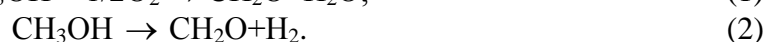
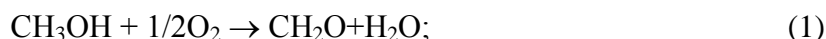


Бутенко А.М., Андреев Г.К., Русінов О.І.

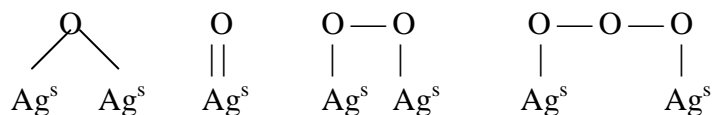
ПРО МЕХАНІЗМ КОНВЕРСІЇ МЕТАНОЛУ В ФОРМАЛЬДЕГІД НА Ag-КАТАЛІЗАТОРІ

Механізм реакції окисної конверсії метанолу в формальдегід, як свідчать матеріали літературних джерел, і в теперішній час є предметом досить гострих і часом протилежних за своєю суттю дискусій. Хоча в промислових умовах цей процес був здійснений більш ніж понад 100 років тому. Одним із можливих причин такого стану справ, очевидно, є існування двох технологій отримання формальдегіду, які дещо відрізняються одна від одної як за умовами проведення процесу так і за способами застосування Аргентуму як каталізатора вказаного процесу. В одному випадку, переважно в країнах далекого зарубіжжя, процес здійснюють в так званому “м’якому” температурному режимі при 773–823 К з використанням кристалічного електролітичного Аргентуму. У другому випадку – в країнах пострадянського простору, у тому числі і в Україні, окисну конверсію метанолу в формальдегід проводять в “жорстокому” температурному режимі 923–973 К на трегерних каталізаторах типу СНП (срібло нанесене на пемзу). На жаль при застосуванні каталізатора СНП, по-перше не вдається повністю укрити усю поверхню носія Аргентумом, по друге, підвищення температури процесу до 923–973 К неминуче пов’язано із збільшенням співвідношення (β) діоксиген: метанол на користь діоксигену приблизно удвічі. Все це створює сприятливі умови для перебігу цілого комплексу (понад 10) побічних перетворень, бо практично усі вони є ендотермічними.

У зв’язку з означеним вище у літературі [1] з’являються різноманітні теоретичні обґрунтування механізму окисної конверсії метанолу в метаналь, робляться спроби щодо заміни носія пемзи на інші – як природного так і штучного походження. Але головним, у вже відомих публікаціях, є думка, що утворення метаналю здійснюється в результаті одночасного перебігу паралельних реакцій простого і окисного дегідрування метанолу [1]:



Дослідження кінетики ізотопного обміну Оксигену на Аргентумі, що були проведені в області великих заповнень поверхні, показали енергетичну однорідність Оксигену [1]. Але наявність паралельного перебігу реакцій селективного і глибокого окиснення метанолу призвели до припущення про наявність різних форм Оксигену, адсорбованого на поверхні Аргентуму. У зв’язку з цим виділяють три області адсорбції в залежності від складу оксигеновмісних сполук: Ag_2O ; AgO ; Ag_2O_2 і Ag_2O_3 , структури яких представляють у такій формі:



Як бачимо при переході послідовно від однієї структури до іншої число атомів Оксигену, що припадає на один атом Аргентуму у кожній подальшій структурі збільшується, завдяки цьому, на думку [1], має місце утворення цілого спектру поверхневих йонів Оксигену, значення негативних зарядів яких відповідно дорівнюють O^{-2} , O^{-} і O_2^{-}

(або O_2^{-2}). Далі вказані частинки Оксигену взаємодіють з метанолом. При цьому на думку авторів [1] як найменш міцно зв'язаний з йоном Аргентуму йон O_2^- сприяє окисненню метанолу до CO_2 . Більш міцно зв'язаний із Аргентумом йон O^- відповідає за м'яке окиснення метанолу в метаналь і, нарешті, найбільш міцно зв'язаний із Аргентумом йон O^{-2} сприяє утворенню метаналу у відповідності з реакцією дегідрування метанолу (1). Але якщо прийняти до уваги такий механізм окисної конверсії метанолу в метаналь, то стає не зовсім зрозумілим питання про ступінь окиснення поверхневих атомів Аргентуму: у двох перших випадках частинки O_2^- і O^- відновлюються до ступеня окиснення -2 завдяки атомам Карбону метанолу, а у третьому в частинках O^{-2} – ступінь окиснення атомів Оксигену взагалі не змінюється, бо процес перебігає за типом внутрішньомолекулярних окисно-відновних реакцій. Адже в такому випадку вона повинна зоставатися незмінною. Через це не ясно яким чином утворюються нові йони Оксигену із молекулярного Оксигену, що приймають участь у подальшому процесі окиснення метанолу. Щоб перейти у такий стан діоксигену потрібно буде окиснювати атоми якогось другого елемента, бо атоми Аргентуму вже окиснені попередніми молекулами діоксигену.

Очевидно, вказані вище недоліки, щодо пояснень механізму окисної конверсії метанолу в метаналь і примусили авторів [2] висловити припущення, що активними центрами трегерного срібного каталізатора окиснення метанолу є насамперед катіони Ag^+ . Усі фактори, що стабілізують такий стан срібла, або сприяють підвищенню ефективного заряду катіонів $Ag^{\delta+}$, поліпшують каталітичні властивості Аргентуму в процесі синтезу метаналу із метанолу. Але автори [2] не пояснюють яким чином утворюються катіони типу Ag^+ , бо Аргентум безпосередньо з молекулярним Оксигеном не реагує, і як потім вони сприяють перетворенню CH_3OH в CH_2O . Чому поверхня Аргентуму увесь час повинна бути у вигляді таких катіонів? За перебіг реакції (1), (2), чи одночасно і (1) і (2) відповідають ці катіони?

На думку цих же авторів [3] введення до складу Ag /пемза каталізатора, наприклад, модифікуючих домішок складу ZrO_2 і Ce_2O_3 стабілізує окиснений стан Аргентуму, внаслідок чого підсилюється процес простого дегідрування метанолу (зростає вихід дигідрогену). Але аналіз рівняння реакції (2) свідчить, що її перебіг не пов'язаний із зміною електронного стану Аргентуму: окиснюються атоми Карбону, а відновлюються атоми Гідрогену, які входять до складу однієї і тієї ж речовини (CH_3OH).

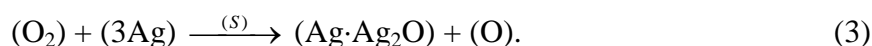
Відомо, що ZrO_2 і Ce_2O_3 є важковідновними оксидами і тому стабілізувати або підвищити ефективний заряд катіонів $Ag^{\delta+}$ за рахунок того, що вони самі повинні відновитися Аргентумом до металічного стану при температурі 923 К практично неможливо. Справа у тому, що у вказаних оксидах, а також в Ag_2O хімічний зв'язок переважно йонний і тому їх електродонорна, або електроакцепторна дія повинна бути пов'язана (на відміну від сполук з переважно ковалентним зв'язком) із віддачею або приєднанням певного числа електронів.

На наш погляд промотуючу дію ZrO_2 і Ce_2O_3 , а точніше CeO_2 , бо навіть в процесі приготування зразків каталізаторів у присутності діоксигену повітря Ce_2O_3 вже при 673 К (а процес перебігає при 973 К) перетворюється в CeO_2 [4], можна пояснити їх амфотерними властивостями, завдяки яким підвищується кислотність поверхні каталізатора, що позитивно впливає на збільшення мольного виходу метаналу [5], можливо за рахунок скороченого терміну перебування CH_2O на поверхні розпеченого каталізатора або кращої адсорбції метанолу.

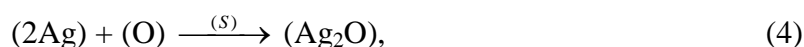
Узагальнюючи викладене вище, можна дійти висновку, що на сьогоднішній день не існує єдиного погляду на механізм перебігу окисної конверсії метанолу в метаналь на Аргентумі. Тому виникає проблема створення дещо інших підходів для його пояс-

нення. При цьому автори виходили із припущення [1], що перетворення метанолу в метаналь на Аргентумі – тільки поверхнева окисно-відновна реакція.

Каталітична специфічність срібла у даній реакції, мабуть, полягає у його здібності, на відміну від багатьох інших металів, добре розчиняти Оксиген навіть при підвищених температурах. Розчинений у Аргентумі Оксиген згідно із [8] знаходиться у атомарному стані. Це можна пояснити тим, що спочатку має місце утворення продукту перемінного складу, який позначають загальною формулою $Ag \cdot Ag_2O$ [9], внаслідок взаємодії згідно з рівнянням:



Далі утворений атомарний Оксиген розчиняється в Аргентумі у відповідності із значенням температури процесу, а його надлишок може окиснювати далі як поверхневі атоми Аргентуму:

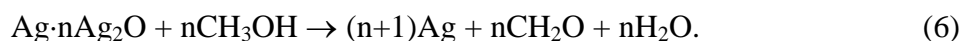


так і приймати участь у цілому комплексі побічних перетворень з утворенням CO_2 , CO , H_2O , $HCOOH$ із присутніми у реакційному середовищі метанолом, метаналем, метановою кислотою, дигідрогеном, оксидом карбону (+2) та ін.

Отже, коли при 773 К [8] і вище розчинність Оксигену в Аргентумі постійно збільшується, а $\beta \approx 0,5$, то склад поверхневого активного центру можна представити формулою $(Ag \cdot nAg_2O)$, а його утворення рівнянням:



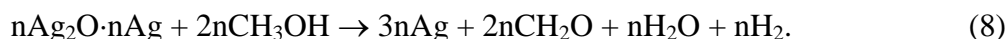
Через те, що число молей (n) Ag_2O у поданій сполуці буде значно перевищувати число молей Ag , то на поверхні срібного каталізатора перебігатиме, в основному, реакція окисного дегідрування (2):



Коли ж, в залежності від висоти шару каталізатора β буде зменшуватися, то настане момент при якому співвідношення молей Ag_2O і Ag в активному центрі зрівняються:

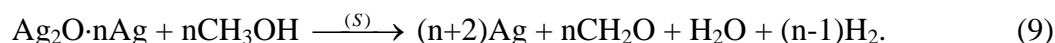


Тоді можна передбачити перебіг бімолекулярного, по відношенню до метанолу, механізму реакції:

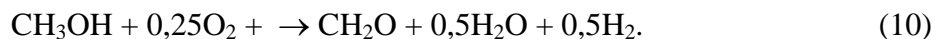


Таким чином на тій частині активного центру, склад якого Ag_2O йде процес окисного дегідрування, а на іншій – простого дегідрування, тобто з'являється імовірність перебігу реакцій (1) і (2) в однаковій степені.

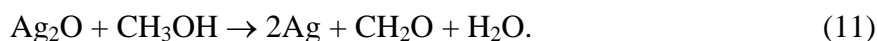
При ще меншому значенню β , коли склад активного комплексу можна представити формулою $Ag_2O \cdot nAg$ (у такому разі число молей Ag в ньому значно перевищує число молей Ag_2O) буде перебігати в основному реакція простого дегідрування:



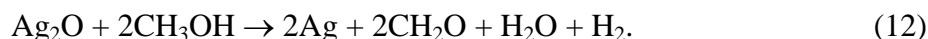
Як видно із представлених рівнянь реакцій жодна із них не перебігає без участі Оксигену. У більшості випадків рівняння реакції (6) у наведених літературних джерелах подають за участю молекулярного Оксигену, а реакцію (9) – без нього. У цій формі реакції (6) і (9) вже представлені рівняннями (1) і (2). Рівняння ж реакції (8) можна записати так:



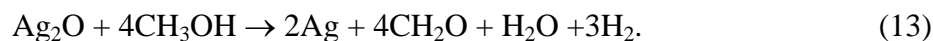
Аналіз рівнянь цих реакцій приводить до висновку, що при значенні $\beta \geq 0,5$, тобто коли на поверхні каталізатора $n\text{Ag}_2\text{O} \gg n\text{Ag}$ реакція перетворення метанолу в метаналь перебігає лише за мономолекулярним (тільки окисним) по відношенню до метанолу механізмом. Це у спрощеній формі можна представити як:



При значенні $\beta = 0,25$ реакція здобування метанолу із метанолу за участю Аргентуму перебігає за бімолекулярним по відношенню до метанолу механізмом:



При ще менших значеннях β частка Гідрогену, що утворюється внаслідок реакції окисної конверсії метанолу в метаналь зростає, наприклад:



Порівняння представлених рівнянь реакцій, наприклад, (1) і (6), також (2) і (9) свідчать про те, що, очевидно, їх більш достовірно представляти рівняннями (6) і (9), бо в такому випадку стає зрозумілим, що метанол відновлює саме йони Аргентуму. Це означає, що право на існування щодо механізму реакції перетворення метанолу в метаналь мають як теоретичні обґрунтування автора [1], в контексті того, що активними центрами Аргентуму є його оксигеновмісні сполуки, так і авторів [2, 3], які вважають, що Аргентум повинен у весь час бути в окисненому стані.

У зв'язку з припущенням про наявність різних механізмів здійснення процесу окисної конверсії метанолу в метаналь згідно з рівняннями реакцій (6), (8) і (9), у відповідності із значенням β , пропонується таке їх теоретично-графічне тлумачення.

Механізм перебігу реакції тільки окисної конверсії метанолу в метаналь у відповідності з рівнянням реакції (1) ($\beta = 0,5$), або рівнянням реакції (6), яку ще можна назвати реакцією мономолекулярного окисного дегідрування метанолу, на мікроскопічному рівні можна подати такою схемою:

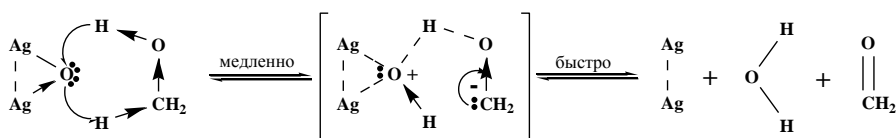


Рисунок 1 – Механізм мономолекулярного окисного дегідрування метанолу

На першій стадії цього механізму при взаємодії метильного радикалу спирту з електронегативно зарядженим атомом Оксигену Ag_2O оксиду можуть утворюватися:

- карбаніон стабілізований за рахунок негативного індуктивного ефекту (-I) гідроксильної групи і
- диаргентумгідроксоній катіон, стабілізований електронодонорним ефектом атомів Аргентуму.

На другій стадії можливе швидке відщеплення гідрид йону H^- від гідроксильної групи карбаніону з утворенням молекули метанолу і відщепленням молекули води, а також вільних від Оксигену активних атомів Аргентуму, подальше перетворення яких буде залежати від конкретного оточення у реакційному середовищі.

У випадку перебігу процесу згідно з рівнянням реакцій (8) ($\beta \leq 0,25$), коли поряд з реакцією окисного дегідрування перебігає і реакція простого дегідрування метанолу в метаналь передбачається одночасна взаємодія двох молекул метанолу з одним активним центром Аргентуму складу $\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{Ag}$ і відділенням активного Аргентуму за електронно-йонним механізмом, що представлений на рис. 2.

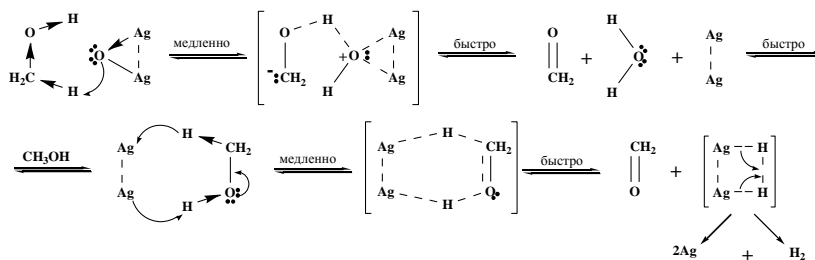


Рисунок 2 – Механізм бімолекулярної конверсії метанолу у формальдегід

Як видно з рис. 2 у цьому механізмі передбачається одночасне окисне дегідрування у системі оксид аргентуму (+1) – метанол (як і у попередньому механізмі) і просте дегідрування другої молекули метанолу на поверхні однієї і тієї складної частки активного центру Аргентуму. При цьому з поверхнею свіжо відновленого Аргентуму координують два атоми Гідрогену за рахунок циклічного електронного зсуву від атома Аргентуму до кислого протону спирту і далі з формуванням кратного зв'язку Оксиген – Карбон до атома Гідрогену метильної групи, а потім до другого атома Аргентуму. Після чого циклічний комплекс розпадається на молекули метанолу, молекулярного Гідрогену і атоми Аргентуму.

У запропонованих механізмах із-за ускладнення схем не показані гібридні переходні стани з частковими йонно – ковалентними зв'язками, але це на нашу думку, не заважає розумінню їх суті.

Отже із запропонованих у роботі механізмів перебігу процесу окисної конверсії метанолу в метаналь останній розглядається як такий, що дійсно складається з двох паралельно протікаючих реакцій простого і окисного дегідрування, але на одному і тому ж активному центрі Аргентуму. Причому ступінь перебігу кожного з них в основному залежить від значення β , тобто мольного відношення діоксиген : метанол. Реакція простого дегідрування може бути здійснена одночасно з реакцією окисного дегідрування (8) при $\beta \leq 0,5$, коли з'являється можливість утворення свіжо відновленого Аргентуму. Якщо ж $\beta \geq 0,5$, то відбувається, головним чином, реакція окисної конверсії метанолу (рівняння реакції 6), бо практично уся поверхня Аргентуму, що відновилася метанолом миттєво окиснюється хемосорбованим Оксигеном і таким чином не має можливості утворювати з Гідрогеном циклічного комплексу (рис. 2).

Отже, через те, що промисловий синтез формальдегіду із метанолу на катализаторі із Аргентуму проводять при $0,18 < \beta < 0,5$, то можна стверджувати, що він протікає за двох стадійним механізмом (рис. 2).

Із представленого в даній роботі аналізу випливає, що більш технологічним буде проводити процес здобування формальдегіду за відсутності надлишку Оксигену $\beta \leq 0,25$, тому що це не сприяє перебігу багато чисельних побічних реакцій. Відмова також

від застосування трегерних каталізаторів дасть можливість в основному уникнути і на-вуглецювання Ag-каталізатора, бо його зародження починається саме на поверхні трегера, невикритого Аргентумом. Нарешті, більш низька температура процесу призведе до зменшення швидкості спікання каталітично активної речовини, а отже і до збільшення періоду експлуатації каталізатора.

Зменшення числа побічних реакцій сприяє і зменшенню витратного коефіцієнта щодо метанолу і таким чином до здешевлення виробленої продукції.

Із запропонованого механізму випливає, що для стабілізації окисного стану Аргентуму не обов'язково вводити до нього ті чи інші домішки. Достатньо для цього лише в певній мірі підвищити β на користь діоксигену. Однак, як свідчать дані наведені у статті, це не є оптимальним вирішенням питання щодо підвищення ефективності роботи каталізатора СНП. Більш раціональним є:

- зменшення значення β приблизно до 0,2–0,25;
- збільшення поверхні носія вкриту Аргентумом, або модифікування її сполуками, які за механізмом та умовами перебігу реакції окисної конверсії метанолу у метаналь наближалися би до Аргентуму.

Література

1. Огородников С.К. Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 279 с.
2. Пестряков А.Н., Давыдов А.А. // Кинетика и катализ. 1994. т.35. №2. с. 279
3. Пестряков А.Н., Давыдов А.А., Курина Л.Н. Журнал физической химии. 1987. т.61. №9. с. 2381.
4. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
5. Плакидкин А.А., Белоусова В.Н., О.Г. Кузнецова и др. // Журнал прикладная химия. 1997. т.70. Вып. 9. с. 1492.
6. Общая химия в формулах, определениях, схемах: Справ. руководство / И.Е. Шиманович, М.Л. Павлович, В.Ф. Тикавий и др.; Под ред. В.Ф. Тикогого. – Мн.: изд-во «Университетское». 1987. – 501 с.
7. Любимова Н.Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии. – М.: Высшая школа, 1990. – 351 с.
8. Химическая энциклопедия: В 5 т: т 4/ Редк.: Зефирова И.С. (гл. ред.) и др. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. – 369 с.
9. Реми Г. Курс неорганической химии. т II. – М.: Издательство „Мир“, 1966. – 836 с.

УДК 541.128.35

Бутенко А.Н., Андреев Г.К., Русинов А.И.

ПРО МЕХАНИЗМ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД НА Ag-КАТАЛИЗАТОРЕ

В представленной работе показано, что механизм параллельного протекания реакций окислительного и простого дегидрирования метанола возможен лишь при мольном отношении (β) кислород: метанол $0 < \beta < 0,5$. При граничных условиях, когда $\beta = 0,5$, возможно только окислительное дегидрирование метанола, а при $\beta = 0$ – только простое. Эти выводы подтверждены схемами превращения метанола в формальдегид на микроскопическом уровне.