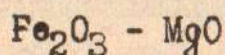


УДК 541.128

Н.И.ЗАХАРЧЕНКО, канд. хим. наук,
И.Н.ПРОТИВЕНЬ, Н.Д.ВОЛКОВА, канд.
хим. наук.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗО-
ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА СИСТЕМЫ



При каталитическом окислении аммиака в зависимости от природы катализаторов и параметров процесса могут образовываться молекулярный азот, оксид азота I и оксид азота II. Все эти продукты находят применение в различных отраслях техники, технологии, медицины, промышленности, в частности, оксид азота II используется для промышленного получения азотной кислоты, минеральных удобрений, красителей, компонентов топлив двигателей летательных аппаратов [1]. Применяющиеся катализаторы данного процесса - сплавы платины, родия, палладия - дефицитные и дорогостоящие металлы, часть из которых теряется в технологическом процессе безвозвратно [1]. Замена металлов платиновой группы на менее дефицитные и более дешевые неплатиновые катализаторы при сохранении высоких показателей /активности, селективности, термостабильности / - актуальная задача современности.

В качестве неплатиновых катализаторов предложены соединения различного состава, структуры, способов приготовления [1-4], в частности, перспективными являются контакты на основе оксида железа III. Однокомпонентный железоксидный катализатор при температурах 800-900 °С под влиянием реакционной среды испытывает фазовые и химические превращения [5], что является одной из причин снижения его селективности. С целью сохранения высокой селективности, активности с течением времени работы применяются

различные модифицирующие добавки [1-4], в частности, оксид магния [1,2,4,6]. Составы предложенных в патентной литературе, а также исследованных катализаторов системы $Fe_2O_3 - MgO$ существенно различаются, часто выбор состава таких контактов ничем не аргументирован. Отсутствуют научно обоснованные методы подбора катализаторов с заданными свойствами [1,3], поэтому исследования контактов данной системы в широком диапазоне концентраций представляет как теоретический, так и практический интерес.

Катализаторы готовили термическим разложением на воздухе нитратов железа девятиводного и магния шестиводного марки ч.д.а., взятых в необходимых соотношениях, по методике [5,7]. Исследования катализаторов в отношении селективности по оксиду азота NO /в дальнейшем, просто селективности/ проводилось на установке проточного типа с кварцевым реактором диаметром $2 \cdot 10^{-2}$ м [8]. Высота слоя гранул катализатора составляла $4 \cdot 10^{-2}$ м. Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси составляло около 10 % объемн., время контактирования 10^{-2} с, линейная скорость газов 0,2 м/с, давление $1,01 \cdot 10^5$ Па. Однокомпонентный железокислородный катализатор характеризуется максимальной селективностью 94,7 % при $780^\circ C$ [5,6], поэтому эта температура выбрана в качестве рабочей при исследовании модифицированных контактов. ИК-спектры поглощения снимались на спектрофотометре UR-20 в области $400-2000 \text{ см}^{-1}$ с использованием таблеток с бромидом калия в качестве матрицы /давление прессования 392 МПа /.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре УРС-50И на $Fe-K\alpha$ -излучении. Минералогический анализ образцов проводился на приборе МИМ-8. Для травления шлифов применялись холодные соляная и плавиковая кислоты, взятые в соотношении 1:1.

В таблице представлены результаты исследований фазового состава и каталитических свойств контактов различного состава.

Таблица

Характеристики исследованных катализаторов

Состав катализатора, % мас. MgO	!	Селективность по ! оксиду азота II, %!	!	Фазовый состав ката- лизатора
0	!	94,7	!	α - Fe_2O_3
0,5	!	90,5	!	$MgFe_2O_4$ + α - Fe_2O_3
1,0	!	89,8	!	$MgFe_2O_4$ + α - Fe_2O_3
1,5	!	89,1	!	$MgFe_2O_4$ + α - Fe_2O_3
2,0	!	88,7	!	$MgFe_2O_4$ + α - Fe_2O_3
5,0	!	85,6	!	$MgFe_2O_4$ + α - Fe_2O_3
10,0	!	80,4	!	$MgFe_2O_4$ + α - Fe_2O_3
20,0	!	70,0	!	$MgFe_2O_4$ + следы α - Fe_2O_3
30,0	!	49,5	!	$MgFe_2O_4$ + MgO
40,0	!	45,6	!	$MgFe_2O_4$ + MgO
50,0	!	41,2	!	$MgFe_2O_4$ + MgO
60,0	!	37,5	!	$MgFe_2O_4$ + MgO
70,0	!	31,8	!	$MgFe_2O_4$ + MgO
80,0	!	24,5	!	$MgFe_2O_4$ + MgO
90,0	!	12,6	!	$MgFe_2O_4$ + MgO

Введение в чисто железоксидный контакт гематитовой структуры небольшого количества оксида магния /до 0,5 % мас./ приводит к резкому снижению селективности катализатора, в дальнейшем /до 20,0 % мас. MgO /интенсивность снижения селективности несколько замедляется. Фазовый и химический состав катализатора при введении модифицирующей добавки изменяется. На рентгенограммах появляются линии с межплоскостными расстояниями, характерными для шпинельной структуры феррита магния / $MgFe_2O_4$ / - 4,82, 2,96, 2,52, 2,09, 1,61, 1,78 Å [9]. Одновременно в системе присутству-

ет оксид железа III с набором линий рентгенограммы 3,68, 2,69, 2,51, 2,20, 1,844, 1,693, 1,482, 1,432 Å и периодом решетки $a = 5,432 \text{ Å}$ [9]. Феррит магния и гематит сосуществуют в виде механической смеси в модифицированном контакте вплоть до содержания добавки в 20,15 % мас. К аналогичному выводу можно прийти, проанализировав ИК-спектры полученных катализаторов. Полосы поглощения модифицированных контактов 490, 575 см^{-1} , согласно [10], соответствуют ферриту магния. Интенсивность этих полос поглощения возрастает с увеличением концентрации оксида магния, что соответствует увеличению количества феррита магния в катализаторе.

Согласно данным минералогического анализа структуры изометрических частиц феррита магния распределены равномерно в объеме и на поверхности гематитовой матрицы с частицами идиоморфной и пластинчатой форм. Граница раздела фаз между частицами прослеживается четко.

Так как гетерогенная реакция окисления аммиака кислородом воздуха протекает на поверхности катализатора, то отдельные фазы контакта - гематитовая и магниферритная - определяют активность и селективность последнего. Очевидно, что появление ферритной фазы изменяет энергетический спектр поверхности модифицированного катализатора, ее свойства, что приводит к снижению селективности контакта. Увеличение концентрации ферритной фазы на поверхности вызывает все большее снижение селективности катализатора, т.к. зоны активной гематитовой фазы все более сокращаются. При концентрации модификатора, равной 20,0 % мас., катализатор состоит только из феррита магния со следами гематитовой фазы. Дальнейшее увеличение содержания оксида магния /более 20,0 % мас./ приводит к исчезновению гематитовой фазы и появлению новой фазы - оксида маг-

ния, который сосуществует с ферритом магния. Исчезновение гематитовой структуры в модифицированном контакте приводит к резкому снижению селективности катализатора. Фазовые превращения подтверждаются данными рентгеноструктурного и ИК-спектроскопического анализов. На рентгенограммах контактов с содержанием более 20,15 % мас. оксида магния появляется серия линий с межплоскостными расстояниями 2,10, 1,485, 1,213, 0,940 Å и интенсивностями, характерными, согласно [9], для оксида магния. В ИК-спектрах катализатора появляется характерная для оксида магния полоса поглощения 530 см^{-1} [10]. Магнийоксидная фаза сосуществует с магнийферритной, причем дальнейшее увеличение концентрации оксида магния в модифицированном контакте приводит к все большему уменьшению содержания магнийферритной фазы. Минералогический анализ контактов с содержанием модифицирующей добавки более 20,15 % мас. указывает как на образование отдельных частиц этих фаз, так и областей, характерных для твердых растворов. Этот вывод подтверждается данными рентгеноструктурного и ИК-спектроскопического анализов.

Физико-химические и каталитические свойства контактов с содержанием модифицирующей добавки более 20,15 % мас. определяются наличием двух фаз - магнийферритной и магнийоксидной, соотношением их количества. Сами эти фазы характеризуются, по сравнению с гематитовой, низкой селективностью, особенно оксид магния. Увеличение содержания модифицирующей добавки, естественно, приводит к все большему снижению селективности катализаторов.

Таким образом, модифицирование железоксидного катализатора оксидом магния приводит к снижению селективности во всем интервале концентраций модификатора. Химический и фазовый составы систем предопределяют их каталитические свойства, в частности, селективность по оксиду азота II. Для катализаторов исследованной

системы соотношение гематитовой и магнийферритной, а также магний-ферритной и магнийоксидной фаз, их взаимодействие и состояние определяют в целом физико-химические и каталитические свойства композиций.

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. -М.: Химия, 1983. -232 с.
2. Катализаторы для окисления аммиака (библиография патентов, заявок и авторских свидетельств)/Сост. О.Подуровская. -М.: ГИАП, 1972. -143с.
3. Катализаторы в азотной промышленности /Под ред. В.И.Атрощенко. -Харьков: Издательское объединение "Вища школа", 1977. -144с.
4. Караваев М.М. и др. Неплатиновые катализаторы окисления аммиака. -М.: НИИТЭХИМ, 1975. -109 с.
5. Засорин А.П., Захарченко Н.И., Караваев М.М. О селективности оксида железа в процессе окисления аммиака в оксид азота. Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. 1980, т.23, № 10, с. 1274 - 1276.
6. Захарченко Н.И., Клименко В.А., Засорин А.П. Исследование процесса окисления аммиака на неплатиновых катализаторах системы $Fe_2O_3 - MgO$. Тезисы докладов на Всесоюзной научной конференции "Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств, II - 13 июня 1985, г. Харьков, ч.УІ, с. 28 - 29.
7. Захарченко Н.И., Ткаченко В.П., Клименко В.А., Васильев В.В. Выбор оптимального режима обработки катализатора получения нитрозных газов -В сб. Конструирование и производство летательных аппаратов и двигателей. 1986, с.154-156 .
8. Контроль производства в цехе слабой азотной кислоты. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. -М.: Госхимиздат, 1958. вып.8. - 113 с.
9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу. -М.: ФИЗМАТГИЗ, 1961, - 864 с.
10. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. -М.: Мир, 1964. - 300 с.