

УДК 544.473:548.73; 539.172.3

ЖЕЛЕЗОРУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА АММИАКА: ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИИ

© 2023 г. Ю. В. Максимов¹, В. К. Имшенник^{1*}, С. В. Новичихин¹, В. Е. Прусаков¹,
В. И. Беглов², И. Г. Бродская², А. В. Голубьев², Б. Ф. Мамин², В. В. Родин²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

²Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия

*E-mail: vladim_imshennik@mail.ru

Поступила в редакцию 18.03.2022;

после доработки 11.10.2022;

принята в печать 20.10.2022

Методами рентгеновской дифракции, конверсионной и абсорбционной мессбауэровской спектроскопии изучена взаимосвязь структуры и каталитических свойств восстановленных водородом железорутениевых систем в реакции синтеза аммиака. Найдено, что образец с содержанием металлов 50Fe/50Ru (мас.%) проявляет максимальную каталитическую активность в синтезе аммиака. Показано, что в бинарной системе формируются наноразмерные кластеры интерметаллида Fe–Ru с размером ОКР ~ 11 нм.

Ключевые слова: железорутениевые системы, каталитический синтез аммиака, конверсионная и абсорбционная мессбауэровская спектроскопия, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.31857/S0207401X23050084, **EDN:** GIKCKO

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование металлических и оксидных катализаторов добавками второго и третьего элемента является эффективным способом изменения их активности и селективности. При этом восстановление оксидной системы может приводить как к образованию твердых растворов, так и к выделению отдельных наноразмерных структур, в том числе интерметаллических соединений. Как известно, более высокие температуры восстановления могут приводить к снижению суммарной производительности и удельной активности катализатора из-за эффекта спекания и отжига дефектов [1, 2]. Напротив, формирование катализаторов при низких температурах восстановления может способствовать образованию неравновесных, более активных в катализе структур, поскольку в этом случае удается избежать нежелательного спекания и рекристаллизации.

Высокую активность в синтезе аммиака проявляют железорутениевые системы [3]. Восстановление оксидной системы Fe–Ru представляет собой сложный процесс, приводящий к образованию кристаллитов различного состава и размеров. Обнаружено также неоднородное распределение железа и рутения внутри восстановленных частиц [4].

Эффективными методами исследования каталитически активных систем являются рентгеновская дифракция (РД) и мессбауэровская спектроскопия (МС), позволяющие получать информацию об электронном состоянии, фазовом составе и структурных особенностях кристаллической решетки [4, 5].

В настоящей работе методами абсорбционной и конверсионной МС, РД и путем измерения каталитической активности в реакции синтеза аммиака исследована взаимосвязь структуры и функции восстановленных водородом железорутениевых систем в диапазоне [Ru] = 8–80 мас.%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные оксиды получали смешиванием водных растворов RuOHCl_3 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ определенной массовой концентрации с последующим осаждением водным раствором аммиака при $\text{pH} = 8$. Полученный осадок просушивали при температуре 140 °С. Прокаливание на воздухе проводили при ступенчатом подъеме температуры с периодической выдержкой до 700 °С. В зависимости от соотношения компонентов $\text{RuO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ были приготовлены образцы с содержанием оксида рутения в железорутениевой системе от 8 до 80 мас.%. Оксидную систему восстанавливали водородом

при давлении $P = 0.1\text{--}5.0$ МПа и ступенчатом (через 25°C) подъеме температуры от 300 до 425°C . Каталитическую активность систем Fe–Ru изучали по стандартной методике на установке проточного типа при $P = 30$ МПа, $T = 400^\circ\text{C}$ и объемной скорости подачи сырья 30000 ч^{-1} . После реакции образцы охлаждали до $T = 50^\circ\text{C}$ и пассивировали в токе смеси $3\text{H}_2 + \text{N}_2$, содержащей $\sim 2\%$ кислорода. Образование аммиака было зарегистрировано при температуре опыта $300\text{--}360^\circ\text{C}$. Подробное описание методики приготовления и тестирования промотированных Fe–Ru-катализаторов синтеза аммиака приведено в работах [3, 6].

Электронное состояние и структуру катализатора изучали методами МС и РД. Абсорбционные и конверсионные мессбауэровские спектры получали при $T = 293$ и 80 К на установках электродинамического типа [4, 7], работающих в режиме с постоянным ускорением. В качестве источника использовали изотоп ^{57}Co в матрице хрома. Электроны внутренней конверсии регистрировали с помощью пропорционального счетчика со смесью $95\%\text{He} + 5\%\text{CO}_2$. Изомерные сдвиги отсчитывали от центра спектра сверхтонкой структуры (СТС) $\alpha\text{-Fe}$. Параметры спектров получали путем их обработки по стандартным программам в рамках метода наименьших квадратов в предположении лоренцевой формы линии.

Съемки рентгенограмм проводили на дифрактометре Empyrean производства компании PANalytical (Netherlands) в фильтрованном $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучении с регистрацией дифракционной картины двухкоординатным детектором Pixcel 3D в режиме сканирующего линейного детектора [4, 5]. Оптическая схема включала в себя щели Соллера и программируемую щель расходимости. При обработке рентгенограмм, включающих определение размера области когерентного рассеяния (ОКР), использовалась программа Highscore Plus, сопряженная с базой данных PDF-2 Международного центра дифракционных данных (ICDD). Ошибки в определении параметров постоянной решетки a и размера ОКР не превышали 0.00005 и 0.5 нм соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Абсорбционные мессбауэровские спектры при $T = 293$ и 80 К восстановленных Fe–Ru-систем приведены на рис. 1. Как видно, по мере увеличения содержания рутения в системе происходят существенные структурные перестройки. Так, в спектре образца $8\text{Ru}/92\text{Fe}$, содержащего $8\text{ мас.}\%$ Ru, помимо линии доминирующего $\alpha\text{-Fe}$ (внутреннее магнитное поле на ядре ^{57}Fe $H_{in} = 33.0\text{ Тл}$) с относительным содержанием железа $\sim 61\%$, присутствуют слабые линии магнитной СТС от магнитоупорядоченного оксида железа с

величиной $H_{in} = 45.8\text{ Тл}$ (M) и “парамагнитного” оксида железа (дублет d) с величинами изомерного сдвига $\delta = 0.35\text{ мм/с}$ и квадрупольного расщепления $\Delta = 0.70\text{ мм/с}$. Кроме того, в спектрах уже заметен малоинтенсивный “парамагнитный” дублет с величинами изомерного сдвига $\delta = -0.05\text{ мм/с}$ и квадрупольного расщепления $\Delta = 0.24\text{ мм/с}$ от кластеров интерметаллида $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ с гексагональной плотно упакованной решеткой [4], а также линии СТС от твердого раствора $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ ($x = 0\text{--}0.05$) с объемно центрированной кубической (ОЦК) решеткой. Относительное содержание интерметаллида $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ составляет $\sim 4\%$.

По мере увеличения содержания рутения доля $\alpha\text{-Fe}$ и магнитоупорядоченного твердого раствора $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ становится меньше, а интенсивность дублета от “парамагнитных” кластеров $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ увеличивается. При этом часть железа по-прежнему индицируется в виде дублета от дефектных оксидных частиц недовосстановленной фазы и наночастиц, образованных на поверхности в результате пассивации (образец $20\text{Ru}/80\text{Fe}$). Мессбауэровские параметры железосодержащих структур аналогичны тем, что были изучены нами ранее в работе [4].

Дальнейшее увеличение концентрации рутения в образцах с его содержанием 35, 40, 50, 60, 70 и 80% приводит к практически полному восстановлению системы до металлического состояния. При этом, если восстановленный образец $35\text{Ru}/65\text{Fe}$, помимо доминирующего присутствия интерметаллида $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$, содержит еще небольшое количество магнитоупорядоченного твердого раствора $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$, то в образцах составов $50\text{Ru}/50\text{Fe}$ – $80\text{Ru}/20\text{Fe}$ интерметаллид $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ остается единственным металлическим компонентом.

Образцы $30\text{Ru}/70\text{Fe}$ и $60\text{Ru}/40\text{Fe}$ дополнительно исследованы методом конверсионной спектроскопии. В этом варианте мессбауэровской спектроскопии изучается приповерхностная зона образца на глубине $\sim 50\text{--}100\text{ нм}$. Конверсионные спектры центральной части двух образцов (доплеровская скорость движения источника находится в диапазоне значений $\pm 2.0\text{ мм/с}$) представлены на рис. 2. Как видно, в приповерхностных слоях катализаторов доминирует “парамагнитный” дублет от интерметаллида $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ с величинами изомерного сдвига $\delta = -0.05\text{ мм/с}$ и квадрупольного расщепления $\Delta = 0.24\text{ мм/с}$. В конверсионных спектрах наблюдается также “парамагнитный” дублет от кластеров оксида железа (дублет d).

На рис. 3 приведены участки рентгенограмм для наиболее интенсивных рефлексов от металлических и оксидных структур исследуемой системы. В рентгенограмме образца $8\text{Ru}/92\text{Fe}$ при-

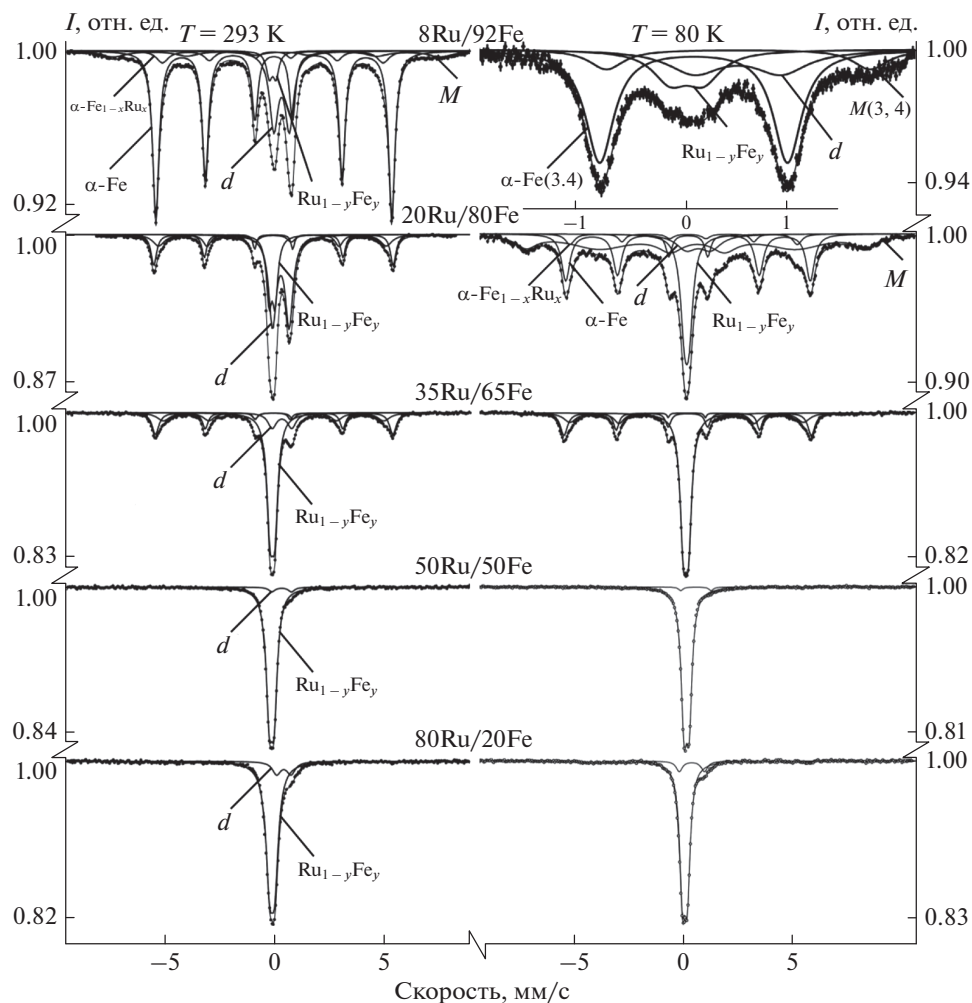


Рис. 1. Абсорбционные мессбауэровские спектры Fe–Ru-катализаторов.

существует асимметричная дифракционная линия от ОЦК-решеток α -Fe и α -Fe $_{1-x}$ Ru $_x$ с параметрами ячейки $a = 0.2861$ и 0.2871 нм соответственно. Помимо этого наблюдается слабый рефлекс от кристаллической шпинели дефектного магнетита. В восстановленном образце 20Ru/80Fe, помимо указанных выше дифракционных линий, появляются три наиболее характерных уширенных дифракционных максимума, характеризующих интерметаллид Ru $_{1-y}$ Fe $_y$ с гексагональной структурой и размером ОКР ~ 11 нм. Действительно, интенсивности линий с индексами hkl (100), (002), (101) гексагональной структуры возрастают, а интенсивность линии с индексом hkl (110) металлического α -Fe и α -Fe $_{1-x}$ Ru $_x$ падает. Следует отметить, что в этом диапазоне концентраций рутения на рентгенограммах образцов линии оксида железа отсутствуют.

По мере увеличения содержания рутения интенсивность сигналов от интерметаллида Ru $_{1-y}$ Fe $_y$ увеличивается до тех пор, пока для образца 50Ru/50Fe этот сплав не становится единствен-

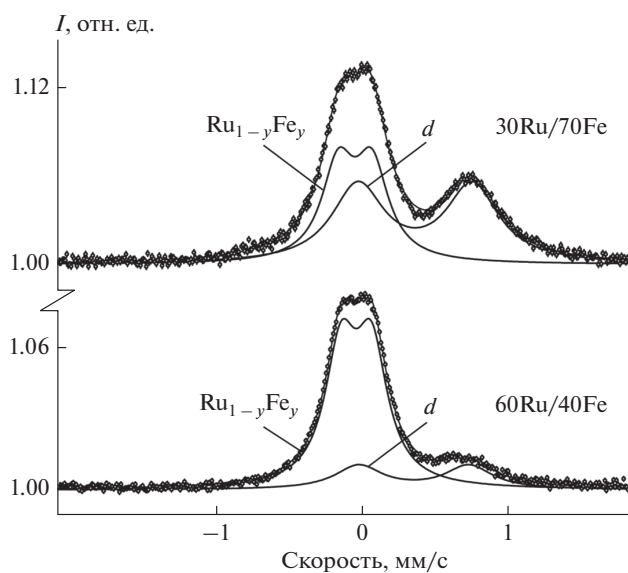


Рис. 2. Конверсионные мессбауэровские спектры Fe–Ru-катализаторов.

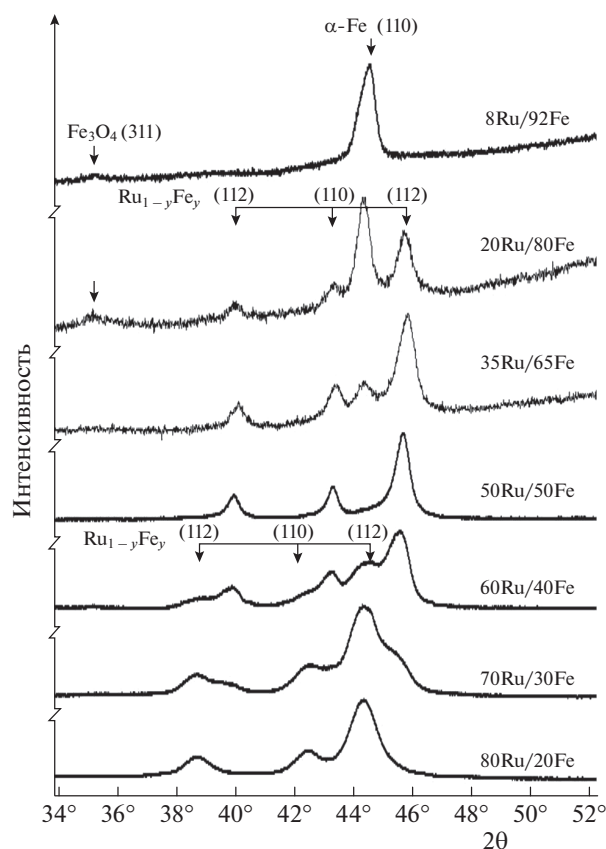


Рис. 3. Участки рентгенограмм катализаторов синтеза аммиака.

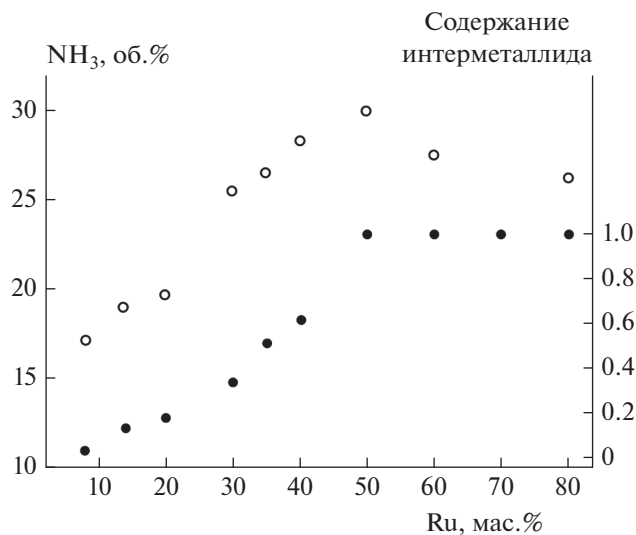


Рис. 4. Каталитическая активность (○) и содержание гексагональной фазы $Ru_{1-y}Fe_y$ (●).

ным компонентом. При дальнейшем увеличении содержания рутения структура соединения несколько изменяется, по-видимому, вследствие

микрорасслаивания. Этот факт находит свое отражение в смещении линий с индексами hkl (100), (002), (101) гексагональной структуры и некотором падении каталитической активности (см. ниже). Таким образом, результаты рентгеновской дифракции полностью коррелируют с мессбауэровскими данными.

На рис. 4 сопоставлены данные по каталитической активности и содержанию гексагональной структуры $Ru_{1-y}Fe_y$ в зависимости от содержания рутения. Как видно, наблюдается корреляция между ростом каталитической активности и увеличением содержания гексагональной фазы $Ru_{1-y}Fe_y$. Максимум активности и содержания интерметаллида гексагональной структуры при каталитическом синтезе аммиака наблюдается в образце состава 50Ru/50Fe. Некоторое уменьшение активности в образцах, содержащих более 50 мас.% рутения, связано, по-видимому, с явлениями микрорасслаивания и изменением состава гексагональной фазы $Ru_{1-y}Fe_y$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции, конверсионной и абсорбционной мессбауэровской спектроскопии изучена взаимосвязь структуры и каталитических свойств восстановленных водородом железорутениевых систем в реакции синтеза аммиака. Найдено, что образец с содержанием металлов 50Fe/50Ru (мас.%) проявляет максимальную каталитическую активность в реакции синтеза аммиака. Показано, что в бинарной системе формируются наноразмерные кластеры интерметаллида Fe–Ru с размером ОКР ~ 11 нм. В заключение можно оценить величину “у” для активного интерметаллида $Ru_{1-y}Fe_y$, принимая вероятности эффекта Мессбауэра для всех составляющих компонент системы равными друг другу. По проведенным оценкам состав интерметаллида гексагональной структуры равен $Ru_{36}Fe_{64}$.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием 45.12 (регистрационный номер ГЗ 122040500058-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nielsen A. // Catal. Rev. 1981. V. 23. № 1–2. P. 17.
2. Boudart M. // Ibid. P. 1.
3. Kuznetsov B.N., Perov V.M., Alekseev A.M. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. V. 41. P. 696.
4. Голубьев А.В., Нищев К.Н., Беглов В.И. и др. // ЖТФ. 2020. Т. 90. Вып. 5. С. 841.
5. Нищев К.Н., Голубьев М.А., Максимов Ю.В. и др. // ЖТФ. 2015. Т. 60. Вып. 5. С. 66.
6. Бродская И.Г., Дмитренко Л.М., Чеснокова Р.В. и др. // Катализ в промышленности. 2001. № 3. С. 16.
7. Прусаков В.Е., Максимов Ю.В., Нищев К.Н. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 83.