ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2018, том 92, № 9, с. 1409–1415

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ В CO И СИНТЕЗ-ГАЗЕ ПРОМОТИРОВАННОГО МЕДЬЮ Fe-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2018 г. Г. В. Панкина*, П. А. Чернавский, В. О. Казак, Н. Е. Строкова, В. В. Лунин

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

**e-mail: pankina5151@inbox.ru*

Поступила в редакцию 01.12.2017 г.

Изучено влияние природы углеродного материала на примере активированного углерода и сибунита на химический состав и динамику активации Fe-содержащих катализаторов в атмосфере CO и синтез-газа. Установлено, что при активации Fe/C_{act} и $FeCu/C_{act}$ в токе CO образуется магнетит с $T_\theta = 572°C$, при активации Fe/C_{Syb} и $FeCu/C_{Syb}$ в токе CO образуется цементит θ–Fe_3C с $T_\theta = 220°C$; при активации в токе CO/H_2 для всех катализаторов образуется карбид Хэгга χ-Fe_5C_2 с $T_\theta = 257°C$.

Ключевые слова: углеродный материал, железонанесенный катализатор, магнитометрический метод in situ, активация, намагниченность, карбиды

DOI: 10.1134/S0044453718090194

Железосодержащие катализаторы синтеза Фишера–Тропша (СФТ) интересны исследователям благодаря высокой активности и селективности по отношению к парафинам и олефинам. Активной фазой Fe-содержащих катализаторов считаются карбиды различного химического состава [1]. Известно, что промотирование Fe-содержащих катализаторов металлами, в частности, медью оказывает влияние на их физико-химические характеристики, активность и селективность в каталитической реакции гидрирования CO (СФТ). Активация Fe-содержащих катализаторов в смеси H_2/CO приводит к их структурным и химическим превращениям и формированию активных центров различного химического состава [2–5]. Так, авторы [2] показали, что на Fe-осажденных катализаторах медь повышает дисперсность прекурсора гематита, промотирует процесс восстановления и адсорбции водорода, но при этом подавляет адсорбцию CO и процесс карбидирования железа. Кроме того, медь, входящая в состав катализатора, повышает селективность по легким углеводородам и метану, но понижает селективность по тяжелым углеводородам [2].

Ван Стин и сотр. на примере медного феррита $CuFe_2O_4$ показали, что введение меди в кристаллическую решетку феррита приводит к ускорению образования магнетита и металлической Cu как в водороде, так и в CO [3]. Медь увеличивает конверсию магнетита в α-Fe в атмосфере H_2, и в карбид Хэгга в атмосфере CO, причем количество образующегося карбида в условиях реакции зависело от того, насколько близко находятся друг к другу медь и железо. Наблюдаемое увеличение каталитической активности медного феррита авторы объяснили увеличением удельной поверхности карбидной фазы FeC_x, где медь выполняет роль структурного промотора. Медь также способствовала облегчению протекания вторичной реакции гидрирования олефинов. Медьсодержащие модельные соединения типа $CuFeO_4$ показали высокую CO_2-селективность, которую объяснили присутствием мелких кристаллитов магнетита в процессе гидрирования CO.

В публикации [4] упоминается, что активация в синтез-газе приводит к восстановлению Fe_2O_3 до магнетита и карбидированию до FeC_x. Отмечено, что скорость и степень карбидирования была существенно выше, если прекурсор содержал добавку меди, выполняющую роль активных центров при активации катализаторов в CO и H_2 [4]. Предположено, что именно наличие меди способствует зародышеобразованию карбида на поверхности окисленного железа. Чем больше центров зародышеобразования и меньше размер кристаллитов карбида FeC_x, тем выше скорость карбидирования. Эти малые кристаллиты FeC_x обеспечивают высокую удельную поверхность и полноту карбидирования прекурсора Fe_2O_3 и как следствие, высокие скорости процесса [4]. Образованию различных карбидов, таких как χ-Fe_5C_2

Таблица 1. Структурные свойства образцов по методам низкотемпературной адсорбции азота и РФА

Образец	$S_{мкпор}$, $м^2/г$	$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{мкпор}$, $см^3/г$	$d_{ср}$, Å	D, нм
C_{act}	347	819	0.156	19.7	–
Fe/C_{act}	281	593	0.125	20.1	4.5
$Fe/Cu/C_{act}$	227	495	0.079	19.4	4.5
C_{Syb}	19.6	408	0.006	48.4	–
Fe/C_{Syb}	30.7	205	0.013	51.3	9.2
$FeCu/C_{Syb}$	23.5	201	0.009	53.6	9.3

Обозначения: $S_{уд}$ – удельная поверхность образцов по методу БЭТ, $м^2/г$; $S_{мкпор}$ – удельная поверхность микропор образцов, $м^2/г$; $V_{мкпор}$ – удельный объем образцов, $см^3/г$; $d_{ср}$ – средний размер частиц в образцах, Å; D – размер кристаллитов по результатам РФА, нм.

и θ-Fe_3C при диспропорционировании на 100 мкм-частицах железа при 500°C в потоке CO, посвящена работа [6].

Миранда и сотр. [7] методами ТПВ и РФА *in situ* при восстановлении катализатора $CuCo/SiO_2$ обнаружили две формы интермедиата Cu_2O с различной степенью восстановления, причем добавка меди приводила к образованию легковосстанавливаемой аморфной фракции CuO. Процесс проходил в две последовательные стадии: $CuO \rightarrow Cu_2O \rightarrow Cu$. Авторами [8] отмечается, что промотирующая роль меди существенно зависит от методики приготовления катализатора: осаждение, совместная пропитка и т.д. Таким образом, роль меди в процессе образования карбидов остается предметом обсуждения.

В последние десятилетия пристальное внимание уделяется применению различных углеродных материалов в качестве носителей. По сравнению с оксидными носителями они не взаимодействуют с активным компонентом, обладают высокоразвитой удельной поверхностью, электронной проводимостью, вследствие делокализации π-электронов в кристаллитах графита и способностью к образованию карбидов [9, 10].

Настоящая работа посвящена изучению влияния природы углеродного материала-носителя на примере активированного угля C_{act} и сибунита C_{Syb} на динамику образования карбидов в Fe-нанесенных катализаторах в присутствии меди при активации в CO и синтез-газе. Изучены физико-химические свойства катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы готовили методом трехкратной пропитки углеродного носителя растворами $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ и $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с концентрацией меди 1 мас. % и при постоянной концентрации железа 15 мас. % Fe. В качестве носителя использовали активированный уголь C_{act} (VEB LABORCHEMIE APOLDA, DDR) и мезопористый композитный углеродный носитель сибунит C_{Syb} (ИППУ СО РАН). Катализаторы сушили при 80°C в течение 1 ч в роторном испарителе, а затем прокаливали в токе азота в программируемом режиме в течение 3 ч при 450°C (объемная скорость потока азота 1200 $ч^{-1}$, скорость нагрева 8 К/мин). Процедуру сушки и отжига повторяли после каждого акта пропитки. В дальнейшем полученные катализаторы обозначаются как Fe/C_{act}, $FeCu/C_{act}$ и Fe/C_{Syb}, $FeCu/C_{Syb}$.

Низкотемпературная адсорбция азота

Пористая структура углеродных материалов (удельная поверхность образцов, удельная поверхность микропор образцов, удельный объем образцов, средний размер пор в образцах) и железо-углеродных катализаторов исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на абсорбтометре Micrometrics ASAP 2000. Непосредственно перед проведением эксперимента образцы дегазировали в вакууме ($P < 10$ мм рт. ст.)

Таблица 2. Результаты элементного анализа исходных образцов (мас. %)

Образец	Содержание, масс.%										
	C	Fe	Cu	O	Si	S	Cl	Ca	Al	Zn	Mg
C_{act}	81.94	2.1	–	7.8	0.68	0.29	1.87	0.1	0.21	4.89	0.12
Fe/C_{act}	59	21.2	–	13.7	0.6	0.22	1.35	0.17	0.26	3.5	–
$FeCu/C_{act}$	52.73	22	1.06	18.5	0.57	0.15	1.2	0.12	0.41	3.2	0.06
C_{Syb}	97.31	–	–	2.50	–	0.17	–	0.02	–	–	–
Fe/C_{Syb}	74.13	18.97	–	6.77	–	0.13	–	–	–	–	–
$FeCu/C_{Syb}$	72.24	16.87	1.68	9.21	–	–	–	–	–	–	–

при 300°С в течение 4 ч. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Определение элементного состава

Количественное содержание элементов (мас. %) в образцах определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSM-6390LA. Результаты элементного анализа исходных образцов приведены в табл. 2.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 с CuK_α-излучением и графитовым монохроматором. Измерения проводили в диапазоне $2\theta = 20°–70°$ в режиме пошагового сканирования с шагом 0.1° и временем экспозиции на точку 3 с. Для оценки размеров кристаллитов съемку проводили с шагом 0.02° и временем на точку 10 с. Средние размеры кристаллитов магнетита (*hkl* 311) D оценивали по формуле Шеррера:

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

где λ – длина волны, β – интегральная полуширина линии, θ – угол отражения.

Дифференциальный термический анализ (ДТГ/ДТА)

Нагревание проводили в термоанализаторе Netzsch STA 449 C Jupiter в инертной среде (поток аргона составлял 80 мл/мин) со скоростью 10 К/мин в интервале температур от 40 до 600°С. Выделяющиеся в процессе нагревания газы анализировали на квадрупольном масс-спектрометре Aeolos QMS 403C. Диапазон сканирования m/z = 10–50. Фиксировали следующие фрагменты: H_2O, O_2, CH_3-группы, C, CO_2, CO, NO, N_2 и NO_2.

Магнитометрический метод in situ

Исследование образцов проводили на вибрационном магнитометре в режиме *in situ* с целью измерения намагниченности ферромагнитных компонентов, образующихся в ходе химической реакции [11]. Железо, магнетит и карбиды обладают довольно большими магнитными моментами, что и обусловливает намагниченность образцов. Магнитометрические измерения *in situ* особенно информативны, поскольку позволяют в ходе химических превращений точно определять состав крайне неустойчивых карбидов железа.

Катализаторы в количестве 20 мг восстанавливали в токе водорода, монооксида углерода или синтез-газе CO/H_2 при нагреве до температуры 600°С и скорости нагрева 10 К/мин в измерительной ячейке вибрационного магнитометра. Ячейка вибрационного магнитометра представляла собой проточный кварцевый микрореактор, позволяющий исследовать топохимические превращения в условиях *in situ* [12]. По достижении заданной температуры катализатор выдерживали в изотермическом режиме до постоянного значения намагниченности, свидетельствующей об окончании процесса восстановления. После восстановления образцы охлаждали, поток газа-восстановителя заменяли на аргон и проводили измерения удельной намагниченности в зависимости от температуры (ТМК). На основании зависимостей определяли температуру Кюри образующихся химических соединений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Низкотемпературная адсорбция азота показала, что общий объем пор активированного угля составляет 0.403 см^3/г, а сибунита – 0.409 см^3/г. Анализ полученных данных (табл. 1) показывает, что доля микропор в общем объеме пор активированного угля составляет 38% ($V_{\text{мпор}}$ = 0.156 см^3/г), а доля мезопор со средним диаметром 2 нм – 62%. Удельная площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ, по мере заполнения пор частицами железа и меди, уменьшается в 1.4 раза для Fe/C_{act} и в 1.7 раза для FeCu/C_{act}. Объем микропор падает с 0.156 до 0.08 см^3/г при переходе от C_{act} к FeCu/C_{act}, соответственно удельная поверхность микропор уменьшается в 1.5 раза.

Основной объем пор сибунита C_{Syb} локализован в мезапорах со средним диаметром 4.8 нм, а доля микропор (0.006 см^3/г) в общем объеме составляет несколько процентов (табл.1). Удельная площадь поверхности Fe/C_{Syb}, рассчитанная по методу БЭТ, уменьшается в 2 раза по сравнению с C_{Syb} с 408 до 205 м^2/г и незначительно падает до 201 м^2/г для (FeCu/C_{Syb}). Таким образом, наблюдается заполнение мезопор и микропор носителей наночастицами катализатора.

Результаты элементного анализа методом ЭДС, представленные в табл. 2, показывают, что C_{act} содержит примеси металлов Fe, Zn и Mg, которые могут влиять на физико-химические свойства систем, синтезированных на их основе. Следует заметить, что сибунит совсем не содержит примесей металлов. Из результатов, приведенных в табл. 2, следует, что значения концентрации железа в катализаторах существенно отличаются от расчетных, в то время как концентрация меди не отличается от расчетного значения. Такое расхождение в случае катализаторов на основе C_{act} можно объяснить тем, что носитель изначально уже содержит примесь железа (2.1 мас. %). Другой

Таблица 3. Значения максимумов температур (T, °C) для образцов по данным ДТА/ ДТГ

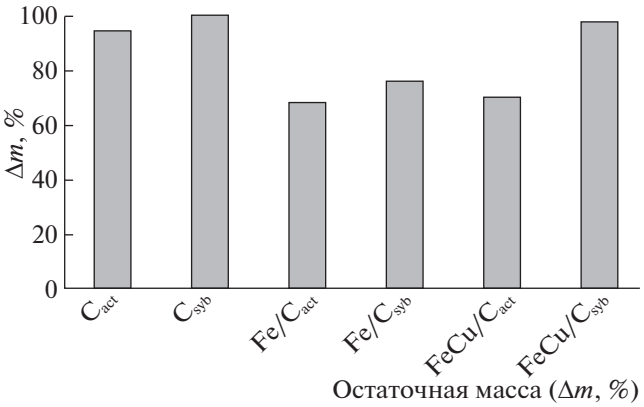
Образец	1 пик		2 пик		3 пик	
	ДТА	ДТГ	ДТА	ДТГ	ДТА	ДТГ
C_{act}	98.4	103.7	160	260		
C_{Syb}	76	80	–	400		
Fe/C_{act}	111.9	106.3	184.1	210.2		
Fe/C_{Syb}	113.1	117.9	186.7	229.8		
$FeCu/C_{act}$	114.7	113.4	191.0	206.3	590	320
$FeCu/C_{Syb}$	79.4	83	350	430	466.4	583.8

причиной может служить особенность метода ЭДС, который относится к методам анализа поверхности. Кроме того, при приготовлении (кальцинировании) возможно восстановление оксида железа углеродом. Как будет показано ниже методом ДТГ-ДТА, температура начала взаимодействия оксида железа с углеродом для $FeCu/C_{act}$ составляет 460°C, а для $FeCu/C_{Syb}$– 350°C. Что касается меди, то она довольно равномерно распределяется по поверхности катализатора, и ее концентрация практически не отличается от расчетного значения.

Сопоставление РФА-спектров катализаторов показывает, что основной фазой, присутствующей во всех катализаторах, является магнетит, образующийся на стадии приготовления, что не противоречит данным [13]. Присутствие меди на спектрах не идентифицируется в силу низкой степени кристалличности и малой концентрации металла.

Для изучения динамики процессов, происходящих при приготовлении катализаторов, применен метод термогравиметрии с масс-спектроскопическим анализом выделяющихся газов. Анализ результатов ДТА/ДТГ (табл. 3) показывает наличие двух характерных пиков для всех исследуемых катализаторов. Первый ярко выраженный максимум указывает на наличие значительного эндотермического эффекта: для Fe/C_{act} – при T = = 106.3°C и $FeCu/C_{act}$ – при T = 113.4°C; для Fe/C_{Syb} – при T = 117.9°C и $FeCu/C_{Syb}$ – при T = = 83°C. Эндотермический эффект, скорее всего, связан с удалением адсорбированных и химически связанных молекул воды и сопутствующей потерей массы. Второй четко выраженный пик связан с экзотермическим эффектом: для Fe/C_{act} при T = 210.2°C и $FeCu/C_{act}$ при T = 206.3°C; для Fe/C_{Syb} при T = 229.8°C и $FeCu/C_{Syb}$ при T = = 430°C. Пик относится к процессу разложения нитрата железа, которое сопровождается выделением CO_2 и NO и незначительных количеств N_2 и NO_2 в случае C_{act}. Характерно, что в промотируемых медью железосодержащих катализаторах наблюдается слабовыраженный третий пик: для $FeCu/C_{act}$ – при 320°C и $FeCu/C_{Syb}$ – при 583.8°C. Третий максимум связан с экзотермическим эффектом процесса разложения нитрата меди. Температура взаимодействия оксида железа с углеродом для системы $FeCu/C_{act}$ составляет 460°C. В этом случае отмечается выделение газообразных фрагментов, характерных для удаления либо карбоксильных групп, либо остаточного растворителя, либо оксидов азота (табл. 3). Остаточная масса равна 70.3%. Тепловой эффект ΔH составил 775.5 Дж/г. Температура взаимодействия оксида железа для $FeCu/C_{Syb}$ равна 350°C, и наличие меди, по-видимому, сильно замедляет процесс выделения CO_2, NO, N_2, а также скорость потери массы. Остаточная масса составила 98.2%.

На Гистограмме приведены значения остаточной массы (%) для изученных систем. Анализ данных приведенных позволяет заключить, что потеря массы при разложении C_{act} и железосодержащих катализаторов на основе C_{act} выше, чем на C_{Syb} и катализаторов на его основе.



Остаточная масса (Δm, %) образцов после реакции разложения (599.9C)

Таким образом, судя по положению пиков, медь в случае C_{act} ингибирует выделение воды и активирует процесс разложения нитрата железа. В случае C_{Syb}, напротив, медь активирует процесс выделения воды, но сильно тормозит разложение нитрата железа. Сравнение железосодержащих катализаторов, промотируемых медью, показывает, что на носителе – сибуните легче, чем на активированном угле, происходит выделение воды (83 и 113°C соответственно), но затруднен процесс разложения нитрата железа (430 и 206.3°C соответственно). По-видимому, присутствие разнообразных примесей в катализаторах на основе C_{act} (табл. 2) активируют процесс разложения нитрата железа. Учитывая различие в температурах взаимодействия оксида железа с углеродом, можно предположить, что при одинаковом времени отжига образцов (3 ч, 450°C) размер частиц

Таблица 4. Удельная намагниченность катализаторов после активации в CO и синтез-газе (эл. магн. ед./г)

Катализатор	CO	CO/H_2
Fe/C_{act}	9.2 (Fe_3O_4)	12.5 (χ-Fe_5C_2)
Fe/C_{Syb}	19.5 (θ-Fe_3C)	17.3 (χ-Fe_5C_2)
$FeCu/C_{act}$	22.0 (Fe_3O_4)	19.1 (χ-Fe_5C_2)
$FeCu/C_{Syb}$	27.2 (θ-Fe_3C)	31.2 (χ-Fe_5C_2)

магнетита будет меньше у $FeCu/C_{act}$ (4.5 нм) по сравнению с $FeCu/C_{Syb}$ (9 нм), что согласуется со средним размером частиц, вычисленным по уравнению Шеррера (табл. 1).

Динамику топохимических превращений, протекающих в железосодержащих катализаторах, изучали магнитометрическим методом в режиме *in situ* [11].

На рис. 1 представлены зависимости скорости поглощения водорода и изменение намагниченности в процессе температурно-программируемого нагрева катализатора на основе активированного углерода в токе 5%H_2/Ar. Ранее нами показано, что рост намагниченности, отраженный на рис. 1, обусловлен восстановлением гематита до магнетита и далее до металлического железа [14, 15]. Присутствие меди понижает температуру начала восстановления гематита до магнетита с 400 до 365°C и температуру начала восстановления магнетита до железа с 545 до 500°C, что связано со значительным промотирующим эффектом меди [15].

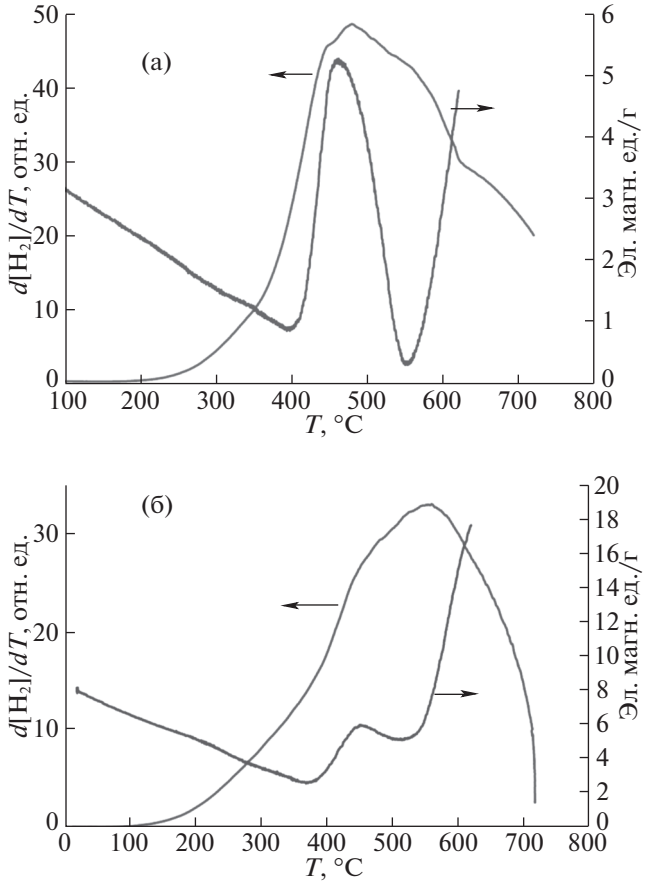


Рис. 1. Спектры ТПВ Fe-содержащих катализаторов на основе активированного углерода в атмосфере 5% H_2/Ar: а – Fe/ C_{act}, б – Fe Cu/C_{act}.

Следует подчеркнуть, что все исходные образцы катализаторов обладают намагниченностью, так как в процессе отжига гематит частично восстанавливается до магнетита, что отличает Fe/C от катализаторов Fe/SiO_2 [15]. Об этом свидетельствуют также данные РФА (рис. 2а,в и рис. 3а,в).

Динамика карбидирования Fe/C_{act}, $FeCu/C_{act}$ и Fe/C_{Syb}, $FeCu/C_{Syb}$ в токе CO и CO/H_2 представлена на рис. 2а,в и рис. 3а,в соответственно. Термомагнитные кривые катализаторов, полученные нагревом в атмосфере Ar предварительно карбидированных катализаторов, представлены на рис. 2б,г и рис. 3б,г. Для большей наглядности динамика карбидирования Fe/C и $FeCu/C_{act}$ приведена в виде зависимости “намагниченность – время” на рис. 3а. Связано это с тем, что процесс восстановления $FeCu/C_{act}$ протекает в 2 раза быстрее, чем в отсутствие меди. Из рисунков следует, что добавка Cu к Fe/C_{act} оказывает заметный промотирующий эффект в токе CO/H_2 и незначительный – в токе CO. Из термомагнитных кривых (ТМК, рис. 2б,г и рис. 3б,г) следует, что в токе CO образуется магнетит, а в синтез-газе – карбид Хэгга χ-Fe_5C_2. Показательно, что при восстановлении Fe/C_{act} и $FeCu/C_{act}$ до $T = 410$°C в токе CO (максимальный пик на рис. 2а,в) и при дальнейшем охлаждении из ТМК следует, что образующимся продуктом также является магнетит. Таким образом, установлено, что для Fe/C_{act} в токе CO образуется преимущественно магнетит по реакции:

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2,$$

а в токе CO/H_2 – преимущественно карбид Хэгга χ-Fe_5C_2 по реакции: $3Fe_2O_3 = 2Fe_3O_4 + CO_2$,

$$5Fe_3O_4 + 32CO = 3Fe_5C_2 + 26CO_2.$$

Кроме того, в CO/H_2 возможно протекание процессов:

$$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O,$$

$$Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O.$$

Что касается Fe/C_{Syb} при активации как в CO, так и в CO/H_2 в спектре присутствуют два характерных пика. Первый пик связан с восстановлением дополнительного количества гематита в магнетит. Второй пик связан с превращением

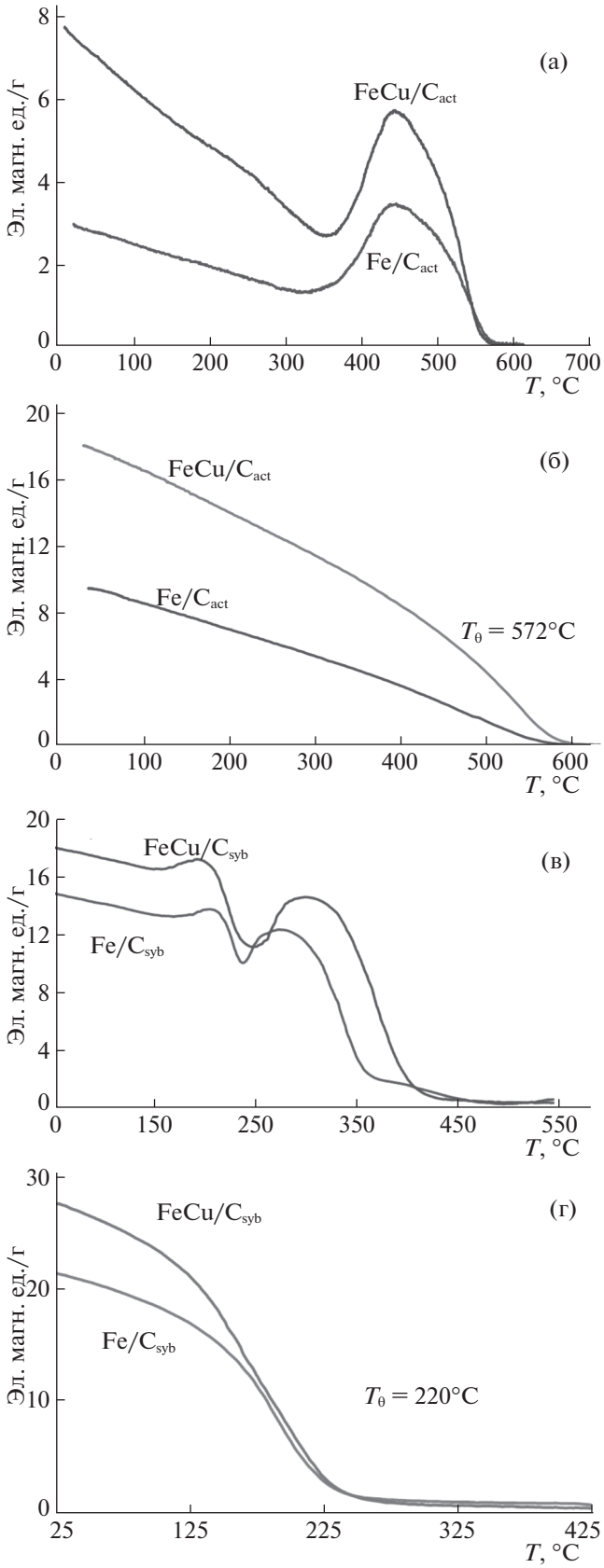


Рис. 2. Динамика карбидирования Fe/C$_{act}$, Fe Cu/C$_{act}$ (а, б) и Fe/C$_{Syb}$, FeCu/C$_{Syb}$ (в, г) в токе CO (а, в) и термомагнитные кривые в атмосфере Ar (б, г).

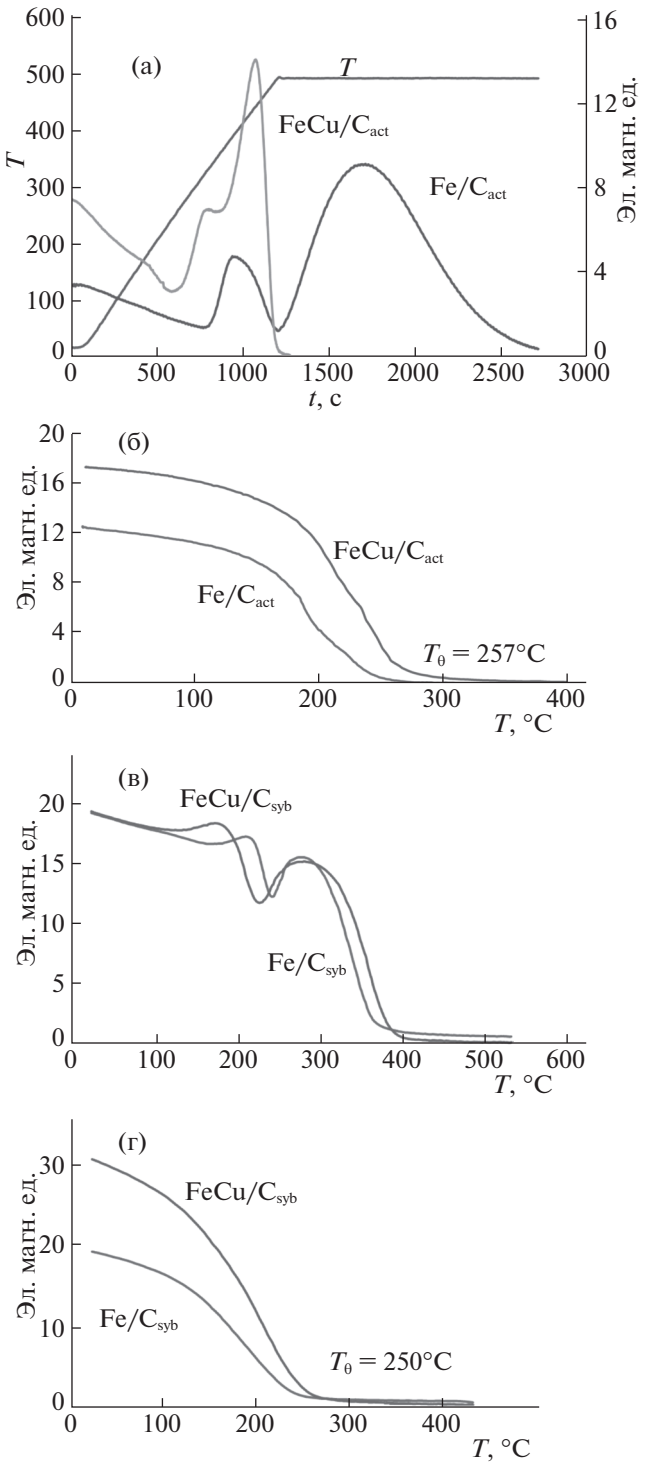


Рис. 3. Динамика карбидирования Fe/C$_{act}$, Fe Cu/C$_{act}$ (а, б) и Fe/C$_{Syb}$, FeCu/C$_{Syb}$ (в, г) в токе CO/H$_2$ (а, в) и термомагнитные кривые в атмосфере Ar (б, г); линия T – зависимость намагниченность – время.

магнетита в карбид. Промотирование катализатора Fe/C$_{Syb}$ медью не оказывает заметного влияния на процесс восстановления в токе CO, но увеличивает количество образующегося карбида. В

табл. 4 приведены значения удельной намагниченности образцов после активации в токе CO и CO/H_2 и химический состав продуктов после процесса карбидирования.

Как для Fe/C_{Syb}, так и для $FeCu/C_{Syb}$ в процессе карбидирования в токе CO образуется цементит θ-Fe_3C с T_θ = 220°C (рис. 2г). При активации Fe/C_{Syb} в токе CO/H_2 медь влияет на процесс восстановления гематита в магнетит (рис. 3а), поскольку на Cu, предположительно, происходит спилловер водорода, который входит в состав синтез-газа.

Анализ данных, приведенных в табл. 4, и значения удельных намагниченностей (рис. 2б,г и рис. 3б,г) показывают, что добавка меди для всех катализаторов увеличивает количество образующегося продукта: магнетита для $FeCu/C_{act}$ в токе CO – в 2 раза и карбида Хэгга для $FeCu/C_{Syb}$ в токе CO/H_2 – в 1.7 раза. Таким образом, сильный промотирующий эффект меди отмечен для $FeCu/C_{Syb}$ в синтез-газе, а для $FeCu/C_{act}$ – в токе CO. Как следует из табл. 4, в отсутствие меди наибольшее количество образующегося карбида наблюдается для катализатора на основе C_{Syb} – в токе CO (19.5), на основе C_{act} – в токе CO/H_2 (12.5).

Таким образом, протекающие при активации процессы можно представить в виде следующей схемы:

$$Fe/C_{act} + CO \rightarrow Fe_3O_4,$$

$$FeCu/C_{act} + CO/H_2 \rightarrow \chi\text{-}Fe_5C_2,$$

$$Fe/C_{Syb} + CO \rightarrow \theta\text{-}Fe_3C,$$

$$FeCu/C_{Syb} + CO/H_2 \rightarrow \chi\text{-}Fe_5C_2.$$

Подводя итог, следует сделать вывод, что природа углеродного материала влияет на химический состав продуктов, в частности, карбидов, при активации Fe-содержащих катализаторов в атмосфере CO. Присутствие меди не влияет на состав продуктов карбидирования, но оказывает сильный промотирующий эффект на их образование. При активации Fe/C_{act} и $FeCu/C_{act}$ в токе CO образуется Fe_3O_4 с T_θ = 572°C, при активации Fe/C_{Syb} и $FeCu/C_{Syb}$ в токе CO образуется цементит θ-Fe_3C с T_θ = 220°C. В токе CO/H_2 продуктом активации всех катализаторов является карбид Хэгга χ-Fe_5C_2 с T_θ = 257°C, а природа углеродного материала не влияет на состав продукта. Присутствие H_2, возможно, приводит к образованию вюстита, который, в свою очередь, сравнительно легко карбидируется до карбида Хэгга χ-Fe_5C_2.

Выражаем глубокую благодарность С. Черняку за предоставленные экспериментальные данные метода ЭДС.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 16-03-00215-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dry M.E.* Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elseveier, 2004. P. 533.
2. *Haijun Wan, Baoshan Wu, Chenghua Zhang, Hongwei Xiang, Yongwang Li.* // J. Mol. Cat. A: Chemical. 2008. V. 283. P. 33.
3. *Zandile H. Chonco, Lonzeche Lodya, Michael Claeys, Eric van Steen* // J. Catal. 2013. V. 308. P. 363.
4. *Senzi Li, George D. Meitzner, Enrique Iglesia* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 5743.
5. *de Smit E., Beale A.M., Nikitenko S., Weckhuysen B.M.* // J. Catal. 2009. V. 262. P. 244.
6. *Audier Mare, Bowen Paul, Jones William* // J. Crystal Growth. 1983. V. 64. P. 291.
7. *Smith Miranda L., Campos Andrew, Spivey James J.* // Catalysis Today. 2012. V. 182. P. 60.
8. *de Smit E., de Groot F.M., R. Blume R. et al.* // Phys. Chem. A. 2010. V. 12. P. 667.
9. *Cougming Li, Ishii Sayaka, Furuhara Chisato et al.* // Appl. Cat. A: General. 2016. V. 509. P. 123
10. *Martin-Martinez Jose M., Vannice M. Albert* // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. P. 2263
11. *Chernavskii P.A., Pankina G.V., Lynin V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 6. P. 579.
12. *Чернавский П.А., Лунин Б.С., Панкина Г.В. и др.* // ПТЭ. 2014 . № 1. С. 1.
13. *Ordomsky V.V., Cheng K., Virginie M. et al.* // Appl. Catal. A. 2014. V. 488. P. 6614.
14. *Chernavskii P.A., Kazak V.O., Pankina G.V. et al.* // ChemCatChem. 2016. V. 8. P. 390.
15. *Kazak V.O., Pankina G.V., Chernavskii P.A., Lynin V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 5. P. 822.
16. *Fridman H.L.* // J. Polym. Sci. C. 1964. V. 6. P. 183.