

УДК 661.53.097.3:543.226

ХИМИЯ

Л. А. РУДНИЦКИЙ, В. П. МОГИЛЬНЫЙ, П. Д. РАВИНА, Б. Г. ЛЮДКОВСКАЯ,
А. Я. ВОЛЫНКИНА, С. В. ЦВЕТАЕВ, А. М. АЛЕКСЕЕВ

ТОРМОЖЕНИЕ ДОБАВКОЙ Al_2O_3 ПЕРЕХОДА МАГНЕТИТА В ВЮСТИТ ВЫШЕ 570°

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 18 XI 1975)

При исследовании влияния промоторов на характер восстановления катализаторов синтеза аммиака нами было обнаружено, что введение Al_2O_3 в магнетит препятствует переходу магнетита в вюстит при температурах выше 570° .

Исследование проводили на проточной термографической установке, описанной в (¹). Использовали проточную кварцевую ампулу. Навеска составляла 1,5 г. Образцы предварительно растирали в ступке. Э.д.с. дифференциальной термопары усиливали микровольтметром Ф-116 и регистрировали по оси Y двухкоординатного самописца. По оси X самописца регистрировали температуру образца.

Для рентгенографического исследования восстановления применяли высокотемпературную рентгеновскую камеру ГПВТ-1500, приспособленную для опытов в протоке газа. Загрузка образца составляла 0,15–0,20 г. Перед исследованиями образец растирали в ступке. Магнетит готовили окислительной плавкой технически чистого железа. Магнетит с добавками Al_2O_3 готовили плавлением хорошо растертой пихты магнетита с порошкообразной Al_2O_3 . При термографическом исследовании восстановления применяли скорости линейного разогрева $12^\circ/\text{мин}$ и $5^\circ/\text{мин}$. При рентгеновском исследовании применяли скорости линейного разогрева $13^\circ/\text{мин}$ и $2^\circ/\text{мин}$. Поскольку каждые 50° производили остановку на 10 мин. для снятия спектра, средняя скорость подъема температуры составляла соответственно 5–6 и $1\text{--}4,5^\circ/\text{мин}$.

Термографическое исследование перехода в протоке водорода возможно лишь при условии, что не весь магнетит восстановится к 570° , т. е. при достаточно большой скорости разогрева. Увеличение объемной скорости водорода вызывает более полное восстановление магнетита и, соответственно, резкое уменьшение эндоэффекта перехода. Поэтому опыты проводили при достаточно высокой скорости нагрева и средней объемной скорости протока водорода. Термографически (в протоке H_2) эндоэффект перехода магнетит-вюстит наблюдали Эйзер, Гоффман и Шимада (²). Они зарегистрировали довольно острый пик эндоэффекта, начинающийся при 570° и имеющий максимум при $610\text{--}630^\circ$.

Настоящая работа посвящена исследованию только этого эндоэффекта. Интерпретация других пиков не производится. Отметим лишь, что степень восстановления в области более высокотемпературных пиков весьма велика и они не связаны с потерей веса катализатором.

На рис. 1А приведены термограммы восстановления образцов, снятые при скорости разогрева $12^\circ/\text{мин.}$, на рис. 1Б — снятые при скорости $5^\circ/\text{мин.}$ Из рисунков можно видеть, что с ростом концентрации Al_2O_3 пик перехода магнетита в вюстит резко уменьшается, полностью исчезая при 5% Al_2O_3 . На рис. 2А приведены зависимости интенсивностей линий магнетита, вюстита, α -железа от температуры в случае восстановления магнетита, а на рис. 2Б — в случае восстановления магнетита, содержащего 5 вес. %

Al_2O_3 . В исходном магнетите содержится некоторое количество вюстита, который при нагреве восстанавливается или переходит в магнетит. В случае восстановления магнетита, начиная с 570° резко повышается концентрация вюстита; интенсивность линии вюстита достигает максимума, затем снижается вследствие восстановления вюстита. На рис. 2Б подъем концентрации вюстита отсутствует полностью. Таким образом, термографические и рентгеновские данные однозначно показывают, что введение Al_2O_3 затормаживает переход магнетита в вюстит.

Это торможение настолько существенно, что есть основания предполагать, что высокотемпературное (выше 570°) восстановление магнетита,

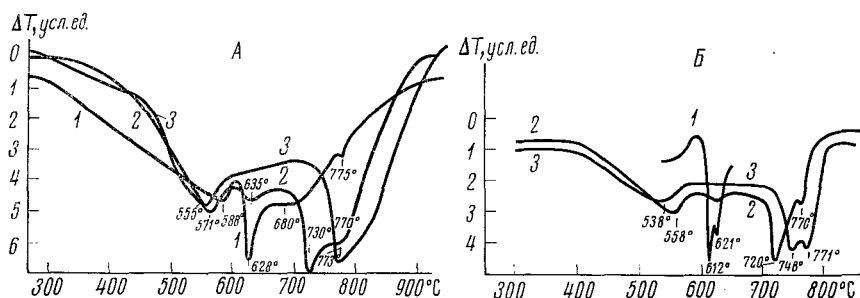


Рис. 1. Термограмма восстановления в водороде чистого магнетита (1), магнетита, промотированного 3 вес. % Al_2O_3 (2), магнетита, промотированного 5 вес. % Al_2O_3 (3). Скорость разогрева $12^\circ/\text{мин}$. (А) и скорость нагревания $5^\circ/\text{мин}$. (Б). Пики эндоэффектов перехода магнетит — вюстит (А): 628° (1), 635° (2), отсутствует (3). Пики эндоэффектов перехода магнетит — вюстит 612° (1), 623° (2), отсутствует (3)

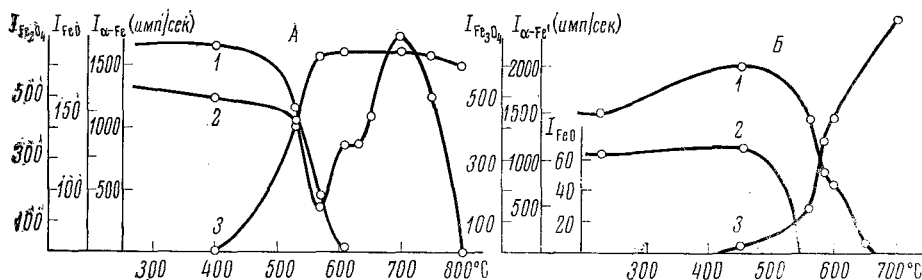


Рис. 2. А — зависимость интенсивности линий магнетита (1), вюстита (2), железа (3) от температуры в случае восстановления магнетита. Б — то же в случае восстановления магнетита, промотированного 5 вес. % Al_2O_3

промотированного 3—5% Al_2O_3 , идет в одну стадию, т. е. не подчиняется известному принципу Байкова, в соответствии с которым восстановление магнетита выше 570° идет через вюстит. Процесс, характеризующийся острым эндоэффектом, идет в твердой фазе:



Можно предположить, что тормозящий эффект Al_2O_3 имеет ту же природу, что и структурирующее ее действие, т. е. вызван экранировкой поверхности частиц железа, препятствующей реакции (1).

Однако опыты по термографическому восстановлению магнетита, промотированного 8% Sc_2O_3 , также являющейся хорошим структурным промотором, свидетельствуют о том, что это маловероятно, поскольку введение Sc_2O_3 не тормозит соответствующий переход.

Тормозящее действие Al_2O_3 , по-видимому, связано с замещением трехвалентного железа в шпинельной решетке магнетита трехвалентным алюминием. Образующийся в процессе приготовления катализатора герценит

(Al_2FeO_4) образует с магнетитом (Fe_2FeO_4) непрерывный ряд твердых растворов, в отличие от Sc_2O_3 , растворимость которой в магнетите ограничена. Поэтому при добавлении 3–5% Al_2O_3 один из 20–30 трехвалентных атомов железа оказывается замещенным трехвалентным алюминием.

Жесткая угловая направленность валентностей Al создает высокий активационный барьер перестройке шпинельной решетки магнетита в решетку вюстита. Наличие одного «жесткого» узла в координационной сфере атома железа, по-видимому, достаточно для торможения данного перехода. Магнетит с добавками Al_2O_3 восстанавливается водородом несколько медленнее, чем чистый магнетит; вместе с тем образования FeO не происходит до полного восстановления магнетита.

Поступило
1 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Рудницкий, Н. П. Максимова, А. М. Алексеев, ЖФХ, т. 50, № 2 (1976).
² W. A. Eiseher, A. Hoffmann, R. Shimada, Arch. Eisenhut. Zs., B. 27, 521 (1956).