

УДК 541.128.35

Л.Л. Товажнянський, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко, О.І. Русінов, Г.І. Гринь

МОДИФІКОВАНІ СРІБНІ КАТАЛІЗАТОРИ ОКИСНОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНОЛУ У ФОРМАЛЬДЕГІД

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

У статті наведено результати досліджень щодо визначення активності нанесеного Ag/пемза каталізатора, модифікованого металами, утвореними d^6-d^8 елементами 4, 5 та 6 періодів Періодичної системи елементів, в реакції окисної конверсії метанолу у формальдегід. Встановлено, що їх ефективність знаходиться у відповідності із значенням ΔG^0_T реакції перевodu срібла в окиснений стан, а саме в Ag_2O_2 , оксидами елементів – модифікаторів.

Вступ

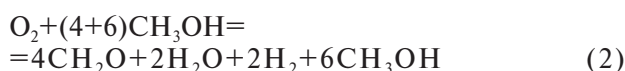
Окисна конверсія метанолу у формальдегід, одного із найважливіших продуктів органічного синтезу, на срібних каталізаторах відома вже близько ста років, але до цього часу у дослідників не має єдиного погляду на його механізм. Деякі з авторів [1] вважають, що каталітична специфічність срібла обумовлена особливим станом кисню на його поверхні. Її суть полягає у тому, що хемосорбований на поверхні срібла молекулярний кисень перетворюється на атомний:



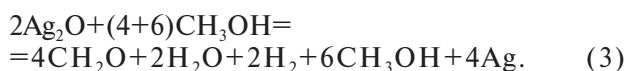
де дужки вказують на поверхневий характер ча-

© Л.Л. Товажнянський, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко, О.І. Русінов, Г.І. Гринь, 2013

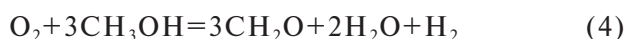
стинок. Останній потім хімічно взаємодіє зі сріблом, утворюючи сполуки складу Ag_2O , Ag_2O_2 та AgO_2 в залежності від ступеня покриття срібла киснем: моно-, дво- або тришаровому. Останні надалі приймають участь відповідно в процесах простого (парціального) дегідрування або глибокого окиснення метанолу. В промислових умовах із застосуванням нанесеного срібного каталізатора типу Ag/пемза за температури 923 К, реалізують двошарове покриття срібла киснем, яке відповідає сполуці срібла складу Ag_2O_2 , тому що за одношарового покриття, наприклад, за мольного співвідношення кисень : метанол $\beta=0,1$, не зазнають селективного окиснення приблизно 40% метанолу згідно з такими рівняннями реакцій:



або з урахуванням активних центрів срібла складу Ag_2O [2]:



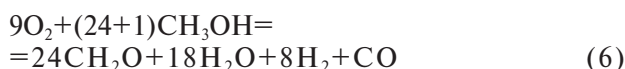
За двошарового покриття, наприклад, за значення $\beta=0,33$, практично увесь метанол, який подають на каталізатор, повинен перетворюватися у формальдегід, якщо не враховувати побічні процеси:



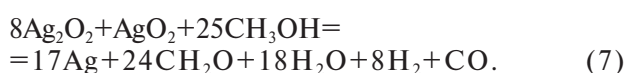
або за участі активних центрів складу Ag_2O_2 :



У випадку коли ступінь покриття поверхні срібла киснем перевищує двошарове, наприклад, за значення $\beta=0,36$, певна частка метанолу зазнає перетворення не тільки селективного – у формальдегід, але і побічного – до карбон(II) оксиду:



або за участі активних центрів складу Ag_2O_2 і AgO_2 :



Надпероксид AgO_2 починає утворюватися, коли значення β стає більшим за 0,33, тому мольний вихід цільового продукту в цьому випадку буде меншим. Знову ж таки з урахуванням побічних процесів, пов'язаних зокрема з методикою приготування срібного каталізатора (нанесений чи компактний) та термічним розкладанням формальдегіду тощо.

Однак автори [3] спираючись на те, що існування таких сполук за високих температур реального каталітичного процесу не доведено, унаслідок того, що на цей час не існує будь-яких фізико-хімічних методів визначення складу активних центрів на поверхні каталізаторів за таких умов, висувають припущення, що активними центрами срібного каталізатора мають бути катіони Ag^+ . У зв'язку з цим усі фактори, які стабілізують цей іонний стан Аргентуму (носії, модифікатори), покращують каталітичні властивості срібла в процесі синтезу формальдегіду. На жаль, не зрозуміло, який із активних центрів Ag_2O , Ag_2O_2 , AgO_2 мають на увазі автори

[3], бо у всіх перелічених вище сполуках Аргентум знаходиться у вигляді Ag^+ .

Для підтвердження своєї тези дослідники [3] використовують сильно полярний, на їх думку, оксид MgO , іон оксигену якого, на їх погляд, має досить значний електронодонорний вплив на катіони Ag^+ , під дією якого ці катіони переходять у стан близький до металевого Ag^0 . Але відомо, що полярність, а точніше для вказаного оксиду, йонність хімічного зв'язку характеризують ступенем його йонності, який прямо пропорційний різниці електронегативностей (ЕН) атомів, які його утворили.

Таким чином, на теперішній час найбільше розповсюдження набули дві теоретичні концепції, які, у відповідності з наданими вище поглядами, дещо відрізняються одна від одної. Сприйняття тільки однієї з них може призвести до негативних результатів у практиці підбору, модифікування чи промотування срібних каталізаторів окиснення метанолу у формальдегід.

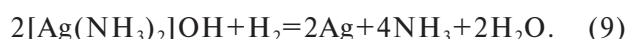
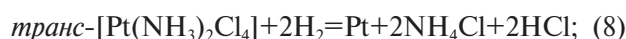
Мета даної роботи – встановлення взаємозв'язку між активністю нанесеного срібного каталізатора типу СНП (срібло на пемзі) і активністю Ag /пемза каталізатора, модифікованого металами сімейства платини: Ru , Rh , Pd , Os , Ir , Pt , а також деякими іншими металами, зокрема міді, кобальту та нікелю, оксигенові сполуки яких утворюються на їх поверхні, подібно сполукам Аргентуму, за умов здійснення процесу в жорсткому температурному режимі 923 К, тобто за $\beta=0,33$.

Експериментальна частина

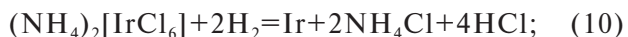
Окиснення метанолу здійснювали на Ag /пемза каталізаторі з масовою часткою срібла 40%, а також на Ag /пемза каталізаторі, модифікованому однією із вказаних речовин MgO , Ru , Rh , Pd , Os , Ir , Pt , Co , Ni , Cu . Масова частка модифікатора до срібла становила 1%.

Визначення мольного виходу формальдегіду на каталізаторах здійснювали у проточному трубчатому кварцовому реакторі за $T=923$ К, навантаженням за метанолом 100 г/(см²·год), мольним співвідношенням β кисень : метанол 0,33, об'ємом каталізатора 13 см³. Вміст газованих продуктів процесу визначали хроматографічним методом, а конденсованого продукту – формаліну – титрометричним, за методикою описаною [1].

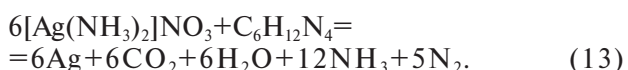
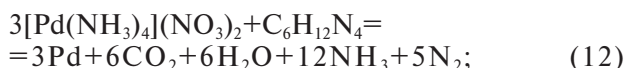
Срібно-платинові каталізатори готували просочуванням гранул носія – пемзи сумісним водним розчином *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ і $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, потім висушували й відновлювали воднем за температури 723 К:



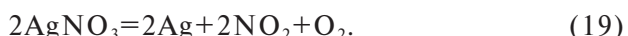
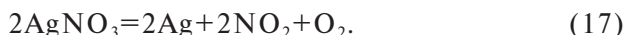
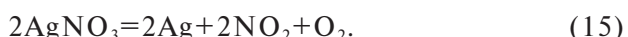
За подібною методикою готували й срібло-іридієві каталізатори:



Не винятком із вказаної методики було й приготування срібло-паладієвих каталізаторів, але як відновник у цьому випадку використовували уротропін:

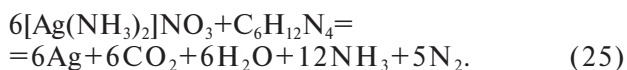
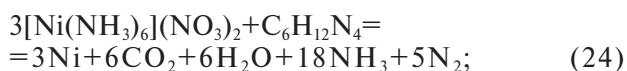
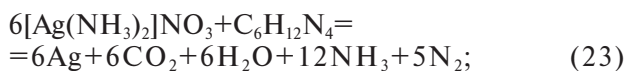
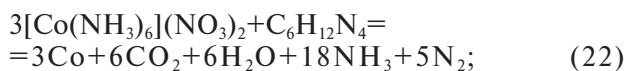
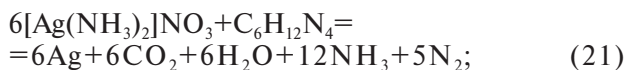
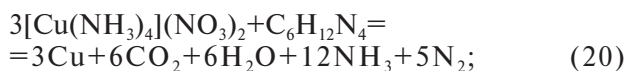


У разі приготування срібло-родієвих, срібло-рутенієвих та срібло-осмієвих нанесених каталізаторів носій просочували сумісним спиртовим розчином відповідних сполук, далі висушували й прожарювали також за $T=723\text{ K}$.

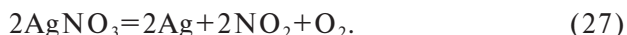


Срібло-мідні, срібло-кобальтові та срібно-нікелеві нанесені каталізатори готували за однакової методики. Для цього носій просочували сумісним водним розчином амінокомплексів відповідного металу й Аргентуму. Потім його

висушували і в подальшому відновлювали уротропіном. Хімічні реакції, які перебігали внаслідок цього, можна відобразити наступними рівняннями:



Срібло-оксидно магнієвий каталізатор готували просоченням пемзи сумісним водним розчином відповідних нітратів з подальшим висушуванням і прожарюванням за $T=723\text{ K}$.



Результати та їх обговорення

У табл. 1 наведені отримані експериментальні та довідкові дані [4] щодо значень електронегативностей атомів Ag, Mg, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, а також ступінь полярності, а точніше іонності хімічного зв'язку $\Delta\text{EH}(\text{Me}-\text{O})$ і мольний вихід формальдегіду на Ag/пемза каталізаторі та на Ag/пемза каталізаторах, модифікованих вказаними вище речовинами (Ag/ПМ).

Таблиця 1

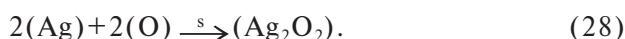
Мольний вихід формальдегіду на Ag/пемза та Ag/ПМ каталізаторах в залежності від ступеня іонності зв'язку $\text{Me}-\text{O}$ в оксигенових сполуках модифікаторів

Елемент	Електро-негативність елемента, EH	Склад оксигенової сполуки елемента	Ступінь іонності (полярності) зв'язку $\text{Me}-\text{O}$, ΔEH	Мольний вихід CH_2O на каталізаторі, %
O	3,5	—	—	—
Ag	1,42	Ag_2O_2	2,08	73,0
Co	1,70	Co_3O_4	1,80	70,3
Ni	1,75	NiO	1,75	70,1
Cu	1,75	CuO	1,75	70,9
Ru	1,42	RuO_2	2,08	70,6
Rh	1,45	Rh_2O_3	2,05	70,9
Pd	1,35	PdO	2,15	71,0
Os	1,52	OsO_4	1,98	71,3
Ir	1,55	IrO_2	1,95	71,0
Pt	1,44	PtO_2	2,06	70,7
Mg	1,23	MgO	2,27	67,1

Як свідчать дані табл. 1, тип хімічного зв'язку в усіх наведених сполуках переважно іонний, бо різниця електронегативностей атомів елементів, які утворюють зв'язок E–O більша за 1,7. І дійсно MgO справляє найбільший електронодонорний вплив на катіон Аргентуму, бо мольний вихід формальдегіду на Ag/пемза каталізаторі, модифікованому цим оксидом, найменший. Але в той же час у PdO найвища ступінь іонності хімічного зв'язку у порівнянні з оксидами усіх інших досліджених металевих елементів, крім MgO, але так званий електронодонорний вплив на катіон Аргентуму виявляється найменшим. Таким чином, можна констатувати про відсутність суворої кореляції між ступенем полярності хімічного зв'язку в оксигенових сполуках, що можуть утворюватися на поверхні тих чи інших металів-модифікаторів, тобто між величиною їх електронодонорної дії на Ag⁺ і мольним виходом формальдегіду.

З урахуванням зазначеного, слід прийняти припущення, що хемосорбований на поверхні срібла кисень, за умови наявності його більшого за моношар, спочатку окиснює срібло до Ag₂O₂, в якому, на відміну від Ag₂O, вже на два атоми срібла припадає і два атома Оксигену. Останній уже потім окиснює метанол у формальдегід. Отже тоді, усі речовини, які подібні атомному Оксигену або активніші за нього стосовно переводу Ag в Ag₂O₂, повинні підвищувати мольний вихід формальдегіду за рахунок збільшення числа активних центрів срібла. Щоб проаналізувати справедливність цього висновку, є сенс обчислити термодинамічну можливість перебігу реакцій переходу срібла в окиснений стан за наявності на поверхні металів їх оксидів складу Co₃O₄, NiO, CuO, RuO₂, Rh₂O₃, PdO, OsO₄, IrO₂, PtO₂.

Здатність поверхневих оксидів вказаних вище металічних елементів сприяти переходу срібла в окиснений стан, а саме в Ag₂O₂, порівнювали зі зміною енергії Гіббса ΔG⁰₉₂₃ реакції:



У рівнянні цієї реакції Оксиген представлений в атомному стані відповідно до вже зазначеної концепції [1].

Для визначення енергії Гіббса використовували рівняння другого наближення [5]:

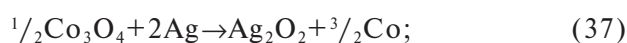
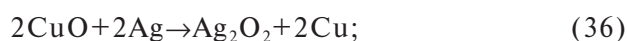
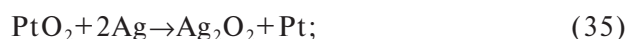
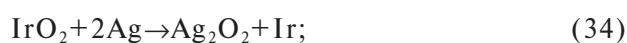
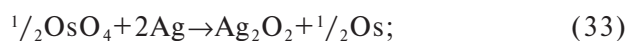
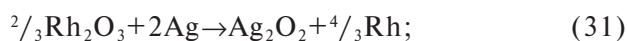
$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298} - (\Delta C_p) T M_0, \quad (29)$$

де ΔG⁰_T – зміна енергії Гіббса в ході хімічної реакції, кДж; ΔH⁰₂₉₈ – зміна ентальпії реакції, кДж; ΔS⁰₂₉₈ – зміна ентропії реакції, Дж/К; T – температура перебігу реакції, К; ΔC_p – зміна теплоємності, Дж/К; M₀ = ln(T/298) – 1 + 298/T.

Розрахунки ΔG⁰₉₂₃ реакції (28) указують, що

зміна енергії Гіббса дорівнює –253,9 кДж/моль, бо реакція взаємодії срібла з молекулярним киснем не перебігає через те, що її ΔG⁰₉₂₃ становить +63 кДж/моль.

Перебіг реакцій утворення Ag₂O₂ за участю вказаних в табл. 1 оксигенових сполук металічних елементів надано у вигляді таких рівнянь реакцій:



Одержані величини термодинамічних характеристик щодо стабілізації окисненого стану Аргентуму поверхневими оксидами зазначених вище металічних елементів, які подібно оксигеновим сполукам Аргентуму можуть з'явитися за умов здійснення процесу, були обчислені на основі залежності (29) і подані у табл. 2.

Позитивні значення ΔG⁰₉₂₃ реакції переводу срібла в Ag₂O₂, вказаними в табл. 2 металами, а точніше їх оксидами, свідчать, що останні не можуть буди ефективними домішками, спроможними підвищувати його каталітичну активність. Отже, наведені дані свідчать про те, що жодна із зазначених оксидних систем не може бути більш каталітично активною в порівнянні з Ag₂O₂, одержаного за участю хемосорбованого оксигену.

Використання порівняльних результатів призводить до практично лінійної залежності мольного виходу формальдегіду (χ) від енергії Гіббса (ΔG⁰₉₂₃) хімічної реакції утворення Ag₂O₂ у присутності тієї чи іншої домішки (рисунк), що може бути виражене за допомогою рівняння

$$\chi(\text{CH}_2\text{O}) = \chi_0(\text{CH}_2\text{O}) - k \Delta G^0_{923(\text{хім. реакції утворення Ag}_2\text{O}_2)}, \quad (40)$$

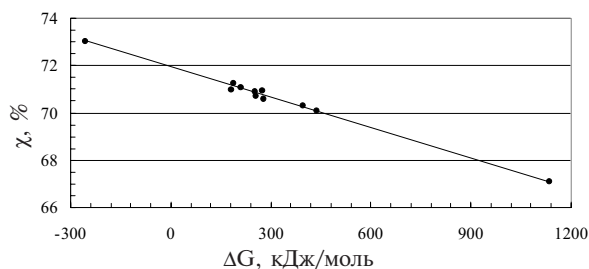
де χ(CH₂O) – мольний вихід формальдегіду на сріблі, модифікованому відповідною домішкою, %; χ₀(CH₂O) – мольний вихід формальдегіду на сріблі без домішки, %; k – стала, що дорівнює 6,3·10^{–3}; ΔG⁰₉₂₃ – енергія Гіббса утворення Ag₂O₂

за наявності відповідної домішки, кДж/моль.

Таблиця 2

Термодинамічні характеристики реакцій (30)–(39) щодо стабілізації окисненого стану Аргентуму

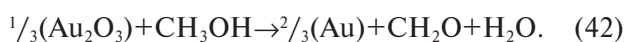
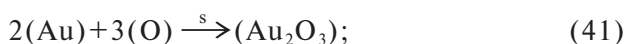
Модифікатор	Значення термодинамічних функцій			Мольний вихід CH_2O , %
	ΔS_{298}^0 , Дж/К	ΔH_{298}^0 , кДж	ΔG_{923}^0 , кДж	
2Ag/Ag ₂ O ₂ (без модифікатора)	–291,2	–522,7	–253,9	73,0
Ru/RuO ₂	+3,8	+281,7	+278,9	70,6
2Rh/Rh ₂ O ₃	+66,9	+213,0	+274,7	70,9
Pd/PdO	+35,0	+213,7	+181,4	71,0
Os/OsO ₄	+18,7	+171,2	+188,5	71,3
Ir/IrO ₂	+8,0	+218,0	+211,0	71,0
Pt/PtO ₂	–208,0	+63,7	+255,7	70,7
Cu/CuO	+12,0	+264,0	+252,9	70,9
3Co/Co ₃ O ₄	+25,8	+421,5	+397,7	70,3
Ni/NiO	+18,0	+456,0	+439,4	70,1
Mg/MgO	+44,0	+1178,0	+1137,3	67,1



Залежність мольного виходу формальдегіду (χ) від значення енергії Гіббса (ΔG_{923}^0) утворення Ag₂O₂ за наявності домішки

Досить високий коефіцієнт кореляції такої залежності ($R^2=0,98$) дає можливість говорити про певний фізико-хімічний зв'язок між цими двома величинами.

Згідно з літературними даними [1] часто каталізатор із срібла містить золото. Тому були проведені також і термодинамічні розрахунки щодо використання золота як модифікатора срібла. З цією метою проводили обчислення зміни енергії Гіббса реакцій, представлених рівняннями:



У цьому випадку узято до уваги, що атомний Оксиген спочатку утворюється на поверхні срібла, а потім уже окиснює атоми Ауруму, що входять до складу срібло-золотого сплаву, бо золото безпосередньо з молекулярним киснем не взаємодіє, а отже самостійно не утворює атом-

ний Оксиген.

Здобути внаслідок цього значення ΔG_{923}^0 для реакцій (41) і (42), що дорівнюють відповідно –349,5 і –292,0 кДж, свідчать про те, що з усіх досліджених речовин золото більше за інших може бути модифікатором срібла. Але Au₂O₃, на відмінність від Ag₂O₂, виявляє і більш сильні амфотерні властивості, що в цілому дещо сприяє підвищенню селективності процесу. Оскільки ентропія утворення Au₂O₃ із металічного Au і атомного Оксигену на поверхні срібло-золотого каталізатора є ще більше від'ємною величиною за $\Delta G_{923}^0(\text{Ag}_2\text{O}_2)$, то очевидно, що кращі результати мають бути у випадку застосування сплаву золота із сріблом у процесі окисної конверсії метанолу у формальдегід тільки у «м'якому» температурному режимі (773–823 К). Цим, очевидно, і пояснюється факт використання цього сплаву в деякими закордонними фірмами для одержання формальдегіду [1].

Висновки

1. Ефективний вибір модифікаторів срібних каталізаторів окисної конверсії метанолу в формальдегід у жорсткому температурному режимі необхідно здійснювати шляхом аналізу термодинамічних функцій стану реакцій щодо переводу металічного срібла оксидами тих чи інших елементів в окисний стан, тобто Ag₂O₂ у порівнянні з хемосорбованим оксигеном.

2. Полярність (йонність) хімічного зв'язку Me–O в оксидах-модифікаторах срібних каталізаторів не є критерієм оцінки їх ефективності в процесі окисної конверсії метанолу в формальдегід.

3. Перспективним напрямом у покращенні ефективності роботи Ag/пемза каталізатора очевидно полягає в удосконаленні фізико-хімічних властивостей його носія.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Огородников С.К. Формальдегид. — Л.: Химия, 1984. — 280 с.
- Окиснення метанолу у формальдегід на срібному каталізаторі. Особливості перебігу реакції / А.М. Бутенко, В.І. Тошинський, Г.К. Андреев, О.І. Русінов // Хімічна промисловість України. — 2009. — № 5. — С.7–12.
- Пестряков А.И., Давидов А.А. Активные центры серебряных катализаторов окисления метанола // Кинетика и катализ. — 1994. — Т.35. — № 2. — С.279–281.
- Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. — М.: Химия, 1987. — 320 с.
- Санахов А.А. Об изменении активности катализатора в производственной эксплуатации. — Новосибирск: Наука, 1976. — 235 с.

Надійшла до редакції 3.04.2013