

УДК: 544.473; 547.262

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ НА НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗНЫХ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТАХ**К. Досумов, Г.Е. Ергазиева, С.Ж. Тайрабекова, Е.М. Тулибаев**Институт проблем горения, ул. Богдабай батыра 172, Алматы, Казахстан
Email: ergazieva_g@mail.ru**Аннотация**

Синтезированы никель-железные магнитные композиты. Изучено влияние природы носителей на каталитическую активность магнитных композитов в конверсии этанола. Определено, что на магнитные свойства композитов влияет природа носителя. По сравнению с никель-железными композитами, нанесенными на цеолиты, композиты на оксиде алюминия проявляют хорошие магнитные свойства и каталитическую активность в конверсии этанола.

Ключевые слова: этанол, конверсия, магнитные композиты.**Введение**

Исследования в области наноразмерных материалов и работы по созданию на этой основе новых систем относятся к числу наиболее актуальных и перспективных и являются в настоящее время самыми быстроразвивающимися и наиболее активно обсуждаемыми областями науки и техники [1].

Одним из интенсивно развиваемых в этих областях направлений является получение наноразмерных переходных металлов группы железа и их взаимных двухкомпонентных систем [2-4].

Повышенное внимание к этим объектам вызвано в значительной степени особенностями магнитных свойств как массивных, так и тонкодисперсных систем [5, 6]. По этим причинам высокодисперсные (в т.ч. наноразмерные) порошки металлов группы железа выделяются как весьма перспективные главным образом для создания магнитных материалов, в т.ч. сверхминиатюрных узлов и элементов, магнитопроводов, магнитных жидкостей, магнитных композитов [7].

Магнетит относится к классу ферритов-шпинелей, которые обладают кристаллической решеткой шпинели благородной $MgAl_2O_4$ [8] с общей формулой $MeFe_2O_4$.

В зависимости от того какие металлические ионы и в каком порядке занимают тетраэдрические (А) и октаэдрические (В) узлы в кубической кристаллической решетке, различают прямые шпинели, например, $CdFe_2O_4$ (парамагнетик), $ZnFe_2O_4$ (слабый ферромагнетик) и

обращенные шпинели (ферримагнетики), для которых $Me = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb$ [9]. Результирующая намагниченность насыщения (М) ферримагнетика Fe_3O_4 определяется разностью намагниченностей двух магнитных подрешеток: первой, состоящей из ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , находящихся в узлах (В), и второй, состоящей из ионов Fe^{3+} , в узлах (А). Температура Кюри магнетита составляет $585^\circ C$ [10], при комнатной температуре он имеет структуру обращенной шпинели с кубической симметрией кристаллической решетки и металлический характер электропроводности. При температуре $119 K$ в магнетите происходит переход Вервея [11] – структурно фазовый переход первого рода, сопровождающийся увеличением на два порядка электросопротивления и изменением симметрии кристаллической решетки с кубической на орторомбическую [12].

Наиболее распространенный способ получения наночастиц магнетита – жидкофазный метод химической конденсации (ХК), предложенный Элмором [13]. В основе этого процесса лежит процесс осаждения солей двух- и трехвалентного железа концентрированным водным раствором аммиака.

В работе [14] сообщается о получении методом ХК частиц размером от 2 до 20 нм при среднем размере 7 нм. Авторы [15,16] приводят данные о том, что средний размер частиц магнетита, полученных методом ХК согласно данным электронной микроскопии, составляет $7,5 \pm 0,5$ нм. В большинстве рассмотренных нами работ сообщается о получении частиц магнетита жидкофазным методом ХК среднего

размера от 7 до 15 нм. В этой области размеров частицы магнетита при комнатной температуре находятся в суперпарамагнитном состоянии. Они характеризуются практически нулевой остаточной намагниченностью.

Таким образом, поиск нового способа синтеза магнитных композитов в узком диапазоне размеров частиц магнетита является актуальной задачей. В данной работе синтезированы магнитные композиты на основе никель-железа методом пропитки носителя по влагопоглощению. Исследованы их каталитические свойства в конверсии этанола.

Методика эксперимента

В работе для синтеза никель-железных магнетитов использованы нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ "хч", нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ "хч", железо уксуснокислое 4-водное $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и микросферический оксид алюминия гамма модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Эксперименты по испытанию каталитической активности магнитных композитов в конверсии этанола проводили на автоматизированной проточной каталитической установке (ПКУ 1).



Рис. 1. Автоматизированная проточная каталитическая установка.

Продукты реакции идентифицировали на приборе "ХРОМОС ГХ-1000" с использованием метода абсолютной калибровки и детекторами по теплопроводности. Разделение компонентов проводили на трех колонках (длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм) заполненных цеолитом NaX (2 колонки) и порапаком-Т, газ носитель – гелий и аргон.

Результаты и обсуждения

В качестве носителей для магнетитов были исследованы оксид алюминия гамма модификации, оксид кремния и цеолиты: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , NaA и CaA. На носители были нанесены с концентрацией 30 мас.% оксид никеля и железа при соотношении 1:2. Определение маг-

нитных свойств композитов показало, что по сравнению с композитами нанесенными на цеолиты и оксид кремния, никель-железные композиты, нанесенные на оксид алюминия проявляют хорошие магнитные свойства.

Магнитные композиты были исследованы в конверсии этанола в интервале температур 200-350 °С и $W = 60 \text{ ч}^{-1}$. На рисунке 2 представлены результаты влияние природы носителей на активность никель-железных магнитных композитов в конверсии этанола в товарные продукты (водород, этилен и о,п-ксилолы). В продуктах реакции кроме водорода, этилена и ксилола наблюдаются в газовой фазе в незначительных количествах оксиды углерода (CO , CO_2) и в жидкой фазе – бензол и толуол.

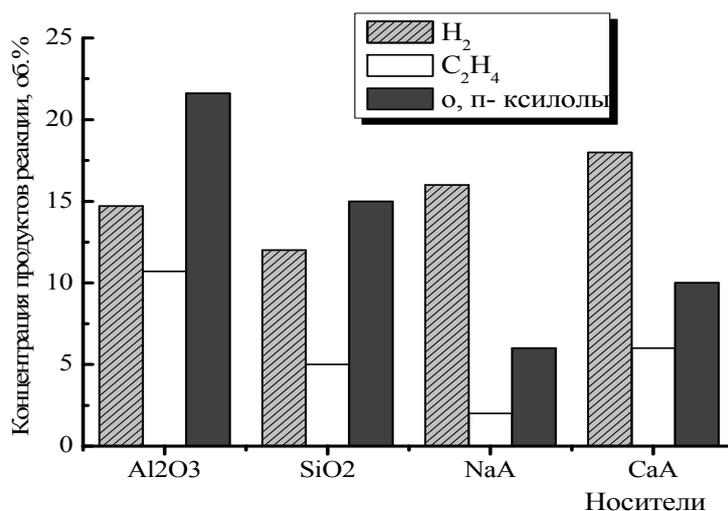


Рис. 2. Влияние природы носителей на активность 30 мас.% NiO:Fe₂O₃(1:2) в реакции превращения этанола.

Из диаграммы видно, что на цеолитных носителях магнетиты работают в сторону образования водорода, наибольший выход водорода (18 об.%) наблюдается на 30% NiO:Fe₂O₃/CaA. Нанесение магнетитов на оксидные носители приводит к увеличению в продуктах реакции концентрации ксилолов. Наибольшая концентрация 21,6 об.% п-ксилола образуется на 30% NiO:Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ для этого композита наблюдается наиболее высокий выход этилена (11 об.%).

Далее было изучено влияние природы предшественника оксида железа – нитрата железа и железа уксуснокислого на каталитические свойства композита. Полученные результаты представлены на рисунках 3 и 4. Магнитный композит № 1 был синтезирован с использованием в качестве предшественника оксида железа азотнокислой соли железа. Во втором случае использовали железо уксуснокислое (магнитный композит № 2).

На рисунке 3 представлены результаты влияния температуры реакции в интервале от 200 до 350 °С и состава катализатора на концентрацию ксилола в продуктах реакции. Как видно из рисунка с введением оксида никеля в состав 15 мас.% Fe/Al₂O₃ композит становится более активен при низких температурах реакции. Наибольшее образование ксилола в продуктах реакции наблюдается при

температурах реакции 250-300 °С на 30 мас.% Ni-Fe(0.5:2)/Al₂O₃ композитах. Тогда как на Fe/Al₂O₃ композите наибольшая концентрация ксилола в продуктах реакции образуется при 350 °С.

Также на каталитические свойства композита влияет и природа предшественника оксида железа. Магнитный композит № 2 является более активным в получении ксилола из этанола по сравнению с композитом, где в качестве предшественника оксида железа использовали нитрат железа (№1). Однако применение нитрата железа в качестве предшественника оксида железа приводит к появлению в продуктах реакции кроме ксилола, водорода и этилена (рис. 4).

Также в продуктах реакции наблюдается образование метана и диоксида углерода. Объяснение влияния природы предшественника активного компонента на изменение каталитической активности магнитных композитов будет являться предметом исследования наших следующих работ.

Заключение

Таким образом, из полученных результатов следует, что никель – железные композиты, полученные методом пропитки обладают магнитными свойствами. На магнитные свойства композитов влияет природа носителя.

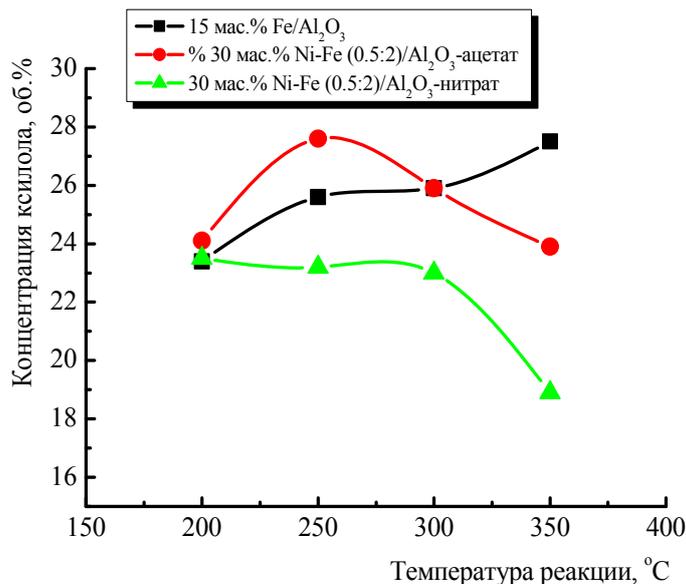
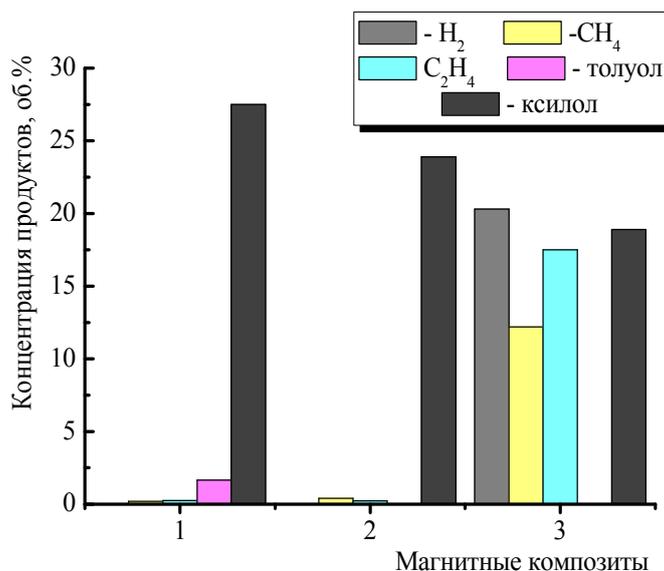


Рис. 3. Влияние температуры реакции и состава катализатора на концентрацию ксилола в продуктах реакции.



1 – 15 мас.% Fe/Al₂O₃; 2 – Магнитный композит №2; 3 – Магнитный композит №1

Рис. 4. Влияние состава катализатора на концентрацию продуктов реакции, при T=350°C.

По сравнению с никель-железными композитами, нанесенными на цеолиты и оксид кремния, композиты, нанесенные на оксид алюминия проявляют хорошие магнитные свойства. Никель-железные композиты, нанесенные на оксид алюминия показали также хорошую каталитическую активность в конверсии этанола. Носители по активности в получении товарных продуктов можно расположить в следующей последовательности:

по водороду:

CaA (18 об.%) > NaA (16 об.%) > γ -Al₂O₃(14,7 об.%) > SiO₂ (12 об.%)

по этилену:

γ -Al₂O₃ (10,7 об.%) > CaA (6 об.%) > SiO₂ (5 об.%) > NaA (2 об.%)

по ксилолу:

γ -Al₂O₃(21,6 об.%) > SiO₂ (15 об.%) > CaA (10 об.%) > NaA (6 об.%)

Литература

1. Gracheva I.E., Olchowik G., Gareev K.G. et al. Investigations of nanocomposite magnetic materials based on the oxides of iron, nickel, cobalt and silicon dioxide (Исследование нанокomпозитных магнитных материалов на основе оксидов железа, никеля, кобальта и диоксида кремния) // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2013. V. 74. P.656–663.
2. Bogachev Yu.V., Chernenco Ju.S., Gareev K.G. et al. The Study of Aggregation Processes in Colloidal Solutions of Magnetite–Silica Nanoparticles by NMR Relaxometry, AFM, and UV-Vis-Spectroscopy (Изучение процессов агрегации в коллоидных растворах наночастиц магнетит – диоксид кремния методами ЯМР-релаксометрии, АСМ и УФ-БИК спектрофотометрии) // *Appl. Magn. Reson*. 2014. V.45. No. 3. P. 329–337.
3. Гареев К.Г., Грачева И.Е., Альмяшев В.И., Мошников В.А. Получение и анализ порошков-ксерогелей с нанозоной гематита // *Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ*. 2011. № 5. С. 26-32.
4. Тарасов С.А., Грачева И.Е., Гареев К.Г. и др. Атомно-силовая микроскопия и фотолуминесцентный анализ пористых материалов на основе оксидов металлов // *Известия высших учебных заведений. Электроника*. 2012. № 2(94). С. 21-26.
5. Гареев К.Г., Грачева И.Е., Мошников В.А. и др. Фазаобразование и процессы, протекающие в системе $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ*. 2012. № 5. С. 16-23
6. Грачева И.Е., Гареев К.Г., Мошников В.А., Альмяшев В.И. Исследование нанокomпозиционных материалов с иерархической структурой 145 на основе системы Y-Fe-Si-O // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012. Т. 3. № 5. С. 111-124.
7. Грачева И.Е., Гареев К.Г., Мошников В.А. и др. Исследование нанокomпозиционных материалов на основе оксидов эрбия и железа, полученных в условиях спинодального распада и нуклеофильного роста // *Физика и химия обработки материалов*. 2012. № 6. С. 58-64.
8. Гареев К.Г., Грачева И.Е., Казанцева Н.Е. и др. Исследование продуктов золь-гель-процессов в многокомпонентных оксидных системах, протекающих с образованием магнитных нанокomпозитов // *Нано- и микросистемная техника*. 2012. № 10. С. 5-10.
9. Гареев К.Г., Грачева И.Е., Мошников В.А. Золь-гель-технологии направленного синтеза нанокomпозитов на основе наноразмерных магнитных частиц в порах изолирующей диэлектрической матрицы // *Нано- и микросистемная техника*. 2013. №2. С. 9–14.
10. Грачева И.Е., Мошников В.А., Гареев К.Г. Исследование магнитных пленочных нанокomпозитов и порошков ксерогелей, синтезированных золь-гель методом // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39, №3. С. 460-472.
11. Богачев Ю.В., Гареев К.Г., Матюшкин Л.Б. и др. Исследование суспензии наночастиц магнетита методами фотометрии и ЯМР-релаксометрии // *ФТТ*. 2013. Т. 55, вып. 12. С. 2313-2317.
12. Гареев К.Г., Грачева И.Е., Мошников В.А. Золь-гель синтез и исследование магнитных нанокomпозитов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-CO}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39. №5. С. 774-781.
13. Кононова И.Е., Гареев К.Г., Мошников В.А. и др. Самосборка фрактальных агрегатов системы магнетит-диоксид кремния в постоянном магнитном поле // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50. №1. С. 75-81.
14. Гареев К.Г., Лучинин В.В., Мошников В.А. Магнитные наноматериалы, получаемые химическими методами // *Биотехносфера*. 2013. № 5(29). С. 2-13.
15. Гареев К.Г. Структура и магнитные свойства композитов на основе нанокристаллических ферритных фаз, получаемых золь-гель методом // *Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ*. 2014. № 3. С. 3-7.
16. Альмяшев В.И., Гареев К.Г., Ионин С.А. и др. Исследование структуры, элементного и фазового состава композитных слоев $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ методами растровой электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и тепловой десорбции азота // *ФТТ*. 2014. Т. 56, вып. 11. С. 2086–2090.

INVESTIGATION OF ETHANOL CONVERSION TO HYDROCARBONS ON NICKEL-IRON MAGNETIC COMPOSITES

K. Dossumov, G.Y. Yergaziyeva, S.Zh. Tayrabekova, E.M. Tulibayev

Institute of Combustion Problems, Kazakhstan, Almaty, 172 Bogenbay Batyr str.
ergazieva_g@mail.ru

Abstract

Nickel-iron magnetic composites were synthesized. The influence of carriers nature on the catalytic activity of the magnetic composites in ethanol conversion was studied. Determined that the nature of the carrier affects on magnetic properties of the composites. As compared with the nickel-iron composites supported on zeolites, composites on aluminium oxide exhibit good magnetic properties and catalytic activity in ethanol conversion.

Keywords: ethanol, conversion, magnetic composites

НИКЕЛЬ-ТЕМІР МАГНИТТІК КОМПОЗИТТЕРІНДЕ ЭТАНОЛДЫ КӨМІРСУТЕКТЕРГЕ ДЕЙІН КОНВЕРСИЯЛАНУЫН ЗЕРТТЕУ

Қ. Досумов, Г.Е. Ерғазиева, С.Ж. Тайрабекова, Е.М. Тулибаев

Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр қ-сі, 172, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Никель-темір негізіндегі магниттік композиттер синтезделді. Этанолды конверсиялауда магниттік композиттердің каталитикалық белсенділігіне тасымалдағыштардың табиғатының әсері зерттелді. Композиттердің магниттік қасиеттеріне тасымалдағыш табиғатының әсері ететіні анықталды. Цеолитке отырғызылған никель-темір композиттеріне қарағанда, алюминий оксидіне отырғызылған композиттердің магниттік қасиеттері мен этанолды конверсиялауда каталитикалық белсенділігі жоғары екені анықталды.

Түйінді сөздер: этанол, конверсия, магниттік композиттер