

АДСОРБЦИОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Fe/MgAl₂O₄-КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ СО, ПРОМОТИРОВАННОГО САМАРИЕМ

© 2024 г. Г. В. Панкина^{a, b, *}, А. Н. Харланов^{a, **}, П. А. Чернавский^{a, b, c}

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва, 119992, Россия

^bИнститут нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия

^cИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, 119991, Россия

* e-mail: pankina5151@inbox.ru

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

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 09.10.2023 г.

Принята к публикации 24.10.2023 г.

Исследованы модифицированные самарием Fe-содержащие катализаторы на носителе — алюмо-магниевого шпинели (MgAl₂O₄). Сопоставлены данные по адсорбционным и восстановительным свойствам катализаторов магнитным методом *in situ* и методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО показало, что основной формой Fe, образующей связь с СО, в не промотированном Fe/MgAl₂O₄, являются катионы Fe²⁺ как на поверхности оксида, так и на поверхности зародышей металлической фазы, а вклад комплексов с атомами Fe⁰ незначителен. Установлено, что промотирование самарием в соотношении Sm: Fe = 1:100 в катализаторе способствует эффективному восстановлению оксидов железа. Показано, что степень восстановления железа максимальна для катализатора, полученного нанесением самария на поверхность Fe-содержащего катализатора.

Ключевые слова: промотирование, самарий, Fe-нанесенные катализаторы, алюмо-магневая шпинель, адсорбция, ИК-спектроскопия адсорбированного СО, магнитный метод *in situ*

DOI: 10.31857/S0044453724080052, **EDN:** PKLSKY

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) считается ключевой технологией в химической промышленности, в процессе которого синтетический газ превращается в углеводороды с длинной цепью [1–3]. Железосодержащие композиты, как одни из наиболее эффективных катализаторов, востребованы благодаря своей достаточной устойчивости, высокой активности и селективности по СО₂ и относительно низкой стоимости [4,5]. Они должны отвечать таким основным требованиям, как, развитая удельная поверхность, высокая способность к восстановлению и оптимальный размер частиц металла.

Известно, что многие металлы оказывают промотирующее действие для железо нанесенных катализаторов. Например, присутствие калия в составе катализатора повышает активность и температуру начала восстановления Fe-содержащих катализаторов [6]. Промотирование марганцем повышает адсорбционную способность СО, что способствует образованию активных центров реакции

гидрирования СО, а именно, карбида железа Fe₅C₂, активного центра СФТ [7].

В последние годы появились работы по использованию в качестве промоторов редкоземельных металлов. Результаты показали, что промоторы — оксиды редкоземельных металлов, таких как La, Ce, Nd, Eu и Th — могут увеличивать дисперсность и стабильность катализаторов на основе железа [8]. Введение небольших количеств редкоземельного металла положительно сказывается на производительности Fe-содержащих катализаторов, тогда как чрезмерное содержание промотора значительно ингибирует процесс СФТ [9,10].

Ряд исследований было проведено с Sm и In в качестве промоторов Со- и Fe-содержащих катализаторов процесса восстановления СО₂ до метана и углеводородов. Так, присутствие In (в количестве 3 мас. %) усиливало адсорбцию СО₂ и повышало конверсию СО₂ [11,12]. Причем, процесс In₂O₃ → In → In₂O₃ оказал существенное влияние

на окисление и карбонизацию α -Fe в ходе предварительного восстановления и в процессе реакции [12].

Промотирующий эффект самария в концентрации 10 мас. % Ni-SBA-15 катализатора реформинга метана исследовали в работе [13]. Результаты РФА и БЕТ показали, что при добавлении более 0.5 мас. % Sm уменьшалась площадь поверхности катализатора и размер частиц, однако, повышалась активность и стабильность катализатора [13]. Среди промотированных катализаторов наибольшую каталитическую активность и стабильность показал 3 мас. % Sm-10Ni-SBA-15. Анализ методом ТПВ образца 3 мас. % Sm-10Ni-SBA-15 показал, что добавление Sm усиливает взаимодействие частиц NiO с носителем и способствует диспергированию частиц NiO, но также увеличивает количество отложившегося кокса [13].

В работе [14] исследованы FeMn-содержащие катализаторы СФТ, промотированные самарием методом соосаждения. Обнаружено, что по сравнению с не промотированным катализатором, FeMnSm-содержащий катализатор демонстрировал высокую удельную площадь поверхности. Кроме того, Sm может способствовать образованию Fe_5C_2 , который является активной фазой синтеза ФТ. Самарий также может повышать основность катализаторов и подавлять способность к адсорбции H_2 , что ингибирует реакцию гидрирования и превращение олефинов в парафины. При оптимальном отношении Sm к Fe, составившем 1%, наблюдали повышение конверсии CO с 63.4 до 70.4% [14].

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния Sm на поверхностные, адсорбционные и магнитные свойства катализаторов на основе Fe/MgAl₂O₄ реакции гидрирования CO, приготовленных различными методиками введения промотора в состав катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы готовили методами последовательной и совместной пропитки носителя — алюмо-магниевого шпинели — растворами $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Концентрация железа в получаемых сложных системах была постоянной и составляла 15 мас. %.

В качестве носителя использовали алюмо-магневую шпинель вида $\text{Al}_x\text{Mg}_y\text{O}_z$ фирмы "SASOL Germany GmbH" марки Puralox MG 30, Spinel(S) с $S_{\text{уд.}} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$ фракции с размером частиц $<0.08 \text{ мм}$ [15].

Катализаторы сушили при 80°C в течение 1 ч в роторном испарителе, а затем прокаливали в токе азота в программируемом режиме в течение

4 ч при 450°C (объемная скорость потока азота 1200 ч⁻¹, скорость нагрева 8°C/мин). Процедуру сушки и отжига повторяли после каждого акта пропитки солями нитратов соответствующих металлов.

Методом последовательного нанесения были приготовлены две группы образцов. В первой группе железо наносилось на предварительно модифицированную самарием поверхность алюмо-магниевого шпинели (далее в тексте — нанесение железа поверх самария), во второй группе самарий наносился на поверхность готового железа содержащего катализатора (далее в тексте — нанесение самария поверх железа). В первом случае модифицированный носитель готовили следующим образом: алюмо-магневую шпинель MgAl_2O_4 пропитывали водным раствором $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ заданной концентрации (из расчета 0.15 мас. % самария в готовом катализаторе). Затем носитель сушили в роторном испарителе в описанных выше условиях, после этого высушенный носитель помещали в кварцевый реактор с целью разложения нитрата самария. Прокаливание проводили в муфельной печи с использованием контроллера температуры при 450°C в течение 3 ч в температурно-программированном режиме (скорость нагрева 7°C/мин) в атмосфере азота (скорость потока газа составляла 10 мл/с). Приготовленный таким образом носитель затем пропитывали раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ из расчета 15 мас. % Fe с последующими процедурами сушки и прокаливания в описанных выше условиях. Полученный таким методом катализатор обозначен как Fe/0.15Sm/S.

Не содержащий самария катализатор был приготовлен пропитыванием алюмо-магниевого шпинели раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ из расчета 15 мас. % Fe в готовом катализаторе также с последующими процедурами сушки и прокаливания в описанных выше условиях. Катализатор обозначен как Fe/S.

При нанесении самария поверх железа катализатор Fe/S пропитывали раствором $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из расчета 0.15 мас. % самария, сушили и прокаливали в тех же режимах. Катализатор обозначен как 0.15Sm/ Fe/S.

При совместном методе нанесения железа и самария носитель MgAl_2O_4 пропитывали смесью водных растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ заданной концентрации (из расчета содержания Sm — 0.15 или 1.5 мас. %, железа 15 мас. %), сушили в роторном испарителе и прокаливали в описанном выше режиме. Катализаторы обозначены как (Fe+0.15Sm)/S, (Fe+1.5Sm)/S, соответственно.

Согласно данным [14] существует оптимальная концентрация модифицирующего элемента и увеличение его концентрации в системе может ухудшать ее адсорбционные и каталитические свойства. Для сравнения в дополнение к образцу

с концентрацией самария 1.5% (совместным нанесением самария и железа на носитель) был приготовлен образец дополнительным нанесением 0.15% самария на поверхность системы (Fe+0.15Sm)/S. Этот образец обозначен как 0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S. Суммарная концентрация самария составила 0.3 мас. %.

Все образцы тщательно измельчали в агатовой ступке до порошкообразного состояния и отбирали фракции размером гранул < 0.08 мм.

ИК-спектральное исследование

Инфракрасные спектры диффузного отражения регистрировали на ИК- фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker). Порошкообразную фракцию исследуемого образца помещали в кварцевую ампулу с окошком из CaF_2 и прокачивали 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 длительно выдерживали 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 OPUS6.0 (Bruker). Для улучшения качества малоинтенсивных спектров осуществляли цифровое вычитание шума.

Магнитометрические измерения *in situ*

Магнитометрический метод включает температурно-программируемое восстановление в H_2 (ТПВ) с одновременной регистрацией намагниченности *in situ* и магнитную гранулометрию (зависимости намагниченности от величины магнитного поля). Образцы исследовали на оригинальном вибрационном магнитометре (лабораторная установка) в режиме *in situ* для измерения намагниченности ферромагнитных компонентов, образующихся в ходе химической реакции [16]. Железо обладает значительным магнитным моментом, что и обуславливает намагниченность образцов. В ходе восстановления в водороде при изменении температуры во времени намагниченность (J) изменяется, что позволяет следить за динамикой процесса восстановления во времени (dJ/dT), где температура линейно зависит от времени. При этом величина фиксируемой намагниченности пропорциональна концентрации ферромагнетика.

Катализаторы массой 20 мг восстанавливали в токе H_2 при нагреве до температуры 600°C и скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ 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* [16]. Исследуемый образец неподвижно фиксировали между двумя мембранами из пористого кварца и при нагреве непрерывно с частотой 1 Гц регистрировали изменение намагниченности. Перед каждым экспериментом магнитометр калибровали по эталону — образцу железа марки «ос.ч.». После восстановления образцы охлаждали в токе газа-восстановителя H_2 со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Затем при комнатной температуре снимали зависимости намагниченности J от величины магнитного поля H с целью определения намагниченности насыщения J_s , остаточной намагниченности J_r и коэрцитивной силы H_c .

Катализаторы массой 20 мг также восстанавливали в токе H_2 при нагреве до температуры 400°C и скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, а затем следили за изменением намагниченности в изотермических условиях при $T=400^\circ\text{C}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Магнитометрический метод *in situ* применяли для выяснения влияния присутствия Sm на восстановительную способность железа. При помощи метода магнитометрии можно охарактеризовать процессы, протекающие как на поверхности, так и в объеме катализатора.

На рис. 1а приведены зависимости намагниченности J от температуры T при восстановлении катализаторов Fe/S, Fe/0.15Sm/S, (Fe+0.15Sm)/S, (Fe+1.5Sm)/S, 0.15Sm/Fe/S и 0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S в водороде. На рис. 1б приведены начальные участки этих зависимостей. Из представленных данных видно, что намагниченность восстановленных катализаторов, промотированных Sm, в 1.5–2 раза выше не промотированного Fe/S, а следовательно, выше и их степень восстановления. Причем, в линейке промотированных Sm катализаторов наиболее эффективно восстанавливаются катализаторы 0.15Sm/Fe/S и Fe/0.15Sm/S. Кроме того, наименьшая температура начала восстановления T и температура максимума T_{max} наблюдаются для системы 0.15Sm/Fe/S, которые составляют 267°C и 300°C соответственно (рис. 1, кривая 3, табл. 1). На рис. 2а приведены зависимости изменения степени превращения α -гематита в магнитную фазу от времени t для катализаторов, а на рис. 2б — начальные участки этих зависимостей. Примечательно, что для 0.15Sm/Fe/S имеет место ярко выраженная стадия образования вюстита — плато, следовательно, восстановление происходит по упрощенной схеме: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Ранее показано [16], что восстановление гематита в системах с нанесенным железом традиционно происходит по схеме: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

Для определения магнитных характеристик систем был применен метод магнитной

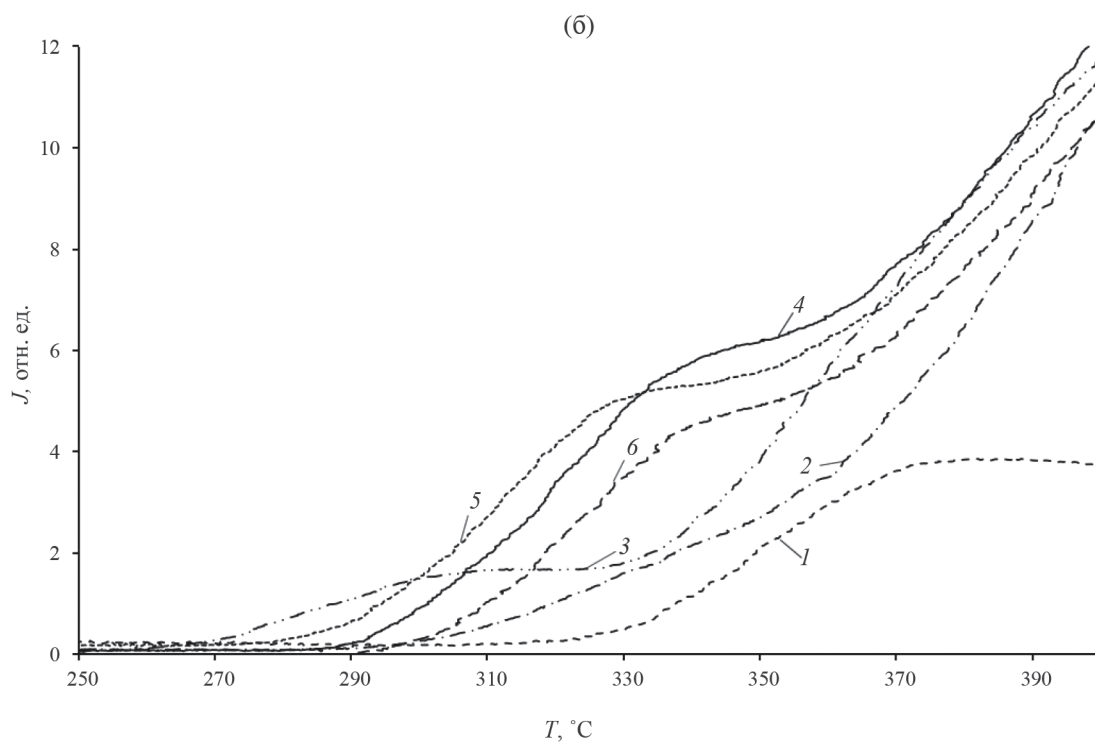
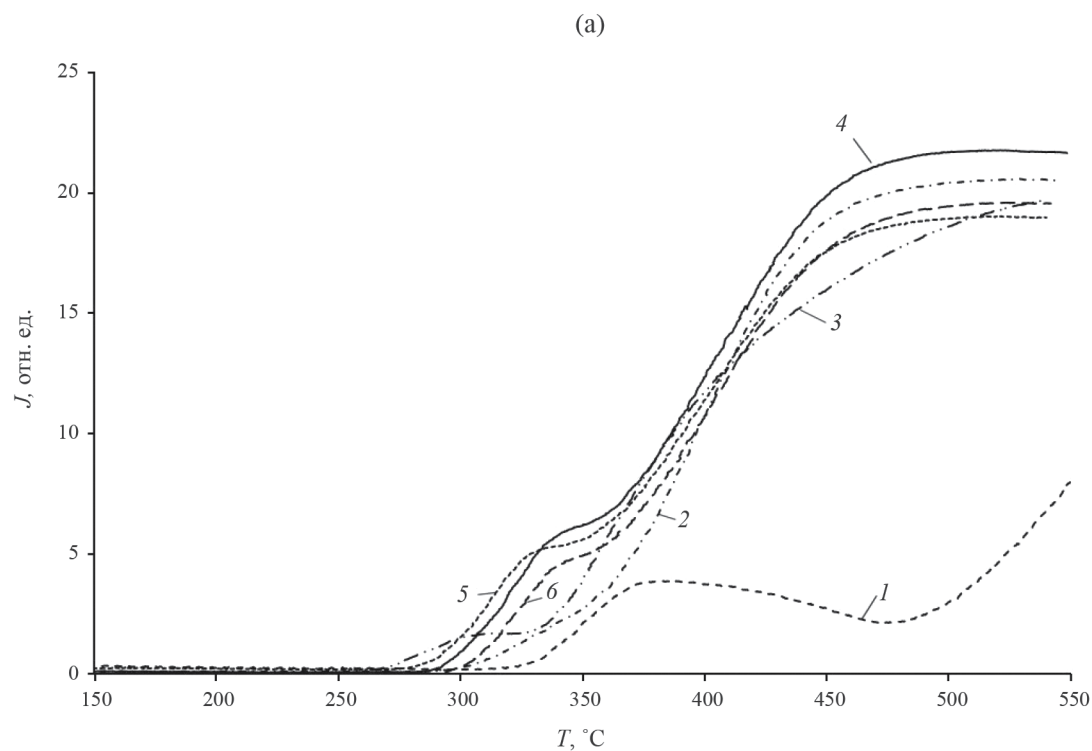


Рис. 1. Зависимости намагниченности J от температуры T при восстановлении катализаторов в водороде (а) и начальный участок этих зависимостей (б) для: Fe/S (1), (Fe+1.5Sm)/S (2), 0.15Sm/Fe/S (3), Fe/0.15Sm/S (4), (Fe+0.15Sm)/S (5) и 0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S (6).

Таблица 1. Магнитные параметры исследованных катализаторов

Катализатор	T_0 , °C	$T_{\max}$, °C	J_s , эл. магн. ед/г	J_r , эл. магн. ед/г	H_c , Э	γ_1	γ_2
Fe/S	300	380	15.3				
(Fe+1.5Sm)/S	290	—	27.0	9.5	579	0.7	0.3
0.15Sm/Fe/S	267	300	27.7	11	639	0.8	0.2
Fe/0.15Sm/S	285	345	27.0	8.9	631	0.66	0.34
(Fe+0.15Sm)/S	278	332	22.6	8.2	598	0.73	0.27
0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S	295	345	26.9	9.0	552	0.67	0.33

Обозначения: T_0 — температура начала восстановления оксидов железа, $T_{\max}$ — температура в точке максимума кривой восстановления, J_s — намагниченность насыщения, J_r — остаточная намагниченность, H_c — коэрцитивная сила, γ_1 — доля не суперпарамагнитных частиц в системе, равная $2J_r/J_s$, γ_2 — доля суперпарамагнитных частиц в системе, равная $1-2J_r/J_s$.

гранулометрии. Для восстановленных в H_2 катализаторов проводили измерения намагниченности от величины магнитного поля $J-H$ и имеющих вид петли гистерезиса. Из петли гистерезиса определяли коэрцитивную силу H_c , намагниченность насыщения J_s и остаточную намагниченность J_r . Величину магнитного поля H изменяли в диапазоне от 300 Э до ± 8 кЭ. Намагниченность насыщения находили путем экстраполяции намагниченности к нулевому полю и, полагая намагниченность насыщения массивного Fe $J_s = 218 \pm 2$ эл. магн. ед/г, рассчитывали содержание восстановленного железа в образце с учетом массы навески (табл. 1). Известно, что отсутствие коэрцитивной силы ($H_c = 0$) или гистерезиса свидетельствует о наличии в системе исключительно суперпарамагнитных частиц железа [16]. Ранее нами методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что для системы Fe/S (15 мас. % Fe) средний размер частиц восстановленного железа составляет 9.0 нм [17]

В работе [18] показано, что коэрцитивная сила экстремально (параболически) зависит от размера частиц Fe, причем максимуму коэрцитивной силы H_c соответствует $d_{кр.} = 20$ нм (рис. 3). При размерах частиц железа $d_{кр.} \leq 20$ нм область средних размеров частиц Fe лежит в левой части параболы, а именно, в области суперпарамагнитных и однодоменных частиц. Для таких частиц справедливо отношение:

$$\gamma = 2J_r/J_s,$$

где J_r — остаточная намагниченность, J_s — намагниченность насыщения, а γ — доля не суперпарамагнитных частиц в системе [16]. Магнитные параметры приведены в табл. 1.

Анализ этих данных показывает, что в промотированных самарием катализаторах велика доля не суперпарамагнитных частиц по отношению к доле суперпарамагнитных. Так, для 0.15Sm/Fe/S соотношение $\gamma_1:\gamma_2 = 4:1$, что свидетельствует о наличии в системе большой доли однодоменных (более

крупных) частиц с $7 \text{ нм} < d_{кр.} < 20 \text{ нм}$, процесс восстановления которых начинается раньше и протекает легче, чем мелких частиц. Показательно, что для 0.15Sm/Fe/S температура составляет 267°C и отмечена наибольшая величина $H_c = 639$ Э. Для сравнения для Fe/S $T_{нач. \text{восст.}} = 300^\circ\text{C}$. Доля крупных частиц железа растет в ряду: Fe/0.15Sm/S < 0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S < (Fe+1.5Sm)/S < (Fe+0.15Sm)/S < 0.15Sm/Fe/S.

Удельную площадь поверхности железа рассчитывали по формуле:

$$S_{уд.} = 6M/\rho d,$$

где M — соответствующая масса Fe⁰ в граммах на грамм катализатора, ρ — плотность железа, равная 7.8 г/см³, $d_{кр.}$ — средний размер частиц железа, равный 9 нм [18]. Из предположения сферической формы частиц Fe при заданном условии $d = 9$ нм рассчитаны величины удельной поверхности и удельного объема, а также количество (%) восстановленного железа в H_2 в изотермических условиях $T=400^\circ\text{C}$, приведенные в табл. 2.

При промотировании самарием в концентрации 0.15 мас. % всеми использованными методами происходит увеличение как удельной поверхности, так и удельного объема металлического железа. Для наглядного представления эти данные представлены в виде гистограммы на рис. 3. При этом параметры увеличиваются максимально для способа последовательного нанесения самария поверх железа (0.15Sm/Fe/S). Для этого образца также отмечено максимальное содержание железа после его восстановления в изотермических условиях (12%), тогда как при нанесении железа поверх самария (Fe/0.15Sm/S) содержание железа после восстановления составляет 6%. При промотировании катализаторов самарием в концентрации 1.5% и 0.3% содержание железа после восстановления минимально (4%) (табл. 2).

Для определения структурного и электронного состояния катионов и атомов железа на поверх-

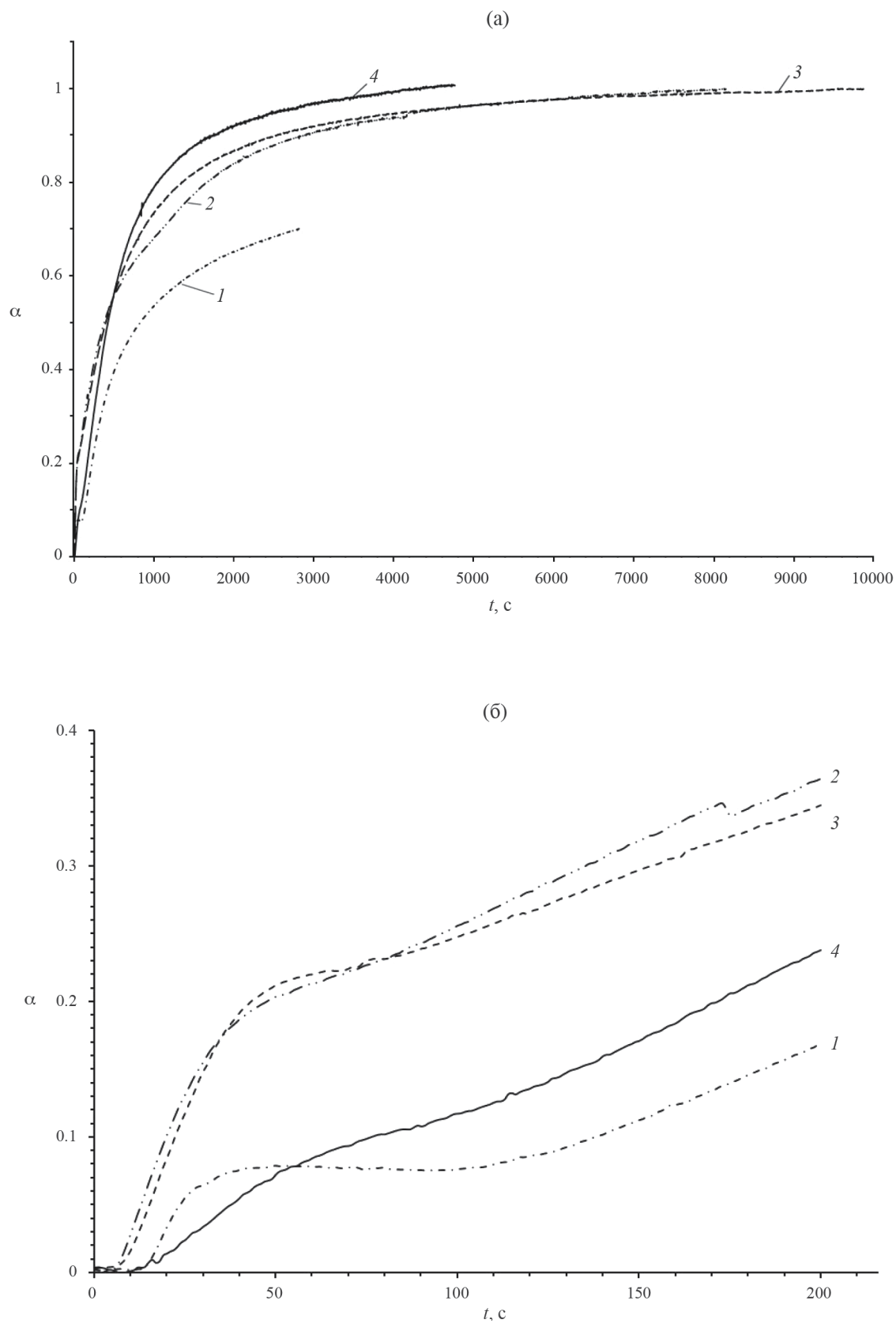


Рис. 2. Зависимости изменения степени превращения α от времени t (а) и начальный участок этих зависимостей (б) для: 0.15Sm/Fe/S (1), Fe/0.15Sm/S (2), (Fe+0.15Sm)/S (3), (Fe+1.5Sm)/S (4).

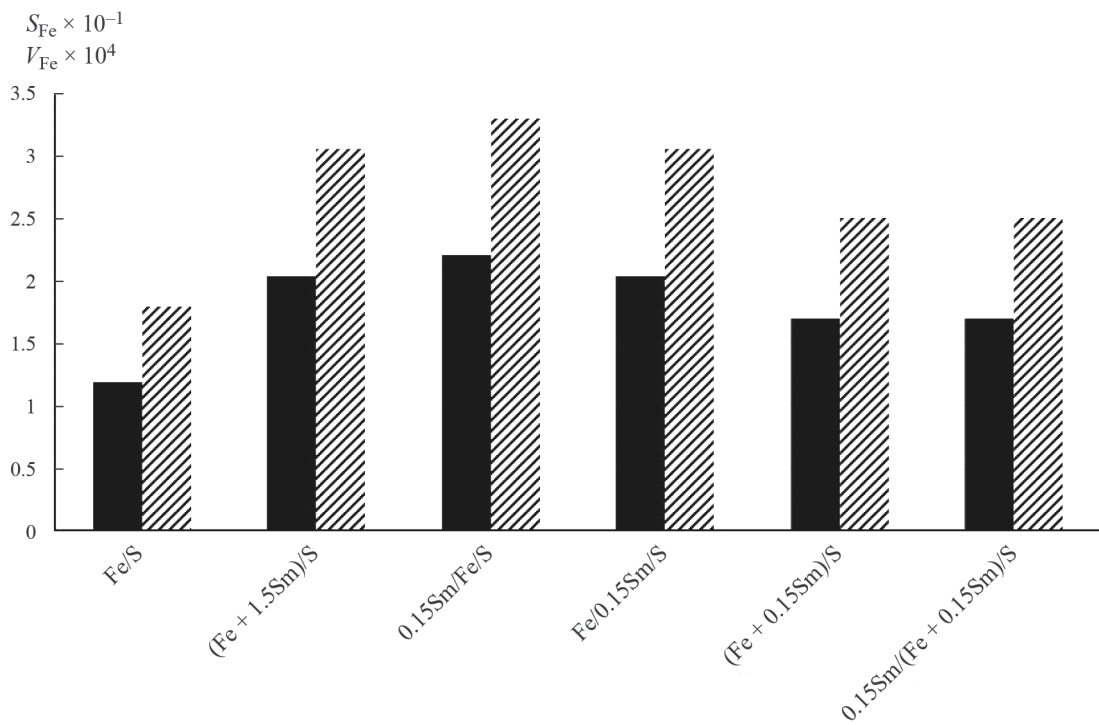


Рис. 3. Величина удельной поверхности и объем частиц металлического железа для полученных образцов: — $S_{Fe} \times 10^{-1} \text{ м}^2/\text{г}$, — $V_{Fe} \times 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таблица 2. Содержание и расчетные величины удельной поверхности S_{Fe} и удельного объема V_{Fe} частиц металлического железа на грамм катализатора

Катализатор	$m_{Fe}, \text{ г/г}$	$S_{Fe}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{Fe} \times 10^3, \text{ см}^3/\text{г}$	% Fe, при $T=400^\circ\text{C}$
Fe/S	0.07	11.9	0.18	8.0
(Fe+1.5Sm)/S	0.12	20.4	0.306	4.0
0.15Sm/Fe/S	0.13	22.1	0.33	12.0
Fe/0.15Sm /S	0.12	20.4	0.306	6.0
(Fe+0.15Sm)/S	0.10	17	0.25	9.0
0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S	0.10	17	0.25	—

ности был использован метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Использование СО в качестве молекулы-зонда позволяет дифференцировать катионы в различной степени окисления, определять их электроноакцепторные свойства и оценивать их координационное окружение. Кроме того, СО является одним из реагентов в реакции СФТ, что позволяет нам используя СО одновременно как восстановитель и как зонд, чтобы исследовать начальный этап восстановления железа на поверхности катализаторов. Спектры адсорбированного при комнатной температуре СО образованы суперпозицией нескольких полос поглощения (пп). После длительной экспозиции на воздухе основной желе-

зосодержащей фазой является оксид железа Fe_2O_3 . Однако, согласно данным литературных источников [19–21], катионы Fe^{3+} не образуют карбонильных комплексов, т.к. эти катионы находятся в координационно насыщенном состоянии и не способны образовывать устойчивых при комнатной температуре комплексов с молекулами со слабыми электронно-донорными свойствами. Поэтому наблюдаемые в высокочастотной области спектра полосы поглощения относят к карбонильным комплексам с координационно ненасыщенными (КН) катионами Fe^{2+} .
На рис. 4а приведены разностные ИК-спектры СО, адсорбированного при комнатной температуре

и давлениях 5, 20 и 50 Торр на поверхности катализатора Fe/S. Спектры образованы суперпозицией нескольких групп полос поглощения (пп). В высокочастотной области спектра наблюдается суперпозиция, образованная пп 2205 см⁻¹ карбонильных комплексов с изолированными катионами Fe²⁺ [19], 2190–2187 см⁻¹ отвечающая адсорбции CO на кластерах типа [FeOFe]²⁺ [22]. Полосу 2157–2161 см⁻¹ мы относим к комплексам с катионами железа, входящими в алюминат железа [22, 23]. В низкочастотной области спектра наблюдается интенсивная суперпозиция нескольких пп с максимумом при 2119–2124 см⁻¹. Полоса 2119–2124 см⁻¹ может быть отнесена к адсорбции CO на структурах типа Fe²⁺–O в окружении атомов металлического железа [23]. Одновременно можно выделить небольшой вклад пп 2128–2130 см⁻¹, относимой к тетракарбонильным формам адсорбции на Fe+ [24]. Как было показано в [25], такое электронное состояние железа может быть стабилизировано карбонильным окружением. На склоне интенсивной пп 2119–2124 см⁻¹ выделяется слабый вклад пп 2108 см⁻¹ и 2098 см⁻¹, которые также могут быть отнесены к адсорбции на кластерах типа Fe²⁺–O в окружении атомов Fe⁰, по-видимому, отличающихся локальным окружением [25]. Малоинтенсивная пп при 2075 см⁻¹ относится к комплексам типа Fe⁰–O, а 2021–2027 см⁻¹ – к адсорбции на атомах Fe⁰ [23]. Наблюдаются также пп суб-карбонильных форм адсорбции CO с частотами 1960–1967 и 1930–1935 см⁻¹ [19].

Таким образом основной формой железа, образующего связь с CO, являются катионы Fe²⁺ как на поверхности оксида (пп 2205–2187 см⁻¹) так и на поверхности зародышей металлической фазы (пп 2119–2098 см⁻¹). Вклад комплексов с атомами железа Fe⁰ незначителен.

Введение самария нанесением на сформировавшуюся поверхность оксида железа (0.15Sm/Fe/S) приводит к уменьшению интенсивности всех пп карбонильных комплексов (рис. 4б). Заметно уменьшается вклад пп 2205–2206 см⁻¹ комплексов с изолированными КН Fe²⁺ и пп 2186–2191 см⁻¹ комплексов с кластерами [FeOFe]²⁺ на поверхности оксида по отношению к интенсивности пп комплексов с Fe²⁺ в металлическом окружении (суперпозиция пп 2123–2124 и 2116 см⁻¹). Полосы поглощения, характерные для комплексов с Fe⁰ и суб-карбонильные формы адсорбции вносят такой же вклад, как и для образца без самария. Следовательно, введение самария уменьшает количество

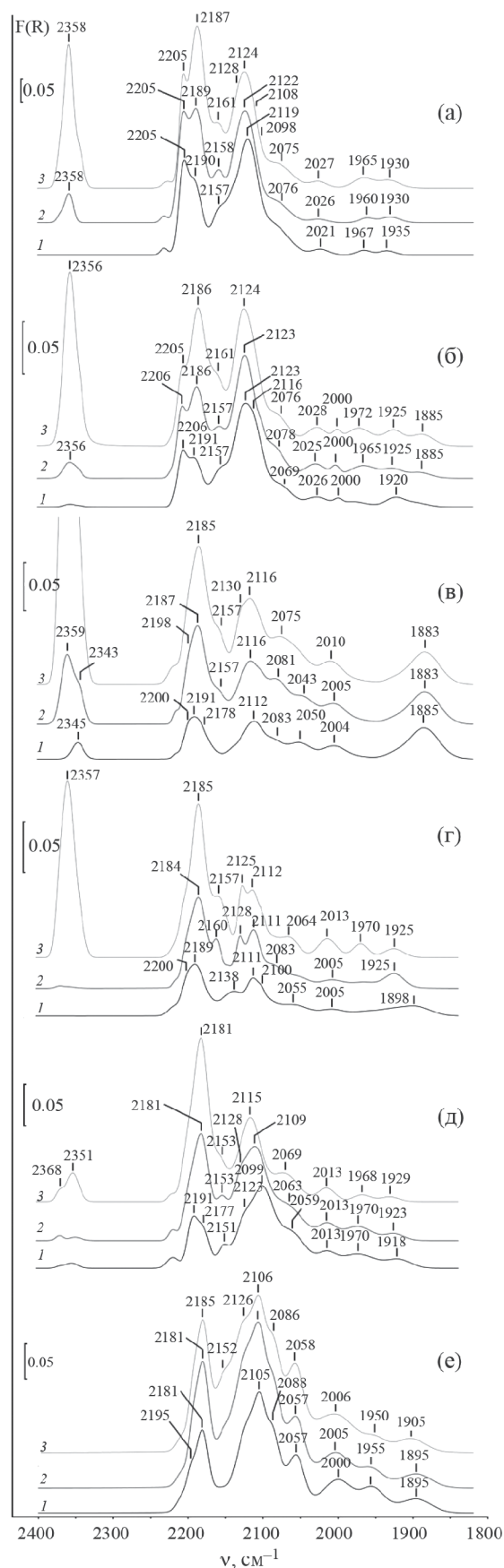


Рис. 4. Разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах: Fe/S (а), 0.15Sm/Fe/S (б), Fe/0.15Sm/S (в), (Fe+0.15Sm)/S (г), (Fe+1.5Sm)/S (д), 0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S (е). Давление CO: 5 (1), 20 (2), 50 Торр (3).

центров адсорбции, связанных с оксидом железа по отношению к количеству центров адсорбции на зародышах металлической фазы на поверхности.

Нанесение железа на предварительно модифицированный аналогичным количеством самария носитель (Fe/0.15Sm/S) приводит к значительному изменению вида спектра адсорбированного СО по сравнению с адсорбцией на Fe/S (рис. 4в). Существенно уменьшается вклад комплексов с изолированными КН катионами Fe^{2+} . Основной вклад вносят пп 2185–2191 см^{-1} комплексов с кластерами $[\text{FeOFe}]^{2+}$ и 2178 см^{-1} комплексов с кластерами $[\text{FeO}]^{2+}$ [22,25]. Можно выделить вклад пп 2157 см^{-1} , которая значительно уширена. Мы считаем, что наблюдаемая пп является суперпозицией. Полоса поглощения при 2112–1216 см^{-1} значительно уширена за счет вклада пп при 2130 см^{-1} , относимой нами к тетракарбонилам на Fe+. Заметно больший вклад вносят пп 2075–2081 и 2043–2050 см^{-1} , соответствующие комплексам с Fe^{2+} и Fe0 на зародышах металлической фазы соответственно, и пп 2004–2010 см^{-1} комплексов СО с атомами Fe0. Заметно больше также вклад пп субкарбонильных форм адсорбции с частотой при 1885 см^{-1} .

В итоге, для этой системы характерно меньшее количество изолированных катионов (характерных для окисленного состояния железа) и большее металлической фазы по сравнению с Fe/S и 0.15Sm/Fe/S. Уширение наблюдаемых полос поглощения указывает на неоднородность структуры поверхности. Вклад пп субкарбонильных форм адсорбции СО указывает на присутствие крупных частиц металлического железа. Это хорошо согласуется с данными магнитометрии — для этого образца наблюдается наибольшее содержание крупных частиц металлического железа после восстановления в изотермических условиях. Можно ожидать, что и в слабо восстановительной среде термовакуумной обработки доля крупных частиц восстановившегося железа для этого образца должно быть больше.

При совместном нанесении железа и самария (система (Fe+0.15Sm)/S) вклад комплексов с изолированными КН Fe^{2+} также незначителен (рис. 4г). Основной вклад вносит пп 2180–1289 см^{-1} комплексов с $[\text{FeOFe}]^{2+}$. При малых заполнениях заметна пп 2200 см^{-1} . Мы относим эту пп к комплексам с изолированными катионами Fe^{2+} , однако частота ее существенно ниже, чем для комплексов на поверхности ранее рассмотренных систем. Также присутствует пп 2157–2160 см^{-1} комплексов на алюминате железа. В низкочастотной части спектра наблюдаются две хорошо разрешенные пп 2125–2128 и 211–2112 см^{-1} , которые могут быть отнесены к тетракарбонилам на Fe+ и комплексам с $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ на зародышах металлической фазы. В то же время вклад комплексов

с Fe0 (пп 2055–2064 см^{-1} комплексов на кластерах Fe0-O и 2005–2013 см^{-1} — комплексов с Fe0 на зародышах металлической фазы) заметно ниже. Однако вклад субкарбонильных форм адсорбции СО в спектре больше, чем для систем Fe/S и 0.15Sm/Fe/S, но меньше, чем для системы Fe/0.15Sm/S. Можно предположить, что на поверхности присутствуют частицы металлического железа более крупные, чем в первых двух образцах и менее крупные, чем в последнем. Это согласуется с данными магнитометрии.

Для всех образцов наблюдается интенсивная пп 2355–2365 см^{-1} координированных катионами Fe^{2+} молекул CO_2 . Диоксид углерода может образовываться в результате окисления СО адсорбированным кислородом и кислородом гидроксильных групп [19]. Наиболее значительный вклад CO_2 наблюдается для образца Fe/0.15Sm/S.

Таким образом, модифицирование поверхности шпинели самарием перед нанесением железа, как и совместное нанесение железа и самария оказывает существенное влияние на свойства поверхности полученных систем. Отметим, что в случае нанесения железа на модифицированный носитель получается поверхность более реакционно способная в реакции окисления СО при комнатной температуре. Адсорбционные свойства системы, полученной модифицированием уже сформированной поверхности железа — 0.15Sm/Fe/S — наоборот, наиболее близки к свойствам не модифицированной системы.

Сравним катализаторы, полученные по одной методике, но различающиеся концентрацией самария в 10 раз — образцы (Fe+0.15Sm)/S и (Fe+1.5Sm)/S. Для обоих образцов вклад пп комплексов с изолированными Fe^{2+} незначителен (рис. 4д–е). Однако, для системы (Fe+1.5Sm)/S в низкочастотной области суперпозиция полос шире, и если при малых заполнениях доминирует суперпозиция пп с максимумом при 2099 см^{-1} (преимущественный вклад карбонильных комплексов с $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$), то с увеличением давления СО вклад этой пп снижается и доминирует пп при 2115 см^{-1} , которая также соответствует аналогичным структурам. Вероятно, происходит перестройка локального окружения катионов в присутствии карбонильных комплексов. Также при увеличении концентрации самария в 10 раз уменьшается вклад в спектр пп комплексов СО с Fe^0 (пп 2065 см^{-1} и ниже).

Другой способ увеличения концентрации самария в системе — нанесение дополнительной концентрации Sm на поверхность — система 0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S — дает схожий эффект, однако для этой системы вклад пп комплексов СО с Fe0 выше, чем для (Fe+1.5Sm)/S. Эти результаты согласуются с данными магнитометрии — доля

восстановленного железа после восстановления в изотермических условиях для этих двух образцов минимальна. Интенсивность пп координированного поверхностью CO_2 для этих образцов также заметно ниже.

Дополнительную информацию об изменении основных свойств кислорода поверхности под воздействием модифицирования можно получить из анализа продуктов реакции CO . Заметим, что одновременно с появлением полос 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 данным [22] возможно несколько путей образования карбонатоподобных структур на поверхности: через диссоциацию CO на небольших частицах FeO , через реакцию CO с гидроксильными группами с образованием CO_2 [$\text{CO} + \text{OH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{H}_2$] или через образование формиата [$\text{CO} + \text{OH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{HCOO}_{\text{ads}}$] [26]. Формирование карбонатов, как правило, не влияет на спектр карбонильных комплексов [27].

Поскольку карбонаты образуются в результате реакции CO на поверхности, интенсивность наблюдаемых полос поглощения зависит как от концентрации поверхностного кислорода, так и от реакционной способности поверхности. Поэтому значимой для нас информацией является только соотношение интенсивностей полос, которое корректно отражает соотношение концентраций различных форм кислорода поверхности, вступающих в реакцию.

Так как в спектре наблюдаются интенсивные полосы поглощения CO_2 , координированного катионами поверхности, можно предположить, что основным путем образования карбонатов является взаимодействие адсорбированного диоксида углерода с анионами кислорода поверхности. В то же время, нельзя исключать, что еще одним путем образования карбонатов является образование карбоксилат-иона на частицах металлического железа с последующей его миграцией на поверхность оксида.

При взаимодействии формируются несколько типов карбонатоподобных структур (табл. 3). Взаимодействие с сильноосновным кислородом сопровождается образованием симметричных карбонатов, для которых характерна одна пп при $1420\text{--}1425 \text{ см}^{-1}$. Кроме этого, формируются еще несколько типов карбонатов: мондентатный с расщеплением между компонентами $\Delta\nu \sim 100\text{--}190 \text{ см}^{-1}$ и бидендентатные карбонаты, характеризующиеся расщеплением между компонентами: $\Delta\nu \sim 220\text{--}250 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu \sim 320\text{--}440 \text{ см}^{-1}$ (табл. 3). С уменьшением основности

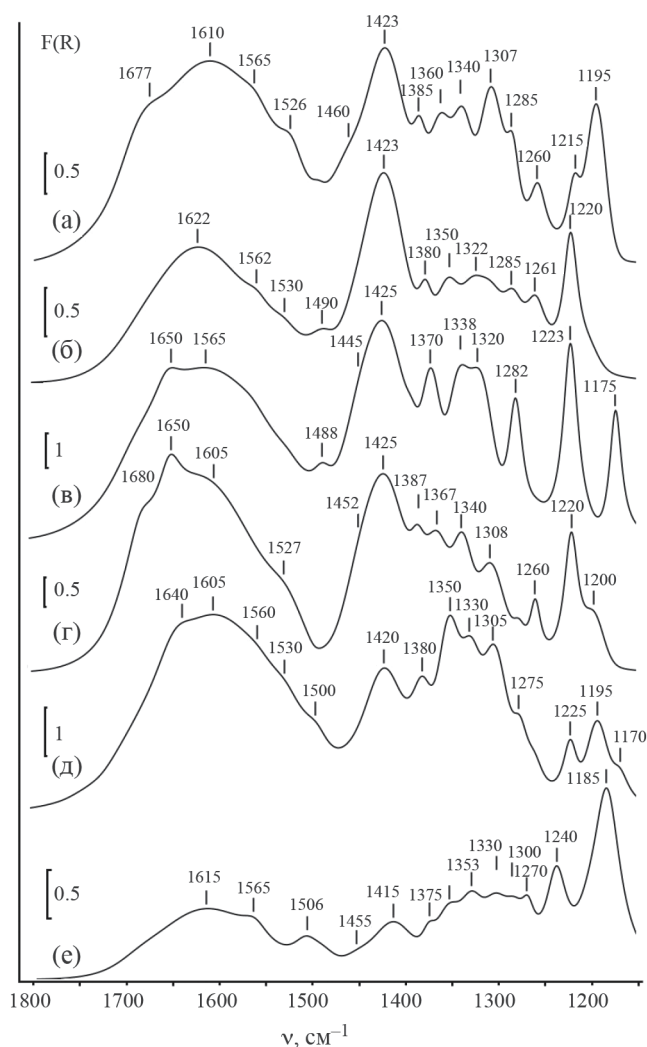


Рис. 5. Разностные ИК-спектры карбонатоподобных структур, возникающих в атмосфере CO : Fe/S (а), 0.15Sm/Fe/S (б), Fe/0.15Sm/S (в), $(\text{Fe}+0.15\text{Sm})/\text{S}$ (г), $(\text{Fe}+1.5\text{Sm})/\text{S}$ (д), $0.15\text{Sm}/(\text{Fe}+0.15\text{Sm})/\text{S}$ (е). Давление CO — 50 Торр.

кислорода поверхности увеличивается величина расщепления в дублете [19, 27, 28].

Нанесение самария на сформированную поверхность оксида железа сопровождается увеличением относительного вклада симметричных карбонатов и уменьшением вклада мондентатных, что свидетельствует об усилении основных свойств кислорода поверхности. Введение самария путем предварительного модифицирования носителя и совместным нанесением не оказывает значимого влияния на основные свойства. С другой стороны, введение самария в концентрации 1.5 мас. % или нанесение дополнительного его количества наоборот, несколько понижает основные свойства поверхности.

Таблица 3. Спектральные проявления и типы карбонатных соединений, образующихся на поверхности катализаторов

Положение полос дублета ν , см^{-1}	Расщепление $\Delta\nu$, см^{-1}	Интерпретация
Fe/S		
1423 1460, 1385 1526*, 1340–1360 1565*, 1307 1610*, 1195–1290 1640	75 166–186 258 320–445	симметричный монодентатный —“— бидентатный —“— бикарбонат***
0.15Sm/Fe/S		
1423 1490, 1380 1530*, 1350 1562*, 1322 1622*, 1220–1285	110 150 240 337–402	симметричный монодентатный —“— бидентатный —“—
Fe/0.15Sm/S		
1425 1488, 1370 1565*, 1320–1338 1610*, 1175–1282 1650	118 227–245	симметричный монодентатный бидентатный —“— бикарбонат***
(Fe+0.15Sm)/S		
1425 1452, 1387 1527*, 1340–1367 —, 1308 1605*, 1200–1260 1650–1680	65 160–187 — 344–400	симметричный монодентатный —“— бидентатный** —“— бикарбонат***
(Fe+1.5Sm)/S		
1420 1500, 1380 1530*, 1330–1350 1560*, 1305 1605*, 1170–1275	120 180–200 225 330–435	симметричный монодентатный —“— бидентатный —“— бикарбонат***
1640		
0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S		
1415 1453, 1375 1565*, 1330–1353 1615*, 1270–1185	78 212–235 345–430	симметричный монодентатный бидентатный —“—

*Наблюдаемую широкую полосу мы рассматриваем как суперпозицию нескольких полос.

**Положение одной из компонент дублета определить невозможно, отнесение сделано по аналогии с другими образцами.

***Присутствие бикарбонатов подтверждается одновременным появлением в спектре слабой полосы ОН-групп при 3615–3620 см^{-1} .

Таким образом, для Fe-содержащих катализаторов, промотированных самарием последовательным и совместным способами введения показано, что при соотношении $\text{Sm}:\text{Fe} = 1:100$ процесс восстановления оксидов железа до железа протекает более полно. Степень восстановления максимальна для 0.15Sm/Fe/S катализатора. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО показало, что основной формой Fe, образующего связь с СО после термовакуумной обработки в не промотированном Fe/S, являются КН катионы Fe^{2+} как на поверхности оксида, так и на поверхности зародышей металлической фазы, а вклад комплексов с атомами железа незначителен. Введение Sm нанесением на сформировавшуюся поверхность железа (0.15Sm/Fe/S) приводит к уменьшению количества оксида железа по отношению к количеству зародышей металлической фазы на поверхности катализатора, отношение $\gamma_1:\gamma_2 = 4:1$ и H_c составляет 639 Э.

Для образца, полученного нанесением железа на модифицированную самарием шпинель (Fe/0.15Sm/S) наблюдается уменьшение вклада комплексов с изолированными КН катионами Fe^{2+} и основной вклад вносят комплексы с кластерами $[\text{FeOFe}]^{2+}$ и $[\text{FeO}]^{2+}$. Уширение пп указывает на неоднородность структуры поверхности. Модифицирование поверхности шпинели самарием с последующим нанесением железа оказывает более заметное влияние на свойства поверхности катализаторов. Количество восстановившегося железа для этого образца наибольшее как по данным магнитометрии, так и по данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Отношение $\gamma_1:\gamma_2 = 2:1$ и H_c составляет 631 Э.

Согласно полученным данным, как магнитным методом *in situ* так и методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО установлено, что промотирование самарием системы Fe/шпинель способствует восстановлению железа независимо от способа его введения. Однако, на основании данных табл. 1, очевидно, восстановление катализаторов, полученных совместным и последовательным промотированием самария, эффективнее за счет имеющего место процесса адсорбции водорода.

Основными центрами адсорбции СО являются КН катионы железа и атомы металлического железа. Магнитометрические данные в основном подтвердили результаты метода ИК-спектроскопии. Однако, следует учитывать, что полученные методом ИК-спектроскопии данные соответствуют начальному этапу восстановления в относительно мягких условиях термовакуумной обработки и отражают процессы исключительно на поверхности и в приповерхностном слое катализаторов. В то же время данные метода магнитометрии способны отражать процессы, происходящие также в объеме системы. Введение Sm в систему Fe/S влияет на текстуру катализаторов, а именно увеличивает как

удельную площадь поверхности, так и удельный объем частиц Fe.

Положительное влияние самария на способность железа к восстановлению можно объяснить следующим образом: присутствие Sm усиливает диссоциативную адсорбцию СО и ингибируют адсорбцию H_2 . Очевидно, перенос электронов между самарием и железом помогает увеличить поверхностную плотность заряда атомов железа [14]. Самарий также может способствовать образованию — карбида Хэгга Fe_5C_2 в реакции гидрирования СО, что приводит к высокой активности процесса [7]. Присутствие Sm, видимо, увеличивает плотность поверхностного заряда железа, что усиливает связь Fe-C и способствует стабильности и диссоциированной адсорбции СО. Введение оптимального количества Sm повышает основность катализаторов, что способствует образованию более легких олефинов [14].

Таким образом, данные по адсорбционным и восстановительным свойствам катализаторов магнитным методом *in situ* и методом ИК-спектроскопии показало сопоставимые результаты по способности к восстановлению активной фазы катализатора и, как следствие, зависимости от поверхностных свойств, в частности, от адсорбционных свойств катализаторов процесса гидрирования СО. Промотирование самарием катализирует процесс восстановления Fe/S в водороде. Свойства поверхности, в частности, адсорбционные свойства катализатора, сильно влияют на способность к восстановлению активной фазы катализатора и, как следствие, на каталитическую активность и селективность процесса гидрирования СО.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанохимия и наноматериалы» при Химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госбюджетной темы: «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ» AAA-A21-121011990019-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garcilaso V., Barrientos J., Bobadilla L.F. et al. // Renewable Energy. 2019. V.132. P. 1141.
2. Janardanarao M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V.29. P. 1735.
3. Schulz H. // Appl. Catal. A. 1999. V.186. P. 3.
4. Liu Q.-Y., Shang C., Liu Z.-P. // J. Phys. Chem. Lett. 2022. V.13. № 15. P. 3342.
5. Liu B., Li W., Zheng J. et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V.8. P. 5288.
6. Ngantsouehoc W., Zhang Y.Q., O'Brien R. J. et al. // Appl. Catal. A. 2002. V.236. P. 77.
7. Li J.B., Ma H.F., Zhang H.T. et al. // Fuel Process. Technol. 2014. V.125. P. 119.

8. Wang D.Z., Cheng X.P., Huang Z.E. *et al.* // Appl. Catal. 1991. V.77. P. 109.
9. Han W., Wang L., Li Z. *et al.* // Appl. Catal. A. 2019. V.572. P. 158.
10. Zhou X.-L., Felcher G.P., Chen S.-H. // Phys. B. 1991. V.173. P. 167.
11. Bavykina A., Yarulina I., Gevers L. *et al.* // ACS Catal. 2019. V.9. N.8. P. 6910
12. Lin J., Li B., Cao J. *et al.* // J. of CO₂ Utilization. 2022. V.65. P. 102243.
13. Taherian Z., Yousefpour M., Tajally M., Khoshandam B. // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. V.251. P. 9
14. Han Z., Qian W., Ma H. *et al.* // RSC Advances. 2019. V.9. P. 32240.
15. Панкина Г.В., Шумянцева А.В., Черняк С.А., Лунин В.В. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 665.
16. Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 6, С. 605.
17. Chernavskii P.A., Pankina G.V., Kazantsev R.V. *et al.* // Energy Technology. 2020. V.8. N.5. P. 1901327.
18. Sort J., Surinach S., Munoz J.S. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1997. V.68. P.014421
19. Davydov A. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. Wiley. 2003. 668 p.
20. Angell C., Schaffer P.C. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 1413.
21. Ballivet-Tkatchenko D., Coudurier G. // Inorg. Chem. 1979. V.18. P. 558.
22. Couble J., Bianchi D. // Applied Catalysis A: Gen. 2011 V. 409–410. P. 28.
23. Wielers A.F.H., Kock A.J.H.M., Hop C.E.C.A. *et al.* // J. Catal. 1989. V.117. P.1.
24. Mihaylov M., Ivanova E., Chakarova K. *et al.* // Applied Catalysis A: Gen. 2011 V.391. P. 3.
25. Fellah M.F. // J. Phys. Chem. C. 2011. V.115. P. 1940.
26. Bianchi D., Chafik T., Khalfallah M., Teichner S.J. // Appl. Catal. A: Gen. 1993 V.105 P. 223.
27. Давыдов А.А., Шепотко М.Л., Будиева А.А. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 2. С. 299.
28. Davydov A.A., Shepotko M.L., Budneva A.A. // Catalysis Today. 1995. V.24. P. 225.