

УДК 66.097.3-039.672

Н.В. НИКОЛЕНКО, А.О. КОСТЫНЮК, В.Г. ВЕРЕЩАК, А.В. СУВОРИН, И.С. САМЧИЛЕЕВ

**ТЕХНОЛОГИЯ ОКСИДНОГО ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА
КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
СТАДИИ ОСАЖДЕНИЯ**

**ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск
Технологический институт Восточноукраинского национального университета им. Владимира Даля,
г. Северодонецк**

Исследовано влияние условий смешения солей железа (III) и молибдена (VI) на фазовый и химический состав катализатора. На основе термодинамического и кинетического анализа установлено, что в качестве оптимизирующего воздействия исследуемого химического превращения следует рассматривать температуру и концентрации ионов Fe^{3+} , MoO_4^{2-} и OH^- . Экспериментально определено оптимальное соотношение между концентрацией и кислотностью растворов соли железа, обеспечивающее получение контактной массы с минимальным содержанием примесей оксидов железа.

Введение

Оксидный железо-молибденовый катализатор конверсии метанола в формальдегид представляет собой гомогенизированную смесь молибдата железа(III) с оксидом молибдена(VI). В настоящее время этот катализатор считается одним из лучших, так как позволяет проводить процесс при относительно низких температурах и получать на выходе высококонцентрированный формальдегид с низким содержанием метанола и муравьиной кислоты в товарном продукте. Несмотря на успешное промышленное использование, работы по его изучению и совершенствованию не прекращаются до сих пор [1,2]. Разработка технологии получения железо-молибденового катализатора в Украине позволит организовать производство высококачественного и концентрированного формалина с низким содержанием метанола. Такой формальдегид будет востребован в производстве феноло-, карамидо- и меламиноформальдегидных полимеров, изопрена, пентаэритрита, ряда химических волокон, многоатомных спиртов, красителей, взрывчатых веществ и фармацевтических препаратов.

Технология промышленного получения железо-молибденового катализатора в настоящее время является предметом ноу-хау. Многочисленные попытки разработки методов его синтеза показали, что кроме химического состава на активность катализатора существенно влияют способ и условия его приготовления. Поэтому получение железо-молибденового катализатора с воспроизводимыми каталитическими свойствами представляет собой нетривиальную задачу, решение которой требует проведения многосторонних исследований.

Анализ литературных и патентных данных по синтезу катализатора показывает, что наибольшее распространение получил метод осаждения из растворов, в котором к раствору молибдата аммония добавляют раствор соли железа. В предыдущих работах [3,4] нами было показано, что в зависимости от условий осаждения с осадком контактной массы могут осаждаться примесные фазы гидроксида железа и молибденовой кислоты. Моделирование процесса осаждения в приближении модели гетерогенного процесса «сжимающееся ядро» показал, что быстрое формирование слоя молибдатата железа на границе контакта растворов солей железа(III) и молибдена(VI) создает дополнительное диффузионное сопротивление. Это отрицательно сказывается на гомогенности формируемой твердой фазы, так как при увеличении времени реакции и постепенном изменении рН в зоне реакции становится возможным осаждение дополнительной фазы $Fe(OH)_3$. Фазовая неоднородность катализатора ухудшает его каталитические свойства и обуславливает необходимость проведения более длительных операций его подготов-

ки.

Представляет научный и практический интерес определить оптимальные значения основных параметров процесса синтеза катализатора. В настоящей работе на основе термодинамического и кинетического анализа определены оптимизирующие воздействия для стадии осаждения контактной массы железо-молибденового катализатора. Экспериментально определено оптимальное соотношение между концентрацией и кислотностью растворов соли железа, обеспечивающее получение контактной массы с минимальным содержанием примесей оксидов железа.

Методика экспериментов

В экспериментах использовали растворы $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, приготовленные из реактивов квалификации «х.ч.». Осаждение проводили способом «обратного» смешения растворов: к азотнокислому раствору нитрата железа постепенно добавляли раствор $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. Осаждение проводили при температурах 60–95°C при непрерывном перемешивании, которое обеспечивали лопастной мешалкой. Полученные суспензии высушивали при температуре 110°C и затем прокачивали при 500°C.

Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 и X'Pert Powder в монохроматическом $Cu-K_\alpha$ излучении. Качественный и количественный состав поверхности образцов молибдата железа определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа РЭММА 102-02 с системой рентгеновского микроанализатора.

Результаты исследований и их обсуждение

По данным [4] наименьшее содержание примеси оксида железа в прокаленной контактной массе наблюдается при проведении осаждения способом «обратного» смешения растворов солей железа(III) и молибдена(VI), когда к раствору нитрата железа постепенно добавляется раствор молибдата аммония. Как известно, в зависимости от кислотности и состава раствора электролита, на поверхности частиц осадка формируется двойной электрический слой. Согласно общепринятым представлениям, потенциалопределяющими ионами осадка молибдата железа являются ионы Fe^{3+} , H^+ , MoO_4^{2-} и OH^- . Поскольку осаждение протекает в кислой среде нитрата железа, в которой концентрации ионов Fe^{3+} и H^+ на порядки выше концентраций ионов MoO_4^{2-} и OH^- , то осадок молибдата железа имеет избыточный положительный заряд. Очевидно, что варьирование кислотности раствора изменяет заряд поверхности и поэтому может значимо влиять на процессы осаждения примесных ионов.

Основываясь на этих представлениях, нами была поставлена задача изучить влияние кислотности маточных растворов на качество контактной массы. Способом «обратного» смешения раство-

ров солей железа(III) и молибдена(VI) были получены образцы молибдата железа при различных концентрациях и кислотностях раствора нитрата железа. Присутствие в полученных образцах примесной фазы оксида железа определяли с помощью рентгенофазового метода анализа. В качестве примера на рис. 1 представлена дифрактограмма образца контактной массы, полученной способом “обратного” смешения и прокаленной при 500°C в течение 10 ч.

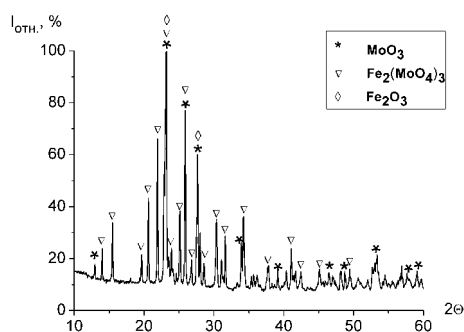
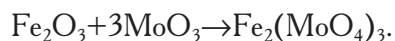


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма контактной массы, полученной способом “обратного” смешения и прокаленной при 500°C в течение 10 ч

Полученная дифрактограмма хорошо соответствуют справочным данным для молибдата железа (PCPDFWIN №35-0183) и триоксида молибдена (PCPDFWIN №35-0609). Рефлексы оксидных фаз трехвалентного железа¹ совпадают с рефлексами этих соединений. Поэтому для определения содержания примеси оксидов железа исследовали характер изменения интенсивностей рефлексов в процессе прокаливания образцов контактных масс. Было найдено [4], что рефлексы дифрактограмм при $2\Theta=13,0, 23,6, 27,6$ и $34,0$ град. изменяются немонокотнно: сначала увеличиваются, но через 10 ч отжига начинают уменьшаться. Такой характер изменения интенсивностей рефлексов объясняется тем, что при прокаливании параллельно протекают процессы кристаллизации примесной фазы оксида железа (соответственно, увеличиваются интенсивности рефлексов дифрактограмм оксида железа) и топохимической реакции между Fe_2O_3 и MoO_3 :



Уменьшение содержания Fe_2O_3 сопровождается пропорциональным уменьшением интенсивности рефлексов его дифрактограммы. Поэтому по сте-

пени изменения интенсивностей рефлексов (или площади их пиков) при $2\Theta=23,6$ и $27,6$ град. для подготовленных в одинаковых условиях образцов нами была проведена полуколичественная оценка² содержания в них примесных фаз оксида железа.

Качественный и количественный состав поверхности образцов молибдата железа подтверждали также с помощью электронно-зондового микроанализа. Все полученные образцы контактной массы были поделены на две группы — с относительно низким и высоким содержанием оксида железа. Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

Сравнение содержания примесной фазы Fe_2O_3 в образцах контактных масс с концентрацией и кислотностью используемых в процессе осаждения растворов $Fe(NO_3)_3$ (осаждение проведено способом «обратного» смешения при температуре 70°C)

Концентрация $Fe(NO_3)_3$, моль/л	pH	Содержание Fe_2O_3 в осадке
1,0	1,4	высокое
0,32	1,2	низкое
0,10	1,0	низкое
0,10	1,5	высокое
0,01	1,8	низкое
0,001	1,5	низкое
0,001	2,3	высокое

Установлено, что содержание примеси оксида железа в осадке контактной массы увеличивается с ростом pH раствора соли железа. При этом значимым параметром также является начальная концентрация раствора соли железа: чем выше начальная концентрация, тем больше вероятность совместного осаждения с молибдатом железа и гидроксида железа.

При представлении полученных данных в виде графика $lgC_{Fe}=f(pH)$ (рис. 2) было найдено, что составы и кислотности растворов железа, обеспечивающих низкое и высокое содержание примеси оксида железа, возможно разделить с помощью прямой, определяемой уравнением: $lgC_{Fe}=2,5-2,5pH$.

Рассмотрение этих данных совместно с диаграммами растворимости исследуемых осадков [5] показывает, что такая прямая проходит практически параллельно спадающему участку графика $lgS=f(pH)$ для гидроксида железа (рис. 3). Очевидно, что чем больше приближаются концентрационные параметры раствора нитрата железа к кривой диаграммы растворимости гидроксида же-

¹ Согласно справочным данным, наиболее интенсивные рефлексы кристаллической фазы оксида железа наблюдаются при углах $2\Theta=22,8$ и $27,6$ град.

² Как известно, порог чувствительности метода РФА составляет в среднем 5%. Поэтому при отсутствии эффекта немонокотнного изменения интенсивностей рефлексов при $2\Theta=23,6$ или $27,6$ град. в процессе прокаливания образцов полагаали, что они содержат не более 5% примеси оксида железа. И наоборот, если при прокаливании образца интенсивность пиков его дифрактограмм изменяется немонокотнно, то это свидетельствует о присутствии примесной фазы оксида железа в количестве более 5%.

леза, тем вероятнее процесс совместного осаждения с осадком молибдата примесной фазы гидроксида железа.

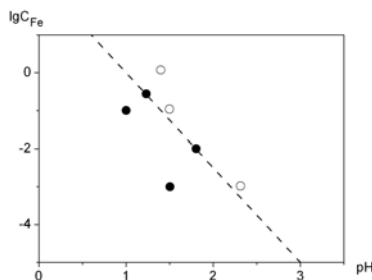


Рис. 2. Сопоставление концентраций растворов нитрата железа и их кислотностей с содержанием примеси оксида железа в осадках молибдата железа (белые точки — данные для образцов с относительно высоким содержанием Fe_2O_3 , черные точки — данные для образцов с относительно низким содержанием Fe_2O_3)

Для иллюстрации этого вывода на рис. 3 точками и показаны составы двух растворов соли железа до их смешения с раствором молибдата аммония. Стрелками показаны границы возможных изменений их составов в процессе осаждения молибдата железа. Очевидно, что путь изменения состава маточных растворов на графике $lgS=f(pH)$ должен определяться соотношением величин скоростей реакции нейтрализации и реакции взаимодействия ионов железа с молибдат-ионами. Как следует из рисунка, для точки *b* вероятность «перемещения» концентрационных параметров маточного раствора за линию растворимости $Fe(OH)_3$ несомненно выше, чем для точки *a*. В заштрихованной области диаграммы растворимости произведение активностей ионов осадка $Fe(OH)_3$ превышает его значение произведения растворимости и поэтому совместно с молибдатом железа будет осаждаться примесная фаза гидроксида железа.

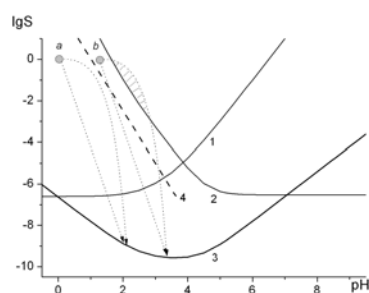


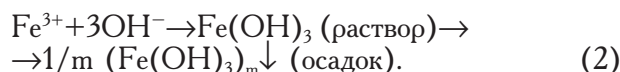
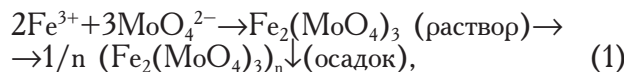
Рис. 3. Диаграммы растворимости осадков $MoO_3 \cdot nH_2O$ (1), $Fe(OH)_3$ (2) и $Fe_2(MoO_4)_3$ (3). Пунктирная линия (4) построена по уравнению: $lgS=2,5-2,5pH$. Стрелками показаны возможные направления изменения состава растворов железа(III) в процессе осаждения молибдата железа

Таким образом, расчеты термодинамического равновесия системы $Fe^{3+}/MoO_4^{2-}/H^+(OH^-)/H_2O$ хорошо подтверждают экспериментальные данные.

Для получения осадков молибдата железа(III) с наименьшим содержанием примеси $Fe(OH)_3$ необходимо, чтобы соотношение между концентрацией раствора соли железа и его кислотностью подчинялось условию: $lgC_{Fe} < 2,5 - 2,5 \cdot pH$.

Как известно, полный теоретический анализ протекания химического процесса предусматривает не только термодинамический, но и кинетический анализ. Если термодинамический анализ позволяет предопределить равновесный состав системы, то кинетический анализ позволяет установить теоретический оптимальный режим проведения реакции.

Рассмотрим процессы осаждения целевого продукта молибдата железа и его примеси — гидроксида железа в условиях далеких от равновесия, когда скоростью обратных реакций можно пренебречь. Для упрощения кинетического анализа разделим процесс осаждения на две стадии — гомогенную (без образования твердой фазы) и гетерогенную (с образованием твердой фазы):

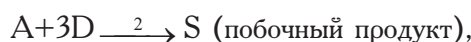
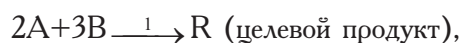


Правые части уравнений описывают гетерогенные процессы образования твердой фазы. Кинетика этих процессов включает стадии зародышеобразования и их дальнейшего роста. Скорости таких гетерогенных процессов определяются степенью пересыщения маточного раствора [6,7]:

$$W = k(\Omega^{1/3} - 1)^n, \quad \Omega = \frac{\Pi(a^v_i)}{K^S}, \quad (3)$$

где k — константа скорости осаждения, которая зависит от числа «точек роста» и в процессе роста кристалла остается постоянной, n — наблюдаемый порядок процесса осаждения (как правило, $n > 3$), Ω — степень пересыщения маточного раствора, a_i — активность ионов в пересыщенном растворе, ν_i — стехиометрический коэффициент, K^S — термодинамическая константа равновесия растворимости осадка, равная произведению активностей ионов осадка в насыщенном растворе.

Левые части уравнений (1) и (2) следует рассматривать как гомогенные химические реакции, потому что их продукты представляют собой малодиссоциирующие молекулы, масса которых недостаточна для формирования твердых частиц коллоидных размеров. В приближении закона действующих масс их кинетические модели имеют вид:



$$W_R = k_1 C_A^2 C_B^3,$$

$$W_S = k_2 C_A C_D^3,$$

где k_1 и k_2 — константы скорости.

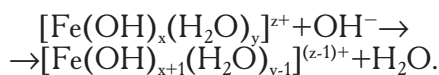
Как известно, критерием оптимальности для сложных реакций является их селективность [8]:

$$S_R = \frac{W_R}{W_R + W_S} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{C_A} \left(\frac{C_D}{C_B} \right)^3}. \quad (4)$$

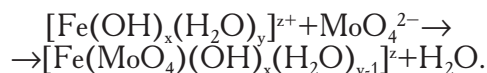
Из этого выражения следует, что селективность образования целевого продукта $Fe_2(MoO_4)_3$ для рассматриваемых реакций (1) и (2) зависит от соотношения констант скоростей обеих реакций и концентраций ионов Fe^{3+} , MoO_4^{2-} и OH^- . Все эти величины возможно рассматривать в качестве оптимизирующего воздействия данного химического превращения. Поскольку энергии активации реакций (1) и (2) заведомо различны, то в качестве оптимизирующего воздействия следует применять и температуру.

Чтобы определить оптимальный температурный режим, обеспечивающий максимально возможную селективность при достаточно высокой скорости реакции, необходимо знать соотношение энергий активации реакций (1) и (2). На первый взгляд обе реакции возможно рассматривать как реакции замещения лигандов — молекул воды и (или) гидроксид-ионов в координационной сфере катиона железа на анионы MoO_4^{2-} и OH^- . Как известно, такие реакции замещения с разрывом связи металл — лиганд могут протекать по разным механизмам: диссоциативному, ассоциативному, диссоциативной активации и ассоциативной активации [9]. Все эти механизмы включают стадию перемещения лиганда из внешней координационной сферы во внутреннюю координационную сферу катиона металла.

Возможность взаимопревращения лигандов H_2O и OH^- (например: $HO-H+OH^- \rightarrow OH^-+H-OH$) предопределяет для реакции (2) альтернативный канал реакции, когда перемещается не сам лиганд H_2O , а его ион водорода:



Очевидно, что перенос молекулы (или гидроксид-иона) и перенос протона требуют различной энергии активации и во втором случае она заведомо меньше. Размеры протона во много раз меньше размеров молекул и его перенос не требует изменения конфигурации внутренней координационной сферы катиона металла, как это требуется в реакции:



Таким образом, можно считать, что энергия активации реакции (1) заведомо выше энергии активации реакции (2) (по крайней мере, для их левых частей). Поэтому повышение температуры приведет к преимущественному возрастанию k_1 и соответствующему уменьшению k_2/k_1 . Согласно уравнению (4), селективность параллельной реакции по целевому продукту возрастает. Очевидно, что создание оптимального температурного режима требует проведения реакции при максимально допустимой температуре, которая будет определяться температурой кипения жидкой фазы.

Таким образом, проведенный кинетический анализ процесса осаждения катализаторной массы показывает, что для уменьшения содержания примеси оксидов железа необходимо проводить осаждение при максимально высокой температуре, высокой концентрации ионов Fe^{3+} и MoO_4^{2-} и из сильно кислых растворов (т.е. при максимально низкой концентрации ионов OH^-). Экспериментальное подтверждение этому выводу представлено на рис. 4.

Согласно данным рис. 4, интенсивности рефлексов дифрактограмм при $2\theta=27,6$ град. образцов молибдата железа с ростом pH маточных растворов начиная с $pH \sim 1,5$ закономерно увеличиваются. Следует отметить, что все образцы были подвергнуты одинаковой термической обработке и поэтому найденные значения интенсивностей рефлексов разных образцов возможно количественно сравнивать друг с другом. При осаждении из 0,1 М растворов нитрата железа при температурах 70 и 95°C наблюдается хорошее совпадение результатов измерения интенсивностей дифрактограмм. Осаждение при 60°C, напротив, приводит к получению образцов с завышенным содержанием примеси оксида железа (интенсивность рефлексов увеличена). Очевидно, что температура 70°C может рассматриваться как нижняя температурная граница процесса осаждения, ниже которой интенсифицируются процессы загрязнения осадка примесями оксида железа.

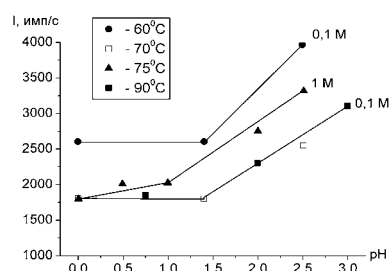


Рис. 4. Сопоставление интенсивностей рефлексов дифрактограмм при $2\theta=27,6$ град. образцов молибдата железа, полученных при осаждении из 0,1 и 1,0 М растворов нитрата железа. (Осаждение проводили при

температурах 60–95°C, затем осадки были высушены и прокалены при 500°C в течение 10 ч)

В заключение следует отметить, что селективность исследуемых реакций (1) и (2) возможно также определить на основании сравнения скоростей осаждения осадков молибдата и гидроксида железа, определяемых уравнениями (3). В этом случае получаем уравнение:

$$S_R = \frac{1}{1 + \frac{k_2 \cdot (\Omega_2^{1/3} - 1)^{n_2}}{k_1 \cdot (\Omega_1^{1/3} - 1)^{n_1}}}$$

согласно которому в качестве оптимизирующего воздействия химического превращения следует рассматривать температуру и соотношение степеней пересыщения раствора по каждому осадку.

Производство активностей ионов этих осадков определяется концентрациями растворов нитрата железа, молибдата аммония и кислотностью маточного раствора. Этот вывод практически идентичен выше рассмотренному о возможности управления процессом осаждения посредством четырех параметров: температуры и концентраций ионов Fe^{3+} , MoO_4^{2-} и OH^- . Очевидно, возможно также добавление пятого параметра — ионной силы маточного раствора. Однако его влияние будет опосредовано совокупностью других параметров и поэтому он не представляет практического значения.

Выводы

Теоретические и экспериментальные исследования процесса осаждения молибдата железа показали, что получение контактной массы с минимальным содержанием примесей оксидов железа возможно в случае проведения процесса осаждения «обратным» способом и при использовании раствора прекурсора железа, концентрация и кислотность которого определяется уравнением: $lg C_{Fe} < 2,5 - 2,5 \cdot pH$. Для получения железо-молибденового катализатора с воспроизводимыми физи-

ко-химическими свойствами следует выдерживать постоянными следующие основные параметры процесса синтеза: начальные концентрации и кислотности растворов солей, порядок смешивания растворов и кислотность маточного раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Origin of the synergistic interaction between MoO_3 and iron molybdate for the selective oxidation of methanol to formaldehyde* / Routray K., Zhou W., Kiely C.J., Grunert W., Wachs I.E. // *J. of Catalysis*. — 2010. — Vol.275. — P.84-98.
2. *Effect of varying the cation ratio within iron molybdate catalysts for the selective oxidation of methanol* / M. House, A. Carley, R. Echeverria-Valda, M. Bowker // *J. Phys. Chem. C*. — 2008. — Vol.112. — № 11. — P.4333-4341.
3. *Костынюк А.О., Земцов В.В., Николенко Н.В.* Кинетика и механизм процессов термического разложения и фазообразования в системе $Fe_2O_3-MoO_3-NH_4NO_3$ // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2010. — № 6. — С.98-106.
4. *Костынюк А.О., Абрамова А.Н., Николенко Н.В.* Оптимизация способа приготовления железо-молибденового катализатора // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2011. — № 1. — С.118-123.
5. *Костынюк А.О., Николенко Н.В.* Термодинамический анализ процесса получения железо-молибденового катализатора конверсии метанола в формальдегид // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2011. — № 2. — С.109-113.
6. *Вассерман И.М.* Химическое осаждение из растворов. — Л.: Химия, 1980. — 208 с.
7. *Preparation and characterization of anatase powders* / Tsevis A., Spanos N., Koutsoukos P.G., Linde A.J., Lyklema J. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* — 1998. — Vol.94. — № 2. — P.295-300.
8. *Царева З.М., Орлова Е.И.* Теоретические основы химической технологии. — К.: Вища шк. Головное изд-во, 1986. — 271 с.
9. *Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорняк Н.А.* Химия координационных соединений. — М.: Высш. шк., 1990. — 432 с.

Поступила в редакцию 27.04.2012