

УДК 544.478.1

Влияние размера наночастиц железа на каталитическую активность и селективность нанокompозитов Fe/УНТ в процессе гидрогенолиза этилена

И. Б. Бычко, Е. Ю. Калишин, П. Е. Стрижак

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: igorbychko@ukr.net

Установлено, что увеличение размера наночастиц железа от 4 до 8 нм в нанокompозитах Fe/УНТ приводит к увеличению их активности и селективности по метану в процессе гидрогенолиза этилена. Активность и селективность нанокompозитов существенно выше по сравнению с таковыми для макрокpисталлического железа, что может быть связано с различиями в теплопроводности массивного железа и углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: нанокompозиты, наночастицы железа, углеродные нанотрубки, гидрогенолиз этилена.

Реакции гидрогенолиза, которые протекают с разрывом связи C—C, приводят к уменьшению длины цепи алифатических углеводородов, а также к открытию цикла для циклических углеводородов [1]. Такие реакции являются побочными и нежелательными в процессах риформинга и изомеризации углеводородов [2, 3]. Реакции, протекающие с разрывом связи C—C, являются структурно-чувствительными [3]. Изучение процессов гидрогенолиза позволяет выявить новые причины влияния размера наночастиц, примесей и состава биметаллических наночастиц на их активность, влияние носителя на активность таких наночастиц, а также особенностей механизма таких процессов [4]. Влияние размера частиц на их активность в процессе гидрогенолиза, как правило, изучают на модельной реакции гидрогенолиза этана [3]. Реакция гидрогенолиза этилена представляет интерес ввиду возможности определения влияния размера наночастиц как на активность материалов, которые содержат такие наночастицы, так и на их селективность в данном процессе.

Углеродные нанотрубки (УНТ) характеризуются относительно высокой химической, термической и электрохимической стабильностью, что способствует продлению срока работы катализаторов, в состав которых они входят. Доступность поверхности, возможность контроля пористости и природы поверхностных функциональных групп делают УНТ более перспективным каталитическим материалом в сравнении с активированным углем. Несмотря на меньшую удельную поверхность углеродных нано-

трубок в сравнении с активированными углями, нанокompозиты с нанесенными наночастицами металлов, в том числе наночастицами железа, на УНТ, как правило, демонстрируют большую активность в гетерогенно-каталитических процессах, в частности в процессах гидрирования и гидрогенолиза [5].

Железосодержащие катализаторы широко используются в промышленности, в частности в синтезе Фишера — Тропша и синтезе аммиака. В настоящее время катализаторы с нанесенными наночастицами железа активно исследуются в процессах гидрирования [6]. Изучение зависимости влияния размера наночастиц железа на каталитическую активность и селективность нанокompозитов, содержащих такие наночастицы, имеет как теоретический, так и практический интерес ввиду того, что установление таких зависимостей может привести к созданию новых каталитических систем с контролируемой активностью и селективностью [7, 8]. В литературе отсутствуют систематические исследования реакций гидрогенолиза на железосодержащих катализаторах, что обуславливает интерес к изучению подобных систем и может привести к обнаружению новых эффектов, которые характерны для железа и не характерны для благородных металлов.

Цель настоящей работы состоит в установлении влияния размера нанесенных на УНТ наночастиц железа на каталитическую активность и селективность таких нанокompозитов в процессе гидрогенолиза этилена, а также в изучении особенностей про-

текания реакции гидрогенолиза на железосодержащих катализаторах.

Экспериментальная часть

Получение нанокompозитов с нанесенными железосодержащими наночастицами на углеродные нанотрубки (Fe/УНТ), а также их структурные и окислительно-восстановительные характеристики описаны ранее [9]. Образец макрокристаллического железа представлял собой коммерческий реактив аналитической чистоты производства «Merck» с указанным размером частиц 10 мкм.

Изучение зависимости каталитической активности нанокompозитов от температуры проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 150—400 °С с хроматографическим контролем концентрации продуктов. Перед началом эксперимента образец восстанавливали в токе водорода при 350 °С в течение 2 ч, после чего охлаждали до рабочей температуры.

Селективность по метану рассчитывали по следующей формуле:

$$S_{\text{метан}} = \frac{C_{\text{метан}}}{C_{\text{метан}} + C_{\text{этан}}} \cdot 100,$$

где $S_{\text{метан}}$ — селективность по метану, %; $C_{\text{метан}}$ — молярное содержание метана в смеси, моль/л; $C_{\text{этан}}$ — молярное содержание этана на выходе из реактора, моль/л.

Скорость образования метана рассчитывали по следующей формуле:

$$r_{\text{метан}} = \frac{C_{\text{метан}} V_{\text{поток}}}{22,4 \cdot 1000 \cdot 60 \cdot S_{\text{Fe}}},$$

где $r_{\text{метан}}$ — удельная скорость образования метана, моль·м⁻²·с⁻¹; $V_{\text{поток}}$ — расход газовой смеси, мл/мин; S_{Fe} — площадь поверхности железа в реакторе, м².

Величину площади поверхности железа рассчитывали исходя из величины удельной площади поверхности железа образца, которую определяли методом хемосорбции кислорода по методике [9]. Величина удельной площади поверхности для образца макрокристаллического железа составляла 0,065 м²/г.

Для изучения механизма процесса проводили исследование в импульсном режиме с масс-спектрометрическим контролем продуктов. В поток водорода, скорость которого составляла 50 мл/мин, вводили импульс этилена объемом 2 мл с помощью хроматографического шприца. Анализ содержания продуктов реакции проводили с помощью масс-спектрометра MX7304A («Selmi»), напуск газовой смеси

Размер нанесенных железосодержащих наночастиц, их среднеквадратическое отклонение по размерам и содержание железа в образцах

Образец	Средний размер наночастиц, нм	Среднеквадратическое отклонение наночастиц по размерам, нм	Содержание железа, %
8,0Fe/УНТ	8,0	0,7	0,78 ± 0,05
7,6Fe/УНТ	7,6	0,9	0,98 ± 0,05
6,8Fe/УНТ	6,8	0,7	2,33 ± 0,05
6,5/УНТ	6,5	0,6	3,02 ± 0,05
4,3/УНТ	4,3	0,6	1,72 ± 0,05
Fe	—	—	100
УНТ	—	—	0

осуществлялся с помощью системы напуска СНА-2 («Selmi»). Содержание этана и метана определяли по интенсивности молекулярного пика с учетом коэффициента чувствительности масс-спектрометра, который определяли с помощью калибровочных смесей.

Результаты и обсуждение

В таблице представлены характеристики образцов, активность которых была изучена в процессе гидрогенолиза этилена. Изучение активности проводили на исходных УНТ, УНТ с нанесенными монодисперсными наночастицами железа контролируемого размера, а также на макрокристаллическом железе. Обозначение образцов нанокompозитов содержит значение среднего размера нанесенных наночастиц, которое определяли на основе анализа коллоидов наночастиц с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Ранее было показано, что при нанесении на УНТ размер наночастиц и их распределение по размеру не меняются [9]. Содержание железа в образце определяли по хемосорбции кислорода. Также ранее было показано, что нанесенные на УНТ наночастицы железа полностью восстанавливаются до металлического железа водородом при 350 °С [9]. При температурах выше 400 °С в атмосфере водорода наночастицы агрегируют, поэтому эксперименты проводили при температурах, которые не превышают 400 °С.

На рис. 1 приведены типичные зависимости конверсии этилена в метан для нанокompозитов Fe/УНТ, а также для макрокристаллического железа. Продуктами реакции являются этан и метан, других продуктов зафиксировано не было. Образование метана фиксируется при температурах более 200 °С. Анализ приведенных данных показывает, что для всех

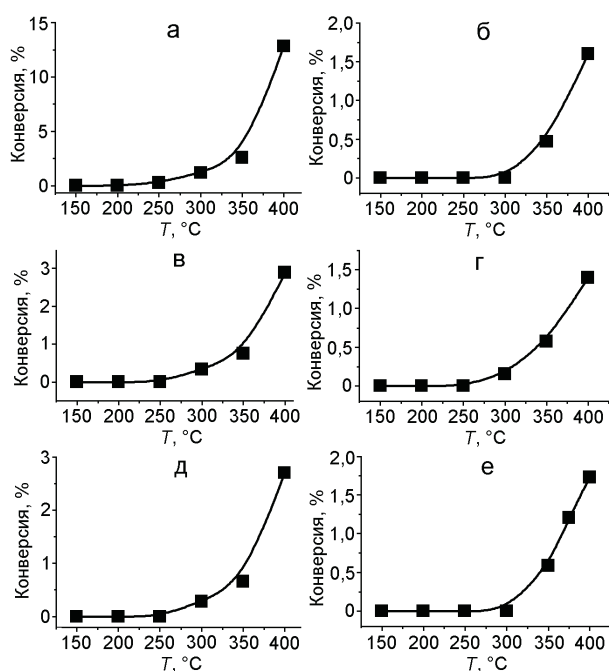


Рис. 1. Зависимость конверсии этилена в метан от температуры для катализаторов 8,0Fe/УНТ (а), 7,6Fe/УНТ (б), 6,8Fe/УНТ (в), 6,5Fe/УНТ (г), 4,3Fe/УНТ (д), Fe (е) ($V_{\text{поток}} = 50$ мл/мин; 90 % H_2 , 10 % C_2H_4).

образцов наблюдается резкое увеличение конверсии в диапазоне температур 350—400 °С, что особенно выражено для образца 8,0Fe/УНТ. Среди нанокм-позитов Fe/УНТ при температуре 400 °С наименьшая конверсия наблюдается для образца 6,5Fe/УНТ (г) и составляет 1,4 %, а наибольшая — для образца 8,0Fe/УНТ (а) и составляет 12,8 % при тех же условиях. Образец исходных УНТ не показал ката-литической активности в данном процессе при таких условиях.

Как следует из анализа данных, приведенных на рис. 2, а, увеличение скорости потока не влияет на селективность макрокристаллического железа по метану и составляет порядка 2 %. Из рис. 2, б и в видно, что размер нанесенных наночастиц железа влияет на селективность по метану и на активность нанокм-позитов Fe/УНТ в процессе гидрогенолиза этилена.

Увеличение размера наночастиц приводит к увеличению селективности по метану, наблюдается существенное изменение селективности в узком диапазоне размеров, а именно 6,8—7,6 нм, в то время как в диапазоне размеров 4,3—6,8 нм селективность изменяется несущественно. Наибольшей селективностью (9,1 %) характеризуется образец 8,0Fe/УНТ, наименьшей (0,8 %) — 6,5Fe/УНТ, в то время как значение селективности для образца 4,3Fe/УНТ составило 1,3 %. Образец макрокристаллического железа

при аналогичных условиях продемонстрировал более низкую селективность по метану — 0,6 %.

Увеличение размера наночастиц приводит к увеличению их активности в процессе гидрогенолиза этилена по метану. Наблюдается существенное изменение активности в узком диапазоне размеров, а именно 6,8—7,6 нм, в то время как в диапазоне размеров 4,3—6,8 нм активность не изменяется. Наибольшей активностью ($7,0 \cdot 10^{-6}$ моль·м⁻²·с⁻¹) характеризуется образец 8,0Fe/УНТ, а наименьшей ($0,7 \cdot 10^{-6}$ моль·м⁻²·с⁻¹) — образец 4,3Fe/УНТ. Активность в диапазоне размеров 4,3—6,5 нм остается неизменной и составляет $0,6 \cdot 10^{-6}$ моль·м⁻²·с⁻¹. Активность образца макрокристаллического железа составила $0,2 \cdot 10^{-6}$ моль·м⁻²·с⁻¹, что существенно меньше активности образцов Fe/УНТ.

На основании данных зависимости активности нанокм-позитов и макрокристаллического железа от температуры для процесса гидрогенолиза этилена было рассчитано значение эффективной энергии активации ($E_{\text{акт}}$), которое для всех образцов практически составляет 70—76 кДж/моль. Эти значения существенно меньше энергии диссоциации связи С—С в этане и связи С=C в этилене, которые составляют 370 и 685 кДж/моль соответственно [10]. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии влияния размера частиц на энергию активации разрыва связи С—С, следовательно, влияние размера наночастиц железа на активность нанокм-позитов в данном процессе обусловлена иными факторами.

Анализ данных, приведенных на рис. 2, г, показывает, что на металлическом железе при введении импульса этилена в поток водорода выход во времени продуктов реакции различается. При прохождении импульса этилена через слой катализатора продукты реакции — этан и метан частично разделяются во времени, причем время выхода максимальной концентрации этана меньше (3 с), чем метана (12 с). Форма пика этана и метана отличается, общее время выхода этана составляет 12 с, в то время как метана в 2 раза больше — 24 с. Следовательно, полученные данные указывают на существенные отличия в механизме образования данных продуктов. Отметим, что конверсия этилена в продукты реакции в данном эксперименте составила 100 %.

Образование метана вследствие протекания процесса гидрогенолиза органических субстратов, в частности этана, на металлах платиновой группы были достаточно детально изучено ранее [1, 11]. На основе данных, приведенных в литературе, можно предложить следующую схему механизма гидрогенолиза этилена:



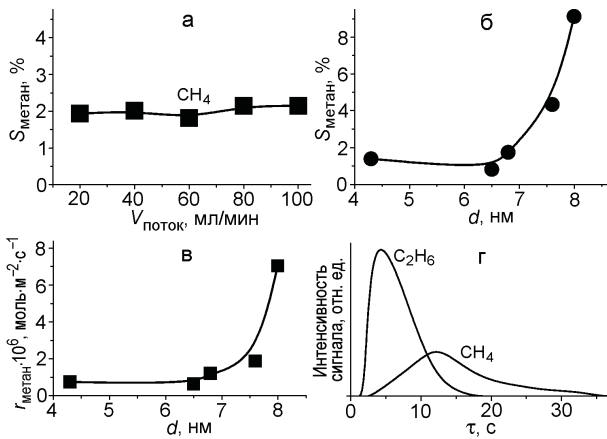
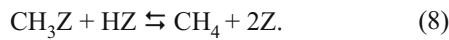
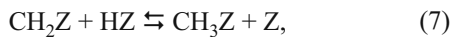
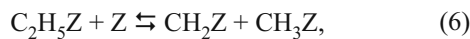
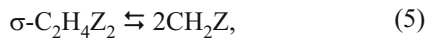
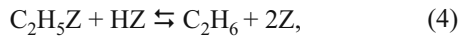
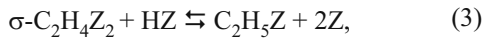
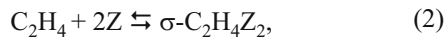


Рис. 2. Зависимости селективности по метану от скорости потока для макрокристаллического железа (90 % H₂, 10 % C₂H₄; 400 °С) (а); селективности нанокompозитов Fe/УНТ от размера нанесенных наночастиц железа (V_{поток} = 50 мл/мин; S_{Fe макро} = 0,6 %; 90 % H₂, 10 % C₂H₄; 350 °С) (б); скорости гидрогенолиза этилена на нанокompозитах Fe/УНТ от размера нанесенных наночастиц железа (V_{поток} = 50 мл/мин; r_{Fe макро} = 0,2 · 10⁻⁶ моль · м⁻² · с⁻¹; 90 % H₂, 10 % C₂H₄; 350 °С) (в); выхода продуктов (отн. ед.) во времени на макрокристаллическом железе при проведении эксперимента в импульсном режиме (V_{поток} = 50 мл/мин; 100 % H₂, V_{импульс} = 2 мл; 400 °С) (г).

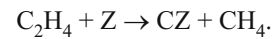


Согласно приведенному механизму процесс гидрогенолиза протекает следующим образом: водород на металлах адсорбируется в диссоциативной форме, а этилен — с образованием σ -комплекса, после чего адсорбированный этилен гидрируется с образованием этила и последующей диссоциацией с образованием метила и метилена, либо диссоциирует с образованием двух адсорбированных метиленов. Образовавшиеся метил и метилен в дальнейшем гидрируются с образованием и десорбцией метана [11]. Также параллельно процессу гидрогенолиза протекает процесс гидрирования с образованием этана (4).

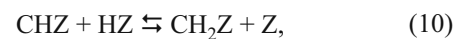
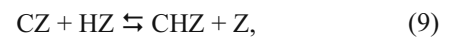
Как следует из представленных на рис. 2, г данных, после прохождения импульса этилена в потоке водорода через металлическое железо в составе газовой смеси определенное время фиксируется метан при условии отсутствия контакта с этиленом. Исходя из приведенного механизма гидрогенолиза следует, что при прохождении импульса этилена время выхода этана и метана должно совпадать, поскольку скорость поверхностных стадий существенно больше скорости потока реагентов. Однако полученные результаты, которые приведены на рис. 2, г, свидетельствуют о том, что механизм образования метана на железе определенным образом отличается от механизма, установленного для платины и других благородных металлов.

С учетом полученных результатов, а также данных исследований адсорбции этилена на железе можно утверждать, что определенная часть метана в случае проведения реакции гидрогенолиза этилена на макрокристаллическом железе и нанокompозитах Fe/УНТ при высоких температурах (~400 °С) является продуктом гидрирования карбида железа, который, в свою очередь, образуется вследствие дегидрирования адсорбированного этилена [12, 13]:

Образование фазы карбида железа в процессе гидрогенолиза этилена подтверждается результатами рентгенофазового анализа (РФА) образца массивного железа, полученного после проведения каталитического эксперимента при 400 °С и охлажденного в гелии до комнатной температуры. Анализ полученных рентгенограмм показывает, как и в исходном образце, наличие рефлексов при 34,8°, 65,2°, 82,5°, соответствующих металлическому железу, а также возникновение рефлексов при 38°, 43°, 43,8°, 46°, 49,3°, которые соответствуют цементиту Fe₃C. Образование карбида при проведении процесса гидрогенолиза этилена можно схематически отобразить следующим образом:



Исходя из полученных результатов, а также литературных данных, предложенная схема механизма гидрогенолиза этилена на железосодержащих композитах может быть дополнена стадиями гидрирования поверхностного карбида железа:



где стадия (9) отвечает взаимодействию атомарного водорода с углеродом в адсорбционном слое на поверхности железа. Образовавшийся на стадии (10)

метилена в дальнейшем гидрируется до метана согласно стадиям (7) и (8). Следует отметить отличие предполагаемого механизма гидрогенолиза на железе и металлах платиновой группы, которое заключается в образовании карбидной фазы на железе, что не характерно для благородных металлов.

Таким образом, различие выхода во времени этана и метана при прохождении импульса этилена через слой катализатора обусловлено индукционным периодом накопления поверхностного углерода вследствие разложения этилена.

Одновременное протекание реакций гидрирования и гидрогенолиза этилена возможно как по последовательной, параллельной, так и параллельно-последовательной схемам. В данном случае возможна реализация параллельной и последовательной схем. Последовательная схема включает в себя общую стадию образования поверхностного этила (3), диссоциация которого (6) и является скоростью определяющей стадией образования метана. Параллельная схема включает в себя присоединение водорода к этилу с образованием этана, скоростью определяющей стадией образования метана в таком случае является диссоциация адсорбированного этилена (5).

Осуществление той или иной схемы данного процесса на конкретном катализаторе зависит от условий проведения процесса. Чем выше концентрация продукта мягкого восстановления, тем больше вероятность его дальнейшего гидрирования. Параллельная схема более вероятна при малых степенях превращения исходного вещества, что достигается при низких времени контакта и температуре. Повышение температуры и времени контакта приводит к увеличению конверсии и концентрации продуктов и увеличивается вклад последовательной схемы.

Соответственно, при реализации последовательной схемы увеличение скорости потока должно приводить к уменьшению селективности по метану, поскольку увеличение скорости потока приводит к уменьшению времени контакта реакционной смеси с катализатором, а скорость присоединения атома водорода к адсорбированному этилу существенно выше скорости разрыва связи C—C адсорбированного σ -C₂H₄, что следует из сравнения разницы энергетического барьера данных элементарных реакций [14].

Таким образом, полученные экспериментальные данные зависимости селективности по продуктам гидрогенолиза этилена, приведенные на рис. 2, а, показывают, что процесс гидрогенолиза этилена на железосодержащих композитах протекает по параллельной схеме, что свидетельствует о том, что скоростью определяющей стадией образования метана является стадия (5), которая заключается в диссо-

циации адсорбированного этилена с образованием двух адсорбированных метиленов.

С учетом того, что при проведении процесса гидрогенолиза на железосодержащих композитах образуется карбидный слой, влияние размера наночастиц на активность и селективность нанокompозитов Fe/УНТ может быть обусловлено различиями в структуре наночастиц при протекании процесса, в частности различным соотношением фаз металлического железа и карбида железа на поверхности частиц.

Однако такая модель не объясняет меньшую скорость гидрогенолиза этилена и меньшую селективность по метану для образца макрокристаллического железа. Исходя из полученных данных, можно предположить, что это может быть связано с проявлением влияния носителя. В частности, процесс гидрогенолиза этилена является экзотермическим, что обусловлено тем, что энергия разрыва связи C=C меньше, чем энергия образования четырех связей C—H. Экзотермичность процесса приводит к увеличению локальной температуры в приповерхностном слое, следовательно, к увеличению скорости реакции, в частности скорости разрыва связи C—C в адсорбированном этилене. С другой стороны, теплообменные процессы способствуют выравниванию температуры в массиве катализатора и в приповерхностном слое. Соответственно, сравнение теплопроводности углеродных нанотрубок (2,5 Вт·м⁻¹·К⁻¹) и массивного железа (80 Вт·м⁻¹·К⁻¹) позволяет прийти к выводу, что температура приповерхностного слоя макрокристаллического железа при проведении процесса может быть меньше в сравнении с температурой наночастиц железа, нанесенных на УНТ [15, 16]. Следовательно, меньшая активность и селективность по метану образца макрокристаллического железа в сравнении с нанокompозитами Fe/УНТ может быть обусловлена различиями в теплопроводности массивного железа и углеродных нанотрубок.

Таким образом, в настоящей работе показано, что увеличение размера наночастиц железа в диапазоне размеров 4,3—8,0 нм приводит к повышению активности и селективности по метану нанокompозитных материалов Fe/УНТ в реакции гидрогенолиза этилена. Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что при протекании данного процесса на поверхности железа образуется карбидный слой, следовательно, метан образуется как вследствие гидрогенолиза этилена, так и вследствие гидрирования карбида железа водородом. Показано, что активность и селективность нанокompозитов существенно выше по сравнению с активностью и селективностью макрокристаллического железа, что может быть обусловлено различиями в теплопроводности массивного железа и углеродных нанотрубок.

Работа выполнена в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований Национальной академии наук Украины «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства». Авторы статьи выражают благодарность В. Г. Ильину за помощь в проведении и интерпретации рентгенографических исследований.

Литература

1. *Sinfelt J. H.* // Catal. Lett. — 1991. — **9**. — P. 159—172.
2. *Shia H., Gutiérrez O. Y., Hallera G. L. et al.* // J. Catal. — 2013. — **297**. — P. 70—78.
3. *Rioux R. M., Song H., Hoefelmeyer J. D. et al.* // J. Phys. Chem. B. — 2005. — **109**. — P. 2192—2202.
4. *Flaherty D. W., Hibbitts D. D., Gürbüz E. I., Iglesia E.* // J. Catal. — 2014. — **311**. — P. 350—356.
5. *Malek Abbaslou R. M., Soltan J., Dalai A. K.* // Appl. Catal. A. — 2010. — **379**. — P. 129—134.
6. *Moussa S. O., Panchakarla L. S., Ho M. Q., El-Shall M. S.* // ACS Catal. — 2014. — **4**. — P. 535—545.
7. *Torres Galvis H. M., Bitter J. H., Davidian T. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2012. — **134**. — P. 16207—16215.
8. *Guala A., Godardb C., Castillón S. et al.* // Catal. Today. — 2012. — **183**. — P. 154—171.
9. *Бычко И. Б., Калишин Е. Ю., Стрижак П. Е.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2011. — **47**, № 4. — С. 212—216. — [Theor. Exp. Chem. — 2011. — **47**, N 4. — P. 219—224 (Engl. Transl.)].
10. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия / Под ред. К. В. Топчиевой. — М.: Мир, 1978.
11. *Saliccioli M., Chen Y., Vlachos D. G.* // Ind. and Eng. Chem. Res. — 2011. — **50**. — P. 28—40.
12. *Hung W.-H., Bernasek S. L.* // Surface Sci. — 1995. — **339**. — P. 272—290.
13. *Seip U., Tsai M.-C., Kippers J., Ertl G.* // Ibid. — 1984. — **147**. — P. 65—88.
14. *Vincent R. S., Lindstedt R. P., Malik N. A. et al.* // J. Catal. — 2008. — **260**. — P. 37—64.
15. *Aliiev A. E., Lima M. H., Silverman E. M., Baughman R. H.* // Nanotechnology. — 2010. — **21**. — P. 035709.
16. *Справочник химика* / Под ред. Б. П. Никольского. — Т. 1. — Л.: Химия, 1966.

Поступила в редакцию 14 апреля 2015 г.

Вплив розміру наночастинок заліза на каталітичну активність та селективність нанокompозитів Fe/ВНТ у процесі гідрогенолізу етилену

І. Б. Бичко, Є. Ю. Калішин, П. Є. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: igorbychko@ukr.net

Встановлено, що збільшення розміру наночастинок заліза з 4 до 8 нм в нанокompозитах призводить до збільшення їх каталітичної активності та селективності по метану у процесі гідрогенолізу етилену. Активність та селективність нанокompозитів суттєво вища у порівнянні з такими для мікрористалічного заліза, що може бути пов'язано з відмінностями у теплопровідності масивного заліза та вуглецевих нанотрубок.

Ключові слова: нанокompозити, наночастинки заліза, вуглецеві нанотрубки, гідрогеноліз етилену.

Influence of Iron Nanoparticle Size on Catalytic Activity and Selectivity of Nanocomposites Fe/CNT in Ethylene Hydrogenolysis Process

I. B. Bychko, Ye. Yu. Kalishyn, P. E. Strizhak

L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: igorbychko@ukr.net

It was found that increase of iron nanoparticle size from 4 to 8 nm in nanocomposites leads to increase of catalytic activity and selectivity to methane in the hydrogenolysis of ethylene. The activity and selectivity of nanocomposites is higher compared with those for macrocrystalline iron, that may be caused by differences in thermal conductivity of solid iron and carbon nanotubes.

Key words: nanocomposites, iron nanoparticles, carbon nanotubes, ethylene hydrogenolysis.