

ацетон. Выпавший белый осадок промывали ацетоном и сушили под вакуумом. Состав полученного комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \times 3(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Вычислено, %: Pd 22,12; C 24,97; H 5,45; N 17,47. Найдено, %: Pd 22,01; C 25,48; H 5,63; N 17,12.

Были сняты ИК-спектры полученных комплексов в области поглощения связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в твердом состоянии по методике растирания соли в вазелиновом масле, а также в растворах апротонных растворителей. Результаты измерений приведены в таблице. Наличие двух полос поглощения $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ для $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ -аниона и трех — для $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$ -аниона объясняется проявлением структурной неэквивалентности цианогрупп как в пентацианокобальтат (II)-анионе [3], так и в его димере [4].

1. Кунтый О. И., Михалевич К. Н., Семеншин Д. И. О цианокомплексах марганца (II), кобальта (II), никеля (II) с диметилсульфоксидом, диметилформамидом, диметилацетамидом. — Координац. химия, 1979, 5, № 5, с. 685—688.
2. Кунтый О. И. Цианид аммония как цианирующий агент. — Вестн. Львов. политехн. ин-та, 1981, № 149, с. 13—14.
3. Brown L. D., Raymond K. N. X-Ray structure of the pentacyanocobaltate (II) anion: diethyl-di-isopropylammonium pentacyanocobaltate. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1974, N 21, p. 910—911.
4. Simon G. L., Adamson A. W., Dahl L. F. Preparation and structure of barium dodecacyanodicobaltate (II) tridecahydrate, $\text{Ba}_3[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Stereochemical analysis of the metal—metal bonded $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$ dimer. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, N 22, p. 7654—7663.

Львовский
политехнический институт

Поступила
22 марта 1982 г.

УДК 541.128

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ Fe—Mo-КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Н. Д. Лемешко, В. Я. Забуга, Л. А. Чернышева

Настоящая работа посвящена поиску оптимальных условий формирования железомолибденовых катализаторов при получении их из окислов с целью повышения их производительности. Известно, что свойства катализаторов, полученных восстановлением из окислов, существенно зависят от способа получения окислов (осаждение, плавление и т. д.) [1], температурного режима восстановления [2], скорости отвода образующихся при восстановлении паров воды, зависящей от объемной скорости газа-восстановителя, проходящего через слой катализатора [3], а также химического состава катализатора, в данном случае от содержания молибдена [4].

Количество факторов, способных влиять на свойства получаемого катализатора и подлежащих изучению, довольно велико. Учитывая многофакторность эксперимента, в работе применяли метод математического планирования, а именно один из простейших его вариантов — метод Бокса — Уилсона. Параметром оптимизации являлась производительность катализатора, независимыми переменными — содержание компонентов в катализаторе и различные факторы, определяющие режим формирования катализатора. Метод Бокса — Уилсона предусматривает одновременное варьирование всех изучаемых факторов и описание получаемых результатов линейным уравнением регрессии, на основании которого осуществляется экспериментальное движение к оптимуму — движение по градиенту. В каждом эксперименте изучали влияние семи факторов на активность железомолибденовых катализа-

торов, применяемых при синтезе аммиака, и, соответственно, осуществляли дробный факторный эксперимент типа 2⁷⁻⁴.

Образцы Fe—Mo-катализаторов готовили соосаждением при сливании водных растворов азотно-кислого железа и молибдата аммония по методике, описанной в работе [5]. Температуру прокаливания варьировали согласно плану. В кварцевые реакторы диаметром 12—14 мм загружали по 1 г невосстановленных катализаторов фракции 0,25—0,5 мм. Восстановление проводили азотно-водородной смесью стехиометрического состава при скорости газа 150 мл/мин и температуре, указанной в плане. Производительность катализаторов определяли на установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре 350 и 400° и скорости газа 150 мл/мин. Наиболее активными железомолибденовыми катализаторами, полученными из окислов, являются катализаторы с содержанием молибдена в пределах 35—45 и 70—75 ат. % [1, 4]. В данной работе исследовали катализаторы первого типа, то есть содержащие меньшее количество молибдена. Известно, что существенное влияние на активность Fe—Mo-катализаторов оказывают температура прокаливания окислов и режим восстановления катализаторов. Поэтому в качестве исследуемых параметров были выбраны температура прокаливания смешанных окислов железа и молибдена и продолжительность их восстановления при различных температурах. Значение этих факторов и уровни их варьирования (план 1) приведены в табл. 1, матрица планирования и результаты эксперимента — в табл. 2. Для статистической оценки надежности полученных результатов каждый эксперимент повторяли трижды. В табл. 2 приведены средние арифметические значения производительности \bar{y}_j при 350° и дисперсии параллельных измерений

$$s_j^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{j=1}^k (y_j - y_{jk})^2,$$

где k — число параллельных опытов; y_{jk} — производительность в каждой отдельной серии опытов; $\bar{y}_j = A \cdot 10^5$, где A — производительность, г_{НН₃}/г_{кат}·мин.

Сумму дисперсий использовали для оценки воспроизводимости опытов и значимости коэффициентов в уравнении регрессии. Последние рассчитывали по формуле

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_{ij} \bar{y}_j \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

где N — число строк матрицы планирования; n — число факторов.

Таблица 1

Факторы и уровни их варьирования по плану 1

Фактор (x_i)	Уровни		
	нижний	нулевой	верхний
Содержание Mo, ат. % (x_1)	20	35	50
Температура прокаливания окислов в течение 2 ч, °C (x_2)	300	450	600
Скорость азотно-водородной смеси при восстановлении, мл/мин (x_3)	150	275	300
Время восстановления (ч) при			
300° (x_4)	4	6	8
400° (x_5)	4	6	8
500° (x_6)	4	6	8
550° (x_7)	20	25	30

Таблица 2

Матрица планирования и результаты эксперимента по плану 1 при 350°

N	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	\bar{y}_j	s_j^2	y_p	$(\bar{y}_j - y_p)^2$
1	+	+	+	+	+	+	-	2,82	1,38	2,56	0,07
2	+	+	-	+	-	-	+	1,92	0,08	2,22	0,10
3	+	-	+	-	+	-	+	2,22	0,73	2,02	0,03
4	+	-	-	-	-	+	-	1,77	0,25	1,88	0,13
5	-	+	+	-	-	+	+	1,91	0,25	1,84	0,005
6	-	+	-	-	+	-	-	2,16	0,56	1,70	0,20
7	-	-	+	+	-	-	-	2,01	0,96	1,94	0,004
8	-	-	-	+	+	+	+	1,47	0,11	1,60	0,02
9	+	+	+	-	-	-	-	2,03	0,01	2,34	0,10
10	+	+	-	-	+	+	+	1,96	0,03	2,00	0,002
11	+	-	+	+	-	+	+	2,62	1,21	2,24	0,14
12	+	-	-	+	+	-	-	2,03	1,83	2,10	0,01
13	-	+	+	+	+	-	+	1,78	0,02	2,06	0,89
14	-	+	-	+	-	+	-	2,02	0,15	1,92	0,01
15	-	-	+	-	+	+	-	1,31	0,02	1,72	0,17
16	-	-	-	-	-	-	-	1,48	0,11	1,38	0,01

Примечание. «+» — верхний уровень; «-» — нижний.

Адекватность уравнения оценивали по дисперсии адекватности, рассчитываемой по формуле

$$s_{ад}^2 = \frac{k}{N-l} \sum_{j=1}^N (\bar{y}_j - y_p)^2,$$

где l — число членов в уравнении регрессии, оставшихся после оценки значимости; y_p — производительность, рассчитанная по уравнению регрессии.

Полученные линейные уравнения показывают, как производительность катализаторов зависит от значений изучаемых в работе факторов:

$$y_{350} = 1,97 + 0,20x_1 + 0,11x_2 + 0,12x_3 + 0,11x_4 + 0,002x_5 + 0,016x_6 - 0,05x_7;$$

$$y_{400} = 5,49 + 0,59x_1 + 0,36x_2 + 0,32x_3 + 0,30x_4 + 0,095x_5 + 0,065x_6 - 0,20x_7.$$

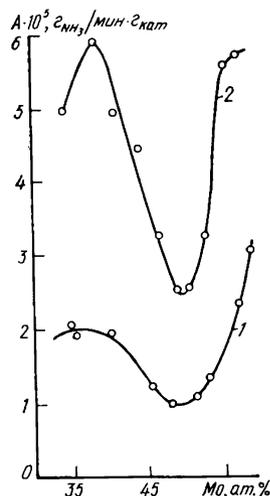
Из анализа уравнений регрессии следует, что незначимыми являются коэффициенты при x_5 и x_6 . Исключив их, получим уравнения регрессии для производительности, содержащие только те факторы, коэффициенты при которых значимы:

$$y_{350} = 1,97 + 0,20x_1 + 0,11x_2 + 0,12x_3 + 0,11x_4 - 0,05x_7;$$

$$y_{400} = 5,49 + 0,59x_1 + 0,36x_2 + 0,32x_3 + 0,30x_4 - 0,20x_7.$$

Знаки и величины коэффициентов показывают, что в изученной области значений факторов производительность в наибольшей степени зависит от содержания молибдена. Увеличение температуры прокаливания окислов, скорости газа-восстановителя, продолжительности восстановления при самой низкой температуре (300°) оказывают на катализатор положительное влияние. Время восстановления при наивысшей температуре (550°) необходимо уменьшать. Влияние продолжительности восстановления при промежуточных температурах 400 и 500° сравнительно невелико, так как коэффициенты незначимы. Для расчета составляющих градиента использовали уравнение, полученное усреднением приведенных уравнений при температуре 350 и 400°: $y_{эф} = 1 + 0,11x_1 + 0,06x_2 + 0,06x_3 + 0,06x_4 - 0,03x_7$.

При этом были допущены отступления от правил, предполагаемых методом движения по градиенту. Учитывая, что, согласно результатам ранее выполненных работ, оптимальное содержание молибдена находится внутри области эксперимента, увеличение содержания молибдена начинали с нулевого уровня. Температуру же прокаливания (фактор x_2) повышали, начиная от ее значения на верхнем уровне, равного 600° , независимо от того, происходило ли в процессе движения по градиенту увеличение или уменьшение содержания молибдена в образцах (по сравнению с содержанием на верхнем уровне 50 ат. %). Технические возможности установки не позволили дальше увеличивать скорость газа. Поэтому при движении по градиенту она была постоянной — 150 мл/мин. Время восстановления при температуре 400 и 500° составляло 6 ч. Исходные данные и результаты движения по градиенту приведены в табл. 3. Зависимость производительности катализаторов от состава показана на ри-



Зависимость производительности Fe—Mo-катализаторов от состава: 1 — при 350° ; 2 — 400° .

сунке. Область оптимума находится в интервале концентраций 35—45 ат. % Мо. Образцы, содержащие 50 ат. % Мо, характеризуются наименьшей производительностью. С увеличением содержания молибдена производительность снова возрастает, наблюдается второй максимум производительности в области концентраций 60—70 ат. % Мо, что согласуется с результатами предыдущих наших исследований [4].

На основании результатов движения по градиенту был составлен план 2. Новым варьируемым фактором была предельная температура довосстановления. Время восстановления при температуре 350 и 450° не варьировали, и оно составляло 6 ч, при других температурах — варьировали согласно плану 2. В табл. 4 приведены факторы и уровни их варьирования. По результатам эксперимента, проведенного по плану 2, были получены уравнения регрессии:

$$y_{350} = 1,7 - 0,02x_1 - 0,09x_2 - 0,07x_3 + 0,02x_4 + 0,004x_5 + 0,11x_6 + 0,02x_7;$$

$$y_{400} = 4,75 - 0,05x_1 - 0,04x_2 - 0,05x_3 + 0,01x_4 + 0,03x_5 + 0,67x_6 + 0,05x_7.$$

Таблица 3

Исходные данные и результаты движения по градиенту

x_1		x_2		x_3		x_7		350°		400°	
натуральный	кодированный	натуральный	кодированный	натуральный	кодированный	натуральный	кодированный	$y_{расч}$	$y_{эксп}$	$y_{расч}$	$y_{эксп}$
35	0	800	2,33	6,00	0	25,0	0	2,21	2,06	6,32	4,83
37	0,13	800	2,33	6,14	0,07	24,8	0,04	2,24	1,78	6,41	—
39	0,26	800	2,33	6,28	0,14	24,6	0,07	2,27	—	6,50	5,90
41	0,40	800	2,33	6,43	0,21	24,4	0,11	2,31	1,94	6,59	4,83
43	0,53	750	2,00	6,57	0,28	24,2	0,15	2,30	1,94	6,57	4,54
45	0,66	700	1,66	6,71	0,35	24,0	0,19	2,30	—	6,54	4,42
47	0,80	650	1,33	6,85	0,42	23,8	0,23	2,29	1,47	6,52	3,18
49	0,93	600	1,00	6,99	0,55	23,7	0,27	2,29	0,96	6,51	2,48
51	1,06	650	1,33	7,14	0,57	23,5	0,30	2,35	1,10	6,71	2,47
53	1,20	700	1,66	7,28	0,64	23,3	0,34	2,42	1,45	6,92	3,18
56	1,40	750	2,00	7,49	0,75	23,0	0,40	2,50	2,22	7,18	5,54
59	1,60	800	2,33	7,70	0,85	22,7	0,46	2,58	3,09	7,43	5,58

Таблица 4

Факторы и уровни их варьирования по плану 2

Фактор (x_i)	Уровни		
	нижний	нулевой	верхний
Содержание Мо, ат. % (x_1)	35	40	45
Температура прокаливания окислов в течение 2 ч, °С (x_2)	600	700	800
Время восстановления (ч) при			
300° (x_3)	2	3	4
400° (x_4)	2	3	4
500° (x_5)	2	3	4
Температура довосстановления, °С (x_6)	550	565	580
Время довосстановления, ч (x_7)	10	15	20

Расчет коэффициентов проводили аналогично плану 1. Значимым оказался только один коэффициент при факторе, определяющем температуру довосстановления. Положительный знак коэффициента свидетельствует о необходимости дальнейшего ее повышения. Содержание Мо, равное 40 ат. %, близко к оптимальному, так как коэффициент при x_1 невелик, а отрицательный знак при нем указывает на незначительное уменьшение содержания молибдена. Следовательно, область оптимума находится в интервале 35—40 ат. % Мо. Незначимость остальных коэффициентов может косвенно указывать на близость области оптимума. Полученные уравнения регрессии представим в виде $y_{350} = 1,7 + 0,11x_6$; $y_{400} = 4,75 + 0,67x_6$.

Таким образом, согласно данным уравнениям, существенное влияние на свойства катализаторов оказывает повышение температуры довосстановления в интервале 550—580°.

1. Влияние условий приготовления на каталитическую активность железо-молибденовых сплавов в реакции синтеза аммиака / Ю. Н. Артюх, А. С. Гринцов, Э. П. Кузнецов и др. (Кинетика и катализ).— Рукопись деп. в ВИНТИ 26.12.75, № 3771-75 Деп.
2. Об изменении удельной активности катализатора синтеза аммиака в зависимости от степени восстановления / Ю. М. Симулина, С. С. Лачинов, Н. С. Торочешнов, З. Н. Бардик.— Кинетика и катализ, 1963, 4, № 6, с. 933—936.
3. Бочкова Л. В., Зубова И. Б., Кузнецов Л. Д. Изучение влияния паров воды на процесс восстановления железного катализатора синтеза аммиака.— Тр. науч.-исслед. и проектного ин-та азотной промышленности и продуктов орган. синтеза, 1971, вып. 11, с. 179—187.
4. Железо-молибденовые катализаторы синтеза аммиака / Л. А. Чернышева, М. В. Товбин, В. Я. Забуга, Н. И. Ефимова.— Катализ и катализаторы, 1980, вып. 6, с. 25—27.
5. Изучение окисного железо-молибденового катализатора окисления метанола в формальдегид / Г. М. Бартенев, Г. К. Боресков, Р. Р. Закиров, Б. И. Попов и др.— Кинетика и катализ, 1972, 13, № 1, с. 240—243.

Киевский
государственный университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила
28 октября 1981 г.