

УДК 66.097.3

Ю.В. Калашников, А.Н. Абрамова, А.Н. Калашникова, Н.В. Николенко

СИНТЕЗ ОКСИДНОГО Fe–Mo КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА НА ОСНОВЕ МОЛИБДОФЕРАТОВ(II) АММОНИЯ: 1. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИИ ТЕРМООБРАБОТКИ КОНТАКТНОЙ МАССЫ

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск
Universite du Maine, Le Mans Cedex, France

Изучены химические превращения, протекающие при термической обработке нового прекурсора железо-молибденового катализатора – молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов Fe:Mo=2,2:1. Установлено, что в процессе термической обработки в окислительной атмосфере протекает его последовательное разложение с образованием молибдата железа(II) с избытком триоксида молибдена и его последующее окисление до молибдата железа(III). Показано, что вследствие высокой скорости формирования твердой фазы из концентрированных растворов в осадок может захватываться значительное количество примесей, термическое разложение которых протекает вплоть до температуры 500°C в окислительной атмосфере и вплоть до температуры 700°C в инертной атмосфере.

Ключевые слова: молибдоферраты(II) аммония; молибдат железа(III); катализатор; формальдегид; термический анализ; высокотемпературная рентгеновская дифракция.

Введение

С каждым годом возрастает количество продукции в различных отраслях народного хозяйства, в производстве которой применяется формальдегид. Он используется в производстве терморезистивных и термопластичных полимеров, моющих средств, пентаэритрита, уротропина и ряда других продуктов органического синтеза.

В качестве готовых технологических решений организации производства товарных марок формальдегида все чаще применяется парциальное окисление метанола на сложнооксидном железо-молибденовом катализаторе. На сегодняшний день в литературе представлено большое количество сведений о способах получения железо-молибденового катализатора, основанных на химическом осаждении в кислой среде молибдата железа(III) с избытком оксида молибдена(VI) [1]. К недостаткам таких методов синтеза следует отнести необходимость применения сильноокислых растворов и значительную энергоёмкость стадии отжига контактной массы.

В предыдущих сообщениях [2,3] нами исследованы закономерности синтеза нового прекурсора железо-молибденового катализатора –

молибдоферрата(II) аммония, который возможно получать химическим осаждением из слабокислых раствором растворов сульфата железа(II). В результате предварительных исследований было установлено, что конечным продуктом термической обработки молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов Fe:Mo=2,2:1 в окислительной атмосфере является смесь молибдата железа(III) с триоксидом молибдена. Смеси такого состава с успехом могут использоваться в качестве контактной массы катализатора парциального окисления метанола в формальдегид. В связи с этим, представляет практический интерес детально изучить закономерности химических превращений молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов Mo:Fe=2,2:1 в процессе термообработки. Такие данные позволят определить условия проведения стадии термообработки и минимизировать энергозатраты при промышленном получении оксидного катализатора конверсии метанола.

Таким образом, цель работы заключалась в установлении реакционной схемы процесса термической обработки молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов Mo:Fe=2,2:1, полученных смешением растворов

сульфата железа(II) и гептамолибдата аммония. С использованием методов дифференциально-термического анализа и программируемого высокотемпературного рентгенофазового анализа идентифицированы фазы интермедиатов, установлены температурные интервалы и кинетические параметры отдельных стадий термического разложения этих соединений. Для идентификации химических превращений примесей и целевого продукта исследования проводили в инертной и окислительной атмосферах.

Экспериментальная часть

Синтез контактной массы катализатора проводили способом постепенного смешивания концентрированных растворов сульфата железа(II) и гептамолибдата аммония при исходном мольном соотношении компонентов Mo:Fe=2,2:1, pH=5,6, температуре 15°C и непрерывном перемешивании пропеллерной мешалкой со скоростью вращения 300 мин⁻¹. Для приготовления исходных растворов использовали реактивы FeSO₄·7H₂O и (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O квалификации “х.ч.”. Корректирование кислотности среды осуществляли 1 М растворами серной кислоты или водного раствора аммиака квалификации “ч.д.а.”. После полного сливания растворов делали выдержку 30–60 мин при непрерывном перемешивании. В полученные суспензии дополнительно вводили высаливатель, в качестве которого использовали ацетон. Осадки подвергали фильтрованию и сушке в вакуумном эксикаторе.

Содержание железа и молибдена в осадках определяли с использованием рентгенофлуоресцентного микрозонда сканирующего электронного микроскопа РЭММА-102 и гравиметрическим методом. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert Pro в монохроматическом Cu–K_{α1} излучении с длиной волны K_{α1}=1,54056 Å, снабженного системой линейной коррекции с длиной волны K_{α2}=1,54433 Å.

Термический анализ синтезированных образцов проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра Thermal Analysis Instruments SDT 2960. Измерения проводили в интервале температур 20–600°C в потоке азота (100 мл/мин) и кислорода (100 мл/мин) со скоростью нагрева 10°C/мин. Исследования в температурном интервале выше 600°C не проводили по причине сублимации оксида молибдена(VI). После нагрева образец подвергали принудительному охлаждению с той же скоростью 10°C/мин. На ДТА-кривой охлаждения не наблюдали никаких экзо- или эндоэффектов, что позволило использовать ее в качестве нулевой (базисной) линии при интерпретации данных ДТА.

Результаты и их обсуждения

На первом этапе исследований физико-химических и химических процессов, протекающих в осадках молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов Fe:Mo=2,2:1 при их нагревании, использовали методы термического анализа (ТГ и ДТА). Как известно, данные о процессах убыли массы и их тепловых эффектах совместно с информацией о химическом составе осадков позволяют провести сравнительный анализ и определить наиболее вероятные химические или физические превращения вещества в процессе его нагревания. Для экспериментального подтверждения таких данных в отдельных экспериментах проводили отбор проб газов, выделяемых при отжиге образцов. Их идентификация позволила определить основные реакции химических превращений инициируемых нагреванием. Для идентификации кристаллических фаз, образующихся в процессе нагрева исследуемых образцов, использовали метод программируемого высокотемпературного рентгенофазового анализа. После определения природы и последовательности стадий процесса термического разложения были проведены расчеты их кинетические параметров. Эти данные представляют интерес для разработки математической модели процесса термообработки молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов Mo:Fe=2,2:1.

1. Исследование осадков молибдоферрата(II) аммония методами ТГ и ДТА

Для идентификации химических превращений в осадках молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов Mo:Fe=2,2:1 исследования проводили в инертной и окислительной атмосферах. На рис. 1 представлен пример данных ТГ и ДТА в токе азота и кислорода. При выборе для исследований осадков с таким мольным соотношением молибдена и железа руководствовались данными о составе промышленных оксидных железо-молибденовых катализаторов [1].

Установлено, что термические превращения молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов Mo:Fe=2,2:1 сопровождаются уменьшением их массы вплоть до 460°C в токе азота и до 600°C в токе кислорода. Убыль массы в токе азота для навески образца 28,12 мг составила 22,88%, а в токе кислорода для навески 30,67 мг – 19,48%. На кривых ТГ наблюдается семь (в токе кислорода) и шесть (в токе азота) участков, характеризующихся различной скоростью изменения массы. При их дифференцировании (рис. 2) найдено, что наибольшая скорость изменения массы наблюдаются в токе азота при температурах 85, 126, 247,

342, 386, 436^oC (на рис. 2 не представлено) в токе кислорода при температурах 85, 126, 247, 342, 366, 414, 550^oC.

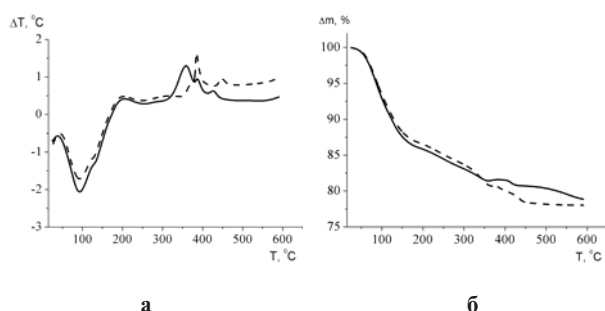


Рис. 1. Результаты термического анализа образца молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов Mo:Fe=2,2:1:

а) данные дифференциально-термического анализа;
б) данные термогравиметрического анализа. Сплошной линией указаны данные, полученные в токе кислорода; пунктирной — в токе азота

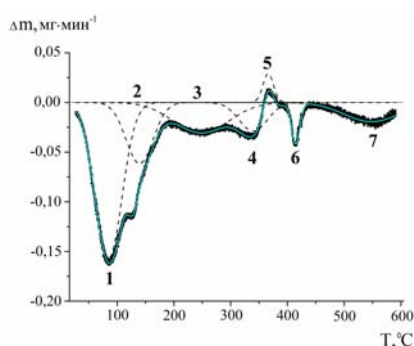


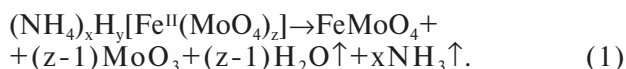
Рис. 2. Дифференциальная кривая изменения массы образца молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов Mo:Fe=2,2:1, для нагрева в токе кислорода. Сплошная линия — исходная кривая ДТГ, пунктирные линии 1–7 — кривые Гаусса, соответствующие дифференцированной убыли массы для отдельных стадий химических превращений

Кривые ДТА показывают, что изменения массы образцов протекает как с поглощением теплоты, так и с ее выделением. При этом в токе кислорода наблюдаются три эндотермических эффекта (93, 126 и 247^oC) и четыре экзотермических (360, 386, 425, >550^oC). Три эндотермических эффекта в токе азота (93, 126 и 247^oC) совпадают по температуре с тепловыми эффектами в токе кислорода, в то время как температура одного из трех экзотермических эффектов отличается (360, 386, 448^oC).

Как известно, поглощение теплоты на начальных участках ДТА-кривых осажденных из водных растворов соединений обусловлено, как правило, процессами их дегидратации. По-видимому, эндотермический эффект с минимумом при 93^oC можно отнести к удалению остаточ-

ной влаги.

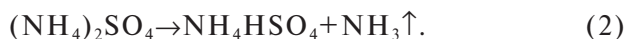
Эндотермический эффект с минимумом в области 126^oC, по нашему мнению, следует отнести к разложению молибдоферрата(II) аммония с образованием фазы молибдата железа(II), которые в общем виде можно представить в виде следующей реакции:



Наличие газообразного аммиака на данной стадии было подтверждено нами качественной реакцией. Для этого проводили нагревание образца в пробирке в заданном интервале температур с присоединенной газо-жидкостной ловушкой, после чего в полученном растворе обнаруживали аммиак по его реакции с реактивом Несслера.

На ДТА-кривой эндотермический эффект с максимумом при 248^oC характеризуется потерей массы всего на 3,0%. Эти данные свидетельствует, что на данном этапе происходит разложение относительно небольшого количества примеси.

По нашему мнению, превращения в этом интервале температур соответствуют разложению сульфата аммония с образованием его кислой соли по следующей реакции:



Факт присутствия в синтезированных образцах примесей сульфатов, возможно объяснить высокой скоростью формирования фазы молибдоферрата(II) аммония из концентрированных растворов солей железа и молибдена. По-видимому, скорость перемешивания растворов недостаточно высока и формирующиеся частицы осадка оклюдируют часть раствора реагента-прекурсора. Очевидно, что вывод образующегося в результате реакции между молибдатом аммония и сульфатом железа(II) сульфата аммония будет затруднен, что будет приводить к его накоплению в осадке. Вместе с тем, дополнительное количество сульфата аммония в осадок может попадать и на стадии высаливания. Дело в том, что в условиях высоких концентраций исходных веществ введение значительного количества высаливателя может привести к снижению растворимости не только молибдоферрата(II) аммония, но и сульфата аммония, что в совокупности и будет определять значительное содержание примесных сульфатных фаз в осадке.

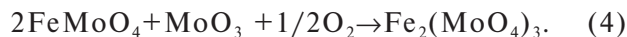
При температуре 325–350^oC на кривой ДТА имеется слабый эндотермический пик, практически незаметный вследствие перекрывания нарастающим экзотермическим эффектом. По

данным ДТГ-кривой в этом интервале температур в токе кислорода и азота наблюдается убыль массы с максимальной скоростью при температуре 340°C. При этом скорость убыли массы в токе кислорода несколько ниже, чем в токе азота, что объясняется наложением дополнительного процесса, сопровождающегося приростом массы. По нашему мнению при этой температуре протекает разложение образовавшегося гидросульфата аммония. Химические превращения, протекающие при термическом разложении сульфатов аммония, многократно исследованы различными авторами [5,6]. Согласно этим исследованиям процесс разложения протекает через стадию образования пиросульфата аммония по следующему уравнению реакции:



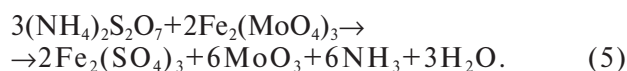
Снижение интенсивности экзотермического пика для данной температуре в атмосфере кислорода относительно азотной атмосферы, вероятно связано с эффектом «экранирования» начальной стадии процесса за счет убывающей теплоты предыдущего экзотермического эффекта. Вследствие этого на кривых ДТА происходит уширение пика и снижение его относительной интенсивности, что вместе с тем обуславливает занижение величины практической массы для данной реакции на кривых ТГ.

Экзотермический эффект с максимумом при температуре 360°C в токе кислорода, по нашему мнению, связан с окислением фаз железа(II) в железо(III). В пользу этого довода свидетельствует прирост массы, которая сопровождает экзотермический эффект. Согласно данным кривой ДТГ-кривой максимальная скорость прироста массы наблюдается при температуре 366°C. Вместе с тем, в токе азота в приведенном интервале температур экзотермического эффекта, равно как и прироста массы, не наблюдается. Процессы окисления соединений железа(II) в присутствии сульфата аммония в токе воздуха исследовались авторами [4] с использованием методов Мёсбауэровской спектроскопии. Авторы работы пришли к выводу, что процесс окисления соединений железа(II) в такой системе начинается при температурах выше 150°C, однако максимальная скорость процесса окисления достигается при температуре 360°C, что хорошо согласуется с полученными нами данными термического анализа. Вместе с тем, поскольку окисление железа(II) происходит в форме молибдата, то в условиях избытка триоксида молибдена, который имеет место в исследуемой системе, реакция окисления, по-видимому, протекает по следующему уравнению реакции:

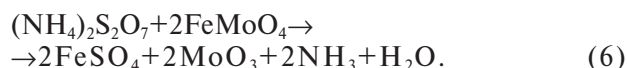


Образование фазы молибдата трехвалентного железа при данной температуре был подтвержден с использованием метода программируемой высокотемпературной рентгеновской дифракции.

Экзотермический пик при температуре 400–440°C в токе кислорода и при температуре 415–460°C в токе азота, по нашему мнению, связан с протеканием каталитического разложения пиросульфата аммония в присутствии молибдатных соединений железа. Согласно данным авторов [7,8], проводивших экспериментальные исследования термического разложения сульфата аммония в присутствии оксида железа(III), его разложение в данном интервале температур протекает с участием трехвалентного железа, через образование основного сульфата железа(III). Поскольку в исследуемой системе наличие большого количества оксидов железа(III) представляется маловероятным, то в качестве реакционноспособного соединения, содержащего трехвалентное железо вероятно выступает образовавшиеся молибдаты железа. Используя это допущение, химические превращения в данном интервале температур можно представить в следующем виде:



Смещение теплового эффекта в сторону более высоких температур, при его неизменной площади, в случае проведения анализа в токе азота по сравнению с анализом в токе кислорода, вероятно связано с различиями, обуславливаемыми различной величиной степени окисления железа в фазе соответствующего молибдата. Таким образом, термическое разложение пиросульфата аммония в токе азота можно представить в следующем виде:



Последний эндотермический эффект на кривой ДТА, сопровождается потерей массы вплоть до максимально исследованной температуры. По нашему мнению в этом интервале температур протекает разложение сульфата железа(III), что подтверждается авторами [9] При этом в токе азота разложения сульфата железа(II) вплоть до исследованного максимума температур не наблюдается. Согласно данным авторов [10] этот процесс с заметной скоростью протекает начиная с температуры 800°C, что на 200°C выше исследованного максимума температур.

Таким образом, все тепловые эффекты на кривых дифференциально-термического анализа, а так же эффекты убыли и прибыли массы на кривых термогравиметрического анализа находят свое логическое объяснение. Вместе с тем в представленном механизме отсутствует стадия твердофазного взаимодействия оксидных соединений железа и молибдена с образованием фаз молибдата железа. При этом методами рентгенофазового анализа было достоверно установлено, что исходный молибдоферрат(II) аммония с мольным соотношением компонентов $\text{Mo:Fe}=2,2:1$ после нагрева до температуры 600°C в токе азота превращается в молибдат железа(II) с избытком оксида молибдена(VI), а в токе кислорода в молибдат железа(III) с избытком оксида молибдена(VI). Вероятно, это связано с относительно низкой величиной теплового эффекта твердофазного взаимодействия, которая в совокупности с параллельными процессами термического разложения примесей могла остаться незамеченной.

2. *Исследования осадков молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов $\text{Mo:Fe}=2,2:1$ методами программируемой высокотемпературной рентгеновской дифракции*

С целью определения фазового состава осадков молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов $\text{Mo:Fe}=2,2:1$ и продуктов их термообработки были проведены исследования методом рентгеновской дифракции. Полученные данные представлены на рис. 3.

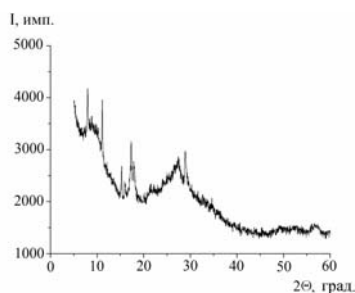


Рис. 3. Дифрактограмма молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов $\text{Mo:Fe}=2,2:1$

Установлено, что образец имеет кристаллическую структуру со слабыми дифракционными максимумами при значениях брегговского угла 8,10, 11,20, 15,29, 16,09, 17,41, 18,06 и 29,01 град. Идентификация образца по базе данных ICDD PDF-2 для представленных значений дифракционных максимумов не дало результатов. Наиболее интенсивные рефлексы близки к координационному соединению состава $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4)_6]$ (ICDD PDF-2 №00-004-0610), однако интенсивности и положение остальных рефлексов несколько отличаются от дифрактограммы приведенного соединения. По

нашему мнению такое отличие можно объяснить тем, что центральным атомом координационного соединения является катион двухвалентного, а не трехвалентного железа. Также отличие дифрактограмм может быть вызвано различием в числе координированных молибдат-ионов: в приведенном соединении соотношение $\text{Mo/Fe}=6$.

Как было показано выше, присутствующие в образце примеси, с ростом температуры подвергаются последовательным процессам разложения и перекристаллизации, что по достижении определенной степени их кристалличности позволяет провести качественную идентификацию с использованием метода рентгенофазового анализа. С этой целью были проведены рентгенографические исследования образца молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов $\text{Mo:Fe}=2,2:1$ в процессе его нагрева со скоростью $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в токе кислорода. На рис. 4 представлены срезы плоскостей дифракции рентгеновского $\text{Cu-K}\alpha_1$ излучения для температур, при которых согласно данным термического анализа наблюдается максимальная скорость изменения массы исходного образца. Как видно из рис. 4 (кривые 1 и 2), в результате нагревания образцов выше 140°C образцы приобретают рентгеноаморфную структуру, что хорошо объясняется разрушением кристаллической структуры молибдоферрата(II) аммония вследствие протекания реакции (1).

Рис. 4. Изменение дифрактограмм образца молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов $\text{Mo:Fe}=2,2:1$ при нагреве в токе кислорода при температурах 140 (1), 240 (2), 340 (3) и 366°C (4)

При температуре 340°C (кривая 3), на дифрактограмме прослеживаются низко-интенсивные рефлексы при $2\theta=20,37, 22,94, 25,95$ и $27,25$ град., которые соответствуют фазе молибдата железа(III) (ICDD PDF-2 № 00-031-0642). По достижении температуры 366°C (кривая 4) образец принимает преимущественно кристаллический характер с преобладающими фазами молибдата железа(III) (ICDD PDF-2 №00-031-0642), оксида молибдена(VI) со значениями брегговского угла 12,81, 25,67, 27,37, 33,82 град. (ICDD PDF-2 №00-001-0706). Вместе с тем при данной температуре в образце присутствует фаза молибдата железа(II): $2\theta=15,33, 24,99, 25,67, 30,12$ град. Следует отметить, что низкая интенсивность соответствующих рефлексов характеризует его примесную природу.

Аналогичные эксперименты были проведены с изотермической выдержкой образцов в течение 30 мин, которую выполняли с целью окристаллизации присутствующих фаз. Однако рефлексов, отличных по величине брегговского

Синтез оксидного Fe–Mo катализатора конверсии метанола на основе молибдоферратов(II) аммония: 1. Исследование стадии термообработки контактной массы

угла от наблюдаемых на дифрактограммах рис. 4 выявлено не было.

3. *Определение кинетических параметров стадий процесса термообработки молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов Mo:Fe=2,2:1*

Для расчета кинетических параметров отдельных стадий дифференцированную кривую потери массы (ДТГ) представляли как сумму нескольких пиков, каждый из которых является кривой Гаусса или Лоренца. Методом наименьших квадратов было определено, что наилучшее совпадения наблюдаются при использовании нормальных кривых Гаусса для всех выделенных эффектов убыли и прироста массы. Параметры для каждого пика находили из условия наилучшего совпадения модели с экспериментальными данными. Вычисление проводили комбинированным методом Гаусса-Ньютона, с оптимизацией длины шага итерации для достижения оптимального значения параметров и величины их стандартных отклонений. С использованием данного метода, а так же опираясь на данные изменения температуры по кривой ДТА, на кривых ДТГ полученных в токе кислорода было выделено 7, а для кривой ДТГ в токе азота 6 пиков максимальной скорости изменения массы образцов, соответствующих отдельным стадиям химических превращений (рис. 2).

Численным интегрированием выделенных нормальных кривых Гаусса были получены кривые изменения массы (ТГ-кривые). Рассчитанные ТГ-кривые использовали для вычислений кинетических параметров каждой рассмотренной выше стадии процесса термообработки. Как известно [11], для процессов уменьшения массы, скорости которых подчиняется кинетическим уравнениям первого порядка, энергия активации может быть рассчитана по формуле

$$\ln \ln \left(\frac{W_0 - W_k}{W - W_k} \right) = \frac{E_a \Theta}{RT_m^2}, \quad (7)$$

где W_0 и W_k – начальная и конечная массы образца, W – масса образца при температуре T , E_a – энергия активации, T_m – температура, при которой достигается наибольшая скорость уменьшения массы навески образца и $Q = T - T_m$.

Результаты сопоставления данных ТГ-кривых в координатах уравнения (7) представлены на рис. 5. Из тангенсов углов наклона полученных прямых были вычислены значения кажущейся энергии активации в уравнении Аррениуса. Их численные значения представлены в таблице.

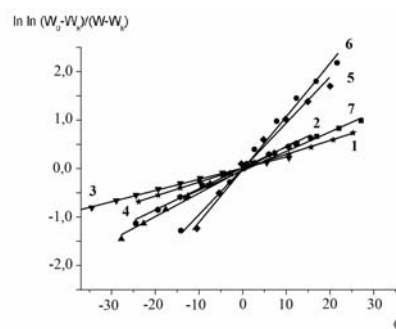


Рис. 5. Данные термогравиметрического анализа образца молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов Mo:Fe=2,2:1 в координатах уравнения (7). (Цифрами 1–7 обозначены химические превращения, указанные в таблице)

Анализ данных таблицы показывает, что найденные значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей для ряда стадий исследуемого процесса термообработки значительно превышают аналогичные величины для химических превращений в газовой фазе или в растворе. Для объяснения этих закономерностей следует учитывать, что величина энергии активации в твердофазных процессах определяется, как минимум, тремя процессами: локальным искажением кристаллической решетки, последующей диффузией ионов реагентов в места дефектов и элементарным актом химического взаимодействия. Очевидно, что энергетиче-

Кажущиеся энергии активации и предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса для процессов термического разложения молибдоферратов(II) аммония

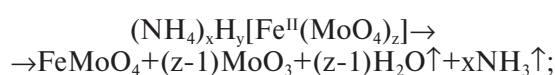
№	Стадии процесса и химические превращения	E_a , кДж/моль	k_0 , мин ⁻¹
1	Дегидратация	42,0	$6,07 \cdot 10^{26}$
2	$(NH_4)_x H_v [Fe^{II} (MoO_4)_z] \rightarrow FeMoO_4 + (z-1) MoO_3 + (z-1) H_2O \uparrow + x NH_3 \uparrow$	64,9	$1,31 \cdot 10^{27}$
3	$(NH_4)_2 SO_4 \rightarrow NH_4 HSO_4 + NH_3 \uparrow$	52,3	$1,05 \cdot 10^{11}$
4	$2 NH_4 HSO_4 \rightarrow (NH_4)_2 S_2 O_7 + H_2 O \uparrow$	136	$1,33 \cdot 10^{21}$
5	$2 FeMoO_4 + 0,5 O_2 + MoO_3 \rightarrow Fe_2 (MoO_4)_3$	322	$2,91 \cdot 10^{46}$
6	$3 (NH_4)_2 S_2 O_7 + 2 Fe_2 (MoO_4)_3 \rightarrow 2 Fe_2 (SO_4)_3 + 6 MoO_3 + 6 NH_3 + 3 H_2 O$	427	$2,23 \cdot 10^{54}$
7	$Fe_2 (SO_4)_3 = Fe_2 O_3 + 3 SO_2 + 1,5 O_2$	159	$1,05 \cdot 10^{15}$

ческие затраты на перестройку кристаллической решетки и образование в ней локальных деформаций могут значительно превосходить затраты энергии на элементарный акт эффективного соударения молекул в газовой или жидкой фазе. С этой же точки зрения следует сделать вывод, что численные значения предэкспоненциальных множителей определяются числом дефектов в кристаллической решетке. По-видимому, полученные нами осадки молибдоферратов аммония характеризуются высокой степенью дефектности кристаллической структуры, что можно объяснить высокой скоростью осаждения и возможными процессами соосаждения примесных ионов и/или полимеризации молибдат-ионов, например, непосредственно в координационной сфере катионов железа [2,3].

Представленные в таблице кинетические параметры в дальнейшем будут использованы для разработки математической модели процесса термообработки, которая позволит решить задачи оптимизации, определить влияние параметров процесса и рассчитать полное время превращения компонентов в зависимости от состава осадков молибдоферратов аммония.

Выводы

На основании экспериментальных данных установлено, что химические превращения в процессе термической обработки молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов $\text{Mo}:\text{Fe}=2,2:1$ протекает через последовательное разложение с образованием молибдата железа(II) и триоксида молибдена и последующим окислением Fe(II) до Fe(III) и образованием $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$:



Вместе с тем было установлено, что в процессе осаждения осадок молибдоферрата(II) аммония захватывает значительное количество примесей сульфата аммония разложение которых протекает вплоть до температуры 500°C. С использованием метода Хоровитца-Метцгера были рассчитаны величины кажущихся энергий активации и значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для отдельных стадий термического разложения молибдоферратов аммония и примесного сульфата аммония. Полученные данные позволяют определить рациональные условия промышленной реализации способа синтеза контактной массы оксидного железо-молибденового катализатора на основе нового прекурсора — молибдоферрата(II) аммония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Накрохин Б.Г., Накрохин В.Б. Технология производства формалина из метанола. — Новосибирск, 1995. — 444 с.
2. Термодинамическое равновесие системы Fe(II)—Mo(VI). 1. Реакции окисления-восстановления и осаждения / Ю.В. Калашников, А.О. Костынюк, А.Н. Калашникова, Н.В. Николенко // Вопр. химии и хим. технологии. — 2013. — № 4 — С.101-106.
3. Термодинамическое равновесие системы Fe(II)—Mo(VI). 2. Реакции комплексообразования. / Ю.В. Калашников, Н.В. Николенко, А.Н. Калашникова, А.О. Костынюк // Вопр. химии и хим. технологии. — 2013. — № 5 — С.172-177.
4. Frank E., Varriale M.C., Bristoti A. Mossbauer Studies of the Thermal decomposition of Iron(II) Ammonium Sulfate Hexahydrate // J. of Thermal Analysis. — 1979. — Vol.17. — № 1. — P.141-150.
5. Kiyoura R., Urano K. Mechanism, Kinetics, and Equilibrium of Thermal Decomposition of Ammonium Sulfate // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. — 1970. — Vol.9. — № 4. — P.489-494.
6. Li Jing-Hua, Zhang Gui-En. Investigation of the Kinetics and Mechanism of Decomposition of Ammonium Hydrogen Sulfate // Acta physico-chimica sinica. — 1992. — Vol.8. — № 1. — P.123-127.
7. Thermal decomposition mechanism of ammonium sulfate catalyzed by ferric oxide. / Xingfu Song, Jingcai Zhao, Yunzhao Li, Ze Sun, Jinguo Yu // Frontiers of chemical science and engineering. — 2013. — Vol.7. — № 2. — P.210-217.
8. Reactions Between Ammonium Sulfate and Metal Oxides (Metal=Cr, Mn and Fe) and Thermal Decomposition of the Products / T. Nagaishi, S. Ishiyama, M. Matsumoto and S. Yoshinaga // J. of thermal analysis. — 1984. — Vol. 29. — № 1. — P.121-129.
9. Straszko J., Olszak-Humienik M., Mozejko J. The Kinetic Parameters of Thermal Decomposition Hydrated Iron Sulfate // J. of thermal analysis. — 1996. — Vol. 48. — P.1415-1422.
10. Gallagher P.K., Johnson D.W., Schrey F. Thermal Decomposition Of Iron(II) Sulfates // J. of the american ceramic society. — 1970. — Vol.53. — № 12. — P.666-670.
11. Horowitz H.H. A New Analysis of Thermogravimetric Traces // Analytical chemistry. — 1963. — Vol.35. — № 10. — P.1464-1468.

Поступила в редакцию 4.09.2014

SYNTHESIS OF OXIDE FE—MO CATALYST FOR METHANOL CONVERSION METHANOL BASED ON AMMONIUM MOLIBDOFERRATES(II): 1. STUDY OF THERMAL TREATMENT OF PRE-CATALYST

Y.V. Kalashnykov, A.N. Abramova, A.N. Kalashnykova, N.V. Nikolenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

Chemical transformations are studied that occur during the heat treatment of a new precursor of iron-molybdenum catalyst —

Синтез оксидного Fe–Mo катализатора конверсии метанола на основе молибдоферратов(II) аммония: 1. Исследование стадии термообработки контактной массы

ammonium molibdoferates(II). It has been established that the consecutive decomposition of ammonium molibdoferates(II) proceeds during the heat treatment in an oxidizing atmosphere which is accompanied by the formation of iron(II) molybdate together with an excess of molybdenum trioxide and its further oxidation resulting in the formation of iron(III) molybdate. It has been shown that a considerable amount of impurities may be entrapped into precipitate from concentrated solutions as a result of enhanced rate of solid phase formation. The thermal decomposition of these impurities proceeds up to a temperature of 500°C in an oxidizing atmosphere and up to a temperature of 700°C under nitrogen atmosphere.

Keywords: ammonium molibdoferates(II); iron(III) molybdate; catalyst; formaldehyde; thermal analysis; high temperature X-ray diffraction.

REFERENCES

1. Nakrohin B.G., Nakrohin V.B., *Technologiya proizvodstva formalina iz metanola* [Technology of formalin production from methanol]. Nauka, Novosibirsk, 1995. 444 p. (in Russian).
2. Kalashnykov Y.V., Kostynyuk A.O., Kalashnykova A.N., Nikolenko N.V. Termodinamicheskoye ravnovesie sistemy Fe(II)–Mo(VI). 1. Reaktsii okisleniya-vosstanovleniya i osajdeniya [Thermodynamic equilibrium of the system Fe(II)–Mo(VI). 1. Oxidation-reduction and precipitation reactions]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 4, pp. 101-106. (in Russian).
3. Kalashnykov Y.V., Nikolenko N.V., Kalashnykova A.N., Kostynyuk A.O. Termodinamicheskoye ravnovesie sistemy Fe(II)–Mo(VI). 2. Reaktsii kompleksobrazovaniya [Thermodynamic equilibrium of the system Fe(II)–Mo(VI). 2. Complex formation reactions]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 5, pp. 172-177. (in Russian).
4. Frank E., Varriale M.C., Bristoli A. Mossbauer studies of the thermal decomposition of iron(II) ammonium sulfate hexahydrate. *Journal of Thermal Analysis*, 1979, vol. 17, no. 1, pp. 141-150.
5. Kiyoura R., Urano K. Mechanism, kinetics, and equilibrium of thermal decomposition of ammonium sulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1970, vol. 9, no. 4, pp. 489-494.
6. Li Jing-Hua, Zhang Gui-En. Investigation of the kinetics and mechanism of decomposition of ammonium hydrogen sulfate. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1992, vol. 8, pp. 123-127.
7. Song Xingfu, Zhao Jingcai, Li Yunzhao, Sun Ze, Yu Jinguo. Thermal decomposition mechanism of ammonium sulfate catalyzed by ferric oxide. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2013, vol. 7, no. 2, pp. 210-217.
8. Nagaishi T., Ishiyama S., Matsumoto M., Yoshinaga S. Reactions between ammonium sulfate and metal oxides (metal = Cr, Mn and Fe) and thermal decomposition of the products. *Journal of Thermal Analysis*, 1984, vol. 29, no. 1, pp. 121-129.
9. Straszko J., Olszak-Humienik M., Mozejko J. The kinetic parameters of thermal decomposition of hydrated iron sulfate. *Journal of Thermal Analysis*, 1996, vol. 48, pp. 1415-1422.
10. Gallagher P.K., Johnson D.W., Schrey F. Thermal decomposition of iron(II) sulfates. *Journal of the American Ceramic Society*, 1970, vol. 53, no. 12, pp. 666-670.
11. Horowitz H.H. A new analysis of thermogravimetric traces. *Analytical Chemistry*, 1963, vol. 35, no. 10, pp. 1464-1468.