

УДК 544.461

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ НОСИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС АКТИВАЦИИ Fe-K/MgAl₂O₄-КАТАЛИЗАТОРОВ В СИНТЕЗ-ГАЗЕ

© 2019 г. Г. В. Панкина^а, *, А. В. Шумянцева^а, С. А. Черняк^а, В. В. Лунина^а

^аФГБОУ ВО Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, ГСП-1, 119991 Россия

*e-mail: pankina5151@inbox.ru

Поступила в редакцию 31.10.2018 г.

После доработки 04.02.2019 г.

Принята к публикации 18.03.2019 г.

Изучено влияние структурных свойств носителя алюмо-магниевого шпинели (АМШ) с различной удельной поверхностью на физико-химические свойства и динамику активации Fe-K-содержащих катализаторов в атмосфере синтез-газа. При активации Fe/АМШ и Fe-K/АМШ в токе CO/H₂ (1 : 1) для всех катализаторов наблюдается формирование карбида Хэгга χ -Fe₅C₂ с температурой Кюри $T_{\theta} = 257^{\circ}\text{C}$. Однако магнитометрическим методом *in situ* установлено, что количество образовавшегося карбида различно для алюмо-магниевого шпинели с разной удельной поверхностью.

Ключевые слова: алюмо-магниевого шпинель, железо-нанесенный катализатор, промотирование, магнитометрический метод *in situ*, намагниченность, активация, синтез-газ, карбид Хэгга.

DOI: 10.1134/S0453881119040154

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторами синтеза Фишера–Тропша (СФТ), как известно, служат Fe и Co, нанесенные на оксиды алюминия, титана, силикагель и др. Наиболее тщательно вопрос активации железосодержащих каталитических систем СФТ исследовала группа ученых под руководством проф. Б. Дэвиса (Burtron Davis) [1–3]. Железонанесенные катализаторы в ряде случаев предпочтительнее кобальтовых, поскольку конверсия CO в их присутствии доходит до ~50%. Кроме того, они не разрушаются в течение сотен часов работы, что делает их более продуктивными [1].

По мнению Б. Дэвиса и сотр. [2, 3], активная фаза Fe-содержащих каталитических систем – это карбиды различного химического состава. Так, в работе [2] было указано, что структура стабильного железного катализатора состоит из ядра Fe₃O₄, окруженного слоем карбида железа, и что карбид железа является активной фазой в процессе гидрирования CO. Высокодисперсные карбиды железа могут формироваться в процессе активации железных катализаторов в токе CO или синтез-газа. В работе [3] было отмечено, что при активации железосодержащих систем в CO происходит почти полное превращение гематита сначала в магнетит, а после – в карбиды, которые затем в ходе эксплуатации катализатора постепенно окисляются до равновесного в заданных условиях отношения карбид–магнетит. При увеличении времени работы катализатора до 450 ч

именно магнетит Fe₃O₄ – единственное обнаруживаемое соединение железа. Предполагается, что превращение карбидов железа в Fe₃O₄ сопровождается дезактивацией Fe-катализаторов в реакциях СФТ. По-видимому, стадиям активации CO, ответственным за образование поверхностных частиц карбида и удаление хемосорбированного кислорода, сопутствует дезактивация поверхности, что даже в присутствии восстановительной смеси реагентов и приводит к окислению карбида железа.

Однако в работе [4] отмечалось, что карбиды могут оставаться стабильными в широком диапазоне условий проведения реакции. Гипотезу о том, что карбиды железа, а именно карбид Хэгга, выполняет роль активной фазы в синтезе Фишера–Тропша, не так давно подтвердил Нимантсвердит (J.W. Niemantsverdriet) и сотр. [5]. Промотирование железосодержащих катализаторов различными металлами и соединениями позволяет достигать высокой активности и селективности по отношению к олефинам и углеводородам C₅₊ [6].

В процессе приготовления Me-нанесенных катализаторов ключевая роль отводится адсорбции активного компонента на носителе, который, в свою очередь, характеризуется определенной структурой. От того, каким образом осуществляется стадия адсорбции, зависит то, как связывается активный компонент с носителем, равномерность его распределения по объему гранулы и, следовательно, каталитические свойства полученных систем. Известно, что калий, как

Таблица 1. Технические характеристики носителей от производителя фирмы “SASOL Germany GmbH”

Образец	Содержание Al_2O_3 , мас. %	Содержание MgO , мас. %	$S_{уд}$, m^2/g	Объемная плотность, г/мл	Размер частиц D , мкм
АМШ-S	72.3	27.7	23 ± 1	0.29	1.8
АМШ-SP	71.2	28.8	185 ± 2	0.35	47.5

промотор Fe-содержащих катализаторов, оказывает влияние на их физико-химические свойства, активность и селективность в реакции гидрирования CO (СФТ). Активация Fe-содержащих катализаторов в смеси H_2/CO , как правило, сопровождается структурными и химическими превращениями в нем, в процессе которых и формируются активные центры различного химического состава [7, 8]. Al_2O_3 – традиционный носитель как для железных, так и кобальтовых катализаторов СФТ. Однако нанесение железа и кобальта приводит при высоких конверсиях в процессе СФТ к образованию железо- и кобальт-алюмомагниевого шпинели с достаточно малым размером кристаллитов металла, которые в дальнейшем поддаются восстановлению только при высоких температурах и не активны в СФТ [9, 10]. Часто для исключения оксид-оксидного взаимодействия с активным компонентом его модифицируют металлами и другими химическими соединениями, например, окисью магния или силикагелем [3, 11]. Так, стабилизация силикагелем (5 мас. %) носителя Al_2O_3 кобальтсодержащего катализатора позволяет достигать в стандартных условиях СФТ активности порядка $49 \text{ ммоль}_{CO} \text{ г}_{кат}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, в то время как при использовании традиционных коммерческих носителей – оксида алюминия фирм “Sasol”, “St. Gobain” и “Alfa Aesar” – данный показатель ниже и составляет 26–39 $\text{ммоль}_{CO} \text{ г}_{кат}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ [12]. Объяснением этому, по мнению авторов, служит формирование пористой структуры с бимодальным распределением пор по размерам и повышение термической стабильности (1100°C), что уже до стадии пропитки позволяет стабилизировать дисперсность кобальта [12].

По мнению авторов [13], добавка малых количеств силикагеля к оксиду алюминия может предотвратить образование неактивных алюминатов кобальта и, следовательно, дезактивацию катализатора в СФТ.

Настоящая работа посвящена изучению влияния структурных свойств носителя на физико-химические свойства и динамику активации катализаторов Fe-K/АМШ в атмосфере синтез-газа на примере алюмо-магниевого шпинели (АМШ) с различными величинами удельной поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы получали методом последовательной и совместной пропитки носителя – алю-

мо-магниевого шпинели – водными растворами $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ и KNO_3 из расчета 2 мас. % калия и 15 мас. % железа в приготовленном прокаленном катализаторе. В качестве носителей использовали алюмо-магниевого стехиометрические шпинели вида $Al_xMg_yO_z$ фирмы “SASOL Germany GmbH”, марки Puralox MG 30 Spinel (S) с низкой удельной поверхностью и Puralox MG 30 Spinel precursor (SP) с высокой удельной поверхностью, обозначенные нами как АМШ-S и АМШ-SP соответственно. Технические характеристики носителей, предоставленные производителем, приведены в табл. 1.

Катализаторы сушили в течение 1 ч при 80°C в ротаторном испарителе, а затем прокаливали в токе азота в заданном программируемом режиме в течение 3 ч при 450°C (объемная скорость потока азота 1200 ч^{-1} , скорость нагрева $8^\circ\text{C}/\text{мин}$). Процедуру сушки и отжига повторяли после каждого акта пропитки соответствующими солями нитратов. Далее по тексту полученные катализаторы обозначены как Fe/АМШ, Fe/K/АМШ, K/Fe/АМШ и FeK/АМШ. Катализаторы Fe/АМШ-S и Fe/АМШ-SP приготовлены 1-разовой пропиткой носителей раствором $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$; Fe/K/АМШ и K/Fe/АМШ – 1-разовой последовательной пропиткой носителей растворами: сначала KNO_3 , затем $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ и сперва $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, потом KNO_3 соответственно; FeK/АМШ-S – 1-разовой совместной пропиткой растворами $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ и KNO_3 .

Физико-химические исследования

Низкотемпературная адсорбция азота. Пористая структура носителя и железосодержащих катализаторов на основе алюмо-магниевого шпинели (удельная поверхность ($S_{уд}$), удельная поверхность микропор ($S_{мкпор}$), удельный объем микропор ($V_{мкпор}$), средний размер пор ($d_{ср}$) в образцах) исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на абсорбтометре ASAP 2000 (“Micrometrics”, США). Непосредственно перед проведением эксперимента образцы массой 0.2–0.3 г дегазировали в вакууме ($P < 10 \text{ мм. рт. ст.}$) при 300°C в течение 4 ч. Измерения осуществляли с интервалом 5 с при 77 К . Полученные результаты приведены в табл. 2.

Определение элементного состава поверхности. Содержание элементов (мас. %) в образцах определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на сканирующем электронном

Таблица 2. Структурные свойства образцов, определенные по методу низкотемпературной адсорбции азота, и средний размер кристаллитов, найденный из рентгенограмм РФА

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$S_{мкпор}$, м ² /г	$V_{мкпор}$, см ³ /г	$d_{ср}$, нм	$D_{Fe_2O_3}$, нм
АМШ-S	14.8	7.1	0.003	7.5	—
15% Fe/АМШ-S	21.4	2.5	0.008	9.4	8.1
2% K/15% Fe/АМШ-S	14.5	4.9	0.002	10.9	6.5
15% Fe/2% /K/АМШ-S	13.0	6.5	0.003	9.1	7.7
2% /K15% Fe/АМШ-S	17.6	6.8	0.003	8.8	7.5
АМШ-SP	163.1	7.4	0.002	9.04	—
15% Fe/АМШ-SP	125	4.7	0.0007	8.7	—
2% K/15% Fe/АМШ-SP	101	12.0	0.005	10.2	—
15% Fe/2% K/АМШ-SP	112	11.3	0.004	9.0	—
2% K15% Fe/АМШ-SP	118	11.8	0.004	8.4	—

Прочерки означают, что размеры трудно определить из-за аморфности систем.

Таблица 3. Температуры, при которых достигаются максимальные скорости разложения образцов, величины тепловых эффектов и остаточные массы по результатам ДТА-ДТГ

Образец	1 пик		2 пик		3 пик		4 пик	$\Sigma\Delta H$, ккал/г	Δm , %
	T , °C	$\Delta H_{разл}$, ккал/г	T , °C	$\Delta H_{разл}$, ккал/г	T , °C	$\Delta H_{разл}$, ккал/г			
Fe/АМШ-S	117.8	279.2	194.0	398.2	256.0	479.1	—	1156.5	75.1
FeK/АМШ-S	118.9	198.3	180.0	402.3	252.0	460.9	—	1061.5	73.8
Fe/АМШ-SP	157.5	443.5	271.5	33.3	327.1	147.7	542.0	491.6	55.8
FeK/АМШ-SP	134.4	444.0	267.0	25.0	319.1	26.78	566.0	495.8	56.7

Прочерки означают, что пики практически не выражены.

микроскопе JSM-6390LA (“JEOL”, Япония). Для этого выполняли 3–4 измерения в произвольных точках пробы образца и вычисляли среднее значение. Результаты элементного анализа исходных образцов представлены в табл. 3.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 (Россия) с CuK_{α} -излучением и графитовым монохроматором в диапазоне $2\theta = 20^{\circ}–70^{\circ}$ в режиме пошагового сканирования с шагом 0.1° и временем экспозиции на точку 3 с. Для оценки размеров кристаллитов была выбрана съемка с шагом 0.02° и временем на точку 10 с. Рентгенограммы обрабатывали с использованием пакета программ [14]. Средний размер частиц гематита D_{HKL} оценивали по формуле Шеррера [15]:

$$D_{HKL} \approx \frac{\lambda}{\beta \cos \theta},$$

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

Дифференциальный термический анализ (ДТА/ДТГ). Термоаналитические исследования (дифференциальный термический анализ (ДТА) и деривативную термогравиметрию (ДТГ) образцов проводили на приборе совмещенного анали-

за в термоанализаторе STA 449 C Jupiter (“NETZSCH”, Германия) в проточной инертной среде. Скорость потока аргона составляла 80 мл/мин, скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, интервал температур – от 40 до 600°C . Выделяющиеся в процессе термического разложения газы анализировали на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C (“NETZSCH”, Германия). Диапазон сканирования был от 10 до 50 m/z . Фиксировали следующие фрагменты: H_2O , O_2 , N_2O , NO , N_2 и NO_2 .

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) водородом. ТПВ водородом проводили на экспериментальной установке КЛ-1. В качестве детектора использовали катарометр. Смесь 5% H_2/Ar со скоростью 30 мл/мин пропускали через реактор с катализатором массой 40 мг при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Магнитометрический метод *in situ*. Образцы исследовали на оригинальном вибрационном магнитометре (лабораторная установка) в режиме *in situ* с целью измерения намагниченности ферромагнитных компонентов, образующихся в ходе химической реакции [16]. 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 (dJ/dT) [16]. Магнитометрические измерения *in situ* особенно информативны, поскольку дают возможность в ходе химических превращений весьма точно определять состав крайне неустойчивых карбидов железа.

Катализаторы массой 10–20 мг восстанавливали в токе синтез-газа состава $CO : H_2 = 1 : 1$ при нагреве до температуры $600^\circ C$ и скорости нагрева $10^\circ/\text{мин}$ в измерительной ячейке вибрационного магнитометра. Ячейка вибрационного магнитометра представляла собой проточный кварцевый микрореактор объемом 0.3 см^3 , позволяющий изучать топохимические превращения в условиях *in situ* [17]. Газы предварительно пропускали через колонку с $\gamma-Al_2O_3$, нагретую до $300^\circ C$, 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 катализатор выдерживали в изотермическом режиме до постоянного значения намагниченности, свидетельствующей об окончании процесса восстановления. После восстановления образцы охлаждали в токе газа-восстановителя CO/H_2 со скоростью $10^\circ C/\text{мин}$, затем его заменяли на поток аргона и измеряли удельную намагниченность в зависимости от температуры, получая термомагнитную кривую (ТМК).

Найденные термомагнитные зависимости позволили с достаточно высокой точностью определить температуру Кюри образующейся фазы. Температуру Кюри находили как точку пересечения прямой, касательной к точке экстремума термомагнитной кривой, 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 2-х магнитных фаз позволяет определять количественный состав магнитных фаз в образце [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве носителей Fe-, K-нанесенных катализаторов выбраны 2 пористые алюмо-магнєвые коммерческие шпинели, представляющие собой белые порошкообразные вещества фракции 0.05–0.1 мм: AMШ-S и AMШ-SP. В табл. 2 приведены значения основных структурных параметров шпинелей и катализаторов на их основе согласно результатам, полученным методом низкотемпературной адсорбции азота. Анализ данных табл. 2 показал, что AMШ-S и AMШ-SP при разнице величин общей удельной поверхности на порядок имеют равные удельные поверхности микропор $\sim 7 \text{ м}^2/\text{г}$. Значения $S_{\text{мкпор}}$, рассчитанные методом БЭТ, уменьшаются в 3 раза для Fe/AMШ-S и в 2 раза для Fe/AMШ-SP по сравне-

нию с чистыми носителями. Для калийсодержащих образцов величина $S_{\text{мкпор}}$ зависит от последовательности введения калия. Так, при совместном введении Fe и K в AMШ-S удельная поверхность микропор катализатора становится соизмеримой с $S_{\text{мкпор}}$ чистой шпинели, а в случае AMШ-SP она увеличивается в 1.6 раза. Следует отметить, что внесение Fe и K в матрицу AMШ-SP приводит к резкому уменьшению общей удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) образцов по сравнению с чистым носителем (с 163 до $11 \text{ м}^2/\text{г}$), что вызвано интенсивным заполнением мезопор носителя наночастицами катализатора.

Согласно расчетным данным основной объем пор AMШ-SP ($0.37 \text{ см}^3/\text{г}$), приходится исключительно на мезопоры с $d_{\text{ср}} = 9.0 \text{ нм}$, поскольку доля микропор в общем объеме пор ничтожна и составляет всего 0.5%. Для AMШ-S 89% объема пор ($0.028 \text{ см}^3/\text{г}$) распределено в мезопорах с $d_{\text{ср}} = 7.5 \text{ нм}$, а остальные 11% ($0.003 \text{ см}^3/\text{г}$) – в микропорах.

Результаты энерго-дисперсионного анализа (ЭДС) изученных систем показали, что содержание Fe в образцах колеблется в интервале 17.7–25.7 мас. %, Mg – 11.7–14.2 мас. %, Al – 15.0–27.8 мас. %, кислорода – 29.0–39.6 мас. %, K – 0–2.4 мас. %. Согласно расчету чистые носители имеют формулу нестехиометрической шпинели типа $Mg_xAl_yO_z$, где $x \geq 1-1.2$, $y \geq 2.0$, $z = 4-6$. Анализ чистых шпинелей методом ЭДС свидетельствует об отсутствии в их составе посторонних примесей, которые могут оказывать влияние на физико-химические свойства синтезированных на их основе систем. Экспериментальные значения концентрации калия (2%) близко к расчетному, что говорит о равномерном распределении калия по поверхности носителя. Что касается концентрации железа, то она существенно отличается от расчетной. Связано это с тем, что ЭДС относится к поверхностным методам анализа. Для катализаторов на основе AMШ-SP наблюдается постоянное значение атомного соотношения K : Fe = 1 : 1.7, а в случае образцов на основе AMШ-S оно колеблется в пределах 1 : 6.6–11.2.

Из рентгенограммы РФА носителя AMШ-SP на рис. 1 видно, что это шпинель, хотя и хуже окристаллизованная, чем железный катализатор на ее основе. Дифрактограммы всех катализаторов на основе AMШ-SP идентичны, а сами они обладают достаточно аморфной структурой (рис. 1). Анализ рис. 1 показал, что образец Fe/AMШ-S в отличие от Fe/AMШ-SP достаточно хорошо окристаллизован, а рентгенограмма имеет четко выраженные пики. Из рентгенограмм катализаторов Fe/AMШ-S и Fe/AMШ-SP следует, что основные содержащиеся в них фазы – алюмомагнєвые шпинели и гематит. Рентгенофазовый анализ Fe-K-образцов свидетельствует об отсутствии фаз, в состав которых входит калий, что связано с малой концентрацией калия в катализаторе.

Наряду с определением фазового состава катализаторов на основании результатов РФА был оценен средний размер частиц гематита для катализаторов на основе АМШ-S с использованием уравнения Шеррера (табл. 1). Следует отметить, что размер области когерентного рассеяния (ОКР), найденный вышеуказанным методом [15], меньше либо равен реальному размеру частицы. Согласно полученным оценочным данным средний размер частиц гематита для Fe/АМШ-S составляет 7–8 нм и уменьшается в присутствии калия (FeK/АМШ-S).

Таким образом, исследованные промотированные калием Fe-содержащие катализаторы на основе шпинелей АМШ-SP и АМШ-S имеют различные структурные свойства и идентичный фазовый состав. Далее рассмотрим особенности топахимических превращений, протекающих на шпинелях в присутствии железа и калия, при приготовлении катализаторов.

Динамика термолитиза нитратов в процессе приготовления FeK/АМШ-катализаторов

Динамику топахимических процессов при приготовлении катализаторов изучали методами термогравиметрии в комплексе с дифференциальной сканирующей калориметрией и масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов, сопровождающих синтез катализаторов.

Рассмотрим сначала результаты ДТА-ДТГ, полученные для чистых шпинелей и шпинелей, промотированных только ионами калия. Так, масса шпинели АМШ-S и образца K/АМШ-S при нагревании в токе аргона практически не изменяется, и общая потеря массы составляет порядка 0.2%. На термограмме ДТА при разложении K/АМШ-S отмечено 2 пика: эндотермический пик в области 100°C, связанный с удалением воды с поверхности образца, и небольшое плато в интервале температур 340–460°C, которое на основании анализа отходящих газов ($m/z = 44$) можно отнести к выделению N_2O . Следует отметить, что характер зависимостей ДТА-ДТГ для чистой шпинели и K/АМШ-S схож. Принципиальное отличие состоит в том, что потеря массы K/АМШ-S выше на порядок и составляет 2%. Процесс потери массы сопровождается экзотермической реакцией разложения нитрата калия до нитрита калия при 362°C с выделением кислорода и NO ($m/z = 30$).

Результаты термического анализа (ДТА-ДТГ) прокаливанию образца АМШ-SP в токе инертного газа (аргона) со скоростью нагрева 10 К/мин показали, что потеря массы образцом АМШ-SP проходит в 2 этапа. 1-й этап четко выраженный: по линии ДТА – от 40 до 301.7°C с максимумом при 129.7°C, по линии ДТГ – от 40 до 327.0°C с максимумом при 118.4°C при незначительном изменении массы на 4.79%. 2-й этап протекает монотонно: по линии ДТА от 301.7°C до окончания

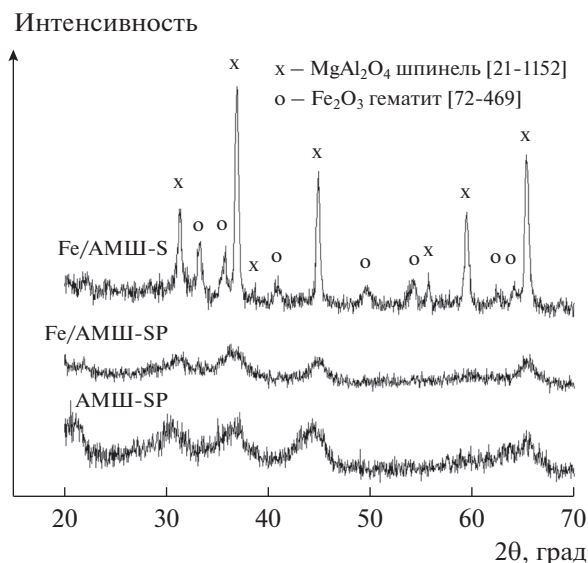


Рис. 1. Дифрактограммы РФА образцов АМШ-SP, Fe/АМШ-S и Fe/АМШ-SP.

нагрева (600°C) и по линии ДТГ от 327.0°C до окончания нагрева при уменьшении массы на 1.08%. Некоторое различие в температурах связано с инерционностью весовой системы и временной задержкой передачи теплового импульса от вещества к сенсору. Таким образом, при 120°C наблюдается дегидратация/дегидроксилирование АМШ-SP с последующей монотонной потерей массы при $T > 350^\circ\text{C}$. Энтальпия эндотермического процесса составляет -143.7Дж/г . Сопоставимые данные получены для K/АМШ-SP.

Результаты ДТА-ДТГ для Fe-K-содержащих катализаторов на основе АМШ-S и АМШ-SP, представленные в табл. 3, существенно отличаются как от показателей для обсуждаемых выше носителей, так и между собой. При нагревании не промотированного образца Fe/АМШ-S на термограмме имеют место по крайней мере два четко выраженных пика при 117.8 и 194°C и третий слабо выраженный пик при 256°C. Первый пик характеризует эндотермический процесс удаления адсорбированной и химически связанной воды; второй и, по-видимому, третий пики относятся к экзотермическим процессом разложения нитрата железа. В случае FeK/АМШ-S образца на термограмме также присутствуют два ярко выраженных пика при 117.2 и 180°C и довольно четкий пик при 252°C, связанный с разложением нитрата калия. Для этих образцов отсутствует пик при 362°C, который наблюдается на ДТА-ДТГ-зависимости для K/АМШ-S.

На основании представленных результатов ДТА-ДТГ образцов Fe/АМШ-SP и FeK/АМШ-SP (табл. 3) можно выделить 4 последовательных процесса разложения при их нагревании: две перекрывающиеся стадии удаления адсорбированной и химически связанной воды (77–271.5°C для Fe/АМШ-SP и 58–260.8°C для FeK/АМШ-SP) и

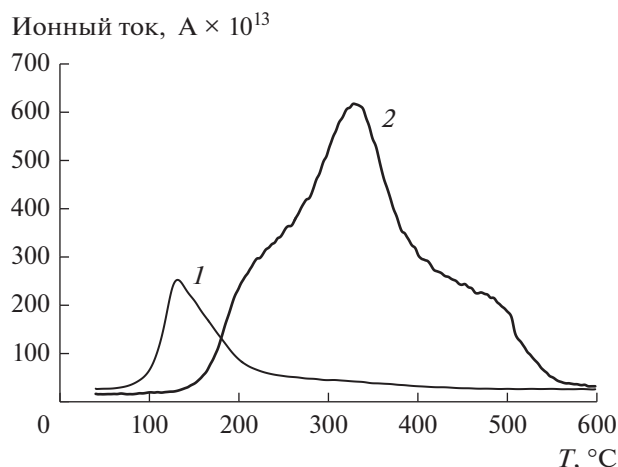


Рис. 2. Зависимость ионного тока от температуры в процессе термоллиза для NO: 1 – FeK/AMШ-S, 2 – FeK/AMШ-SP.

две стадии разложения нитрата железа (271.5–384 и 384–542°C для Fe/AMШ-SP и 260.8–399 и 399–568°C для FeK/AMШ-SP). Следует отметить, что наличие 2-х низкотемпературных пиков на кривой ДТА-ДТГ наблюдается в выбранных условиях термического анализа — при скорости нагрева 10°C/мин. После завершения всех четырех стадий разложения массы образцов при дальнейшем нагреве до 600°C практически не изменяются. Несмотря на различие в составе исследованных образцов, величины потери массы в процессе разложения достаточно близки: 27.63, 11.97 и 4.56 для Fe/AMШ-SP и 24.53, 13.9 и 4.9 для FeK/AMШ-SP. Заметные отличия между образцами проявляются в значениях температур, при которых скорости процессов разложения наибольшие ($T_{\text{разл}}$): для Fe/AMШ-SP — 157.5, 327.1 и 459.5°C, а для FeK/AMШ-SP — 134.4, 321.8 и 455.5°C. Сдвиг максимумов на термограмме образца FeK/AMШ-SP по сравнению с Fe/AMШ-SP в область меньших температур обусловлен присутствием калия.

Помимо понижения $T_{\text{разл}}$ в присутствии нитрата калия отмечено также снижение температур образования газообразных продуктов пиролиза по данным масс-спектрометрического анализа. Так, максимальную скорость выделения воды ($m/z = 18$) и окисла азота ($m/z = 30$) в непромотированном катализаторе Fe/AMШ-S зафиксировали при 143.1 и 334.1°C соответственно против 136.1 и 318.5°C для калийсодержащего образца. Характерно, что явно выраженное для Fe/AMШ-SP выделение кислорода ($m/z = 32$) при 132°C фактически совпадает с процессом обезвоживания ($m/z = 18$) при 136.1°C. Стоит заметить, что термоллиз нитрата железа является сложным процессом, включающим в себя конденсацию четырех мономеров гидроксида железа с образованием азотной кислоты [18]. В масс-спектрах азотная кислота наблюдается как сумма газов N_2O , NO_2 , NO и O_2 .

Сложный характер зависимостей скорости выделения NO ($m/z = 30$) (рис. 2) обусловлен последовательным удалением молекул азотной кислоты с ростом температуры [18]. Так, из приведенных на рис. 2 данных следуют очевидные различия в динамике термоллиза FeK/AMШ-S и FeK/AMШ-SP. В последнем случае заметно повышение температуры максимумов скорости выделения NO . Кроме того, анализ влияния температуры на скорость выделения NO свидетельствует об изменении количества выделяющегося NO для каждого интервала температур.

На рис. 3а и 3б представлены зависимости скоростей выделения NO от температуры для катализаторов FeK/AMШ-S и FeK/AMШ-SP, полученные аппроксимацией зависимости ионного тока от T суммой Гауссовских пиков. Видно, что при переходе от системы FeK/AMШ-S (рис. 3а) к FeK/AMШ-SP (рис. 3б) изменяется не только температура максимумов скорости выделения NO , но и распределение количества выделяющегося NO по температурам (площадь под пиками). На наш взгляд, наблюдаемые отличия в динамике термоллиза обусловлены явлениями массопереноса в катализаторе FeK/AMШ-SP с большей удельной поверхностью. Каждый пик на масс-спектрограммах (рис. 3) соответствует определенной стадии разложения нитрата железа и удаления нитрат-иона. Для образцов Fe/AMШ-S и Fe/AMШ-SP зависимости скорости выделения NO от температуры аналогичны (рис. 2 и 3).

Сравнительный анализ данных, приведенных в табл. 3 показал, что разложение нитрата железа в случае Fe/AMШ-S сопровождается значительным тепловым эффектом (ΔH), равным 1156.5 ккал/г, и остаточная масса (Δm) составляет 75.1%, в то время как для Fe/AMШ-SP тепловой эффект существенно ниже (491.61 ккал/г), а остаточная масса меньше (55.8%). Аналогичная закономерность наблюдается для промотированных калием образцов: ΔH составляет 1061.5 и 495.81 ккал/г, а Δm — 73.76 и 55.68% при 599.9°C для FeK/AMШ-S и FeK/AMШ-SP соответственно (табл.3). Т.е. для систем на основе шпинели AMШ-S остаточные массы оказались выше, а потери массы — ниже на ~20%, чем для систем на основе AMШ-SP. При этом состав выделяющихся газов был практически идентичен. Следовательно, в случае катализатора Fe/AMШ-S эндотермический эффект при разложении выражен существенно сильнее, чем для Fe/AMШ-SP, благодаря особенностям структуры носителя — разнице удельных поверхностей.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что разложение катализаторов на основе AMШ-S происходит при меньших температурах, чем образцов, содержащих в качестве носителя AMШ-SP. Очевидно, что пониженные температуры разложения нитрата железа и высокие тепловые эффекты для катализаторов, приготовленных с использованием носителя AMШ-S, способствуют образованию более крупных ча-

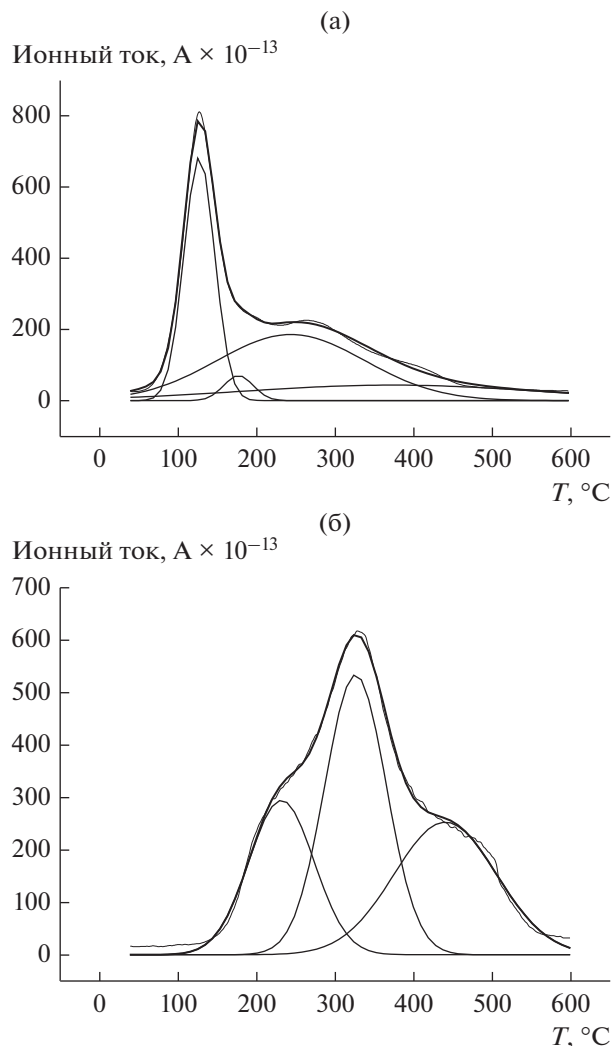


Рис. 3. Аппроксимация зависимости ионного тока от температуры суммой Гауссовских пиков для FeK/AMШ-S (а) и FeK/AMШ-SP (б).

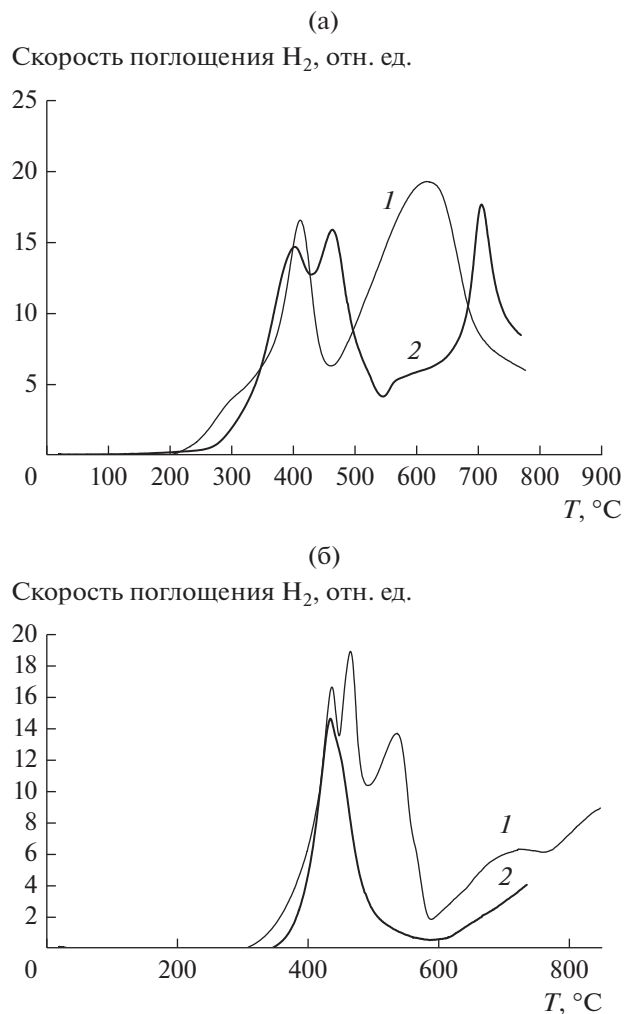


Рис. 4. Кривые ТПВ в токе 5% H_2/Ar : а – Fe/AMШ-S (1) и Fe/AMШ-SP (2); б – Fe/K/AMШ-S (1) и Fe/K/AMШ-SP (2).

стиц оксидов железа при нагревании по сравнению с образцами на основе AMШ-SP, что находится в соответствии с данными табл. 2.

Динамика топохимических превращений

Изучение динамики топохимических превращений, происходящих в Fe/AMШ-S, Fe/AMШ-SP, Fe/K/AMШ-S и Fe/K/AMШ-SP катализаторах, проводили магнитометрическим методом *in situ* путем регистрации изменения намагниченности в процессе протекающих реакций, сопровождаемых фазовыми превращениями [16].

На рис. 4а и 4б представлены профили температурно-программированного восстановления (ТПВ) катализаторов в смеси 5% H_2/Ar . Характер приведенных зависимостей отражает типичную последовательность процессов, протекающих на железосодержащих катализаторах и, как было показано ранее [16], соответствует реакциям пре-

вращения $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ и $FeO \rightarrow Fe$. В табл. 3 приведены температуры начала образования магнетита, вюститита и железа. Из табл. 4 следует, что промотирование катализаторов калием во всех случаях существенно повышает температуру начала восстановления и смещает положение пиков в высокотемпературную область, причем наиболее заметен сдвиг 1-го пика (на 50–90°C). Сравнение Fe-K-содержащих образцов на основе носителей AMШ-S и AMШ-SP свидетельствует, что для Fe/AMШ-SP температуры начала восстановления (280, 460 и 530°) также значительно (на 50–80°C) выше, чем для Fe/AMШ-S (200, 410 и 470°C). Этот факт подтверждает присутствие более мелких частиц гематита в случае FeK/AMШ-SP. Следует подчеркнуть, что при прокаливании термолит нитратов при нанесении их на AMШ-S протекает при более низкой температуре, и в результате, как уже было отме-

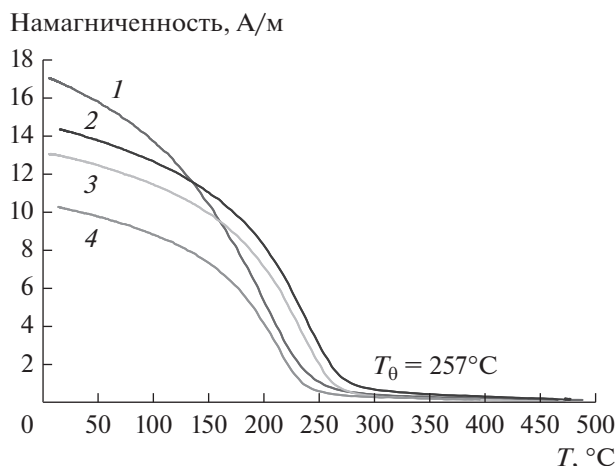


Рис. 5. Зависимости намагниченности от температуры для Fe-содержащих катализаторов на основе шпинели АМШ-S в токе аргона: 1 – Fe/АМШ-S, 2 – K/Fe/АМШ-S, 3 – Fe+K/АМШ-S, 4 – Fe/K/АМШ-S.

Таблица 4. Температуры (°С) начала восстановления катализаторов для реакций по данным ТПВ (5% H₂/Ar)

Образец	Стадии восстановления		
	Fe ₂ O ₃ → Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ → FeO	FeO → Fe
Fe/АМШ-S	200	410	470
K/Fe/АМШ-S	290	440	485
Fe/K/АМШ-S	310	445	580
FeK/АМШ-S	320	445	580
Fe/АМШ-SP	280	460	530
K/Fe/АМШ-SP	330	450	560
Fe/K/АМШ-SP	360	450	600
FeK/АМШ-SP	340	435	610

чено, образуются сравнительно более крупные частицы гематита, чем в случае носителя АМШ-SP.

Термомагнитный анализ позволяет определить качественный и количественный состав катализатора в среде инертного газа. На основании найденных значений температур Кюри и (или)

отсутствия перегибов на термомагнитных зависимостях можно делать вывод о присутствии одной или нескольких магнитных фаз в каталитической системе. Известно, что форма ТМК и значение температуры Кюри (T_0) зависят от размера частиц ферромагнетика [19], поэтому отличие найденных нами в настоящей работе значений T_0 от полученных для массивного вещества [19, 20], а также форма ТМК в области низких температур, возможно, объясняются малыми размерами наночастиц магнетика в синтезированных катализаторах.

Термомагнитные зависимости восстановленных в смеси CO/H₂ катализаторов на основе АМШ-S представлены на рис. 5. Из графиков следует, что значения намагниченности восстановленных катализаторов отличаются друг от друга более чем в 1.5 раза и возрастают в ряду: FeK/АМШ-S < Fe+K/АМШ-S < K/Fe/АМШ-S < Fe/АМШ-S. Вычисленные из графиков значения T_0 вышеуказанных образцов составили $257 \pm 5^\circ\text{C}$ и соответствуют T_0 карбида Хэгга $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ [19]. Характерно, что на термомагнитных зависимостях отсутствуют какие-либо перегибы, относящиеся к иным ферромагнитным фазам, кроме карбида $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$. Ранее в работе [3] упоминалось, что при активации железосодержащих катализаторов в CO происходит практическое полное превращение оксида железа в карбиды, крайне неустойчивые даже в присутствии восстановительной смеси реагентов.

В табл. 5 приведены магнитные параметры систем, полученные из зависимостей намагниченности от величины магнитного поля, и вычисленные значения содержания карбида $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ в образцах. Известно, что существует прямо пропорциональная зависимость между величиной намагниченности и содержанием в образце ферромагнитного компонента [16]. Зная массу навески, намагниченность восстановленного катализатора и удельную намагниченность $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, равную 140 А см²/г, можно рассчитать количество карбида Хэгга в образце [21]. Анализ данных табл. 5 свидетельствует, что максимальное значение намагниченности

Таблица 5. Магнитные параметры образцов

Образец	H _c , Э	J _R , А/м	J _S , А/м	J _R /J _S	T _{max} , °С (CO/H ₂)	β, %
15% Fe/АМШ-S	98	3.3	20	0.17	293	14.0
2% K/15% Fe/АМШ-S	439	5.5	15.5	0.35	334	11.0
15% Fe/2% K/АМШ-S	579	4.5	11.7	0.38	276	8.3
15% Fe + 2% K/АМШ-S	497	5.2	15.6	0.33	311	11.2
15% Fe/АМШ-SP	117	1.0	5.7	0.17	339	4.0
2% K/15% Fe/АМШ-SP	177	0.98	5.0	0.19	310	4.5
15% Fe/2% K/АМШ-SP	89	0.82	6.5	0.12	348	3.6
15% Fe + 2% K/АМШ-SP	61	0.8	6.67	0.12	328	4.7

Примечание. H_c – коэрцитивная сила; J_S – намагниченность насыщения; J_R – остаточная намагниченность, J_R/J_S – доля несуперпарамагнитных частиц в образце; β – степень карбидирования.

и наибольшее содержание карбида (14%) принадлежит в этой серии образцов катализатору Fe/AMШ-S. Характерно, что введение калия в образцы на основе AMШ-S приводит к некоторому уменьшению намагниченности и, следовательно, понижению количества карбида в катализаторах. Промотирование калием образцов Fe/AMШ-SP практически не влияет на намагниченность и содержание в них карбида. Тем не менее, расчет показал, что при прочих равных условиях количество образовавшегося карбида Хэгга в катализаторах на основе AMШ-S и AMШ-SP неодинаково – первом случае оно выше в 2–3 раза. Отношение $\beta(\text{Fe/AMШ-S})/\beta(\text{Fe/AMШ-SP})$ для непромотированных образцов составило 3.5. Анализ полевых зависимостей в ряде случаев позволяет сделать выводы о размерах частиц ферромагнетика. Если на полевой зависимости коэрцитивная сила (H_c) незначительна, т.е. практически отсутствует гистерезис, то система состоит преимущественно из суперпарамагнитных частиц. Если наблюдается гистерезис и H_c велика, то в системе присутствуют крупные частицы с размерами, отличными от суперпарамагнитных. Соотношение J_R/J_S позволяет произвести оценку доли несуперпарамагнитных частиц в катализаторе: чем меньше остаточная намагниченность J_R и коэрцитивная сила H_c , тем намагниченность насыщения J_S больше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать вывод, что по данным ДТА-ДТГ разложение Fe-катализаторов на основе AMШ с меньшей удельной поверхностью происходит при температурах ниже, нежели в случае AMШ с большей $S_{уд}$, что облегчает процесс разложения и, скорее всего, приводит к образованию более крупных частиц оксида железа. Анализ полученных результатов ТПВ (табл. 4) подтверждает, что чем крупнее частицы гематита, тем ниже температура начала восстановления в процессах $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ и $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ катализаторов – 200, 410 и 470°C для Fe/AMШ-S и 280, 460 и 530°C для Fe/AMШ-SP – и тем легче они восстанавливаются. А, значит, тем выше намагниченность восстановленного в синтез-газе катализатора, степень его восстановления, и, следовательно, больше количество образующегося карбида Хэгга (табл. 5). Действительно, использование в качестве носителя шпинели AMШ-S для железосодержащих катализаторов приводит при активации их в синтез-газе к образованию значительных количеств карбида Хэгга. Так, степень карбидирования β катализатора Fe/AMШ-S в 2–3 раза выше, чем для образцов на основе Fe/AMШ-SP (14 и 3.9% соответственно). Подобная закономерность отмечается и для промотированных катализаторов, приготовленных последовательным нанесением калия и железа.

Таким образом, особенности структурных свойств носителей – алюмо-магниевого шпинели AMШ-S и AMШ-SP – проявляются в различии удельных поверхностей носителей, что напрямую влияет на количество образовавшегося карбида Хэгга при активации железо-нанесенных катализаторов в процессе гидрирования CO.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность проф. П.А. Чернавскому за участие и внимание к работе и А.А. Мальшеву (г. Гамбург, Германия) за любезно предоставленные алюмо-магниевого шпинели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Brien R.J., Xu L., Bao S., Raje A., Davis B.H. // Appl. Catal. A: General. 2000. V. 196. P. 173.
2. Davis B.H. // Catal. Today. 2009. V. 141. P. 25
3. Li S., O'Brien R.J., Meitzner G.D., Hamdehd H., Davis B.H., Iglesia E. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 219. P. 215.
4. Dry M.E. Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2004. 533 p.
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., Safonova O.V., van Beek W., Sautet P., Weckhuysen B.M. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 14928.
7. Wan H., Wu B., Zhang C., Xiang H., Li Y. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2008. V. 283. P. 33.
8. Chonco Z.H., Lodya L., Claeys M., van Steen E. // J. Catal. 2013. V. 308. P. 363.
9. Girardon J.-S., Lermontov A.S., Gengembre L., Chernavskii P.A., Griboval-Constant A., Khodakov A.Y. // J. Catal. 2005. V. 230. P. 339.
10. Jalama K., Coville N.J., Xiong H., Hildebrandt D., Glasser D., Taylor S., Carley A., Anderson J.A., Hutchings G.J. // Appl. Catal. A: General. 2011. V. 395. P. 1.
11. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лермонтов А.С., Лунин В.В. // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 4. С. 243.
12. Rahmati M., Huang B., Max K., Mortensen Jr., Keyvanloo K., Fletcher T.H., Woodfield B.F., Hecker W.C., Argyle M.D. // J. Catal. 2018. V. 359. P. 92.
13. Barradas S., Caricato E.A., van Berge P.J., van de Loosdrecht J. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. V. 143. P. 55.
14. Горелук С.С., Скаков Ю.А., Пасторчев П.Н. Рентгенографический и электроно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 352 с.
15. Тейлор А. Рентгеновская металлография. М.: Металлургия, 1965. 310 с.
16. Chernavskii P.A., Pankina G.V., Lunin V.V. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. P. 579.
17. Chernavskii P.A., Lunin B.S., Zakharyan R.A., Pankina G.V., Perov N.S. // Inst. Exp Tech. 2014. V. 57. P. 78.
18. Melnikov P.A., Nascimento V.A., Arkhangelsk I.V., Zanoni Consolo L.Z., de Oliveira L.C.S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. P. 145.
19. Setwood P.W. Magnetochemistry. N. Y.: Interscience Publ., 1956. 465 p.
20. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1948. С. 256.
21. Чернавский П.А., Казак П.А., Панкина Г.В., Строкова Н.Е., Перфильев Ю.Д. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 251.