

6. Кузьяев И.М. Моделирование тепловых процессов в рабочих объемах химического и теплоэнергетического оборудования / И.М. Кузьяев, И.П.Казимиров, С.С. Белименко // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №1. – С. 160 – 167.

7. Беліменко С.С. Системи опалювання теплоаккумуляційними нагрівачами / С.С. Беліменко // Екоінформ – 2011. – №6. – С.18–19.

8. Беліменко С.С. Електротеплоаккумуляційні нагрівачі – шлях до енергонезалежності України / С.С. Беліменко // Праці інституту електродинаміки НАНУ. – К. 2006– Спеціальний випуск. – С. 80–83

УДК 661.872.532-12

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Костынюк А.О., Качалова А.С., Николенко Н.В.

## КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

Костинюк А.О., Качалова А.С., Ніколенко Н.В.

## COMPUTER SIMULATION OF THERMAL TREATMENT PROCESS

Kostyniuk A.O., Kachalova A.S., Nikolenko N.V.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина

[andry\\_kost@mail.ru](mailto:andry_kost@mail.ru)

*Методом компьютерного моделирования исследованы процессы термического разложения смеси  $Fe_2(MoO_4)_3-MoO_3-NH_4NO_3$  в интервале температур 100–500<sup>0</sup>С. Получены кривые распределения содержания компонентов твердой фазы в зависимости от времени и температуры процесса. Найденные временные интервалы реализации основных стадий процесса термического разложения осадков молибдата железа позволяют определить оптимальные технологические параметры процесса синтеза катализатора.*

**Ключевые слова:** железо-молибденовый катализатор, кинетика, математическая модель, триоксид молибдена

*Методом комп'ютерного моделювання досліджено процеси термічного розкладання суміші  $Fe_2(MoO_4)_3-MoO_3-NH_4NO_3$  в інтервалі температур 100–500<sup>0</sup>С. Отримано криві розподілу вмісту компонентів твердої фази в залежності від часу та температури процесу. Знайдені часові інтервали реалізації основних стадій процесу термічного розкладання осадів молибдату заліза дозволяють визначити оптимальні технологічні параметри процесу синтезу катализатора.*

**Ключові слова:** залізо-молибденовий катализатор, кінетика, математична модель, триоксид молибдену

*Using computer simulation was investigated the processes of thermal decomposition of the mixture  $Fe_2(MoO_4)_3-MoO_3-NH_4NO_3$  in the temperature range 100–500<sup>0</sup>C. The curves of the distribution of the solid phase components depending on the time and process temperature were drawn. It was found the time intervals of the thermal decomposition process of iron molybdate precipitation that make a possible to determine the optimal technological parameters of the catalyst synthesis.*

**Keywords:** iron-molybdenum catalyst, kinetics, mathematical model, molybdenum trioxide

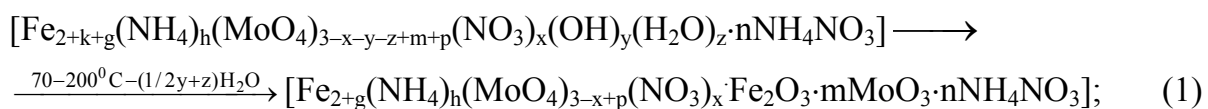
В настоящей работе на примере контактной массы железо-молибденового катализатора изучена возможность компьютерного моделирования твердофазных превращений в процессе термической обработки. Железо-молибденовый катализатор конверсии метанола представляет собой молибдат железа(III), содержащий дополнительно избыточное количество оксида молибдена(VI). В процессе конверсии метанола в формальдегид этот катализатор считается одним из лучших, так как позволяет проводить процесс при относительно низких температурах и получать на выходе высококонцентрированный формальдегид с низким содержанием метанола и муравьиной кислоты в товарном продукте. Несмотря на успешное промышленное использование, работы по его изучению и совершенствованию не прекращаются до сих пор [1,2].

Экспериментально установлено, что процесс отжига системы  $Fe_2(MoO_4)_3-MoO_3-NH_4NO_3$  возможно рассматривать как совокупность последовательно-параллельных стадий испарения примеси азотной кислоты, дегидратации и кристаллизации аморфных фаз, разложения примесей непрореагировавших прекурсоров и твердофазной реакции между оксидами железа и молибдена [3].

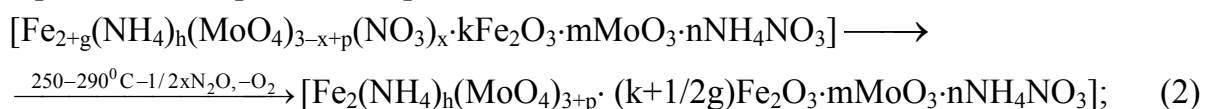
В настоящей работе с помощью компьютерного моделирования получены данные о кинетических параметрах стадий термического разложения системы  $Fe_2(MoO_4)_3-MoO_3-NH_4NO_3$ , а также сопоставлены полученные результаты с реальными экспериментальными данными.

Согласно данным [4], схема превращений в процессе отжига осадка состава  $[Fe_{2+k+g}(NH_4)_h(MoO_4)_{3-x-y-z+m+p}(NO_3)_x(OH)_y(H_2O)_z \cdot nNH_4NO_3]$  может быть представлена в виде следующих стадий:

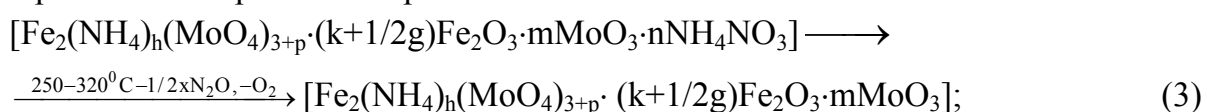
– дегидратация осадка (превращение примесей гидроксида железа и молибденовой кислоты в их оксидные фазы):



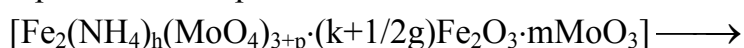
– разложение примеси нитрата железа:

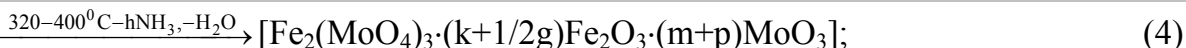


– разложение примеси нитрата аммония:

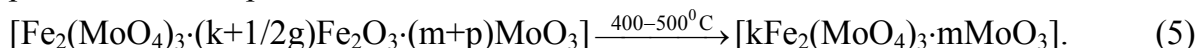


– разложение примеси гептамолибдата аммония:

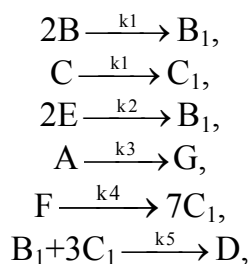




– образование молибдата железа из оксидов железа и молибдена, полученных при разложении нитрата железа и молибдата аммония:



При построении математической модели принимали, что в условиях открытой системы стадии (1)–(4) можно рассматривать как параллельные и практически необратимые. Основанием для такого предположения является быстрое удаление из зоны реакции газообразных продуктов процессов дегидратации и разложения, а также относительно большие отличия в температурах, при которых зарегистрированы эндо- и экзоэффекты на ДТА-кривых и эффекты уменьшения массы на ТГ-кривых [4]. Очевидно, что из-за значимых отличий величин кинетических параметров и начальных концентраций исходных реагентов стадии (1)–(4) реализуются практически последовательно по мере повышения температуры образца. В отличие от этих стадий, стадия (5) реализуется по мере образования в фазе осадка микрофаз оксидов железа и молибдена. Поэтому схему превращений рассматривали в следующем виде:



где буквами А – G обозначены реагенты уравнений (1)–(5),  $k_i$  – константы скорости.

Согласно данным [3], скорости стадий дегидратации осадка и термического разложения его примесей хорошо описываются кинетическими уравнениями первого порядка. Этот вывод сделан на основании определения степени симметричности эндо- и экзоэффектов на ДТА-кривых. Установлено, что фактор симметричности для наблюдаемых экстремумов на зависимостях  $\Delta T(T)$  для образцов молибдатов железа, полученных смешением растворов  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , близок к единице, что свидетельствует о возможности описания скорости процессов уравнениями первого порядка.

Исследования стадии (5) в модельных условиях показали, что взаимодействие оксидов железа и молибдена начинается с заметной скоростью уже при температуре  $400^{\circ}\text{C}$ . При этом скорость реакции твердофазного синтеза молибдата железа из оксидов железа и молибдена хорошо подчиняется уравнению Журавлева-Лесохина-Темпельмана:

$$F_{\text{ЖЛТ}} = \left[ (1 - X)^{-1/3} - 1 \right]^2 = kt,$$

где  $X$  – степень превращения реагентов;  $k$  – наблюдаемая константа скорости, определяемая коэффициентами диффузии ионов в фазе реагентов и (или) продукта их взаимодействия;  $t$  – время изотермической выдержки.

Таким образом, согласно закону действующих масс и с учетом выше изложенных допущений, математическую модель процесса термического разложения

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ  
ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

системы  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$  можно представить в виде системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt}C_B = -2k_1C_B; \quad (6)$$

$$\frac{d}{dt}C_C = -k_1C_C; \quad (7)$$

$$\frac{d}{dt}C_E = -2k_2C_E; \quad (8)$$

$$\frac{d}{dt}C_A = -k_3C_A; \quad (9)$$

$$\frac{d}{dt}C_F = -k_4C_F; \quad (10)$$

$$\frac{d}{dt}C_{B1} = k_1C_B + k_2C_E - k_5 \left[ \frac{2}{3} C_{B1}^{-4} \left( C_{B1}^{-1} - 1 \right) \right]; \quad (11)$$

$$\frac{d}{dt}C_{C1} = k_1C_C + 7k_4C_F - 3k_5 \left[ \frac{2}{3} C_{C1}^{-4} \left( C_{C1}^{-1} - 1 \right) \right]; \quad (12)$$

$$\frac{d}{dt}C_D = k_5 \left[ \frac{2}{3} C_{B1}^{-4} \left( C_{B1}^{-1} - 1 \right) \right], \quad (13)$$

Кинетические уравнения составлены с учетом стехиометрических коэффициентов выше приведенной схемы превращений. Константы скорости определяли по уравнению Аррениуса:  $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ .

В таблице представлены результаты определения кинетических параметров  $k_0$  и  $E_i$  основных стадий процессов термического разложения системы  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ .

Таблица 1

Кажущиеся энергии активации и предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса для процессов термического разложения системы  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$  [4]

№	Стадии процесса	$k_0, \text{мин}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
1	Дегидратация	$1,51 \cdot 10^6$	48,7
2	Разложение примеси нитрата железа	$1,97 \cdot 10^{10}$	96,5
3	Разложение нитрата аммония	$4,83 \cdot 10^{28}$	286,0
4	Разложение примеси молибдата аммония	$1,17 \cdot 10^9$	109
5	Реакция между микрофазами оксидов железа и молибдена	$1,05 \cdot 10^7$	146,0

После подстановки в уравнения (6)–(11) значений энергий активации и предэкспоненциальных множителей уравнения Аррениуса и их численного решения были получены зависимости распределения мольных долей всех компонентов реакционной смеси от времени и температуры отжига. Расчеты проводили при различных содержаниях примесей в системе  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ , варьируя их количества в диапазоне от 1 до 10,0%. Следует отметить, что наличие примесной фазы оксида железа в железомолибденовом катализаторе на начальных стадиях его

## КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

термической подготовки была подтверждена экспериментально данными рентгенофазового и электронно-зондового анализов [3,4]. Анализ содержания ионов железа и молибдена в различных точках поверхности образца молибдата железа, полученного способом осаждения при смешивании реактивов при соотношении  $Fe/Mo=1:1,5$ , показал варьирование этого соотношения в диапазоне от 0,3:1,0 до 1,7:1,0. Эти данные хорошо объясняется высоким содержанием примеси гидроксида железа в осадке молибдата железа.

На рис. 1–3 в качестве примера представлены результаты расчетов изменения состава реакционной смеси  $Fe_2(MoO_4)_3-MoO_3-NH_4NO_3$  в процессе отжига в диапазоне температур 100–500<sup>0</sup>С.

Согласно полученным данным, при температуре 100<sup>0</sup>С примерно через 30 мин наблюдается полное завершение процессов дегидратации  $MoO_3 \cdot nH_2O$  и  $Fe(OH)_3$  (рис. 1,а; 2,а). Последующие стадии разложения примесей  $Fe(NO_3)_3$  и  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ , как и твердофазная реакция между оксидами железа и молибдена, не осуществляются даже при увеличении времени изотермической выдержки на порядок. При температуре 250<sup>0</sup>С происходит разложение всех примесей, которое достигается примерно через 100 мин (рис. 1,б).

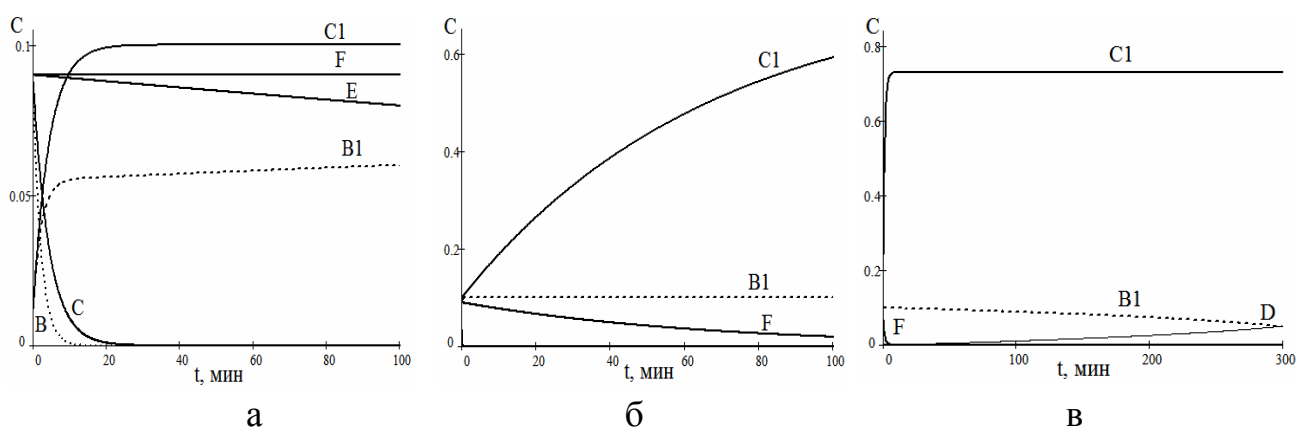


Рис. 1. Изменение содержаний компонентов твердой фазы в системе  $Fe_2(MoO_4)_3-MoO_3-NH_4NO_3$  в изотермических условиях при температуре:  
а – 100<sup>0</sup>С; б – 250<sup>0</sup>С; в – 350<sup>0</sup>С

В –  $Fe(OH)_3$  (9%); С –  $H_2MoO_4$  (9%); Е –  $Fe(NO_3)_3$  (9%); F –  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  (9%), B<sub>1</sub> –  $Fe_2O_3$  (1%); C<sub>1</sub> –  $MoO_3$  (1%); D –  $Fe_2(MoO_4)_3$  (0%),  
где в скобках указаны начальные содержания реагентов

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ  
ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

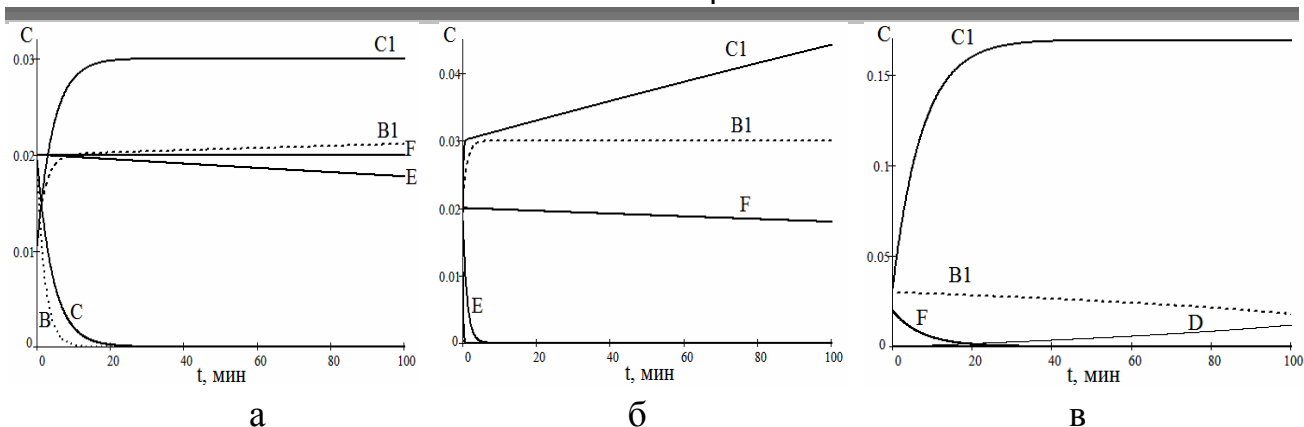


Рис. 2. Изменение содержаний компонентов твердой фазы в системе  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--MoO}_3\text{--NH}_4\text{NO}_3$  в изотермических условиях при температуре: а –  $100^\circ\text{C}$ ; б –  $250^\circ\text{C}$ ; в –  $300^\circ\text{C}$   
 В –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (2%); С –  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  (2%); Е –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (2%); F –  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (2%), В<sub>1</sub> –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1%); С<sub>1</sub> –  $\text{MoO}_3$  (1%); D –  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (0%),  
 где в скобках указаны начальные содержания реагентов

Заметное образование фазы  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  наблюдается при температурах отжига более  $300^\circ\text{C}$  и быстро увеличивается при увеличении температуры до  $500^\circ\text{C}$  (рис. 1, в; 2, в и 3). Следует отметить, что ускорить процесс превращения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  в молибдат железа путем дальнейшего повышения температуры не представляется возможным из-за ускорения процессов сублимации и перекристаллизации оксида молибдена. Согласно данным рентгенофазового анализа, дифрактограммы образцов молибдата железа, прокаленных при температуре  $650^\circ\text{C}$ , претерпевают качественные изменения: величины интенсивностей рефлексов  $\text{MoO}_3$  по отношению к интенсивности рефлексов фазы  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  закономерно уменьшаются. Также наблюдается спекание частиц катализатора, обусловленное кристаллизацией паров оксида молибдена [4].

Проведенные расчеты показывают, что время полного превращения примесной фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , образующейся после разложения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , при ее исходном содержании от 1 до 10% и температуре отжига  $500^\circ\text{C}$  составляет 10–24 ч. Следует отметить, что этот результат получен в приближении равномерного распределения примеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по объему катализатора. Поскольку в железо-молибденовом катализаторе используется избыток триоксида молибдена, то можно предположить, что возможная неравномерность смешивания фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  незначительно повлияет на результаты определения времени полного превращения примесей.

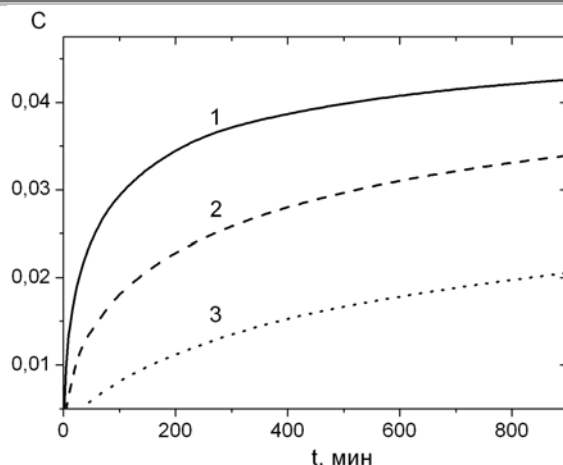


Рис. 3. Изменение содержания молибдата железа в системе  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$  в изотермических условиях при температурах: 1 – 500<sup>0</sup>С; 2 – 450<sup>0</sup>С; 3 – 400<sup>0</sup>С

Результаты расчетов подтверждены данными экспериментальных определений фазового состава образцов катализатора. Найденные временные интервалы реализации основных стадий процесса термической обработки осадков молибдата железа позволяют определить оптимальные технологические параметры процесса синтеза железо-молибденового катализатора.

### Литература

1. House, M.P. Selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts and the effects of surface reduction [Text] / M.P. House, A.F. Carley, M. Browker // Journal of Catalysis. – 2007. – Vol. 252. – P. 88–96.
2. Bowker, M. The selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts [Text] / M. Bowker, R. Holroyd, M. House [et al.] // Topics in Catalysis. – 2008. – Vol. 48, № 1–4. – P. 158–165.
3. Костынюк, А.О. Оптимизация способа приготовления железо-молибденового катализатора [Текст] / А.О. Костынюк, А.Н. Абрамова, Н.В. Николенко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 1. – С. 118–123.
4. Костынюк, А.О. Кинетика и механизм процессов термического разложения и фазообразования в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$  [Текст] / А.О. Костынюк, В.В. Земцов, Н.В. Николенко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 6. – С. 98–106.