

УДК 66.097.3

Ю.В. Калашников, А.Н. Калашникова, Д.В. Гура, Н.В. Николенко

## СИНТЕЗ ОКСИДНОГО Fe-Mo-КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА НА ОСНОВЕ МОЛИБДОФЕРАТОВ(II) АММОНИЯ: 2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМООБРАБОТКИ

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет” г. Днепропетровск

С целью оптимизации условий синтеза железо-молибденового катализатора разработана математическая модель процесса окислительной термической обработки осадков молибдоферратов(II) аммония с мольным соотношением Mo:Fe=2,2. В расчетах использовали экспериментальные данные о кинетических параметрах стадий дегидратации, разложения молибдоферрата(II) аммония до  $FeMoO_4$  и  $MoO_3$ , окисления ионов двухвалентного железа с образованием фазы  $Fe_2(MoO_4)_3$ , а также стадий разложения примесных фаз сульфата аммония и сульфата железа(II). Исследования на модели показали, что скорость процесса термообработки лимитируется стадией разложения примесных фаз сульфатов и окисульфатов железа(III). Результаты расчетов подтверждены экспериментальными данными по содержанию серы в прокаленных осадках молибдоферрата(II) аммония и данными рентгеновской дифракции. Определены оптимальные значения температуры и продолжительности процесса термообработки молибдоферратов(II) аммония, позволяющие получать высокоактивную контактную массу с минимальным содержанием примесей оксидов железа.

**Ключевые слова:** молибдоферраты(II) аммония; молибдат железа(III); катализатор; формальдегид; математическая модель.

### **Введение**

В настоящее время доля оксидного железо-молибденового катализатора, задействованного в производстве формальдегида, составляет порядка 25% от общего мирового количества мощностей по его производству. Обеспечивая высокую селективность по формальдегиду, этот катализатор по сравнению с серебряным обла-

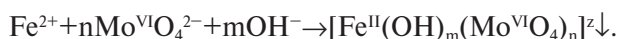
дает более длительным сроком службы и позволяет проводить процесс окисления метанола при более низких температурах.

По химическому составу железо-молибденовый катализатор представляет собой смесь молибдата железа(III) с триоксидом молибдена при мольном соотношении Mo/Fe=2÷5. Анализ литературных и патентных данных показывает,

© Ю.В. Калашников, А.Н. Калашникова, Д.В. Гура, Н.В. Николенко, 2015

что среди известных методов его получения наибольшее распространение получил метод совместного осаждения в кислой среде молибдата железа(III) и оксида молибдена(VI) [1]. Основные недостатки такого метода синтеза обусловлены необходимостью применения сильноокислых растворов и значительной продолжительностью наиболее энергоемкой стадии процесса – стадии термообработки контактной массы.

По нашему мнению, избежать указанных недостатков возможно при использовании молибдоферратов(II) аммония в качестве прекурсора катализатора [2,3]. Молибдоферраты(II) аммония представляют собой комплексные соединения, состав которых варьируется при изменении концентрации реагентов и кислотности среды:

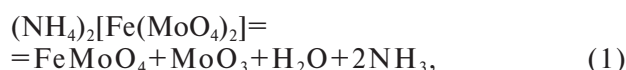


Было установлено [4], что в процессе термической обработки в окислительной атмосфере осадки молибдоферратов(II) аммония относительно быстро превращаются в высокоомогенные смеси молибдата железа(III) с избытком оксида молибдена, которые возможно использовать для получения железо-молибденового катализатора конверсии метанола. Дальнейшие исследования показали, что кроме указанных компонентов осадки содержат примеси сульфатов и оксидов железа, количество которых зависит от условий термообработки. Поскольку примеси оксидов железа существенно снижают селективность катализатора [6–9], то представляло научный и практический интерес более детально исследовать процессы термообработки молибдоферратов(II) аммония.

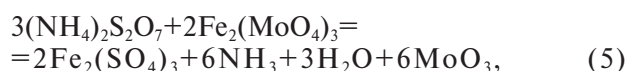
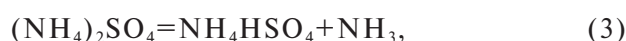
В настоящей работе продолжены исследования процесса термической обработки осадков молибдоферратов(II) аммония с использованием метода математического моделирования. Цель таких исследований заключалась в оптимизации температурного режима и продолжительности стадии термической обработки, в результате которой должна быть получена высокоактивную контактную массу с минимальным содержанием примеси оксидов железа. Исследования на математической модели проводили в изотермических условиях в широком диапазоне температур. В работе впервые рассчитаны кинетические кривые распределения степеней превращения всех компонентов осадков молибдоферратов(II) аммония. Полученные результаты использованы для определения оптимальных технологических параметров стадии термообработки контактной массы для оксидного железо-молибденового катализатора парциального окисления метанола в формальдегид.

### *Математическая модель процесса термообработки молибдоферратов(II) аммония*

Согласно экспериментальным данным [4], при термической обработке в окислительной атмосфере молибдоферраты(II) аммония с молярным соотношением  $\text{Mo}/\text{Fe} \geq 2$  относительно быстро разлагаются до  $\text{FeMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$ . При дальнейшем росте температуры ионы двухвалентного железа окисляются до трехвалентного с образованием фазы  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Эти превращения могут быть описаны следующими химическими реакциями:



Также было экспериментально установлено, что при осаждении молибдоферратов(II) из концентрированных растворов солей прекурсоров в осадок дополнительно захватывается примеси: до 10 мас.% сульфата аммония и до 2% исходного сульфата железа(II). Присутствие этих примесей возможно объяснить как их соосаждением при кристаллизации молибдоферратов(II) аммония, так и дополнительным осаждением на стадии высаливания осадка органическим растворителем. В процессе термической обработки эти примеси подвергаются разложению и участвуют в дополнительных химических реакциях [4]:

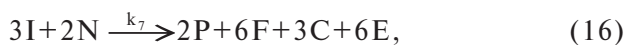


При построении математической модели процесса термического разложения осадков молибдоферратов(II) аммония принимали, что в условиях открытой системы все стадии являются практически необратимыми и порядок реакции по каждому реагенту равен единице. Основанием для такого предположения является высокая степень симметричности пиков ДТА-кривых молибдоферрата(II) аммония в процессе нагрева [4]. Согласно известным теорети-

ческим представлением о протекании твердофазных процессов в процессе нагрева описанных в работе [5] этот факт позволяет с достаточной точностью судить о порядке реакции.

Данные о кинетических параметрах рассмотренных химических превращений взяты из литературных источников [4,10,11] и представлены в таблице.

Очевидно, что из-за значимых отличий величин кинетических параметров и начальных концентраций исходных реагентов стадии реализуются практически последовательно по мере повышения температуры образца. Поэтому схему превращений рассматривали в следующем виде:



где буквами обозначены реагенты:

A –  $(NH_4)_2[Fe(MoO_4)_2] \cdot H_2O$ ,  
 B –  $NH_4H[Fe(MoO_4)_2]$ , C –  $H_2O$ , D –  $FeMoO_4$ ,  
 E –  $MoO_3$ , F –  $NH_3$ , G –  $(NH_4)_2SO_4$ ,  
 H –  $NH_4HSO_4$ , I –  $(NH_4)_2S_2O_7$ , K –  $FeSO_4$ ,

L –  $O_2$ , M –  $Fe_2O(SO_4)_2$ , N –  $Fe_2(MoO_4)_3$ ,  
 P –  $Fe_2(SO_4)_3$ , Q –  $Fe_2O_3$ , R –  $SO_2$ .

С учетом выше изложенных приближений и согласно закону действующих масс математическую модель процесса термического разложения осадка димолибдоферрата(II) аммония можно представить в виде следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\alpha_A}{dt} = k_1(1 - \alpha_A), \quad (20)$$

$$\frac{d\alpha_B}{dt} = -k_1 \frac{C_A^0}{C_B^0} (1 - \alpha_A) + k_2(1 - \alpha_B), \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_C}{dt} = & k_4 \frac{C_H^0}{C_C^0} (1 - \alpha_H) - \\ & - 3 \cdot k_7 \frac{C_I^0 C_N^0}{C_C^0} (1 - \alpha_I)(1 - \alpha_N) - \\ & - k_1 \frac{C_A^0}{C_C^0} (1 - \alpha_A) - k_2 \frac{C_B^0}{C_C^0} (1 - \alpha_B), \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_D}{dt} = & -k_2 \frac{C_B^0}{C_D^0} (1 - \alpha_B) + \\ & + 2k_6 C_E^0 C_L^0 (1 - \alpha_D)(1 - \alpha_E)(1 - \alpha_L), \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_E}{dt} = & -6 \cdot k_7 \frac{C_I^0 C_N^0}{C_E^0} (1 - \alpha_I)(1 - \alpha_N) + \\ & + k_6 C_D^0 C_L^0 (1 - \alpha_D)(1 - \alpha_E)(1 - \alpha_L) - \\ & - 2k_2 \frac{C_B^0}{C_E^0} (1 - \alpha_B) + 3k_{10} \frac{C_Q^0}{C_E^0} (1 - \alpha_Q), \end{aligned} \quad (24)$$

Кажущиеся энергии активации и предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса для процессов термического разложения осадков молибдоферратов(II) аммония [4]

Химическая реакция	$E_a$ , кДж/моль	$k_0$ , мин <sup>-1</sup>
Дегидратация осадка	42,0	$5,43 \cdot 10^5$
$(NH_4)_2[Fe(MoO_4)_2] = FeMoO_4 + MoO_3 + H_2O + 2NH_3$	64,9	$1,37 \cdot 10^8$
$2FeMoO_4 + 0,5O_2 + MoO_3 = Fe_2(MoO_4)_3$	322	$2,14 \cdot 10^{26}$
$(NH_4)_2SO_4 = NH_4HSO_4 + NH_3$	40,4	$5,22 \cdot 10^4$
$2NH_4HSO_4 = (NH_4)_2S_2O_7 + H_2O$	136	$1,86 \cdot 10^{11}$
$3(NH_4)_2S_2O_7 + 2Fe_2(MoO_4)_3 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 6NH_3 + 3H_2O + 6MoO_3$	428	$3,36 \cdot 10^{32}$
$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_2 + 1,5O_2$	159	$3,67 \cdot 10^{12}$
$2FeSO_4 + 0,5O_2 = Fe_2O(SO_4)_2$	151	$4,63 \cdot 10^{11}$
$Fe_2O(SO_4)_2 = Fe_2O_3 + 2SO_2 + O_2$	510	$1,22 \cdot 10^{40}$
$Fe_2O_3 + 3MoO_3 = Fe_2(MoO_4)_3$	146	$2,54 \cdot 10^{18}$

$$\frac{d\alpha_F}{dt} = -6 \cdot k_7 \frac{C^0_I C^0_N}{C^0_F} (1-\alpha_I)(1-\alpha_N) - k_2 \frac{C^0_B}{C^0_F} (1-\alpha_B) - k_3 \frac{C^0_G}{C^0_F} (1-\alpha_G), \quad (25)$$

$$\frac{d\alpha_G}{dt} = -k_3 (1-\alpha_G), \quad (26)$$

$$\frac{d\alpha_H}{dt} = -k_3 \frac{C^0_G}{C^0_H} (1-\alpha_G) + 2k_4 (1-\alpha_H), \quad (27)$$

$$\frac{d\alpha_I}{dt} = -k_4 \frac{C^0_H}{C^0_I} (1-\alpha_H) + 3 \cdot k_7 C^0_N (1-\alpha_I)(1-\alpha_N), \quad (28)$$

$$\frac{d\alpha_K}{dt} = 2k_5 C^0_L (1-\alpha_K)(1-\alpha_L), \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_L}{dt} = & -k_8 \frac{C^0_M}{C^0_L} (1-\alpha_M) + \\ & + 0.5k_5 C^0_K (1-\alpha_K)(1-\alpha_L) + \\ & + 0.5k_6 C^0_D C^0_E (1-\alpha_D)(1-\alpha_E)(1-\alpha_L) - \\ & - 1.5k_9 \frac{C^0_P}{C^0_L} (1-\alpha_P), \end{aligned} \quad (30)$$

$$\frac{d\alpha_M}{dt} = -k_5 \frac{C^0_K C^0_L}{C^0_M} (1-\alpha_K)(1-\alpha_L) + k_8 (1-\alpha_M), \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_N}{dt} = & \\ = & -k_6 \frac{C^0_D C^0_E C^0_L}{C^0_N} (1-\alpha_D)(1-\alpha_E)(1-\alpha_L) + \\ & + 2k_7 C^0_I (1-\alpha_I)(1-\alpha_N) - k_{10} \frac{C^0_Q}{C^0_N} (1-\alpha_Q), \end{aligned} \quad (32)$$

$$\frac{d\alpha_P}{dt} = -2k_7 \frac{C^0_I C^0_N}{C^0_P} (1-\alpha_I)(1-\alpha_N) + k_9 (1-\alpha_P), \quad (33)$$

$$\frac{d\alpha_Q}{dt} = -k_8 \frac{C^0_M}{C^0_Q} (1-\alpha_M) - k_9 \frac{C^0_P}{C^0_Q} (1-\alpha_P) + k_{10} (1-\alpha_Q), \quad (34)$$

$$\frac{d\alpha_R}{dt} = -k_8 \frac{C^0_M}{C^0_R} (1-\alpha_M) - 3k_9 \frac{C^0_P}{C^0_R} (1-\alpha_P), \quad (35)$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента,  $k_i$  – константа скорости.

Начальные условия модели:

$$C^0_A = 0,88;$$

$$C^0_B = C^0_D = C^0_C = C^0_E = C^0_F = C^0_H = C^0_M = C^0_N = C^0_P = C^0_Q = C^0_R = 0,$$

$$C^0_G = 0,10; \quad C^0_K = 0,02.$$

Также при построении модели полагали, что процесс окисления протекает в условиях значительного избытка кислорода. Зависимость констант скоростей  $k_i$  от температуры описывали уравнением Аррениуса, подставляя в него численные значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей для каждой стадии процесса.

#### Экспериментальная часть

Синтез молибдоферрата(II) аммония проводили способом постепенного смешивания концентрированных растворов сульфата железа(II) и гептамолибдата аммония при исходном мольном соотношении компонентов Mo:Fe=2,2, pH=5,6, температуре 150°C и непрерывном перемешивании пропеллерной мешалкой со скоростью вращения 300 мин<sup>-1</sup>. Для приготовления исходных растворов использовали реактивы FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O квалификации “х.ч.”. Корректирование кислотности среды осуществляли 1 М растворами серной кислоты или водного раствора аммиака квалификации “ч.д.а.”. Растворы выдерживали 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, содержание примеси серы – гравиметрическим методом с использованием весовой формы сульфата бария. Для снижения погрешностей результатов рентгенофлуоресцентного анализа вводили поправку на самопоглощение вторичного излучения, величину которой определяли по стандартным

образцам определяемых элементов.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert Pro в монохроматическом  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  излучении с длиной волны  $\text{K}_{\alpha 1}=1,54056 \text{ \AA}$ , снабженного системой линейной коррекции с длиной волны  $\text{K}_{\alpha 2}=1,54433 \text{ \AA}$ .

Решение системы дифференциальных уравнений (20)–(35) проводили гибридным методом, включающим отдельные оптимизированные решения при расчете систем дифференциальных уравнений для нежестких уравнений методом Адамса и решение методом обратного дифференцирования для жестких уравнений. Моделирование проводили в диапазоне температур 20–500°C в изотермических условиях.

#### Результаты исследований и их обсуждение

После подстановки в уравнения (20)–(35) значений констант скорости и их численного решения были получены зависимости распределения концентраций всех компонентов исследуемых осадков от времени и температуры отжига. Расчеты проводили при различных содержаниях примесей в осадке, варьируя их количества в диапазоне от 0,1 до 10%. На рис. 1 в качестве примера представлены результаты расчетов изменения состава осадка молибдоферрата(II) аммония с молярным соотношением  $\text{Mo:Fe}=2,2$  в процессе отжига в диапазоне температур 100–500°C. Согласно полученным данным, при температуре 100°C примерно через 60 мин наблюдается полное завершение процессов дегидратации и разложения молибдоферрата(II) аммония с образованием молибдата железа(II) (рис. 1,а). Однако разложение примесей сульфатов в данном температурном диапазоне не осуществляется даже при увеличении времени изотермической выдержки на порядок.

При температуре 300°C (рис. 1,б) разложение примесных сульфатов аммония протекает до образования пиросульфата, концентрация которого постепенно возрастает. Вместе с тем реакции окисления ионов железа(II), равно как

и реакции с участием пиросульфатных соединений, при данной температуре практически не протекают, что можно объяснить относительно высокой энергией активации данных процессов.

При увеличении температуры до 500°C все процессы термического разложения закономерно интенсифицируются. Расчеты показывают, что содержание молибдата железа(III) непрерывно увеличивается, достигая максимального значения только через 240 мин нагревания. Как будет показано дальше, длительность этого процесса лимитируется не окислением фазы молибдата железа(II), а процессом разложения образовавшегося сульфата железа(III). Содержание примеси сульфата аммония при указанной температуре быстро снижается, достигая нулевого значения уже через 2 мин. При этом на последней стадии он взаимодействует с молибдатом железа(III) с образованием сульфата железа(III) (реакция (5)). Окисление примеси сульфата железа(II) до оксосульфата железа(III) при 500°C протекает относительно быстро. Максимальное содержание оксосульфата железа(III) достигается через 2 мин после начала процесса отжига. Затем его концентрация уменьшается, достигая нулевого значения через 50 мин.

С целью определения оптимальных значений температуры и продолжительности термообработки нами было рассчитано время практически полного превращения ( $t_p$ ) каждого компонента исследуемого осадка, при котором степень их превращения достигает значения 99,9%. На рис. 2 представлен пример таких расчетов в зависимости от температуры отжига.

Согласно данным рис. 2, окисление молибдата железа(II) и сульфата железа(II) с приемлемой скоростью ( $t_p \leq 100$  мин) наблюдается при температуре выше 350°C (кривые 3 и 4). Разложение сульфатов, гидросульфатов и пиросульфатов аммония протекает, соответственно, при температурах выше 130, 300 и 380°C (кривые 1, 2 и 5). Процессы термического разложения суль-

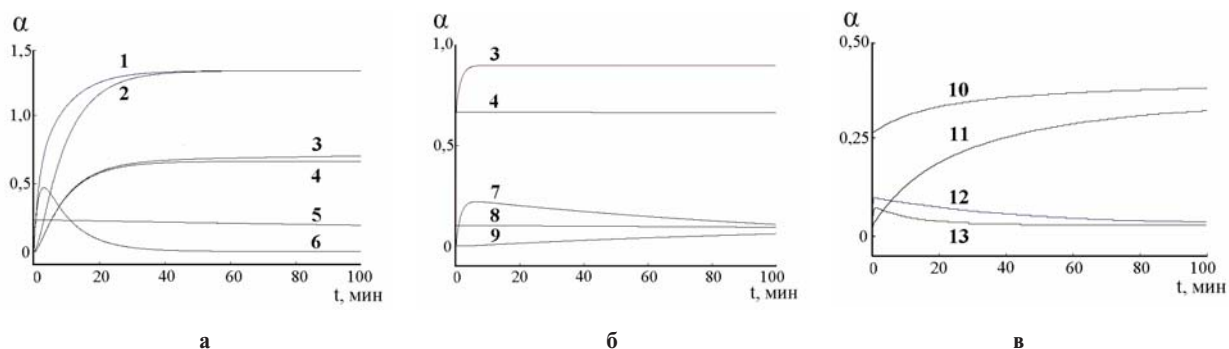


Рис. 1. Распределение мольных долей компонентов при изотермическом отжиге молибдоферрата(II) аммония при температурах 100 (а), 300 (б) и 500°C (в). (1–  $\text{H}_2\text{O}$ , 2–  $\text{MoO}_3$ ; 3–  $\text{NH}_3$ ; 4–  $\text{FeMoO}_4$ ; 5–  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 6–  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2]$ ; 7–  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ; 8–  $\text{FeSO}_4$ ; 9–  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ ; 10–  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; 11–  $\text{SO}_2$ ; 12–  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 13–  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ )



фата железа(III) и оксосульфата железа(III) протекают относительно быстро при температурах выше 490°C (кривые 6 и 7).

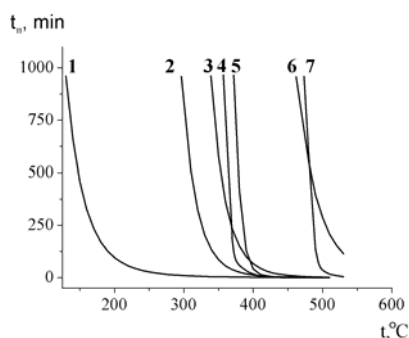


Рис. 2. Зависимость времени практически полного превращения от температуры:

1— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 2— $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ; 3— $\text{FeSO}_4$ ; 4— $\text{FeMoO}_4$ ;  
5— $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ ; 6— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 7— $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$

Как известно, при температуре выше 500°C частицы железо-молибденового катализатора быстро спекаются по причине интенсификации процесса сублимации оксида молибдена [12]. Достоверно доказано, что при этом катализатор необратимо теряет свою активность в реакции парциального окисления метанола [8]. Поэтому верхней границей температуры отжига железо-молибденового катализатора является температура 500°C. Проведенные исследования на математической модели показали, что по достижению температуры 500°C процесс термообработки исследуемого осадка молибдоферрата(II) аммония лимитируется разложением примесей сульфатов железа(III). Найдено, например, что при 2%-ном начальном содержании примеси сульфата железа и 10%-ном содержании примеси сульфата аммония полное разложение образующихся сульфатов железа(III) возможно только через 290 мин непрерывного отжига при 500°C.

С целью подтверждения результатов расчета математической модели были проведены эксперименты по изотермическому отжигу молибдоферрата(II) аммония с мольным соотношением компонентов Mo:Fe=2,2. На рис. 3 представлены дифрактограммы такого образца, отожженного в течении 30 и 120 мин при температуре 375°C. Установлено, что при длительности изотермической выдержки в 30 мин (кривая 1) на дифрактограмме присутствуют рефлексы фазы молибдата железа(III) ( $2\theta=20,37, 22,94, 25,95$  и  $27,25$  град.), триоксида молибдена ( $2\theta=12,81, 25,67, 27,37, 33,82$  град.), а также малоинтенсивные рефлексы молибдата железа(II) ( $2\theta=15,33, 24,99, 30,12$  град.). При увеличении времени прокаливания до 120 мин интенсивно-

сти рефлексов фаз молибдата железа(III) и триоксида молибдена резко возрастают, в то время как рефлексы фазы молибдата железа(II) практически полностью исчезают. Сопоставление этих закономерностей с результатами расчетов времени полного превращения молибдата железа(II) при температуре 375°C показывает хорошую сходимость экспериментальных и теоретических данных.

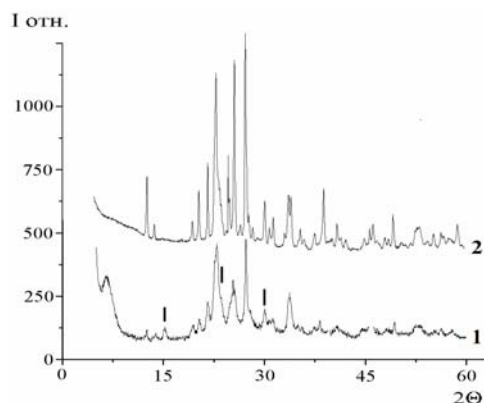


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов термического разложения молибдоферратов(II) аммония отожженных в изотермических условиях при температуре 375°C в течение 30 (1) и 120 мин (2). (Дифрактограмма 2 сдвинута по оси абсцисс вверх на 250 относительных единиц. Рисками отмечены основные рефлексы фазы  $\text{FeMoO}_4$ )

На рис. 4 представлены результаты сопоставления данных расчетов по математической модели для разложения примесей сульфатных соединений с экспериментальными данными по общему содержанию серы в осадке молибдоферрата(II) аммония после его отжига при температуре 500°C. Результаты расчетов и экспериментальных измерений хорошо совпадают друг с другом. Найдено, что 99,9%-ное разложение серосодержащих примесей достигается при прокаливании осадков в течение 300 мин при температуре 500°C.

Удовлетворительное совпадение экспериментальных данных с данными расчетов по разработанной математической модели позволяют сделать вывод о правомерности сделанных допущений при ее построении, что дает возможность использовать ее для прогнозирования состава катализаторной массы при изотермическом отжиге осадков молибдоферратов(II) аммония.

Таким образом, следует сделать вывод, что оптимальными условиями проведения термической обработки осадков молибдоферратов(II) аммония являются температура 500°C при длительности отжига не менее 5 ч.

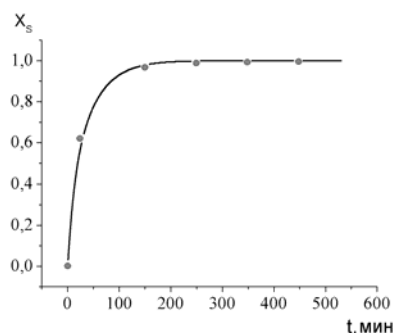


Рис. 4. Сопоставление данных математической модели по степени превращения серы в реакциях (6) и (8) с экспериментальными данными по содержанию серы в образцах осадка при прокаливании при температуре 500°C. (Линией указаны расчетные данные, точками – эксперимент)

### Выводы

Предложена математическая модель процесса термического разложения осадков молибдоферратов(II) аммония в окислительной среде, в основу которой положено предположение о необратимых стадиях химических превращений и порядке реакций по каждому реагенту равным единице. Модель учитывает скорости стадий дегидратации, разложения молибдоферрата(II) аммония до  $\text{FeMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$ , окисления ионов железа(II) с образованием фазы  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , а также стадий разложения примесных фаз сульфата аммония и сульфата железа(II).

На основе предложенной модели получены данные о содержании компонентов твердой фазы в зависимости от продолжительности и температуры процесса прокаливания. Результаты расчетов подтверждены данными экспериментальных определений фазового состава образцов и общего содержания серы.

Установлено, что в процессе термической обработки в осадках образуется примесь оксида железа(III), который ухудшает каталитические свойства контактной массы. Расчеты показывают, что в присутствии избытка триоксида молибдена его содержание постепенно снижается по причине топохимической реакции с триоксидом молибдена. Длительность стадии термообработки определяется начальным содержанием примесей сульфатов железа(II) и аммония. Например, при 2%-ном содержании примеси сульфата железа(II) и 10%-ном содержании примеси сульфата аммония контактную массу необходимо прокалывать при температуре 500°C не менее 5 ч.

Таким образом, в качестве основного параметра, определяющего продолжительность термообработки осадков молибдоферратов(II) аммония, следует рассматривать количество примесей ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , соосаждаемых с целевым продуктом на стадиях его химического

осаждения и высаливания органическим растворителем.

### 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. Синтез оксидного Fe–Mo катализатора конверсии метанола на основе молибдоферратов(II) аммония: 1. Исследование стадии термообработки контактной массы / Ю.В. Калашников, А.Н. Абрамова, А.Н. Калашникова, Н.В. Николенко / Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 4 (97). – С40-47.
5. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // Analytical chemistry. – 1957. – Vol.29. – Iss. 11. – P.1702-1706.
6. Расчет термодинамического равновесия системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}^+(\text{OH}^-)/\text{H}_2\text{O}$  и выбор рациональных условий осаждения молибдата железа / Н.В. Николенко, А.О. Костынюк, Ю.В. Калашников, Е.А. Чемерис // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т.85. – № 12. – С.1924-1930.
7. Chemical Precipitation of Iron(III) Molybdate+ Molybdenum Trioxide Mixtures through Continuous Crystallization / M.V. Nikolenko, A.O. Kostyniuk, F. Goutenoire, and Yu.V. Kalashnikov // Inorganic Materials. – 2014. – Vol.50. – № 11. – P.1140-1145.
8. Andersson A., Hernelind M., Augustsson O. A study of the ageing and deactivation phenomena occurring during operation of an iron molybdate catalyst in formaldehyde production // Catalysis Today. – 2006. – Vol.112. – № 1-4. – P.40-44
9. New Mo–Fe–O silica supported catalysts for methanol to formaldehyde oxidation / A.P.S. Dias, V.V. Rozanov, J.C.B. Waerenborgh, M.F. Portela // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Vol.345. – № 2. – P.185-194.
10. Prasad T.P. Kinetics of the thermal decomposition of hydrates and basic salts of  $\text{FeSO}_4$  / Journal of Thermal Analysis. – 1989. – Vol.35. – P.2539-2542.
11. Straszko J., Olszak-Humienik M., Mozejko J. The kinetic parameters of thermal decomposition hydrated iron sulfate / Journal of Thermal Analysis. – 1997. – Vol.48. – P.1415-1422.
12. Mechanism of deactivation of iron-molybdate catalysts prepared by coprecipitation and sol–gel techniques in methanol to formaldehyde oxidation / Ana Paula Vieira Soaresa, Manuel Farinha Portelaa, Alain Kiennemannb, Lionel Hilaire / Chemical Engineering Science. – 2003. – Vol.58. – Iss. 7. – P.1315-1322.

Поступила в редакцию 04.09.2014

SYNTHESIS OF OXIDE Fe–MO CATALYST FOR METHANOL CONVERSION BASED ON AMMONIUM MOLYBDOFERRATES(II): 2. MATHEMATICAL MODELING OF THERMAL TREATMENT PROCESS

Y.V. Kalashnykov, D.V. Gura, A.N. Kalashnykova, N.V. Nikolenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

In this paper a mathematical model is proposed which aims to optimize the conditions of the synthesis of iron-molybdenum catalyst via the heat treatment process of ammonium molybdoferates(II) precipitates with a molar ratio Mo:Fe=2.2 in an oxidizing environment. In our calculations the experimental data on the kinetic parameters of the following steps are taken into account: the dehydration, the decomposition of ammonium molybdoferate(II) with the formation of  $\text{FeMoO}_4$  and  $\text{MoO}_3$ , the oxidation of Fe(II) ions with the formation of  $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  phase and the decomposition of the impurity phases of ammonium sulfate and iron(II) sulfate. The kinetic curves have been plotted for the distribution of component mole fractions during oxidative thermal treatment. The rate of the heat treatment process is limited by the decomposition of iron (III) oxysulfate and sulfate impurities formed during the oxidation of ammonium molybdoferates(II). The optimum parameters of the thermal decomposition process of ammonium molybdoferates(II) have been determined in order to obtain a mixture of iron molybdate with an excess of molybdenum trioxide, the mixture does not contain any impurities of sulfate compounds. The results of the analysis of the developed mathematical model are in good agreement with the experimental determination of the total sulfur content and the experimental X-ray diffraction data of the samples which were calcinated at various periods of time.

**Keywords:** ammonium molybdoferates(II); iron(III) molybdate; catalyst; formaldehyde; mathematical modeling.

REFERENCES

1. Nakrohin B.G., Nakrohin V.B., *Technologiya proizvodstva formalina iz metanola* [Technology of production formalin from methanol]. Nauka, Novosibirsk, 1995. 444 p. (in Russian).
2. Kalashnykov Y.V., Kostynyuk A.O., Kalashnykova A.N., Nikolenko N.V. Termodinamicheskoe ravnovesie sistemy Fe(II)–Mo(VI). 1. Reaktsii okisljeniya-vosstanovleniya i osazhdeniya [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. Termodinamicheskoe ravnovesie sistemy Fe(II)–Mo(VI). 2. Reaktsii kompleksobrazovaniya [Thermodynamic equilibrium of the system Fe(II)–Mo(VI). 2. The reactions of complex formation]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 5, pp. 172-177. (in Russian).
4. Kalashnykov Y.V., Abramova A.N., Kalashnykova A.N., Nikolenko N.V. Sintez oksidnogo Fe–Mo katalizatora konversii metanola na osnove molibdoferatov amoniya: 1. Issledovanie stadii termoobrabotki kontaktnoy massy [Synthesis of oxide Fe–Mo catalyst for methanol conversion based on ammonium molybdoferates(II): 1. Study of thermal treatment of pre-catalyst]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 4, pp. 40-47 (in Russian).
5. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 1957, vol. 29, no. 11, pp. 1702-1706.
6. Nikolenko N.V., Kostynyuk A.O., Kalashnykov Y.V., Cheremis E.A. The calculation of the thermodynamic equilibrium in  $\text{Fe}^{3+}/\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}^+(\text{OH}^-)/\text{H}_2\text{O}$  system and determination of reasonable conditions for iron molybdate deposition. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 12, pp. 1814-1819.
7. Nikolenko M.V., Kostynyuk A.O., Goutenoire F., Kalashnikov Yu.V. Chemical precipitation of iron(III) molybdate + molybdenum trioxide mixtures through continuous crystallization. *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, no. 11, pp. 1140-1145.
8. Andersson A., Hernelind M., Augustsson O. A study of the ageing and deactivation phenomena occurring during operation of an iron molybdate catalyst in formaldehyde production. *Catalysis Today*, 2006, vol. 112, no. 1-4, pp. 40-44.
9. Dias A.P.S., Rozanov V.V., Waerenborgh J.C.B., Portela M.F. New Mo–Fe–O silica supported catalysts for methanol to formaldehyde oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol. 345, no. 2, pp. 185-194.
10. Prasad T.P. Kinetics of the thermal decomposition of hydrates and basic salts of  $\text{FeSO}_4$ . *Journal of Thermal Analysis*, 1989, vol. 35, pp. 2539-2542.
11. Straszko J., Olszak-Humienik M., Mozejko J. The kinetic parameters of thermal decomposition hydrated iron sulfate. *Journal of Thermal Analysis*, 1996, vol. 48, pp. 1415-1422.
12. Soares A.P.V., Portela M.F., Kienemann A., Hilair L. Mechanism of deactivation of iron-molybdate catalysts prepared by coprecipitation and sol-gel techniques in methanol to formaldehyde oxidation. *Chemical Engineering Science*, 2003, vol. 58, no. 7, pp. 1315-1322.