

УДК 541.128

Н. И. ЗАХАРЧЕНКО, к. х. н.,
И. Н. ПРОТИВЕНЬМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ
АММИАКА СИСТЕМЫ $Fe_2O_3 - CaO$

При каталитическом окислении аммиака в зависимости от природы катализаторов и параметров процесса могут образовываться молекулярный азот, оксид азота I и оксид азота II. Эти продукты применяются в различных отраслях техники, технологии, промышленности, в частности, оксид азота II используется для промышленного получения азотной кислоты, минеральных удобрений, красителей, компонентов топлив двигателей летательных аппаратов [1]. Высокая стоимость, дефицитность промышленных катализаторов для окисления аммиака — сплавов платины, родия, палладия — и их значительные безвозвратные потери в технологическом процессе выдвигают актуальную задачу поиска неплатиновых контактов с высокими показателями /активность, селективность, термостабильность/.

В качестве перспективных основ неплатиновых катализаторов предложены соединения различного состава [1-3], в частности, оксид железа III. Однокомпонентный железоксидный катализатор при температурах 800-900 °C под влиянием реакционной среды испытывает фазовые и химические превращения [4], что является одной из причин снижения его селективности. С целью сохранения в процессе работы высокой активности и селективности катализатора применяют различные модифицирующие добавки [1-3], в частности, оксид кальция. Составы предложенных в патентной литературе, а также исследованных модифицированных железоксидных катализаторов существенно различаются, часто выбор интервала исследования модифицирующей добавки ничем не аргументирован. Поскольку научно обоснованные методы подбора катализаторов с заданными свойствами в настоящее время не разрабо-

таны, исследование системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ в широком диапазоне составов представляет как практический, так и теоретический интерес.

Катализаторы готовили термическим разложением на воздухе нонагидрата нитрата железа III и тетрагидрата нитрата кальция марки ч.д.а., взятых в необходимых соотношениях, по методике [4]. Исследование катализаторов в отношении селективности по оксиду азота II /в дальнейшем, просто селективности/ проводили на установке проточного типа с кварцевым реактором диаметром $2 \cdot 10^{-2}$ м по методике [5]. 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 железоксидный катализатор характеризуется максимальной селективностью 94,7 % при 780°C [4], поэтому данная температура выбрана в качестве рабочей при исследовании модифицированных контактов. ИК-спектры поглощения снимали 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 проводили на дифрактометре УРС-50И на Fe-K_α излучении.

Результаты исследований фазового состава и каталитических свойств контактов представлены в таблице. Введение в железоксидный контакт со структурой гематита добавки оксида кальция в количестве до 25,0 % мас. приводит к монотонному снижению селективности, в области концентраций добавки 25,0 - 30,0 % мас. наблюдается резкое уменьшение селективности. Увеличение концентрации CaO до 41,0 мас. вызывает незначительное снижение селективности, при дальнейшем повышении концентрации модификатора интенсивность снижения селективности возрастает. Химический и фазовый состав катализаторов при введении добавки CaO изменяется. На рентгенограммах контактов, содержащих до 26,0 % мас. CaO , появляются линии, соответствующие межплоскостным расстояниям 2,60, 1,80, 1,74, 1,51 Å в моноферри-

Характеристики исследованных катализаторов

Состав катализатора, % мас. CaO	Селективность по оксиду азота II, %	Фазовый состав катализатора
0	94,7	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
0,5	92,7	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
1,0	91,8	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
2,0	90,4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
3,0	90,3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
4,0	89,8	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
5,0	89,6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
6,0	89,4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
10,0	88,1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
20,0	86,2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
25,0	84,3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$
27,0	70,8	$\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
30,0	66,2	$\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
40,0	64,1	$\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
41,0	63,7	$\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
45,0	58,6	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$
50,0	52,5	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$
60,0	42,0	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$
70,0	31,6	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$
80,0	21,7	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$
90,0	12,1	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$
95,0	5,6	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$
98,0	3,1	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$

те кальция [6]. CaFe_2O_4 сосуществует с гематитом в виде механической смеси фаз. Дальнейшее увеличение концентрации CaO приводит к исчезновению фазы гематита и появлению феррита дикальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ с характерными межплоскостными расстояниями 3,65, 2,65, 1,94, 1,59 Å [6]. Изменение фазового состава подтверждается данными ИК-спектроскопии: в спектрах катализаторов с содержанием CaO от 26,0 до 41,3 % мас. в дополнение к полосам поглощения в области

500 - 570 см^{-1} , характерным для CaFe_2O_4 , как и для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,⁴ появляется полоса поглощения 650 см^{-1} , относящаяся к ферриту дикальция [7]. Согласно данным рентгенофазового анализа, CaFe_2O_4 и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ твердых растворов не образуют, увеличение массовой доли нитрата кальция в исходной смеси солей приводит к уменьшению содержания моноферрита кальция в модифицированном контакте. На рентгенограммах катализаторов с содержанием CaO свыше 41,3 % мас. наблюдается появление линий с межплоскостными расстояниями 2,76, 2,39, 1,69 Å, характерными, согласно [8], для оксида кальция, при этом линии моноферрита кальция исчезают. Согласно данным рентгенофазового анализа, твердые растворы между CaO и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ не образуются.

Физико-химические и каталитические свойства контактов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ определяются соотношением фаз, состав которых зависит от концентрации модификатора. Фазовый состав влияет на энергетический спектр поверхности модифицированного катализатора, в частности, посредством изменения характера взаимодействия катионов Fe^{3+} с анионами ближайшего окружения [9], вследствие чего активность и селективность контакта снижаются с ростом концентрации модификатора. Ферриты кальция характеризуются более низкой селективностью по сравнению с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, этим обусловлено резкое уменьшение селективности контакта с концентрацией CaO 27,0 мас. %, соответствующей исчезновению гематитовой фазы. Снижение селективности контактов в частной системе $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$ с ростом концентрации добавки, вероятно, вызвано увеличением поверхностной концентрации малоактивной фазы оксида кальция.

Таким образом, модифицирование железоксидного катализатора оксидом кальция приводит к снижению селективности контакта во всем интервале концентраций модификатора. Каталитические свойства системы предопределяются ее химическим и фазовым составом, а именно, соотношением фаз в частных системах системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ в зависимости от концентрации модификатора.

Список использованных источников

1. Караваяев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Б. 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 .- 143 с.
3. Катализаторы в азотной промышленности / под ред. В.И. Агрошенко .- Харьков: Издательское объединение "Вища школа", 1977 .- 144 с.
4. Засорин А.П., Захарченко Н.И., Караваяев 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.
5. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Вып. 8. Контроль производства в цехе слабой азотной кислоты .- М.: Госхимиздат, 1958 .- 113 с.
6. *Philips B., Muan G. Phase equilibria in the system FeO - iron oxide in air and at the 1 atm O₂ pressure // J. Amer. Ceram. Soc. - 1958. - v. 41, N 11. - p. 445-454.*
7. *Henning O., Pösel G., Danowski W. Die IR-Spektren einiger Calciumaluminat- und -ferzite in verschiedenen Dispersionsmitteln // Z. phys. Chem. (DDR). - 1966. - Bd 233, N 3-4. - S. 170-176.*
8. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу .- М.: Физматгиз, 1961 .- 364 с.
9. Боресков Г.К. Сущность каталитического действия на примере реакций окисления /В сб.: Механизм катализа. ч. I. Природа каталитического действия .- Новосибирск: Наука, 1984 .- с. 3- 21.