

ных значений энтальпии и энтропии исходных веществ и продуктов реакции, определенных современными методами. При восстановлении парамолибдата аммония выделившийся аммиак также может играть роль восстановителя. Термодинамический расчет реакции (4) показал, что до температуры 600 К равновесие реакции смещено в сторону образования конечных продуктов, т.е. происходит восстановление триоксида молибдена аммиаком до металла. Фтороводород, присутствующий в водороде, взаимодействует с аммиаком по реакции (11), образуя фторид аммония. Но уже при температуре свыше 600 К фторид аммония вновь разлагается на аммиак и фтороводород.

Таким образом, присутствие фтороводорода не будет оказывать существенного влияния на восстановительные свойства аммиака при температурах выше 600 К.

Анализируя попарно реакции образования MoO_2F_2 , MoOF_4 , MoF_4 и их восстановления водородом можно достаточно определенно сказать, что присутствие HF в водороде может загрязнять порошок молибдена примесью MoO_2F_2 .

Реакция образования диоксидфторида молибдена в рассматриваемом диапазоне температур не-

обратимо смещена в сторону образования диоксидфторида молибдена, который водородом не восстанавливается до металла.

С окси- и тетрафторидом молибдена, с точки зрения термодинамики, все обстоит благополучно. Образующийся окситетрафторид молибдена восстанавливается водородом до металла, реакция (9). Образование MoF_4 по реакции (7) весьма проблематично, т.к. константы равновесия их имеют отрицательные значения в интервале температур 298...1200 К, тем более, что при избытке водорода следует ожидать восстановления тетрафторида молибдена по реакции (10) до металла.

Выводы

Термодинамический анализ системы $\text{MoO}_3 - \text{H}_2 - \text{HF}$ показал, что для восстановления MoO_3 до металла при температурах выше 600 К необходим большой избыток водорода. Рассчитанные значения константы равновесия отличаются от данных, приведенных в литературе. Присутствие в системе HF приводит к образованию оксифторидов молибдена, которые могут восстанавливаться водородом до металла. Образование тетрафторида молибдена маловероятно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н., Крейн О.Н., Самсонов Г.В. Металлургия редких металлов — М.: Металлургия, 1978. — С. 102—156.
2. Гузеева Т.И., Красильников В.А., Андреев Г.Г., Левшанов А.С., Ворошилов Ф.А., Макаров Ф.В. Восстановление парамолибдата аммония водородом из фторного электролизёра // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 2. — С. 108—113.

3. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. — М.: Химия, 1970. — 520 с.
4. Yokakawa H. Tables of thermodynamics properties of inorganic compounds // J. National Chem. Labor. Industry. — 1988. — V. 83. — P. 27—121.
5. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под ред. Н.П. Галкина — М.: Атомиздат, 1976. — 380 с.

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОЛОВА, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗОМ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

В.В. Коробочкин, Е.А. Ханова

Томский политехнический университет
E-mail: vkorobochkin@mail.ru

Методами дифференциально-термического, рентгенофазового анализов изучена пористая структура диоксида олова, синтезированного электролизом на переменном токе. Показано, что полученный продукт обладает высокими значениями удельной площади поверхности и сорбционной емкости. Выявлены закономерности изменения текстурных характеристик продуктов от температуры обработки.

В аналитических системах контроля окружающей среды широкое распространение получили сенсорные датчики на основе полупроводниковых оксидов металлов, обладающих высокой дисперсностью и развитой поверхностью.

Перспективным материалом для создания высокочувствительных газовых датчиков является ди-

оксид олова. Широкий спектр методов, применяемых для синтеза SnO_2 , от получения тонких поликристаллических пленок [1, 2] до массивных образцов [3, 4], свидетельствует об актуальности разработок в данной области [5].

Настоящая работа посвящена исследованию фазового состава и характеристик пористой струк-

туры продукта окисления металлического олова, полученного электролизом с помощью переменного тока. Для приготовления образцов диоксида олова применяли метод электрохимического синтеза с использованием переменного тока промышленной частоты, описанного в работе [6], в растворе хлорида натрия (3 % мас.) при плотности тока 2 А/см^2 и температуре электролита 90°C . В дальнейшем порошок отмывали от электролита, высушивали на воздухе при 110°C в течение 4 ч и исследовали методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов. Кроме того, образцы для РФА готовили при фиксированных температурах 300 и 600°C в течение 1,5 ч на воздухе.

ДТА проводили с помощью дериватографа фирмы МОМ (Венгрия) в режиме линейного нагрева в интервале $25\ldots 900^\circ\text{C}$. В качестве эталона сравнения использовали порошок Al_2O_3 , прокаленный при 1500°C . РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{Cu K}\alpha$ – излучение, $I = 20 \text{ мА}$, $U = 20 \text{ кВ}$). Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с помощью данных картотеки ASTM [7].

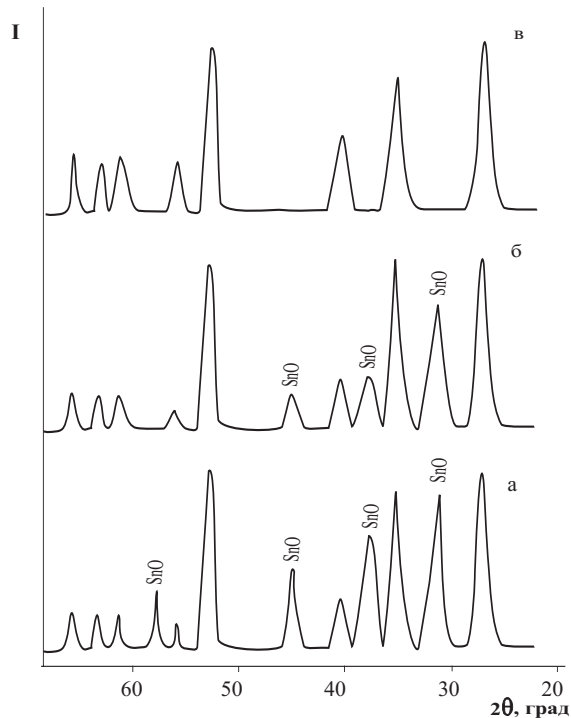


Рис. 1. Рентгенограммы продукта электролиза олова, прокаленного при температуре: а) 110°C , б) 300°C , в) 600°C

Согласно рентгенофазовому анализу в сухом образце (рис. 1, а) установлено наличие двух кристаллических фаз – SnO и SnO_2 . Их образование вполне вероятно в условиях электролиза с использованием переменного тока. Из сопоставления интенсивностей дифракционных максимумов видно, что фаза SnO_2 преобладает. Гало на рентгенограмме при малых углах 2θ может свидетельствовать о наличии небольшого количества аморфной фазы. Образование аморфных продуктов отмечалось ранее при электрохимическом синтезе на переменном токе оксидов алюминия, титана и никеля [8–10].

Из результатов ДТА, термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) (рис. 2) следует, что высушенный продукт удерживает незначительное количество ($4\ldots 5\%$ мас.) адсорбционной воды, которая удаляется при прогреве до 300°C с соответствующей убылью массы образца. Экзотермический эффект в широком интервале температур $220\ldots 400^\circ\text{C}$ не сопровождается существенным изменением массы образца и предположительно связан с кристаллизацией аморфного гидратированного диоксида олова, который в небольшом количестве может образоваться в условиях синтеза и обнаруживается РФА по наличию гало при малых углах. Экзотермический процесс окисления SnO до SnO_2 начинается около 400°C и сопровождается приростом массы образца, что регистрируется по ТГ. Дальнейшее увеличение температуры до 900°C не приводит к изменению теплосодержания и массы исследуемого вещества.

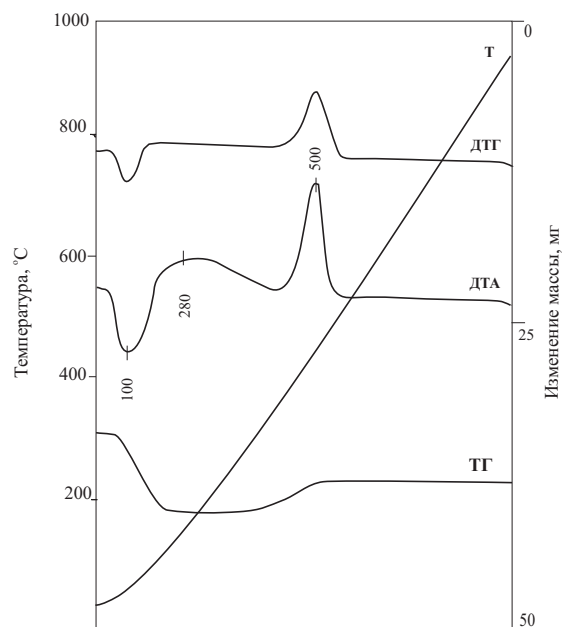


Рис. 2. Дериватограмма сухого продукта электролиза олова (масса навески 194 мг , конечная температура 900°C , скорость нагрева 10 град/мин , среда – воздух)

Рентгенограмма образца, прогретого при 300°C , свидетельствует об уменьшении количества фазы SnO при прогреве (рис. 1, б), а продукт, прокаленный при 600°C (рис. 1, в), уже не содержит оксида олова (II).

Для высушенного и прокаленного при 300 и 600°C образцов были проведены исследования параметров пористой структуры с помощью адсорбционного метода. Измерения проводили на комбинированном приборе ASAP 2400 Micromeritics (Институт катализа, г. Новосибирск). В качестве газа для определения текстурных характеристик использовали азот как общепринятый стандартный адсорбат. Расчет удельной площади поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) проводили в интервале равновесных относительных давлений паров азота $P/P_0 = 0,05\ldots 0,33$ с помощью метода БЭТ (по изотерме адсорбции). При расчетах величина молекулярной посадочной площадки азота в заполненном монослое

принималась равной $0,162 \text{ nm}^2$. Погрешность измерения величины $S_{\text{БЭТ}}$ составляет $\pm 2,8$ отн. % [11].

Суммарный (адсорбционный) объем пор (V_{Σ}) определяли по величине адсорбции при $P/P_0 = 0,999$, принимая плотность адсорбированного азота как плотность нормальной жидкости. Кривые распределения пор по размерам и средние значения основных характеристик пористой структуры высушенного и прокаленного образцов рассчитывали с использованием специализированных программ, приложенным к указанным приборам. Перед адсорбционными измерениями образцы выдерживали 14...16 ч. при давлении 0,1 Па и температуре 50...60 °С. Результаты измерений представлены в таблице.

Из данных таблицы следует, что сухой образец обладает значительным адсорбционным объемом и высокой удельной площадью поверхности. При этом он характеризуется большим количеством мезопор, чем выгодно отличается от продуктов, полученных методом осаждения [12] и имеющих преимущественно микропористую структуру.

Крупнопористые твердые тела предпочтительны для использования в процессах сорбции и катализа, протекающих в диффузионной области, а также пригодны для изготовления газочувствительных датчиков. Различия между крупно- и микропористыми телами сглаживаются только при воздействии высоких температур и, вследствие выравнивания коэффициентов объемной и поверхностной диффузии, процессы спекания протекают с соблюдением пропорциональности в изменениях удельной площади поверхности и адсорбционного объема. Скорость структурных изменений в значительной мере определяется химическим составом, дисперсностью частиц, плотностью их упаковки и характером агрегации.

Таблица. Параметры пористой структуры продуктов электролиза олова

Температура образца, °С	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\text{м}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор(ср)}}$, нм	$d_{\text{агр(ср)}}$, мкм
110	111,5	0,2342	0,0015	20,7	11,9
300	35,5	0,1768	0,0008	21,6	9,4
600	18,1	0,0921	0,0002	22,1	8,9

Определение размеров агрегатов выполняли методом динамического светорассеяния на установке Coulter TA II. Средние значения условного диаметра агрегатов ($d_{\text{агр(ср)}}$) для сухого и прокаленного образцов приведены в таблице. Представленные данные свидетельствуют об уменьшении $d_{\text{агр(ср)}}$ с ростом температуры обработки и, как показали детальные исследования, это происходит за счет разрушения более крупных агрегатов, но при этом не образуется большого числа мелких частиц. В противном случае не наблюдалось бы существенного сокращения $S_{\text{БЭТ}}$, с ростом температуры по сравнению с сухим образцом.

Важной эксплуатационной характеристикой SnO_2 , применяемого в гетерогенных процессах, является распределением пор по размерам. На рис. 3 приведены диаграммы, из которых видно, что сухой образец (рис. 3, а) характеризуется преоблада-

нием мезопор с условным диаметром 27...60 нм. С ростом температуры обработки максимум среднего диаметра пор незначительно смещается в область более высоких значений (рис. 3, б, в).

Обращает внимание тот факт, что за счет большого количества мезопор адсорбционный объем порошка SnO_2 , полученного электролизом на переменном токе, в 2 раза больше, чем для образцов, синтезированных методом осаждения [12].

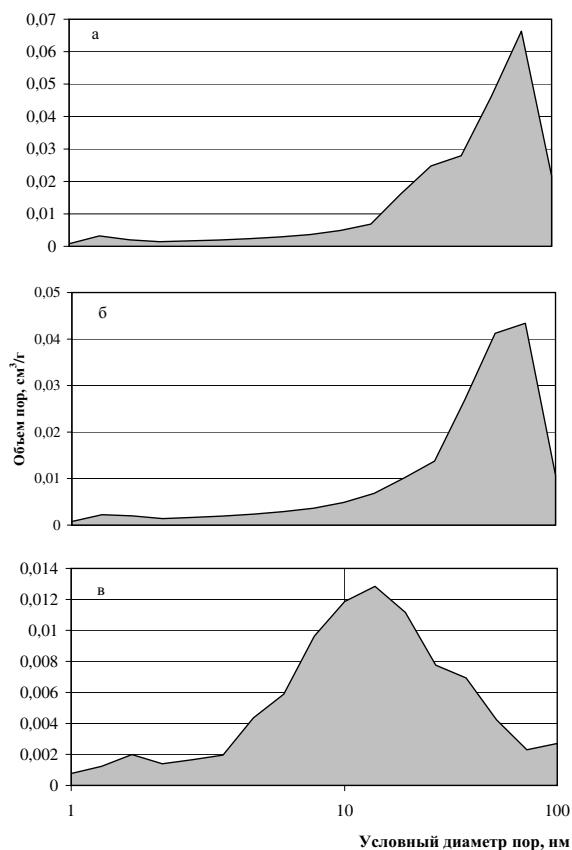


Рис. 3. Распределение пор по размерам продукта электролиза олова, прокаленного при температурах: а) 110, б) 300, в) 600 °С

Электронно-микроскопические исследования сухого образца показали, что структура SnO_2 представлена агрегатами, состоящими из частиц, имеющих форму тонких пластинок. Авторами [5] доказано, что такая двумерная структура обладает высокой стабильностью к процессам рекристаллизации в условиях длительного нагрева, что способствует долговременной стабильной работе сенсора.

Заключение

Методом электрохимического синтеза с использованием переменного синусоидального тока промышленной частоты синтезированы образцы диоксида олова, имеющие высокую удельную площадь поверхности и значительный адсорбционный объем с преобладающим количеством мезопор. Характеристики пористой структуры полученного материала позволяют предположить, что он может быть использован в качестве сорбента и для изготовления сенсорных датчиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозова Н.В., Гаськов А.М., Кузнецова Т.А., Путилин Ф.Н., Румянцев М.Н., Штанов В.И. Получение поликристаллических пленок SnO и SnO₂ (CuO) методом лазерной абляции // Неорганические материалы. — 1996. — Т. 32. — № 3. — С. 326–332.
2. Анищук В.М., Конюшко Л.И., Ярмолович В.А., Горбачевский Д.А., Герасимова Т.Г. Структура и свойства пленок диоксида олова // Неорганические материалы. — 1995. — Т. 31. — № 3. — С. 337–341.
3. Торхов Д.С., Барухин А.А., Чурагулов Б.Р., Румянцев М.Н., Маскимов В.Д. Нанокристаллические порошки SnO₂, синтезированные гидротермальным методом, для сенсоров // Неорганические материалы. — 2003. — Т. 39. — № 11. — С. 1342–1346.
4. Чепик Л.Ф., Трошина Е.П., Машенко Т.С., Ромаков Д.П., Максимов А.И., Луцкая О.Ф. Исследование кристаллизации SnO₂, полученного золь-гель методом из солей олова разной степени окисления // Журнал прикладной химии. — 2001. — Т. 74. — Вып. 10. — С. 1569–1572.
5. Гаськов А.М., Румянцев Н.М. Выбор материалов для твердотельных газовых сенсоров // Неорганические материалы. — 2000. — Т. 36. — № 3. — С. 369–378.
6. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Коновалов Д.В., Ханова Е.А. Методика определения количества окисленного металла при электролизе на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. — 2003. — Т. 306. — № 6. — С. 91–94.
7. ASTM Diffraction date cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction date. Philadelphia, ASTM, 1967.
8. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Ковалевский Е.П. Получение геля гидроксида алюминия электролизом на переменном токе // Неорганические материалы. — 2002. — Т. 38. — № 9. — С. 1087–1090.
9. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током в щелочном электролите // Известия Томского политехнического университета. — 2003. — Т. 306. — № 1. — С. 36–41.
10. Ханова Е.А., Коробочкин В.В. Исследование параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. — 2003. — Т. 306. — № 4. — С. 86–91.
11. Drozdov V.A., Fenelonov V.B., Okkel L.G., Gulyaeva T.I., Antonicheva N.V., Sludkina N.S. Investigation of reference catalysis in Borekov Institute of Catalysis: Texture of reference platinum catalysts // Applied Catalysis A: General. — 1998. — № 172. — P. 7–13.
12. Гаврилов В.Ю. Адсорбционные исследования микропористой структуры диоксида олова // Кинетика и катализ. — 2000. — Т. 41. — № 2. — С. 304–309.

УДК 66.097

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ И ТЕСТИРОВАНИЕ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К УСЛОВИЯМ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ

А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, С.А. Галушин, Д.С. Полубоярцев

Томский политехнический университет
E-mail: ied@zmail.ru

Приведены методы расчета активности катализатора на основании технологических данных, полученных на различных нефтеперерабатывающих заводах. Изложены рекомендации по использованию катализаторов риформинга, приведена характеристика импортных и отечественных катализаторов риформинга, дан физико-химический анализ их работы на отечественных нефтеперерабатывающих заводах. Показано, что выбор Pt-контакта определяется спецификой технологии переработки и углеводородным составом сырья.

Основное требование, предъявляемое к эксплуатации катализаторов в промышленных условиях – поддержание оптимальной активности, максимальной селективности и стабильности, регенерируемости и механической прочности в течение длительного периода времени. Как правило, подобные требования находятся в противоречии и предполагают поиск оптимальных условий эксплуатации катализатора. Один из путей углубления исследований процессов дезактивации – применение методики компьютерного прогнозирования.

Критерием стабильности катализатора является суммарный выход продукта за полный цикл работы при заданной температуре, жесткости процесса. В технологической практике применяют и такие характеристики, как темп подъема температуры, уро-

вень стационарной (установившейся) активности, количество регенераций. Все перечисленные критерии требуют стабилизации состава сырья, что невозможно в реальном масштабе времени. Использование нестационарных кинетических моделей "Активность" и "Прогноз" основу, которых составляют физико-химические закономерности превращения углеводородов на поверхности платиновых катализаторов, позволяет рассчитывать оптимальные технологические параметры процесса риформинга при различных условиях [1].

Компьютерный анализ активности катализатора

При оценке степени дезактивации различают "начальную", "текущую" и "оптимальную" активности катализатора процесса риформинга [2].