

УДК 544.473:544.478.1:543.429.3

ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ФЕРРОСФЕР В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА

© 2015 г. А. Г. Аншиц^{1,3,*}, О. А. Баюков², Н. Н. Аншиц¹, О. Н. Плетнев²,
Е. В. Рабчевский¹, С. Н. Верещагин¹, Е. В. Кондратенко⁴

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036, Россия

³Сибирский федеральный университет, просп. Свободный, 79, Красноярск, 660041, Россия

⁴Leibniz-Institute for Catalysis at the University of Rostock, Albert-Einstein-Str., 29a, Rostock, 18059, Germany

*E-mail: anshiits@icct.ru

Поступила в редакцию 28.10.2014 г.

Проведено сопоставление каталитических свойств ферросфер, содержащих 76–97 мас. % Fe_2O_3 , в процессе окислительной конденсации метана с их фазовым составом и катионным распределением железа по кристаллографическим позициям железосодержащих фаз в стационарном состоянии. Установлено, что при содержании Fe_2O_3 89 мас. % маршрут окисления метана изменяется. На ферросферах с содержанием $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 88.8$ мас. % основным маршрутом реакции является глубокое окисление. При содержании $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 89$ мас. % резко увеличивается выход углеводородов C_2 и уменьшается вклад глубокого окисления. Выход углеводородов C_2 коррелирует с количеством дефектов в структуре феррошпинели, которые представляют собой ионы железа с тетраэдрическим катионом Ca^{2+} и октаэдрической катионной вакансией среди ближайших соседей.

Ключевые слова: окислительная конденсация метана, ферросферы, феррошпинель, мёссбауэровская спектроскопия, дефекты структуры.

DOI: 10.7868/S0453881115040024

Процесс окислительной конденсации метана (ОКМ) является перспективным направлением прямого превращения метана, наиболее инертного углеводорода в составе природного газа, в этилен. Зная кинетические параметры гетерогенных и газофазных стадий окисления метана, можно, основываясь на зависимости селективности образования углеводородов C_2 (S_{C_2}) от конверсии метана (X_{CH_4}), определить предельные выходы этих углеводородов (C_2) [1–3]. В частности, при проведении процесса в смеси $\text{CH}_4\text{--O}_2$ выход продуктов C_2 не превышает 28% [1], а в условиях последовательной подачи реагентов он составляет 30% [2]. Указанные теоретические значения C_2 можно рассматривать как граничные оценки для экспериментов, проводимых в широком интервале соотношений CH_4/O_2 в реакционной смеси. Выполненный в обзоре [3] критический анализ результатов более чем 400 работ, опубликованных за последние 30 лет, позволил установить взаимосвязь между элементным составом и каталитическими свойствами различных систем в процессе ОКМ при выходе C_2 16–30%. При использовании наиболее эффективных систем, обеспечивающих выход продуктов C_2 более 25% в проточных реакто-

рах со стационарным слоем катализатора при температурах 943–1223 К, соотношении $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1.7\text{--}9.0$ и времени контакта 0.2–5.5 с, выполняется зависимость S_{C_2} от X_{CH_4} . На катализаторах с одинаковым элементным составом при увеличении конверсии метана от 30 до 65% селективность образования углеводородов C_2 монотонно снижается, тогда как их выход поддерживается на уровне 25–30%. Экспериментально найденные выходы C_2 на наиболее эффективных каталитических системах полностью соответствуют оценкам, приведенным в работах [1, 2]. Теоретически и экспериментально установленная зависимость S_{C_2} от X_{CH_4} в гетерогенно-гомогенном процессе ОКМ позволяет сделать вывод, что высокоэффективный катализатор должен не только содержать большое количество центров инициирования радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, но и подавлять поверхностные процессы глубокого окисления углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_3$ [3].

С научной и практической точек зрения актуален поиск недорогих, термостабильных систем, обеспечивающих необходимый уровень S_{C_2} и конверсии метана. К ним относятся ферросферы, содержащие 87.5 мас. % Fe_2O_3 и 2.0 мас. % MnO , с каталитически активной, промотированной кальци-

ем феррошпинельной фазой, выделенные из летучих зол от сжигания высококальциевых бурых углей [4]. Путем травления этих ферросфер растворами, содержащими HF, были получены катализаторы, на которых при температуре 850°C конверсия CH₄ составляет 24%, а селективность образования продуктов C₂ достигает 70% [5]. В то же время узкие фракции ферросфер и магнитных ценосфер с меньшим содержанием железа проявляют высокую эффективность в качестве катализаторов глубокого окисления метана [6, 7].

С целью выяснения причин различного каталитического действия ферросфер в реакциях глубокого окисления и ОКМ нами была изучена взаимосвязь между составом, морфологией глобул, микроструктурой железосодержащих фаз и каталитическими свойствами узких фракций ферросфер с содержанием Fe₂O₃ от 36 до 92 мас. %, выделенных из зол четырех известных типов, получаемых при сжигании угля [8–10]. В частности, было показано, что ферросферы формируются из капель расплава в восстановительных средах, когда практически все железо находится в состоянии Fe²⁺. Макрокомпонентный состав изученных ферросфер соответствует составам границ раздела областей кристаллизации первичных фаз, а именно вюститита, фаялита, Fe-кордиерита и фазы герцинита, на диаграмме состояния системы FeO–SiO₂–Al₂O₃ [8, 9]. Можно выделить две основные области, различающиеся составом и вязкостью расплава, из которого формируются ферросферы. При содержании Fe₂O₃ до 80 мас. % поведение расплава определяется свойствами системы FeO–SiO₂–Al₂O₃. Для ферросфер этой системы характерно присутствие алюмоферритовой шпинели, содержание которой возрастает по мере повышения содержания железа, причем параметр решетки феррошпинели увеличивается при этом от 8.344 до 8.3897 Å. При содержании Fe₂O₃ более 85% поведение расплава определяется системой FeO–CaO. В ферросферах этой системы формируется феррошпинель, промотированная CaO, параметр решетки которой превышает соответствующее значение для стехиометрического магнетита, и фаза гематита с параметрами решетки, близкими к параметрам стехиометрического α-Fe₂O₃ [8].

Каталитические свойства ферросфер этих двух систем в реакции окислительного превращения метана также различаются [10]. На ферросферах, включающих в качестве активной фазы алюмоферрошпинель, происходит глубокое окисление метана. На ферросферах системы FeO–CaO с активной фазой, содержащей кальцийферритовую шпинель, реакция глубокого окисления подавляется, и основным направлением реакции становится окислительная конденсация CH₄.

Целью настоящей работы было исследование методом мессбауэровской спектроскопии состоя-

ния и катионного распределения железа по различным кристаллографическим позициям железосодержащих фаз ферросфер в стационарном состоянии и природы каталитических центров, ответственных за окисление метана по разным маршрутам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования были 11 узких фракций высококальциевых ферросфер с содержанием оксида железа 76–97%. В настоящей работе исследуемые образцы обозначали как V(*n*), S(*n*) и SMF(*n*). Величина *n* в скобках указывает содержание Fe₂O₃ в микросферах (в мас. %). Символы V, S и SMF обозначают источник, из которого были получены ферросферы. Ферросферы серий V(*n*) и S(*n*) выделены из летучих зол типа FS, образующихся при сжигании угля Тугнуйского месторождения (Бурятия), и летучих зол типа CS от сжигания угля Березовского месторождения (Красноярский край) соответственно. Для выделения ферросфер V(*n*) и S(*n*) была использована технологическая схема, включающая стадии гранулометрической классификации, магнитной сепарации и разделения по плотности. Детальное описание способа выделения, определения химического и фазового составов, морфологии глобул и микроструктурных характеристик железосодержащих фаз образцов этих серий приведено в работе [8]. Образцы SMF(*n*) готовили путем соответствующей обработки образцов серии S(*n*). Так, образец SMF(93.51) (фракция – 0.04 + 0.032 мм) был получен посредством дополнительного отсева фракции –0.05 мм образца S(89.12) с использованием многочастотного ситового анализатора NSA W/D 200 (“Technologies”, Израиль). Образцы SMF(91.36), SMF(96.53) и SMF(97.25) с высоким содержанием железа получали путем магнитной сепарации фракции –0.063 + 0.05 мм образца S(89.25) в градиентном магнитном поле с использованием магнитного сепаратора 138 Т (Россия). Химический состав всех исследованных образцов приведен в табл. 1.

Каталитические свойства ферросфер изучали в проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора в кварцевых микрореакторах с внутренним диаметром 4–8 мм при температурах 750–860°C, составе реакционной смеси CH₄: O₂: He = 82 : 9 : 9 (по объему) и общем давлении 1.3 атм. Навеска ферросфер составляла от 0.3 до 1.3 г, длина слоя катализатора при максимальной загрузке достигала 10 мм, время контакта соответствовало 2.24–3.34 с. Состав исходной смеси и продуктов реакции анализировали на входившем в состав установки хроматографе Agilent 7890A GC (“Agilent”, США), оснащенный колонками HP Plot Al₂O₃, Molecular Sieve 5A и капиллярной колонкой DB-1.

Таблица 1. Химический состав узких фракций ферросфер

Образец	Насыпная плотность, г/см ³	Содержание, мас. %								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃
B(79.12)	1.95	9.00	6.22	79.12	5.40	0.90	0.23	0.08	0.10	0.26
B(76.24)	1.91	9.50	4.64	76.24	9.08	0.81	0.20	0.07	0.19	0.29
B(78.38)	2.07	9.41	5.04	78.38	6.24	1.10	0.20	0.05	0.16	0.24
S(85.20)	1.87	4.00	1.90	85.20	8.69	1.00	0.25	0.07	0.18	0.25
S(88.82)	1.93	2.48	1.20	88.82	7.43	0.81	0.20	0.05	0.19	0.21
S(89.25)	2.57	1.35	1.02	89.25	6.70	0.81	0.24	0.10	0.12	0.28
S(89.12)	2.54	0.64	0.92	89.12	8.81	0.60	0.10	0.05	0.16	0.25
SMF(93.51)	—	1.39	0.19	93.51	3.54	0.40	0.29	0.09	0	0.58
SMF(91.36)	2.69	1.30	0	91.36	6.57	0.33	0.28	0.06	0	0
SMF(96.53)	2.46	0.80	0	96.53	3.20	0.08	0.41	0.04	0	0
SMF(97.25)	2.56	0.36	0	97.25	2.04	0.10	0.28	0.05	0	0

Мёссбауэровские спектры ферросфер получали на гамма-резонансном спектрометре МС-1104Ем (НИИ физики ЮФУ, Россия) с источником Co⁵⁷(Cr) при комнатной температуре. Для исследования состояния железа в образцах после проведения каталитических опытов их выдерживали в потоке реакционной среды в течение 4 ч при 750°C, а затем быстро, со скоростью 150–200°C/мин, охлаждали в реакционной среде.

Расшифровку спектров проводили в 2 этапа с использованием модифицированной методики, описанной в публикациях [11, 12], согласно которой результаты мёссбауэровских исследований интерпретируют, пренебрегая полным набором замещающих катионов в фазе шпинели. Это обстоятельство не позволило оценить влияние входящих катионов на состояние неэквивалентных позиций железа и связать их с каталитическими свойствами ферросфер. В настоящей работе анализ полученных данных проводили, выявляя и идентифицируя позиции железа, отличающиеся от соответствующих позиций в стехиометричном магнетите.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические свойства ферросфер

Предварительное исследование каталитических свойств ферросфер с содержанием Fe₂O₃ 36–92 мас. % при 600–750°C показало [10], что зависимости их активности и селективности образования продуктов от содержания железа имеют сложный немонотонный характер. В частности, установлено, что при содержании Fe₂O₃ больше 85 мас. % наблюдается резкий рост селективности образования углеводородов C₂. Под действием реакционной среды существенно изменяются фазо-

вый состав и структурные параметры железосодержащих фаз [10].

Можно предположить, что сложный характер этих зависимостей определяется состоянием железа и распределением катионов по кристаллографическим позициям стационарных фаз. В свою очередь, распределение должно зависеть от макрокомпонентного состава, температуры процесса и состава реакционной смеси. Чтобы исключить влияние окислительного потенциала реакционной среды на катионное распределение железа, при выполнении мёссбауэровских исследований каталитические эксперименты необходимо проводить при близких парциальных давлениях кислорода. Это можно обеспечить, поддерживая близкие значения конверсии кислорода в опытах на разных каталитических системах.

Каталитические свойства ферросфер с содержанием Fe₂O₃ 76–97 мас. % изучали в температурном интервале 750–860°C. При содержании Fe₂O₃ 89 мас. % во всем температурном интервале наблюдался резкий рост выхода C₂, который при дальнейшем увеличении содержания железа заметно снижался (рис. 1). Наблюдаемые зависимости выхода продуктов окисления метана от содержания Fe₂O₃ свидетельствуют об изменении маршрута реакции при переходе к ферросферам с содержанием Fe₂O₃ ≥ 89 мас. %. На этих образцах максимальное значение S_{C₂} = 62–72% достигается при 825°C и конверсии кислорода, не превышающей 85%. В то же время на ферросферах серий В и С с содержанием Fe₂O₃ ≤ 89 мас. % селективность образования C₂ составляет 10–20% при 100%-ной конверсии кислорода. Постоянный уровень выхода CO₂ на этих образцах объясняется именно полным превращением кислорода. Во всем интервале изменения содержания железа

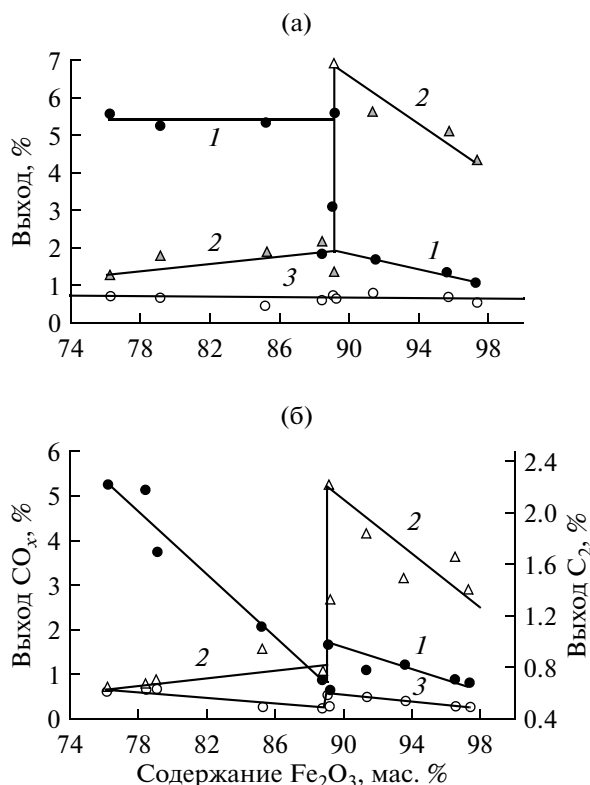


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов окисления метана от общего содержания железа в ферросферах при температурах 825 (а) и 750°С (б): 1 – CO₂, 2 – C₂, 3 – CO.

выход CO остается на низком уровне, не выше 0.8% (рис. 1).

При повышении температуры до 850°С максимальный выход C₂ (8.2%) достигается на образце SMF(91.36) и сдвигается в сторону более высокого содержания железа. Важно отметить, что выходы, наблюдающиеся при высоких температурах, практически совпадают с соответствующими значениями, полученными на высококальциевых ферросферах, которые включают в качестве активной фазы (Ca,Fe)Fe₂O₄ с параметром решетки $a_0 = 8.405 \text{ \AA}$ [4]. Несколько более высокий выход C₂ ~ 13% при 825°С наблюдается при использовании в качестве катализатора монофазной шпинели ZnFe₂O₄ с параметром $a_0 = 8.442 \text{ \AA}$ [13]. При этом S_{C_2} не превышает 65%.

При 750°С высокую степень превращения кислорода $X_{O_2} = 95, 100$ и 77% получили только на 3 катализаторах – В(76.2), В(78.4) и В(79.1) соответственно. На образцах серий S и SMF с содержанием Fe₂O₃ ≥ 85.2 мас. % концентрация кислорода при прохождении реактора изменялась не очень значительно, конверсия X_{O_2} составляла от 9 до 27%, что соответствует парциальному давлению кислорода на выходе из реактора в стационарных условиях 0.095–0.085 атм. Незначительное

изменение концентрации и близкие степени его превращения позволяют полагать, что формирование окислительно-восстановительного стационарного состояния основной части образцов ферросфер происходит при близких парциальных давлениях O₂. Поэтому катализаторы после проведения на них каталитических опытов при 750°С были использованы для изучения влияния распределения катионов железа на выходы продуктов ОКМ.

На образцах с концентрацией Fe₂O₃ < 89 мас. % основным продуктом реакции при 750°С является CO₂, причем его выход резко падает при увеличении содержания Fe₂O₃ от 76.2 до 88.8 мас. %. На образце S(88.8) выходы CO₂ и C₂ примерно равны (0.75–0.8%). На ферросферах с содержанием Fe₂O₃ 89–97 мас. % основным продуктом становятся углеводороды C₂, выход которых резко возрастает до 2.2%, а затем монотонно снижается по мере повышения концентрации Fe₂O₃. Аналогичная зависимость, хотя и с меньшей амплитудой, наблюдается для CO₂ (рис. 1б). Такие различия могут быть связаны с состоянием и катионным распределением железа по кристаллографическим позициям фаз в стационарном состоянии ферросфер, сформированных из расплавов двух разных систем – FeO–SiO₂–Al₂O₃ и FeO–CaO.

Состояние и распределение катионов железа в ферросферах в исходном и стационарном состояниях

Состояние и распределение железа по фазам и кристаллографическим позициям изучали методом мёссбауэровской спектроскопии ферросфер в исходном и стационарном состояниях после проведения на них каталитических экспериментов при 750°С. В табл. 2 в качестве примера приведены параметры спектров ферросфер, сильно различающихся по каталитическим свойствам.

В согласии с рентгеноструктурными исследованиями [8], в ферросферах, находящихся в исходном и стационарном состояниях, присутствуют 3 основные железосодержащие фазы – магнетит, гематит и алюмосиликатное стекло. В мёссбауэровских спектрах гематит идентифицируют по характерным для секстета параметрам ($IS \approx 0.38 \text{ мм/с}$, $H \approx 517 \text{ кЭ}$ и $QS \approx -0.38 \text{ мм/с}$) [14], а магнетит – по наличию позиций железа Fe^{2.5+} с быстрым электронным обменом [15]. Огромная ширина линий квадрупольных дублетов свидетельствует о большом наборе позиций с различной степенью искажения, что характерно для аморфного, или стекловидного, состояния вещества. Поэтому парамагнитные части спектра были приписаны железу, находящемуся в алюмосиликатном стекле.

Шпинельная фаза всех исследованных образцов представляет собой дефектный диамагнитно разбавленный магнетит (табл. 2). В спектре “сте-

Таблица 2. Мёсбауэровские параметры ферросфер в исходном и стационарном состояниях

Фракция	Исходное состояние					Стационарное состояние при 750°C					Позиция
	$IS \pm 0.005$, мм/с	$H \pm 3$, кЭ	$QS \pm 0.02$, мм/с	$W \pm 0.02$, мм/с	$A \pm 0.03$	$IS \pm 0.005$, мм/с	$H \pm 3$, кЭ	$QS \pm 0.02$, мм/с	$W \pm 0.02$, мм/с	$A \pm 0.03$	
B(79.12)	0.406	505	-0.06	0.43	0.14	0.379	517	-0.36	0.35	0.30	α -Fe ₂ O ₃
	0.303	489	0.10	0.41	0.30	0.278	493	0.08	0.53	0.22	Fe ³⁺ (A+B)
	0.447	468	-0.21	0.61	0.20	0.434	473	-0.35	0.74	0.22	Fe ³⁺ (B)
	0.667	459	-0.01	0.35	0.07	0.648	456	0	0.47	0.12	Fe ^{2.5+} (B)
	0.721	435	-0.01	0.87	0.22	0.628	423	-0.29	0.83	0.09	Fe ^{2.5+} (B)
S(88.82)	0.567	—	—	2.32	0.07	0.181	—	—	2.19	0.04	PM (Fe ³⁺)
	0.318	518	-0.30	0.25	0.22	0.378	517	-0.32	0.40	0.58	α -Fe ₂ O ₃
	0.220	492	0	0.32	0.31	0.280	496	0.06	0.54	0.15	Fe ³⁺ (A+B)
	0.599	461	-0.03	0.40	0.39	0.664	459	0	0.56	0.14	Fe ^{2.5+} (B)
	0.368	415	0.20	0.69	0.06	0.337	397	0.85	0.92	0.05	Fe ³⁺ (B)
S(89.12)	0.223	—	0.88	0.65	0.03	0.208	—	—	3.83	0.09	PM (Fe ³⁺)
	0.382	517	-0.32	0.24	0.38	0.379	521	-0.32	0.39	0.51	α -Fe ₂ O ₃
	0.311	491	0	0.44	0.28	0.298	503	0	0.53	0.14	Fe ³⁺ (A+B)
	0.653	457	0.01	0.50	0.18	0.685	459	-0.02	0.54	0.08	Fe ^{2.5+} (B)
	0.460	402	0.36	1.12	0.11	0.238	389	0.37	1.52	0.15	Fe ³⁺ (B)
S(96.53)	0.272	—	0.88	0.78	0.05	0.158	—	—	3.01	0.12	PM (Fe ³⁺)
	0.318	519	-0.30	0.25	0.36	0.366	523	-0.28	0.29	0.64	α -Fe ₂ O ₃
	0.226	491	0.05	0.36	0.24	0.295	495	0	0.27	0.08	Fe ³⁺ (B)
	0.612	461	0.06	0.43	0.22	0.640	463	0.01	0.40	0.14	Fe ^{2.5+} (B)
	0.576	417	-0.02	0.53	0.04	—	—	—	—	—	Fe ^{2.5+} (B)
	0.271	387	0.58	0.60	0.04	0.322	402	0.76	0.71	0.08	Fe ³⁺ (B)
	0.315	—	1.70	1.48	0.09	0.286	—	1.18	1.33	0.06	PM (Fe ³⁺)

Примечание. IS – изомерный химический сдвиг относительно α -Fe, H – сверхтонкое магнитное поле на ядрах Fe, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линии поглощения, A – заселенность позиций Fe.

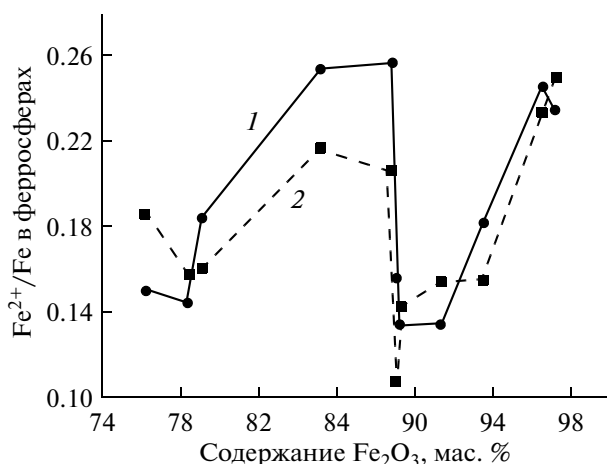


Рис. 2. Зависимость содержания Fe²⁺ в шпинельной фазе от общего содержания железа в ферросферах в исходном (1) и стационарном (2) состояниях.

хиометричного” магнетита выше точки Вервея (~125 К, температуры перехода кубического Fe₃O₄ в структуру с более низкой симметрией) обычно присутствуют 2 секстета. Первый обусловлен наличием катионов трехвалентного железа, занимающих тетраэдрические позиции, Fe³⁺ (А), а второй – катионов Fe^{2.5+} (В) в октаэдрическом окружении. Параметры этих позиций следующие: $IS = 0.3$ мм/с и $H = 490$ кЭ для Fe³⁺ (А), $IS = 0.66$ мм/с и $H = 460$ кЭ для Fe^{2.5+} (В). Ниже температуры Вервея наблюдаются в первом приближении 2 секстета: Fe³⁺ (А + В) и Fe²⁺ (В) [16]. Спектры позиций Fe³⁺ (А) и Fe³⁺ (В) оказываются неразрешенными. Также не разрешаются позиции А и В в магнетите γ -Fe₂O₃ [17]. На этом основании мы считаем позиции в ферросферах, обозначенные в табл. 2 как Fe³⁺ (А + В) и Fe^{2.5+} (В), аналогичными позициям “стехиометричного” магнетита.

В стехиометричном магнетите Fe₃O₄ \equiv (Fe³⁺) [Fe²⁺Fe³⁺]O₄ \equiv (Fe³⁺) [Fe₂^{2.5+}]O₄ отношение чис-

ла частиц Fe²⁺ к общему числу атомов железа равно 0.333. В шпинельной фазе ферросфер указанное отношение значительно меньше (рис. 2) и сильно изменяется в зависимости от содержания железа в ферросферах. Такое отклонение обусловлено дефектностью магнетита, которая может возникнуть в результате замещения катионов железа диамагнитными катионами, катионными и анионными вакансиями и сопутствующими искажениями решетки шпинели. В частности, экспериментальные результаты [18–20] свидетельствуют о том, что катионы Ca²⁺ в магнетите располагаются в тетраэдрических позициях. При небольших уровнях допирования шпинели катионы Al³⁺ и Ti⁴⁺ размещаются в октаэдрических позициях. Катионы Mg²⁺ занимают позиции обоих видов, предпочтительно октаэдрические [21].

В исследованных ферросферах наряду с позициями, отвечающими стехиометричному магнетиту, имеются дополнительные позиции, которые обозначены как Fe^{v3+}, Fe^{v2.5+} и Fe^{vv3+}. Характеристики позиций железа, обнаруженных в шпинельной фазе, приведены в табл. 3. На рис. 3 изображены фрагменты структуры шпинели, поясняющие возникновение неэквивалентных позиций в дефектном магнетите. Позиции железа в шпинельной фазе ферросфер обозначены как катионы в определенном зарядовом состоянии.

Тетраэдрический катион А имеет 12 ближайших октаэдрических соседей, поэтому незначительное диамагнитное разбавление в октаэдрической подрешетке с разрывом одной из 12 магнитных связей не оказывает существенного влияния на сверхтонкие поля на ядрах железа подрешеточных узлов. У октаэдрического катиона В имеется лишь 6 тетраэдрических соседей, и замена одного А-катиона на диамагнитный катион ослабляет сверхтонкое поле на В-катионе на 15–20 кЭ вследствие уменьшения числа магнитных связей [22–24]. Позиция Fe^{v3+} (В), которая характеризуется наличием сверхтонкого поля ~470 кЭ, возникает при появлении среди ближайших А-соседей диамагнитного

Таблица 3. Позиции железа в шпинельной фазе ферросфер, идентифицированные методом мёссбауэровской спектроскопии

Позиция железа	IS , мм/с	H , кЭ	Локальное окружение позиции
Fe ³⁺ (А + В)	0.27 ± 0.04	495 ± 6	Стехиометричный магнетит
Fe ^{2.5+} (В)	0.64 ± 0.04	460 ± 3	Стехиометричный магнетит, быстрый электронный обмен
Fe ^{v3+} (В)	0.43 ± 0.04	470 ± 3	Диамагнитный А ²⁺ -сосед, локализация электрона на кислороде
Fe ^{v2.5+} (В)	0.65 ± 0.07	426 ± 8	Диамагнитный А ²⁺ -сосед, быстрый электронный обмен
Fe ^{vv3+} (В)	0.37 ± 0.13	400 ± 20	Ca ²⁺ (А)-сосед + катионная вакансия, локализация электрона на кислороде

катиона Ca^{2+} или Mg^{2+} . Понижение заряда $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ в тетраэдрической подрешетке создает электронный дефицит на ближайшем атоме кислорода, и условие электронейтральности требует повышения заряда в октаэдрической подрешетке $\text{Fe}^{2.5+} (\text{B}) \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{B})$. Потеря одной магнитной связи октаэдрического катиона с тетраэдрическими катионами ослабляет сверхтонкое поле с 495 кЭ ($\text{Fe}^{3+} (\text{A} + \text{B})$) для стехиометричного магнетита (рис. 3а) до 470 кЭ для $\text{Fe}^{3+} (\text{B})$ (табл. 3, рис. 3б).

При появлении ближайшего диамагнитного А-катиона позиции стехиометричного магнетита $\text{Fe}^{2.5+}$ превращаются в позиции $\text{Fe}^{2.5+}$. В результате потери 1 магнитной связи с тетраэдрической подрешеткой сверхтонкое поле ослабляется от 460 до 426 кЭ (табл. 3).

Вхождение катиона Ca^{2+} , обладающего большим ионным радиусом (1.04 Å), в малые тетраэдрические позиции провоцирует появление вблизи него катионной вакансии, вследствие чего возникают локальные искажения и зарядовый градиент по решетке. Поэтому возникновение позиции $\text{Fe}^{v3+} (\text{B})$ с $H = 400$ кЭ можно объяснить наличием двух дефектов: тетраэдрического Ca^{2+} (А) и катионной вакансии среди соседей В-катиона (рис. 3в). Ясно, что эти позиции являются следствием трансформации позиций $\text{Fe}^{2.5+} (\text{B})$ стехиометричного магнетита и не участвуют в процессе быстрого электронного обмена при локализации электрона катиона на атоме кислорода.

В исходных образцах, с учетом всех обнаруженных состояний, наблюдается падение концентрации феррошпинели и рост вклада фазы гематита при увеличении общего содержания Fe_2O_3 (рис. 4а). После проведения каталитических опытов (рис. 4б) содержание гематита возрастает, а содержание феррошпинели снижается, причем этот эффект проявляется в наибольшей степени на катализаторах с высокой концентрацией Fe_2O_3 . Содержание аморфной фазы в стационарном состоянии изменяется в пределах от 3 до 13% с выраженным максимумом при концентрации Fe_2O_3 89 мас. %.

Природа активных центров окислительного превращения метана

Оксидные системы со структурой шпинели AB_2O_4 являются эффективными катализаторами глубокого окисления метана в избытке кислорода. Сопоставление удельной каталитической активности бинарных оксидов со структурой шпинели хромитов [25], кобальтитов [25, 26], ферритов [27, 28] и оксидов 3d-металлов в реакциях окисления водорода и метана показало, что катионы, входящие в состав шпинелей, не проявляют свойства аддитивности. Главную роль играют трехвалентные катионы в октаэдрической коор-

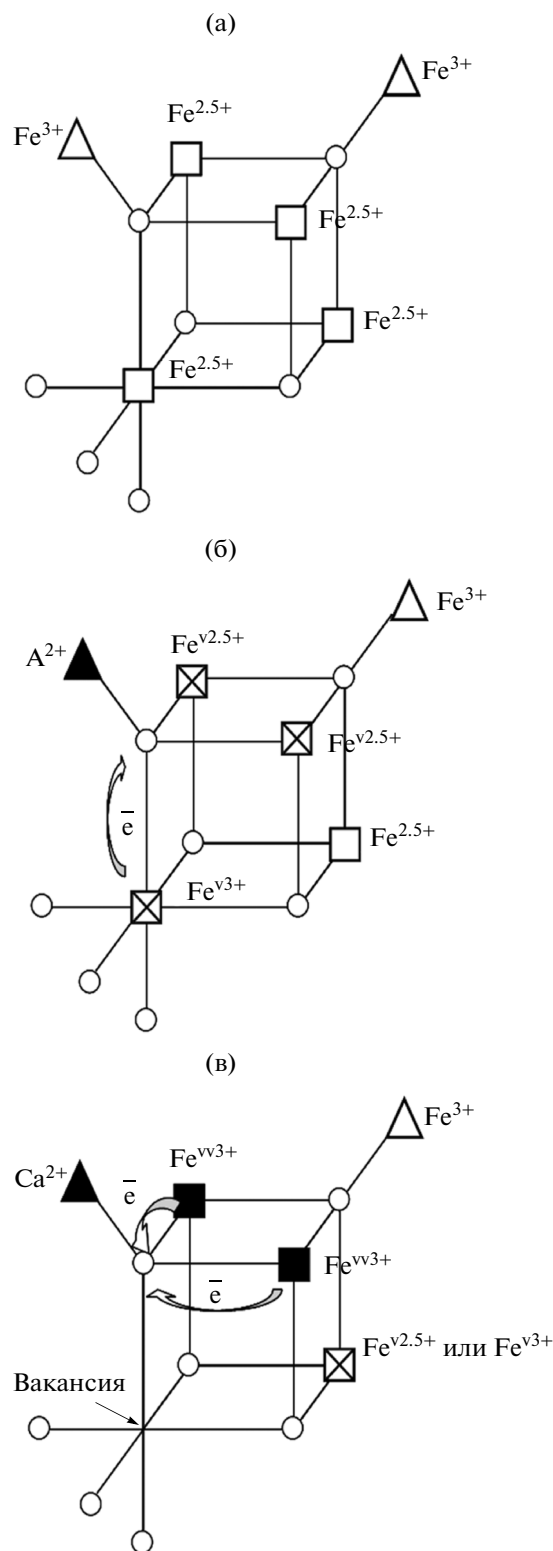


Рис. 3. Фрагменты структуры шпинели: позиции железа в стехиометричном магнетите (а), A^{2+} -замещенный магнетит (б), Ca^{2+} -замещенный магнетит с катионной вакансией (в). Обозначения: ○ – кислород, □ – октаэдрические катионы, ▲ – тетраэдрические катионы.

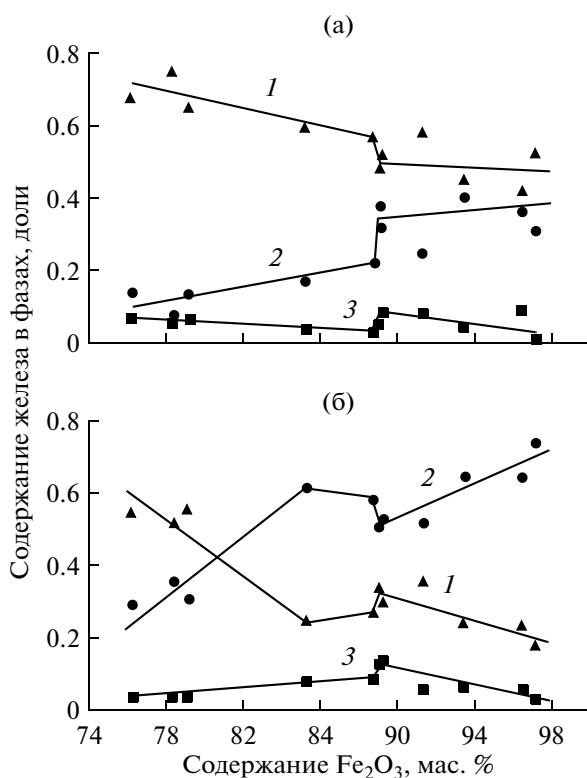


Рис. 4. Зависимость содержания железа в феррошпинели (1), гематите (2) и аморфной фазе (3) в исходном (а) и стационарном (б) состояниях от общей концентрации железа в ферросферах.

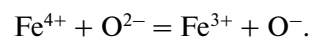
динации, а двухвалентные катионы в тетраэдрическом окружении имеют второстепенное значение. Активность этих систем зависит от энергии связи кислорода, которая в основном определяется катионами Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} в октаэдрической позиции шпинели. Самой прочной является связь $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$. Поэтому из перечисленных оксидных систем со структурой шпинели наименьшую активность проявляют ферриты [25, 29]. Показано, что их активность в реакции окисления метана при 425°C в ряду $\text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{CdFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4 > \text{MgFe}_2\text{O}_4 > \text{MnFe}_2\text{O}_4$ изменяется примерно на порядок (от 28.7×10^{11} до 3.4×10^{11} (молекула O_2) $\text{cm}^{-2} \text{c}^{-1}$), и они значительно уступают по активности Fe_2O_3 (52×10^{11} (молекула O_2) $\text{cm}^{-2} \text{c}^{-1}$) [27]. Приведенные литературные данные показывают, что низкие выходы CO_2 на образцах с содержанием $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 89$ мас. % (рис. 1) нельзя объяснить высоким содержанием фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в стационарном состоянии (рис. 4б).

Важно отметить симбатный характер зависимостей выхода CO_2 (рис. 1б) и содержания шпинельной фазы ферросфер в стационарном состоянии (рис. 4б). Поэтому можно полагать, что активность ферросфер в реакции глубокого окисления метана

определяется, согласно литературным данным [25, 29], энергией связи решеточного кислорода шпинельной фазы ферросфер.

Следует отметить, что позиции $\text{Fe}^{\text{v}3+\text{t}}$ (В) были обнаружены только в высокожелезистых ферросферах серий S и SMF. При этом их содержание в ферросферах с общей концентрации $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 89$ мас. % значительно увеличивается (табл. 2). Это означает, что позиции $\text{Fe}^{\text{v}3+}$ (В) могут принимать участие в стабилизации форм кислорода, активных в процессе ОКМ.

Как отмечалось выше, активность ферросфер в реакции глубокого окисления метана определяется энергией связи решеточного кислорода феррошпинельной фазы. В отличие от этого, в процессе ОКМ участвуют формы кислорода, стабилизированные на дефектах структуры катализатора. Различные аспекты влияния дефектов структуры на каталитические свойства моно- и полифазных оксидных систем в процессе ОКМ широко обсуждаются в литературе [30–36]. Подробно роль примесных и собственных дефектов структуры невосстанавливаемых, восстанавливаемых, простых и многокомпонентных оксидных систем в формировании активных форм кислорода в реакционных средах CH_4-O_2 и $\text{CH}_4-\text{N}_2\text{O}$ рассмотрена в обзоре [32]. Для большинства эффективных в реакции ОКМ оксидных систем, относящихся к разным структурным типам, предполагается участие активной поверхностной формы кислорода O^- [30–35]. Механизм образования этой формы зависит от присутствующих в системе дефектных центров. Например, методом мёссбауэровской спектроскопии показана взаимосвязь между выходом C_2 и содержанием ионов Fe^{4+} в железосодержащих катализаторах $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Ba})_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ и $\text{SrLaFe}_{0.5}\text{Zn}(\text{Mg})_{0.5}\text{O}_4$ со структурой K_2NiF_4 [35]. По мнению авторов, образование активной в реакции ОКМ формы O^- происходит по схеме



На трех катализаторах $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Ba})\text{LaFeLiO}_4$ с большим содержанием Fe^{4+} наблюдается высокий выход C_2 , который при 800°C и составе смеси $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$ составляет 22% при $S_{\text{C}_2} = 54\text{--}57\%$. Замещение иона железа ионами цинка или магния в системе $\text{SrLaFe}_{0.5}\text{Zn}(\text{Mg})_{0.5}\text{O}_4$ увеличивает содержание Fe^{4+} и повышает выход C_2 . Такое замещение приводит к превращению 50% ионов Fe^{3+} в Fe^{4+} и возрастанию выхода C_2 более чем в 2 раза, до 14–15%.

В отличие от системы $\text{SrLaFe}_{0.5}\text{Zn}(\text{Mg})_{0.5}\text{O}_4$, где замещение Fe^{3+} ионами Zn^{2+} и Mg^{2+} вызывает образование Fe^{4+} , в высокожелезистых ферросферах вхождение Ca^{2+} в тетраэдрические позиции шпинели приводит к образованию дефектного состояния $\text{Fe}^{\text{v}3+}$. Зависимость доли этих позиций в

стационарном состоянии ферросфер и выхода C_2 на тех же образцах от общего содержания в них железа показана на рис. 5. Одинаковый характер этих двух зависимостей, включая резкий рост обеих величин при содержании Fe_2O_3 89 мас. %, свидетельствует об участии Fe^{v3+} (В) в стабилизации формы кислорода, активной в процессе ОКМ.

Строго говоря, в качестве активного центра следует рассматривать Ca^{2+} -замещенный фрагмент структуры шпинели (рис. 3в). Выше было показано, что включение иона Ca^{2+} способствует образованию катионной вакансии. В результате кислород шпинельной фазы вблизи этих дефектов испытывает существенный электронный дефицит, который восполняется наличием соседних катионов железа. Возникшая пара $Fe^{v3+} + O_{деф}^{2-}$ повышает энергию Маделунга решетки благодаря появлению зарядового градиента и стремится при любом удобном случае вернуться в основное состояние. В обычных оксидных соединениях железа энергия электронного возбуждения лиганд–катион составляет 4–8 эВ [37]. Для состояния $Fe^{v3+} + O_{деф}^{2-}$ эта энергия намного меньше.

Нам представляется, что процесс взаимодействия метана с кислородом [$Fe^{v3+} + O_{деф}^{2-}$] является одноэлектронным, он обеспечивает образование радикалов $\dot{C}H_3$, при рекомбинации которых в газовой фазе образуется этан. Окисление поверхностных ОН-групп приводит к выделению H_2O и регенерации активного центра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в настоящей работе проведено сопоставление каталитических свойств ферросфер, содержащих 76–97 мас. % Fe_2O_3 , в реакции окисления метана с состоянием и катионным распределением железа по кристаллографическим позициям железосодержащих фаз в стационарном состоянии. Ферросферы включают в качестве основных фаз феррошпинель и гематит. В стационарном состоянии по мере роста общей концентрации железа содержание фазы гематита увеличивается, а содержание шпинели падает. Симбатный характер зависимостей выхода CO_2 и содержания шпинельной фазы от общей концентрации железа в ферросферах свидетельствует об участии решеточного кислорода феррошпинели в реакции глубокого окисления метана.

Фаза шпинели представляет собой дефектный магнетит. В низкожелезистых ферросферах она разбавлена диамагнитными катионами Al и Mg. В фазе шпинели высокожелезистых микросфер обнаружены позиции железа с тетраэдрическим катионом Ca^{2+} и октаэдрической катионной вакансией среди ближайших соседей. Содержание этих

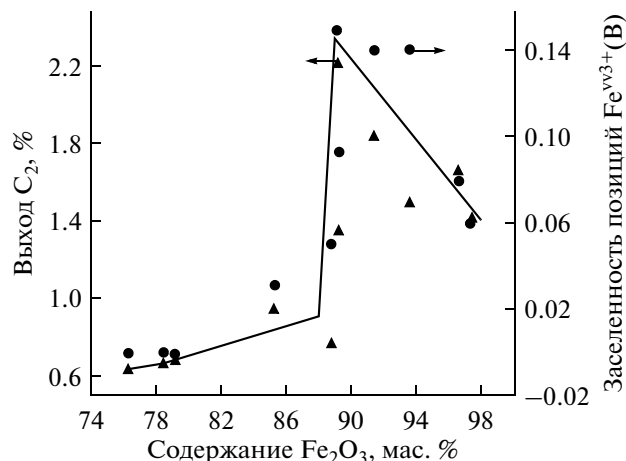


Рис. 5. Зависимость выхода продуктов C_2 (▲) и заселенности позиций Fe^{v3+} (В) в стационарном состоянии от общего содержания железа в ферросферах.

дефектов структуры коррелирует с выходом углеводородов C_2 . Ион кислорода шпинельной фазы вблизи этих дефектов выступает как активная кислородная форма в реакции ОКМ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00289).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Su Y.S., Ying J.Y., Green W.H. // J. Catal. 2003. V. 218. P. 321.
2. Labinger J.A. // Catal. Lett. 1988. V. 1. P. 371.
3. Zavyalova U., Holena M., Schlögl R., Baerns M. // Chem. Cat. Chem. 2011. V. 3. P. 1835.
4. Anshits A.G., Voskresenskaya E.N., Kondratenko E.V., Fomenko E.V., Sokol E.V. // Catal. Today. 1998. V. 42. P. 197.
5. Fomenko E.V., Kondratenko E.V., Sharonova O.M., Plekhanov V.P., Koshcheev S.V., Boronin A.I., Salanov A.N., Bajukov O.A., Anshits A.G. // Catal. Today. 1998. V. 42. P. 273.
6. Anshits A.G., Kondratenko E.V., Fomenko E.V., Kovalev A.M., Bajukov O.A., Anshits N.N., Sokol E.V., Kochubey D.I., Boronin A.I., Salanov A.N., Koshcheev S.V. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2000. V. 158. P. 209.
7. Anshits A.G., Kondratenko E.V., Fomenko E.V., Kovalev A.M., Anshits N.N., Bajukov O.A., Sokol E.V. // Catal. Today. 2001. V. 64. P. 59.
8. Sharonova O.M., Anshits N.N., Solovyov L.A., Salanov A.N., Anshits A.G. // Fuel. 2013. V. 111. P. 332.
9. Sharonova O.M., Anshits N.N., Anshits A.G. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. P. 586.
10. Верецагин С.Н., Кондратенко Е.В., Рабчевский Е.В., Анишиц Н.Н., Соловьев Л.А., Анишиц А.Г. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 4. С. 470.
11. Анишиц Н.Н., Баюков О.А., Еремин Е.В., Соловьев Л.А., Рабчевский Е.В., Анишиц А.Г. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 6. С. 1115.

12. *Bajukov O.A., Anshits N.N., Petrov M.I., Balaev A.D., Anshits A.G.* // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 114. P. 495.
13. *Papa F., Patron L., Carp O., Paraschiv C., Ion B.* // J. Mol. Catal. A. Chem. 2009. V. 299. P. 93.
14. *Kundig W., Bommel H.* // Phys. Rev. 1966. V. 142. P. 327.
15. *Daniels J.M., Rosencwaig A.* // J. Phys. Chem. Sol. 1969. V. 30. P. 1561.
16. *Ito A., Ono K., Ishikawa Y.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1963. V. 18. P. 1465.
17. *Armstrong R.J., Morrish A.H., Sawatzky G.A.* // Phys. Lett. 1966. V. 23. P. 414.
18. *De Sitter J., Govaert A., De Grave E., Chambaere D., Robbrecht G.* // Phys. Stat. Sol. A. 1977. V. 43. P. 619.
19. *Gerardin R., Banazebi A., Millon E., Brice J.F., Evrard O., Sandez J.P.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 78. P. 154.
20. *Cieslak J., Dubiel S.M., Orewczyk J., Jasienska S.* // J. Phys. IV. 1997. V. 07. P. C1-589.
21. *Крупичка С.* Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 1. М.: Мир, 1976. 353 с.
22. *Sawatzky G.A., Van Der Woude F., Morrish A.H.* // Phys. Rev. 1969. V. 187. P. 747.
23. *Petir G.A., Forester D.W.* // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 3912.
24. *Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Сиявский В.И.* // Физика твердого тела. 1972. Т. 14. С. 3264.
25. *Боресков Г.К., Поповский В.В., Сазонов В.А.* Основы предвидения каталитического действия. Тр. IV междунар. конгресса по катализу. М., 1979. Т. 1. С. 343.
26. *Андрушкевич Т.В., Боресков Г.К., Поповский В.В., Музыкантов В.С., Кимхай О.Н., Сазонов В.А.* // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. № 3. С. 595.
27. *Боресков Г.К., Поповский В.В., Лебедева Н.Е., Сазонов В.А., Андрушкевич Т.В.* // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 5. С. 1253.
28. *Поповский В.В., Боресков Г.К., Дзевенски З., Музыкантов В.С., Шульмейстер Т.Т.* // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 4. С. 979.
29. *Боресков Г.К.* Катализ. Вопросы теории и практики. Новосибирск: Наука, 1987. 536 с.
30. *Lansford J.H.* // Catal. Today. 1990. V. 6. P. 235.
31. *Zhang Z., Verykios X.E., Baerns M.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1994. V. 36. P. 507.
32. *Voskresenskaya E.N., Roguleva V.G., Anshits A.G.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1995. V. 37. P. 101.
33. *Maksimov N.G., Selyutin G.E., Anshits A.G., Kondratenko E.V., Roguleva V.G.* // Catal. Today. 1998. V. 42. P. 279.
34. *Kondratenko E.V., Baerns M.* Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. V. 8. P. 3010.
35. *Yan Q., Jin Y., Wang Y., Chen Y., Fu X.* // Proc. 10th Int. Congr. Catal. Budapest, Hungary, 1992. P. 2230.
36. *Burrows A., Kiely Ch.J., Hutchings G.J., Joyner R.W., Sinev M.Yu.* // J. Catal. 1997. V. 167. P. 77.
37. *Баюков О.А., Савицкий А.Ф.* // ФТТ. 1994. Т. 36. С. 1923.