

УДК 543.5.02:537.35:661.25.097.5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Б. М. МАСЛЕННИКОВ, С. Б. КАПИЛЕВИЧ, Н. В. СПИРИДОНОВА,
И. А. ЛОБОДЮК

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 6 I 1976)

Ванадиевые сернокислотные катализаторы, применяемые в нашей промышленности для окисления SO_2 в SO_3 , после длительной работы при температуре выше 600°C существенно теряют свою активность ⁽¹⁾. Это обстоятельство тормозит внедрение в промышленность концентрированного сернистого газа и кислорода, применение которых приводит к значительному увеличению производительности контактного процесса получения серной кислоты ⁽²⁾.

Многочисленными исследованиями установлено, что причиной термоинактивации ванадиевых сернокислотных катализаторов является собирательная рекристаллизация рентгеноаморфных кремнеземистых веществ, таких как силикагель, диатомит, аэросил, употребляемых в качестве носителей этих катализаторов ⁽³⁾. При длительном нагреве происходят полиморфные превращения SiO_2 в сторону образования наиболее стабильной модификации кремнезема — α -кристоболита ⁽⁴⁻⁶⁾. В результате укрупнения зерен SiO_2 закрываются тонкие поры и резко сокращается удельная поверхность катализаторов. Перестройке пористой структуры способствует активный компонент катализатора ⁽⁷⁾, а также примеси. Особенно сильное влияние оказывают примеси щелочных металлов Na, Li, K ⁽⁸⁾ и окиси алюминия. Из этого следует, что для сохранения высокой активности катализаторов при работе их в области температур выше 600° в качестве носителей необходимо применять устойчивые модификации кремнеземистых материалов с малым содержанием примесей.

С этой целью была проверена возможность перехода рентгеноаморфного кремнезема в микрокристаллическую стеклокерамику ^(9, 6), в которой SiO_2 находился бы в наиболее стабильной форме α -кристоболита без существенного изменения удельной поверхности. В качестве катализаторов зародышеобразования были испытаны известные модификаторы, такие как соединения V, Co, Mn ⁽⁹⁾ и других переходных металлов IV периода.

Электронографические исследования модифицированных носителей, проведенные нами по описанной методике ⁽¹⁰⁾, показали, что зафиксированная в исходных образцах кристаллическая структура α -тридимита при модифицировании переходит в структуру α - или β -кристоболита (рис. 1). На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки модифицированных и немодифицированных образцов диатомита и аэросила после термообработки при 800° в течение 50 час. Из рис. 2 видно, что все исследованные образцы имеют глобулярное строение, но у немодифицированных образцов после термообработки наблюдается укрупнение зерен (рис. 2б, г), что связано с процессами собирательной рекристаллизации, тогда как размер зерен модифицированных образцов диатомита и аэросила при термооб-

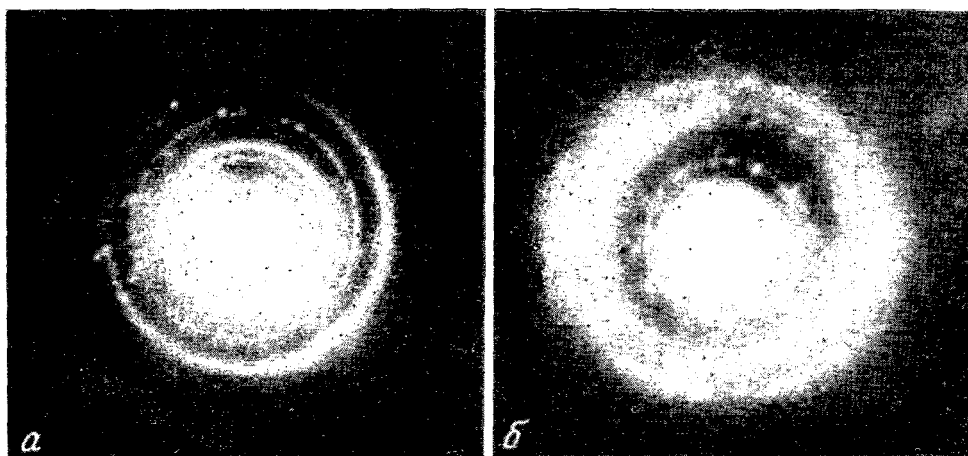


Рис. 1. Электронограммы диатомита: *а* — исходный образец, *б* — модифицированный образец



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки образцов диатомита и аэросила после термообработки при 800°C в течение 50 час.: *а* — диатомит модифицированный, *б* — диатомит немодифицированный, *в* — аэросил модифицированный, *г* — аэросил немодифицированный

работке почти не меняется (рис. 2а, в). Нами замечено, что примеси в диатомите, в частности Al_2O_3 , ускоряют процесс собирательной рекристаллизации рентгеноаморфного SiO_2 даже в случае модифицирования. Диатомит с малым содержанием Al_2O_3 является термически более устойчивым.

Таким образом, модифицирование природных и синтетических кремнеземистых веществ соединениями переходных металлов IV периода приводит к желаемым результатам — осуществляется переход SiO_2 в стабильную модификацию α -кристоболита при незначительном изменении удельной поверхности. Термическая устойчивость ванадиевых сернокислотных катализаторов, приготовленных на модифицированных носителях, существенно повышается.

Научно-исследовательский институт
по удобрениям и инсектофунгицидам
им. Я. В. Самойлова
Москва

Поступило
19 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. И. Петровская, В. В. Илларионов и др., Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты, в. 12, М., 1971. ² Д. Ф. Терентьев, В. И. Шестаков, Е. С. Соколова, там же, в. 4, М., 1967. ³ П. С. Пуганов, Р. Херек и др., Кинетика и катализ, т. 12, 5 (1974). ⁴ А. Г. Бетехтин, Курс минералогии, М., 1961. ⁵ A. Hedwall, F. Sjöman, Zs. Electrochem., В. 37, 130 (1931). ⁶ Т. Роусон, Неорганические стеклообразующие системы, М., «Мир», 1970. ⁷ F. Wolf, W. Krüger, H. Fürtig, Chem. Techn., v. 24, № 6, 359 (1972). ⁸ В. К. Леко, Л. А. Комарова, Неорганические материалы, т. 10, № 10 (1974). ⁹ П. У. Макмилан, Стеклокерамика, М., «Мир», 1967. ¹⁰ Б. М. Масленников, С. Б. Капилевич, И. А. Лободюк, ДАН, т. 218, № 3 (1974).