

СУТНІСТЬ МЕХАНІЗМУ ОКИСНОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНОЛУ У ФОРМАЛЬДЕГІД НА АГ/ПЕМЗА КАТАЛІЗАТОРІ

А.М. Бутенко, Г.К. Андрєєв, О.І. Русінов. **Сутність механізму окисної конверсії метанолу у формальдегід на Ag/пемза каталізаторі.** Для пояснення механізму окисної конверсії метанолу в формальдегід на Ag/пемза каталізаторі зроблено спробу поєднання йонної концепції, обумовленої існуванням молекулярних і атомних іонів кисню, з вільно радикальною, для якої характерна обов'язкова участь в елементарних перетвореннях часток з неспареними електронами, внаслідок чого запропонований альтернативний механізм.

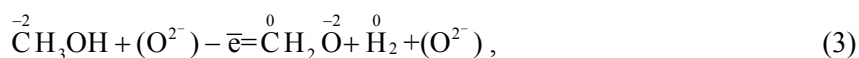
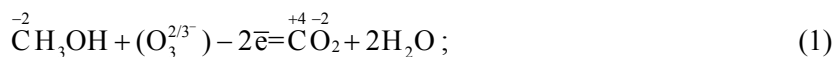
А.Н. Бутенко, Г.К. Андреев, А.И. Русинов. **Сущность механизма окислительной конверсии метанола в формальдегид на Ag/пемза катализаторе.** Для объяснения механизма окислительной конверсии метанола в формальдегид на Ag/пемза катализаторе сделана попытка объединения ионной концепции, обусловленной существованием молекулярных и атомных ионов кислорода, со свободно-радикальной, для которой характерно обязательное участие в элементарных превращениях частиц с неспаренными электронами, на основе чего предложен альтернативный механизм.

A.N. Butenko, G.K. Andreyev, A.I. Rusinov. **Essence of the mechanism of oxidizing methanol conversion to formaldehyde on Ag/pumice the catalyst.** An attempt to associate the ionic concept caused by existence of molecular and nuclear ions of oxygen with free-radical concept, where the binding participation of particles with not coupled electrons in elementary transformations is inherent, is done. According to this fact an alternative mechanism is offered.

Срібні каталізатори широко використовують у багатотоннажному промисловому процесі окиснення метанолу у формальдегід. В Україні більшу частину формаліну, тобто розчину формальдегіду у воді, одержують за допомогою нанесеного срібного каталізатора.

Каталітична специфічність срібла полягає в особливому стані кисню на його поверхні [1]. В той час, як на інших металах внаслідок активованої адсорбції кисню утворюються тільки атомні йони кисню O^{2-} , які викликають згоряння вихідного реагенту CH_3OH до карбон (IV) оксиду, на сріблі можуть формуватися також і молекулярні йони типу O_2^{2-} та $O_3^{2/3-}$, які можуть входити до складу відповідних структур аргентуму: Ag_2O , Ag_2O_2 та Ag_2O_3 . На основі цього роблять припущення, що із вказаних на поверхні срібла іонів кисню найменш міцно зв'язані з поверхнею каталізатора йони $O_3^{2/3-}$ сприяють утворенню карбон (IV) оксиду, більш міцно зв'язаний з каталізатором іон O_2^{2-} відповідає за м'яке окиснення метанолу в формальдегід та воду, і, нарешті, найбільш міцно зв'язаний з каталізатором іон O^{2-} сприяє утворенню формальдегіду і водню за рахунок перебігу реакції простого або, як кажуть, прямого дегідрування метанолу.

Аналіз наведених даних свідчить про те, що всі перетворення метанолу до CO_2 і H_2O , CH_2O і H_2O , а також CH_2O і H_2 відбуваються завдяки наявності на поверхні аргентуму не молекул кисню, а саме негативно заряджених іонів кисню. В такому випадку зміни пов'язані із перетворенням метанолу можна відобразити такими рівняннями реакцій [1]:



де дужки вказують на поверхневий характер частинок.

Усі наведені взаємодії супроводжуються окисненням атомів карбону, а дві перші — одночасним відновленням атомів кисню до найнижчого ступеня окиснення -2 . В такому разі ступінь окиснення поверхневих атомів аргентуму зостається незмінним, а саме $+1$. Тобто одного разу окиснені киснем атоми аргентуму зберігають свою ступінь окиснення незалежно від

напрямку перебігу реакцій (1)...(3). В такому випадку нові порції молекул кисню, які поряд з метанолом повинні брати участь у процесі каталітичного окиснення, не матимуть можливості перетворюватись у негативно заряджені йони, бо для цього необхідно, щоб вони приєднали електрони атомів якогось іншого елемента. Можна припустити, що дві перші взаємодії (1)...(2), очевидно, можливі лише завдяки попередньому окисненню киснем поверхневих атомів аргентуму. У третьому випадку (3) ступінь окиснення атомів кисню (-2) не змінюється в процесі взаємодії, бо атом карбону окиснюється атомами водню, які входять разом із ним до складу однієї і тієї молекули CH_3OH . Але раніше відмічалось, що різниця у каталітичних властивостях срібла і інших металів полягає у здатності останніх, внаслідок активної адсорбції кисню, утворювати тільки атомні йони $\hat{\text{I}}^{2-}$ і цим пояснював неспроможність їх до селективної конверсії метанолу [1]. В такому разі йони $\hat{\text{I}}^{2-}$, тепер вже зв'язані з йонами аргентуму, теж не повинні були б причетними до перебігу реакції (3).

Отже, стає зрозумілим, що на основі тільки йонної концепції конверсії метанолу в формальдегід важко зробити однозначний висновок щодо її механізму. У зв'язку з цим, певний інтерес викликають результати досліджень [2]. Останні завдяки методу маспектрометрії з використанням ізотопвміщуючих реагентів, у процесі каталітичного окиснення метанолу на сріблі, в продуктах реакції виявили гідропероксидні (HO_2), метилпероксидні (CH_3OO) і метоксильні (CH_3O) радикали і запропонували схему процесу за участю цих частинок. Досліди проводили з використанням як каталізатора срібного блока щільникової структури з розміром отворів 0,5...1 мм за температури 623...973 К та мольного співвідношення $\text{O}_2 : \text{CH}_3\text{OH}$ близького до 0,35. Крім звичайного метанолу і кисню в експериментах використовували також CH_3OD , CD_3OH і $^{18}\text{O}_2$.

На основі одержаних даних [2] наведена схема процесу перетворення метанолу в формальдегід (рис. 1).

Звертається увага на велику концентрацію метоксильного радикалу (CH_3O), який містить тільки атом кисню спирту. Це дозволяє зробити припущення, що за участю цього кисню перетворюється значна кількість метанолу. Великою є також і концентрація гідропероксидного радикалу, причому останній включає в себе протон тільки гідроксильної групи спирту. Досить вагома частка важкої води, яка утворюється внаслідок окиснення CH_3OD , і легкої — внаслідок окиснення CD_3OH , дає можливість припустити, що радикал (HO_2) є одним із попередників утворення води в реакції. Розподіл важкого кисню серед продуктів реакції свідчить, що серед напрямків процесу обов'язково повинен бути такий, в результаті якого утворюється і взаємодіє з киснем метильний радикал (CH_3). Усі наведені склади проміжних і кінцевих речовин авторами отримані внаслідок безперервного аналізу газуватої фази в зоні за шаром каталізатора на відстані 0,1...0,5 мм і зображують собою миттєвий розтин досліджуваного процесу за умов його проведення.

Із наведених джерел можна дійти висновку, що їх автори намагаються пояснити результати перебігу процесу каталітичного окиснення метанолу в формальдегід на сріблі як в адсорбційному шарі каталізатора, так і в газуватій фазі, тобто в об'ємі під шаром срібла до зони різкого охолодження (загартування) продуктів реакції без будь-яких хімічних перетворень атомів аргентуму. Таким чином, в обох випадках участь срібла в окисній конверсії метанолу, так би мовити, зостається за рамками процесу. Тоді у чому ж полягає унікальність срібла як каталізатора, або іншими словами його каталітична специфічність в процесі окисної конверсії метанолу в формальдегід? Для відповіді на це запитання певним чином об'єднані викладені погляди, що і склало сутність цієї роботи.

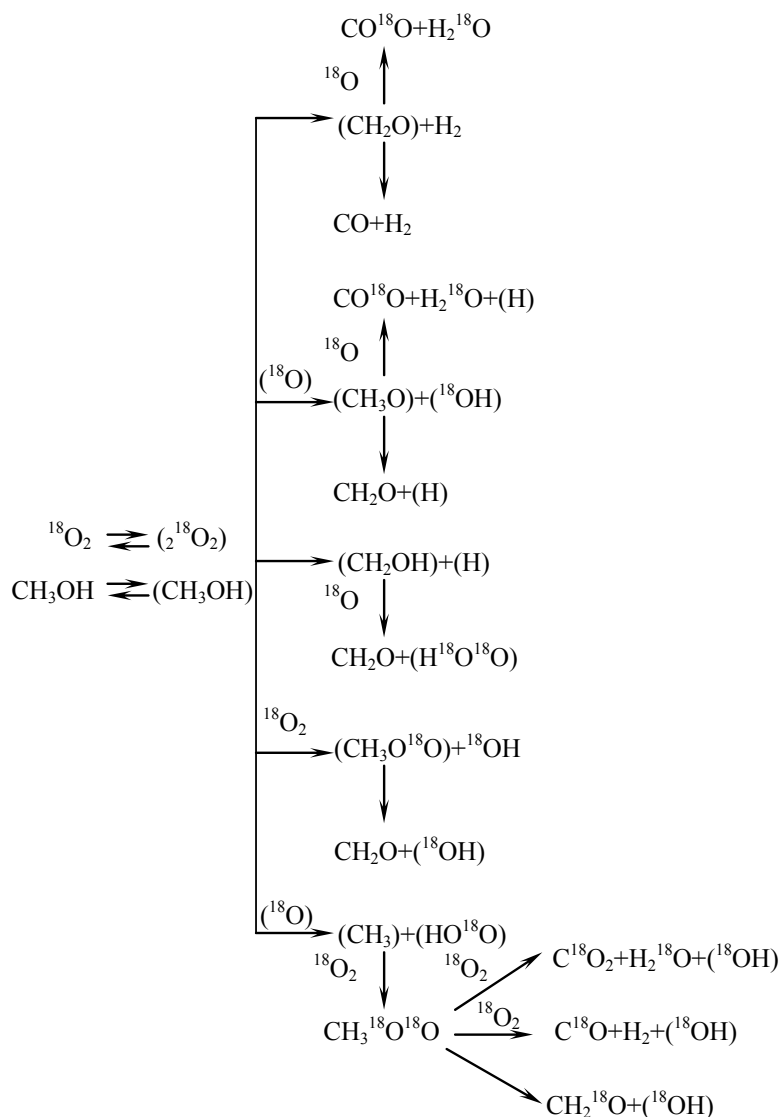


Рис. 1. Схема процесу окисної конверсії метанолу в формальдегід, запропонована за результатами маспектрометричних досліджень продуктів реакції з використанням ізотопвміщуючих реагентів

По-перше, виходили із положення, що реакція перетворення метанолу в формальдегід на сріблі — поверхнева окисно-відновна реакція [1]. Тому відновлення атомів кисню до молекулярних та атомних іонів складу $\text{O}_3^{\frac{2}{-}}$, O_2^- і O^{2-} може відбуватися за рахунок тільки окиснення ними поверхневих атомів аргентуму до ступеня окиснення близького або такого, що дорівнює +1.

По-друге, до уваги узятий той факт, що з підвищенням температури з 673 до 973 К за атмосферного тиску розчинність кисню в сріблі, на відміну від переважної більшості інших металів, зростає більш ніж у два рази, завдяки чому його реакційна здатність значно збільшується [3].

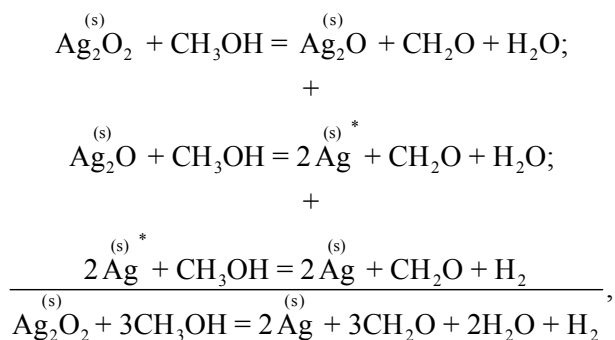
По-третє, враховані дані щодо результатів досліджень ізотопного обміну кисню на сріблі [3]. Вони засвідчили наявність існування лише однієї із форм кисню, адсорбованого на поверхні срібла.

По-четверте, вважалось, що взаємодія поверхневих атомів аргентуму з адсорбованим на ній киснем є простою реакцією, тобто такою, коли в елементарному процесі взаємодії можуть брати участь не більше трьох часток. Тоді утворення атомних і молекулярних іонів кисню складу O^{2-} , O_2^- та $\text{O}_3^{\frac{2}{-}}$ можна представити у вигляді таких можливих взаємодій:





У зв'язку з тим, що перебіг реакцій, позначених рівняннями (4) і (6), знаходяться у протиріччі з поняттям „молекулярність”, найбільш імовірною прийнята реакція, відображена лише рівнянням (5). З урахуванням цього, а також даних [3], процес окисної конверсії метанолу у формальдегід є сенс представити за участю активного центру срібла складу Ag_2O_2 :



де $\overset{(s)*}{\text{Ag}}$ — свіжовідновлені поверхневі атоми аргентуму.

Із представлених взаємодій випливає, що:

— оптимальним мольним співвідношенням кисень : метанол (β) є 1:3. Такому β в адіабатичному режимі проведення процесу відповідає максимальна селективність утворення формальдегіду і температура конверсії 913...923 К, що узгоджується з технологічними параметрами конверсії метанолу до CH_2O на промислових агрегатах України [1];

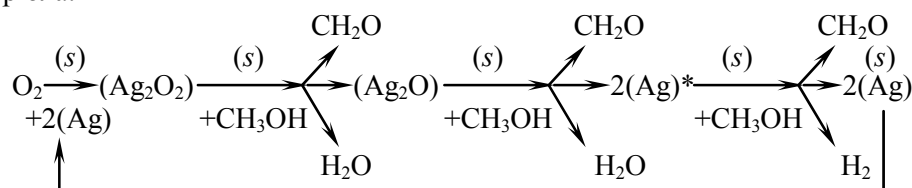
— структури складу Ag_2O також беруть участь в реакції окиснення метанолу в формальдегід, але вони утворюються не безпосередньо із срібла і кисню, а внаслідок відновлення Ag_2O_2 метанолом;

— просте дегідрування CH_3OH здійснюється не на окисненій, а на свіжовідновленій поверхні металічного срібла;

— окиснені структури срібла складу Ag_2O_2 і Ag_2O відповідають лише за окисне дегідрування метанолу, яке перебігає у випадку (4) за рахунок відновлення атомів кисню, а у випадку (5) внаслідок відновлення атомів аргентуму;

— окисна конверсія метанолу в формальдегід можлива лише за наявності окиснених структур аргентуму із уявним зарядом останнього +1.

У зв'язку з цим пропонується така схема перебігу реакцій конверсії метанолу в формальдегід на поверхні срібла:



Із поданої схеми видно, що утворення формальдегіду здійснюється, по-перше, за двома механізмами і, по-друге, в результаті перебігу лише послідовних реакцій, але спочатку окисного (на окиснених сполуках аргентуму), а вже потім, на кінцевій стадії — простого дегідрування метанолу (на свіжовідновленій поверхні срібла).

З метою ще більш переконливого підтвердження здійснення перебігу цих механізмів каталітичного дегідрування метанолу на сріблі пропонується таке їх теоретично-графічне тлумачення, для полегшення сприйняття якого використовували символи (рис. 2):

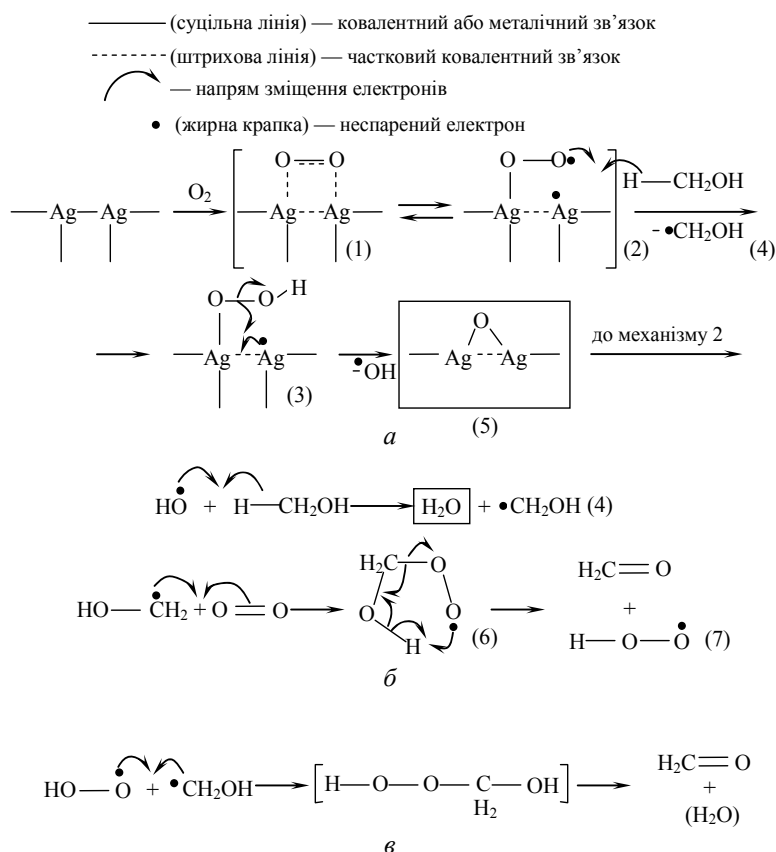


Рис. 2. Механізм окисного дегідрювання метанолу на сріблі (а); розвиток ланцюга (б); обрив ланцюга (в)

На початковій стадії молекулярний кисень адсорбується на поверхні срібла і утворює структуру діаргентум пероксиду (1), який, у свою чергу, дисоціює в структуру аргентум пероксиду і аргентум-радикала (2). У подальшому аргентум пероксид внаслідок дії неспареного електрона атома Оксигену віднімає атом гідрогену від адсорбованої на поверхні каталізатора молекули метанолу з утворенням надзвичайно активного гідроксиметил-радикала ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) (4) або таутомерного йому метоксильного радикала ($\cdot\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \cdot\text{CH}_3\text{O}$) і аргентум гідропероксиду (3). Від останнього відщеплюється гідроксид-радикал і формується активована структура аргентум оксиду (5). Далі у розвиток ланцюга (див. рисунок 1) вільний гідроксид-радикал ($\cdot\text{OH}$) швидко вступає у взаємодію з оточуючими його молекулами метанолу і віднімає у однієї з них атом гідрогену з утворенням ще одного вільного гідроксиметил-радикала (4) і молекули води. Паралельно із цим інший вільний гідроксиметил-радикал приєднується до молекули кисню з розривом одного з її ковалентних зв'язків і утворенням гідроксиметилпероксид-радикала (6). Останній за рахунок внутрішнього циклічного перерозподілу електронної густини ковалентних зв'язків і неспареного електрона зазнає відщеплення з утворенням гідропероксид-радикала (7) і молекули формальдегіду. Таке виділення формальдегіду продовжується у ланцюговому процесі за рахунок виникнення гідроксид-радикалів внаслідок ініціювання ланцюга. Один із найбільш імовірних варіантів обриву ланцюга окисного дегідрювання можна представити як взаємодію двох вільних радикалів за схемою (рис. 2, в).

Механізм комбінованого (окисного і простого) дегідрювання метанолу включається після утворення активного аргентум оксиду (5) на стадії ініціювання першого механізму (рис. 3). Аргентум оксид за рахунок електронегативного атома оксигену віднімає атом гідрогену від молекули метанолу з утворенням вільного гідроксиметил-радикала (4) і аргентум гідроксиду, координованого з аргентум-радикалом (8). Цей активний реакційний центр за рахунок вільного електрона атома аргентуму притягує один із атомів гідрогену метильної групи метанолу. Синхронно із цим процесом від сусіднього атома аргентуму відщеплюється гідроксид-радикал, і цей збуджений атом координує із атомом гідрогену гідроксильної групи метанолу. Утворюється біциклічний активований комплекс метанол — діаргентум, який у подальшому може спочатку відщепити молекулу формальдегіду, а слідом за цим — молекулу водню, тобто ініціювати просте (пряме) дегідрювання спирту.

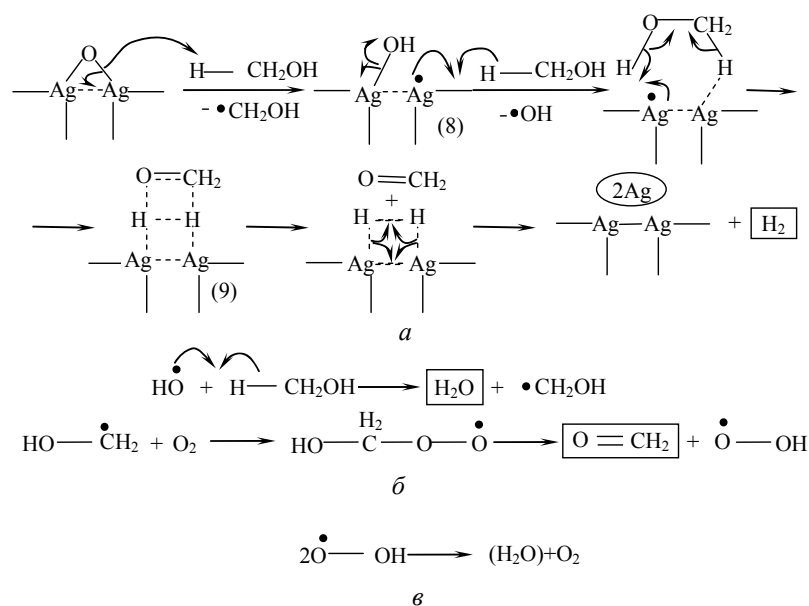


Рис. 3. Механізм комбінованого (простого і окисного) дегідрування метанолу (а); розвиток ланцюга (б); обрив ланцюга (в)

Подальший розвиток ланцюга конверсії метанолу в формальдегід відбувається аналогічно механізму 1 (див. рисунок 2, *a*), тобто через послідовні стадії збуджуваних гідроксид-радикалом (ОН) (рис. 3, *a*) і за участю молекул метанолу і кисню перетворень у молекули води і формальдегіду. Обрив ланцюга у цьому випадку може здійснитися шляхом димерізації двох пероксид радикалів (рис. 3, *в*).

Представлені механізми треба віднести до найбільш імовірних, у досліджуваних умовах, напрямках конверсії метанолу у формальдегід, бо вони не знаходяться у протиріччі з експериментальними результатами і загальним теоретичним уявленням про ланцюгові процеси окиснення і дегідрування на поверхні металічного каталізатора. Не виключено, що у такій активній, рухливій і жорсткій системі можуть мати місце і інші вільнорадикальні механізми, а тим більше й інші хімічні перетворення.

Отже, автори намагалися поєднати, з одного боку, погляди більшості дослідників про те, що в основі перетворення метанолу в формальдегід на Ag/пемза каталізаторі лежить лише йонна концепція, обумовлена існуванням молекулярних і атомних іонів оксигену, з іншого боку, погляди вчених, які дотримуються думки про обов'язкову участь в елементарних перетвореннях і часток з неспареними електронами, тобто вільних радикалів. Це пов'язано з тим, що ступінь іонності хімічного зв'язку в оксигенових сполуках аргентуму складає усього 48,4 %. Поряд з цим на відміну від вказаних концепцій у роботі домінуючою тезою є та, що окисна конверсія метанолу в формальдегід повинна бути зумовлена все ж таки каталітичною специфічністю срібла і перш за все утворенням і зміною складу його оксигенових сполук, зокрема, Ag_2O_2 і Ag_2O у випадку коли мольне співвідношення кисень : метанол (β) не перевищує 0,33.

Литература

1. Огородников, С.К. Формальдегид / С.К.Огородников. — Л.: Химия, 1984. — 280 с.
2. Матвейчук, С.В. Масспектрометрическая идентификация нестабильных продуктов в процессе каталитического окисления метанола на серебре / С.В. Матвейчук, Б.Г. Новгородский, В.Н. Макагун // Кинетика и катализ. — 1996. — № 6. — С. 948 — 954.
3. Славинский, М.П. Физико-химические свойства элементов / М.П. Славинский. — М.: Металлургиздат, 1952. — 764 с.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-ту Кожухар В.Я.

Надійшла до редакції 23 вересня 2009 р.