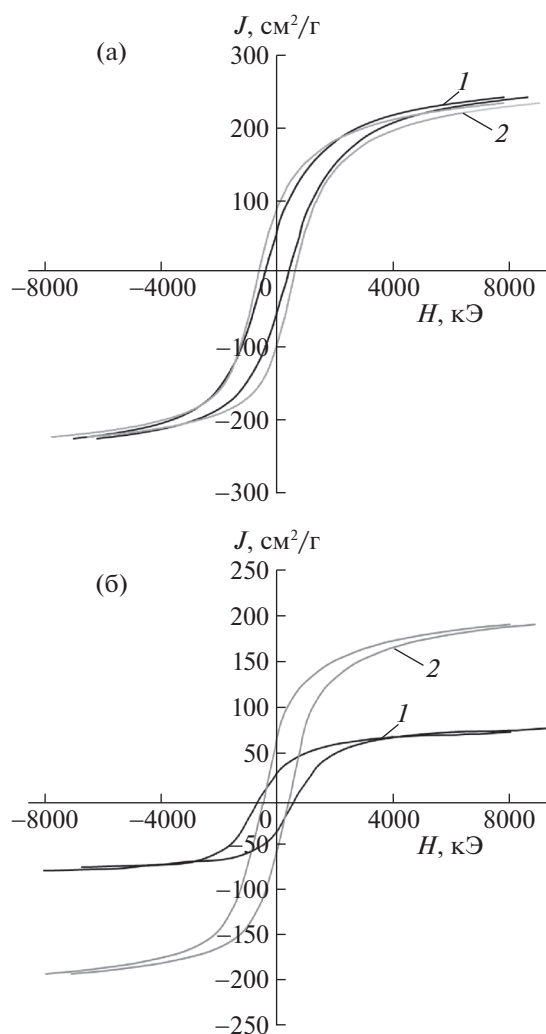


Рис. 4. Полевые зависимости (петли гистерезиса): а) 1 – $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$, 2 – $\text{FeBi}/\text{C}_{\text{Am}}$, б) 1 – $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$, 2 – $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$.

карбида Хэгга $T_{\theta} = 257^{\circ}\text{C}$ и $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ $T_{\theta} = 450^{\circ}\text{C}$ [20]. Количество образовавшихся карбидов после активации катализаторов рассчитывали с учетом значений удельных намагниченностей: $J_{0\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2} = 144 \text{ Гсм}^2/\text{г}$, $J_{0\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}} = 160 \text{ Гсм}^2/\text{г}$ [21]. Аналогично, рассчитывали содержание в исходных образцах магнетита – с учетом $J_{0\text{Fe}_3\text{O}_4} = 90 \text{ Гсм}^2/\text{г}$ [20].

В табл. 1 представлены магнитные характеристики образцов $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$, $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$, $\text{FeBi}/\text{C}_{\text{Am}}$ и $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$, где H_c – коэрцитивная сила, J_s – намагниченность насыщения и J_r – остаточная намагниченность.

Магнитная гранулометрия

Применение метода магнитной гранулометрии позволило определить количества образовав-

шихся продуктов: $m = I_s/I^{\circ}$, где I° – удельное значение намагниченности магнетита и карбида Хэгга, соответственно.

На рис. 4а, 4б изображены полевые зависимости или петли гистерезиса для систем: а) $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$, $\text{FeBi}/\text{C}_{\text{Am}}$ и б) $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$, $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$, на основании которых вычислены величины H_c , J_s и J_r . Из рис. 4б следует, что намагниченность насыщения образца $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ в 3.5 раза выше, чем не промотированного висмутом катализатора, что свидетельствует о высокой степени восстановления и карбидирования $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$, обусловленной промотирующим эффектом висмута (табл. 1).

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют, что до активации в синтез-газе промотирование висмутом как $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$, так $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ увеличивает количество магнетита в образце.

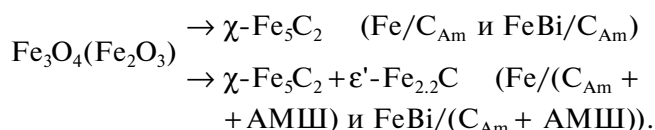
Как следует из рис. 3а, 3б и данных табл. 1, при активации в синтез-газе катализатора $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$ образуется только карбид Хэгга, а промотирование висмутом катализатора $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$ не влияет на количество образованного карбида Хэгга. При активации в синтез-газе катализатора $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ наряду с $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ образуется $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$. Однако промотирование висмутом катализатора $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ повышает количество карбида Хэгга $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ почти в 4 раза (6.6 и 25.4 мас. %) и незначительно влияет на количество $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ (1.4 и 1.6 мас. %) в образцах.

Чтобы выяснить, сколько железа при приготовлении перешло в магнетит, а в процессе активации – в карбиды, использована формула:

$$C = cA_{\text{Fe}}/M,$$

где C – расчетное содержание Fe в магнетите, $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ или $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ по данным гранулометрии (мас. %), c – содержание магнетита, $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ или $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ (мас. %) в образце по данным табл. 1, A_{Fe} – содержание Fe в магнетите, $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ или $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ в 1 моле (168, 280 и 112 соответственно), M – молекулярный вес магнетита, $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ или $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$.

Результаты расчетного содержания Fe в магнетите, $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ и $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ (мас. %) в образцах приведены на рис. 5. Анализ рис. 5 и сравнение расчетного значения C и содержания железа в исходном образце на стадии приготовления показало, что в катализаторах $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$ и $\text{FeBi}/\text{C}_{\text{Am}}$ присутствует 60–70% магнетита, а остальное – гематит. Показательно, что катализаторы $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ и $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ полностью состоят из магнетита.



Однако, если для катализатора $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ по расчету происходит 100%-е превращение в карбиды, то для $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ — лишь наполовину. Причины такого результата следующие. Что касается значения концентраций железа в исходных образцах (рис. 5), то оно может отличаться от расчетных значений, поскольку метод энерго-дисперсионного анализа относится к поверхностному методу анализа. Кроме того, как показано в нашей предыдущей работе [17] структура образцов $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ и $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ губчатая, и железо может частично проваливаться в структуру поверхности катализаторов. Однако, присутствие висмута стимулирует образование карбидов, и по-видимому, способствует их локализации на поверхности, делая их доступными для количественного обнаружения. На рис. 5 (гистограмма) представлены результаты расчета содержания Fe образцов $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$, $\text{FeBi}/\text{C}_{\text{Am}}$, $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ и $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$.

Анализ представленных результатов позволяет сделать вывод о промотирующей роли висмута как при приготовлении, так и при карбидировании $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$ и $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ катализаторов в процессе активации в синтез-газе. При приготовлении $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$ промотирование висмутом приводит к росту содержания магнетита на 32%, а $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ — на 28%, присутствие которого в дальнейшем облегчает процесс восстановления катализаторов до карбидов. Как следует из приведенных в табл. 1 данных, после активации образца $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$ в смеси синтез-газа образуется исключительно карбид Хэгга $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (20 мас. %) и промотирование висмутом практически не влияет на количество образовавшегося карбида Хэгга (18 мас. %). Напротив, в случае $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ добавка висмута существенно увеличивает количество образовавшегося карбида Хэгга (в 4 раза) и незначительно влияет на количество $\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ -карбида. Показательно, как следует из рис. 2а, 2б, процесс восстановления $\text{FeBi}/\text{C}_{\text{Am}}$ и $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$ в карбиды заканчивается при 420–440°C, в то время как в отсутствие промотора висмута восстановление продолжается вплоть до 500°C и выше.

Стоит отметить, что при выбранных условиях экспериментов возможность образования феррита висмута BiFeO_3 маловероятна, поскольку при 600°C наночастицы феррита только начинают формироваться [22]. Скорее всего, присутствие висмута, локализованного на поверхности носителя, упрочняет связь Fe—C, а связь Fe—H при

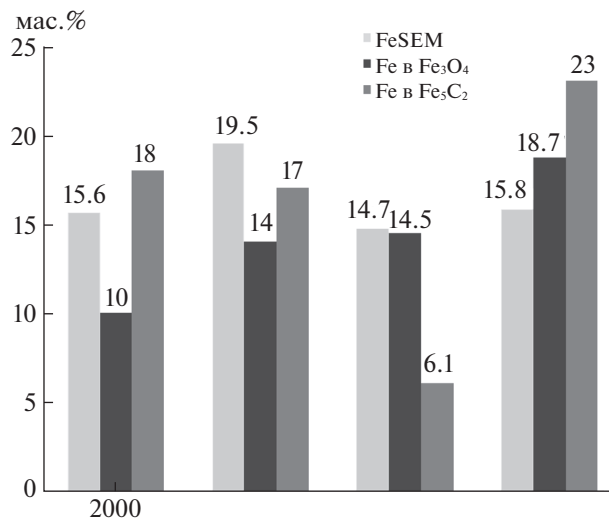


Рис. 5. Содержание Fe (мас. %): (слева направо) в исходном образце по данным ЭДС и СЭМ, расчетное — в Fe_3O_4 по данным гранулометрии, расчетное — в $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ и $\varepsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ по данным гранулометрии для образцов: 1 — $\text{Fe}/\text{C}_{\text{Am}}$, 2 — $\text{FeBi}/\text{C}_{\text{Am}}$, 3 — $\text{Fe}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$, 4 — $\text{FeBi}/(\text{C}_{\text{Am}} + \text{AMШ})$.

этом ослабляет, что положительно сказывается на формировании карбидов. С помощью метода ИК-спектроскопии показано, что на поверхности образца $\text{FeBi}/\text{C}_{\text{Am}}$ после активации в атмосфере СО наблюдаются суб-карбонильные и мостиковые формы адсорбции, что существенно облегчает процесс восстановления оксидов железа [17]. Также не маловажным является тот уже известный факт, что при использовании в качестве носителя Fe-содержащего катализатора шпинели $\text{Al}_x\text{Mg}_y\text{O}_z$ с удельной поверхностью на порядок меньшей (23 м²/г) по сравнению с алюмо-магниевой шпинелью с удельной поверхностью 185 м²/г (фирма “Sasol”), при активации в синтез-газе образуется существенно большее количество карбида Хэгга [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marquez-Montesinos F., Cordero T., Rodriguez-Mirasol J., Rodriguez J.J. // Sep. Sci. Technol. 2001. V. 36. P. 3191.
2. Faug B. // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. V. 182. P. 1.
3. Castro C.S., Guerreiro M.C., Oliveira L.C.A. et al. // Appl. Catalysis A. General. 2009. V. 367. P. 53.
4. Чернавский П.А., Лукин В.В. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 34. № 3. С. 531.
5. Bandoz T.J. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. New York: Elsevier, 2006.
6. Davis B.H. // Catal. Today. 2009. V. 141. P. 25.
7. Jiang F., Zhang M., Liu B. et al. // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 1245.

8. *Dry M.E.* In *Studies in Surface Science and Catalysis: Steynberg A.P., Dry M.E. Eds.:* 152. Elsevier: Amsterdam, 2004. P. 533.
9. *Ordonsky V.V., Legras B., Cheng K. et al.* // *Cat. Sci. Tech.* 2015. V. 5. P. 1433.
10. *Gracia J.M., Prinsloo F.F., Niemantsverdriet J.W.* // *Catt. Lett.* 2009. V. 133. P. 257.
11. *Панкина Г.В., Шумянцева А.В., Черняк С.А., Лунин В.В.* // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 5. С. 672.
12. *Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 9. С. 1325.
13. *Penduala V.R.R., Graham U.M., Jacobs G. et al.* // *Catal. Lett.* 2014. V. 144. P. 1704.
14. *Wan H., Wu B., Zhang C., Xiang H., Li Y.* // *J. Mol. Catal.* 2008. V. 283. P. 33.
15. *Chernavskii P.A., Kazak V.O., Pankina G.V. et al.* // *Кинетика и катализ.* 2018. V. 59. № 2. P. 251.
16. *Gua B., Ordonsky V.V., Bahri M. et al.* // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2018. V. 234. P. 153.
17. *Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2020. В печати.
18. *Chernavskii P.A., Lunin B.S., Zakharyan R.A. et al.* // *Inst. Exp Tech.* 2014. V. 57. P. 78.
19. *Chernavskii P.A., Pankina G.V., Lunin V.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. P. 579.
20. *Селвуд П.* *Магнетохимия.* М.: Иностранная литература. 1954. С. 458.
21. *Zhang G.L., Lin Y.C., Chen X., Goo N.Y.* // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 148. P. 671.
22. *Wang X., Yang C., Zhou D. et al.* // *Chemical Physics Letters.* 2018. V. 713. P. 185.