

К ВОПРОСУ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ АММИАКА ДО ОКИСИ АЗОТА

П. Е. БОГДАНОВ, Р. К. ТАРАНЕНКО

(Представлена кафедрой технологии силикатов и неорганических веществ)

Окиснокобальтовые катализаторы в определенных условиях могут быть весьма эффективными контактами для процесса окисления аммиака до окиси азота [1, 2]. По данным [2], активные катализаторы получают при приготовлении контактов методом осаждения гидрата закиси кобальта из раствора азотнокислого кобальта едким кали с последующей обработкой гидрата закиси кобальта перекисью водорода и прокаливанием гидрата окиси кобальта до Co_3O_4 .

Более высокая активность Co_3O_4 , приготовленной с помощью КОН по сравнению с катализаторами, полученными прокаливанием азотнокислого кобальта [2], может быть объяснена присутствием в контакте примесей калия. В данной работе, воспользовавшись рентгенометрическим и спектральным методами и электронной теорией катализа, мы пытались выяснить причины повышения активности образцов катализатора, промотированных калием. На рис. 1 приведены три рентгенограммы закись-окиси кобальта, приготовленной методом осаждения с КОН. Рентгенограмма I соответствует свежеприготовленной закись-окиси, обработанной при 105° . Рентгенограмма II получена для образца, прокаленного при 550° , и, наконец, рентгенограмма III снята для образца закись-окиси кобальта после ее испытания на каталитическую активность при температурах $600-850^\circ$.

Сопоставление межплоскостных расстояний этих образцов катализатора с данными рентгенометрического определителя [9] показывает, что фазовый состав свежеприготовленного и бывшего в работе окиснокобальтового катализатора не изменился (табл. 1). Все основные линии трех рассматриваемых рентгенограмм соответствуют составу Co_3O_4 , за исключением линий 1 и 7, соответствующих составу Co_2O_3 . Фаза CoO в образцах отсутствует, не обнаружено также линий, соответствующих фазе K_2O . Однако спектральный анализ образцов катализаторов, проведенный на установке КСА-1 путем сжигания порошкообразного образца в медных электродах, показал, что в катализаторе содержится калий. Концентрация последнего не превышает 0,0001 %.

Отсутствие линий для CoO и линий, характерных для калия, на рассматриваемых рентгенограммах наводит на мысль, что изучаемые образцы катализаторов представляют собой соединения типа шпинели (CoCo_2O_4) с захватом ионов калия кристаллической решеткой закись-окиси кобальта в виде примесных ионов. Как было показано в работе [2], активность катализатора в процессе окисления аммиака сохра-

няется высокой, несмотря на значительное изменение удельной поверхности контакта при реакции. Очевидно, причина высокой активности закись-окиси кобальта, приготовленной осаждением, кроется в электронных свойствах катализаторов. Известно, что закись-окись кобальта обладает дырочной проводимостью, которая может быть усилена в процессе приготовления катализатора за счет захвата ионов основной массой Co_3O_4 . Можно ожидать, что при термической обработке гидрата окиси кобальта или образуется твердый раствор K_2O в Co_3O_4 с появлением точечных дефектов (ионных вакансий, примесных ионов) или образуются дефекты, приводящие к изменению внешней и внутренней поверхности катализатора вследствие изменения габитуса кристалла, появления дислокаций и их группировок и т. д. [3, 4]. С точки зрения полупроводникового катализа Co_3O_4 следует отнести к полупроводникам с двойной валентностью.

Таблица 1

Характеристика рентгенограммы III для рис. 1

№ линий рент- гено- грам- мы	Угол θ в граду- сах	Межплоскостные расстояния и интенсивность				К како- му сое- динению относ. данные	Литературный источник
		d —для об- разца ис- след. ката- лизатора	J ката- лиза- тора	d —для эталона из таблиц	J эталона из табл.		
1	19,70	2,8658	35	2,870	38	Co_3O_3	(9), карточки
2	21,34	2,6547	30	—	—	—	9—418, 2—0770
3	23,34	2,4383	100	2,438	100	Co_3O_4	"
4	24,50	2,3295	8	2,333	10	Co_3O_4	"
5	28,50	2,2046	28	2,2021	30	Co_3O_4	"
6	34,70	1,6969	10	—	—	—	—
7	36,40	1,6279	15	1,630	20	Co_2O_3	"
8	38,50	1,5618	35	1,5559	40	Co_3O_4	"

Чтобы иметь более полное представление о структурном строении такого полупроводника, рассмотрим кристаллическую решетку Fe_3O_4 , являющуюся собственным полупроводником с двойной валентностью. Структура Fe_3O_4 довольно полно изучена Вервей с сотрудниками [5], считающих, что при обычной температуре все ионы Fe^{++} и половина ионов Fe^{+++} распределены в элементарной ячейке статически по катионным местам одного типа — октаэдрически. Остальные ионы Fe^{+++} размещаются по тетраэдрическим положениям. Электронная проводимость, магнитные, оптические и другие свойства закись-окиси железа обусловлены легкостью перехода электрона от ионов Fe^{++} к ионам Fe^{+++} . Появление дефектов в кристаллической решетке окисла при термической обработке сказывается в уменьшении проводимости. Это говорит о появлении дополнительных дырок в кристалле, следовательно р-проводимость Fe_3O_4 в этом случае увеличивается.

Следует отметить, что в процессе формирования кристаллической решетки не всегда происходит упорядоченное занятие октаэдрических или тетраэдрических междоузлий. В эти междоузлия могут внедряться ионы одного элемента с разной валентностью, ионы разных элемен-

тов и т. д. При этом образование шпинели реального кристалла связано с существенным изменением электронной плотности в решетке.

Аналогично структуре Fe_3O_4 можно представить строение кристаллической решетки закись-окиси кобальта с дефектами примесных ионов калия. Захват ионов калия кристаллической решеткой закись-окиси кобальта подтвержден нами вышеприведенными рентгенометрическим и спектральным методами. Если исходить из значений ионных радиусов, то непосредственное внедрение ионов калия в катионную вакансию кристаллической решетки Co_3O_4 затруднительно, так как ионный радиус K^+ составляет 1,33 Å, а ионные радиусы Co^{++} и Co^{+++} соответственно равны 0,82 и 0,64 Å. По-видимому, включение калия, как примесного иона, может иметь место, если в кристал-

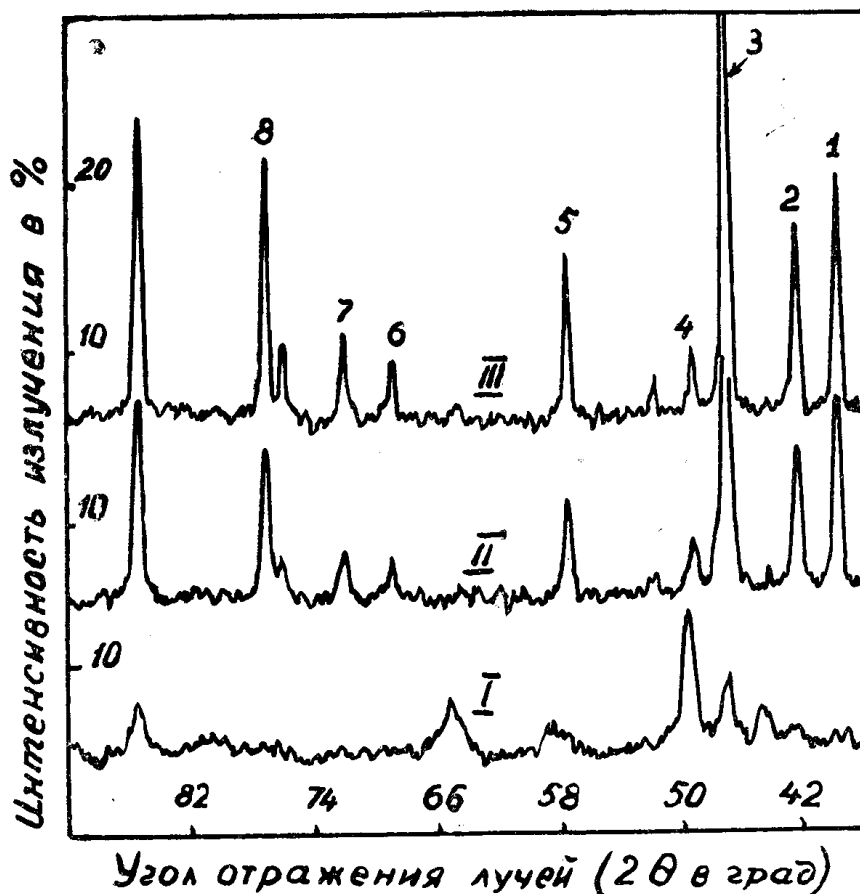
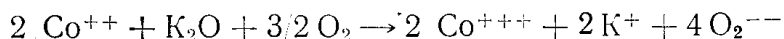


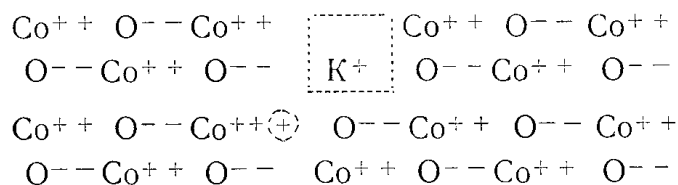
Рис. 1. Рентгенограмма I — для свежеприготовленного окисно-кобальтового катализатора, обработанного при 105°C. Рентгенограмма II — для образца Co_3O_4 , прокаленного при 550°C. Рентгенограмма III — для образца Co_3O_4 после испытания на каталитическую активность при температурном интервале 600—850°C.

лической решетке Co_3O_4 имеется дефект пары вакансий: «катион-анион» по Зейцу [7]. Ионный радиус аниона кислорода составляет 1,36 Å. Учитывая, что ион калия имеет, кроме того, коэффициент полярности, равный 0,87, можно допустить его включение в вакантное место пары «катион-анион». Замена основного иона в решетке (Co^{++}) ионом с более низким зарядом (K^+) приведет к образованию некоторого числа трехвалентных ионов кобальта (Co^{+++}) в соответствии с ко-

личеством внедренных одновалентных ионов калия. При этом электро-нейтральность кристалла будет компенсироваться за счет кислорода газовой фазы. Такой процесс можно представить следующим образом:



Захват иона калия поверхностными слоями или объемом кристаллической решетки Co_3O_4 приводит к смещению уровня Ферми, от положения которого значительно зависит каталитическая активность веществ [6]. Если закись-окись кобальта представить в виде соединения $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$, то в первом приближении можно допустить внедрение ионов калия в решетку Co_3O_4 по схеме:



Таким образом, появление в кристаллической решетке иона калия приводит к смещению электрона с иона Co^{++} , превращая последний в трехвалентный ион. Иными словами в решетке появилась дополнительная дырка и, следовательно, положительная проводимость, обусловленная как бы перемещением дырок, благодаря переходам электронов, увеличится.

Рост дырочной проводимости должен привести к улучшению процесса окисления аммиака до окиси азота в присутствии Co_3O_4 с примесными ионами калия, так как дырки будут служить «ловушкой» для захвата электронов адсорбирующегося из газовой фазы кислорода. Высказанные соображения подтверждают механизм окисления аммиака до окиси азота по Н. П. Курину и М. С. Захарову [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Темкин и др. Проблемы физической химии (труды физ.-хим. института им. Л. Я. Карпова) 2, 14, 1959.
2. Н. П. Курин, П. Е. Богданов. Катализ в высшей школе, ч. II, стр. 215, Изд. МГУ, 1962.
3. А. Риз. Химия кристаллов с дефектами, ИЛ, 1956.
4. В. В. Болдырев. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ, Изд. Томского университета, 1963.
5. E. J. Wegwey, J. H. Boer, Proc. Phys. Soc., 49, 59, 1937.
6. Ф. Ф. Волькенштейн. Полупроводники как катализаторы хим. реакций, Изд. «Знание», Л. 1956.
7. Цитировано по Ф. Стоун. Сб. «Химия твердого состояния», ИЛ, стр. 60, Москва, 1961.
8. Н. П. Курин, М. С. Захаров. Катализ в высшей школе. Ч. II, стр. 234, Изд. МГУ, 1962.
9. Американская рентгенометрическая картотека «X-ray Powder Data File»; ключ к нему: «Index to the X-ray Powder Data File», 1960; XRDC, 1945.