

С

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОСТИ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Борко В.А., Гомонай В.И.

Основными углеродсодержащими продуктами реакции избирательного окисления метана молекулярным кислородом при атмосферном давлении на катализаторах с высокой прочностью кислород-китализатор являются [1]:

формальдегид, оксид и диоксид углерода. Селективность по продукту мягкого окисления - формальдегиду определяется в основном прочностью связи кислород-катализатор и кислотностью. От этих же поверхностных свойств катализатора зависит доля суммарного количества продуктов более глубокого окисления: оксида и диоксида углерода.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния кислотных и основных свойств поверхности катализатора на селективность окисления метана молекулярным кислородом.

Кинетические данные обсуждаемые в работе были получены в дифференциальном реакторе описанном в работе [1].

Кислотность поверхности характеризовали функцией Гаммета H_a , найденной путем титрования бензольных суспензий катализаторов - и-бутиламином в присутствии индикаторов Гаммета.

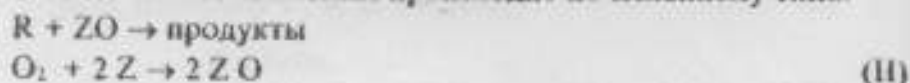
Определение основности катализаторов известным методом обратного титрования оставшейся бензойной кислоты после адсорбции ее катализатором из 0,01 и раствора в сухом бензоле раствором 0,01 н-КОН с индикатором фенолфталеина [2].

Состав и свойства исследованных катализаторов суммированы в таблице.

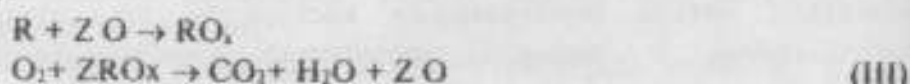
Из приведенных в таблице данных видно, что основность катализаторов (за исключением Al_2O_3) больше их кислотности. Закономерной связи между концентрацией кислотных и основных центров не обнаружено. Основность катализаторов уменьшается в ряду: $SiO_2 > CrPO_4 > \gamma-Al_2O_3 > Mn_2P_2O_7 > Ni_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2 > Ca_3(PO_4)_2 >$ алюмосиликат $> TiO_2$, $AlPO_4$, $FePO_4$, VPO_4 , причем основность последних в условиях определения по адсорбции бензойной кислоты практически равно нулю. Таким образом наименьшей основностью обладают соединения, проявляющие большую селективность по продукту мягкого окисления - формальдегиду (исключение составляет оксид титана). Для более глубоких выводов необходимо проанализировать взаимосвязь между физико-химическими свойствами и селективностью по продуктам с учетом стадий сложной схемы механизма реакции, предложенной нами в работе [1]:

	$N^{(1)}$	$N^{(2)}$	$N^{(3)}$
1) $CH_4 + Z O \rightarrow Z CH_3 + H_2O$	1	1	1
2) $Z CH_3 + Z O \rightarrow Z CH_2O + Z$	1	1	1
3) $Z CH_2 \rightarrow Z HCOOH + Z$	1	0	0
4) $Z CH_2O + Z O \rightarrow Z HCOOH + Z$	0	1	1
5) $Z HCOOH \xrightarrow{k_{CO_2}} Z + CO_2 + H_2O$	0	0	1
6) $Z HCOOH \xrightarrow{k_{CO}} CO + H_2O + Z$	1	1	1
7) $O_2 + Z \rightarrow Z O_2$	1	1	1
8) $Z O_2 + Z \rightarrow 2Z O$	1	1	1

$N^{(1)}$, $N^{(2)}$, $N^{(3)}$ - реакции образования $HCHO$, CO_2 , CO соответственно; где Z - активный центр поверхности; ZO_2 , ZO , ZCH_3 , ZCH_2O , $ZHCOOH$ - поверхностные соединения. Согласно этой схеме мягкое окисление происходит по механизму типа:



а глубокое по механизму:



В последнем случае конечные продукты образуются при взаимодействии O_2 с поверхностными форматными комплексами $ZHCOOH$, промежуточное образование которых при окислении парафинов доказано [4] методом инфракрасной спектроскопии. Оксид углерода образуется при самопроизвольном распаде форматного комплекса (стадия 6).

Механизму (I) соответствуют следующие уравнения селективности по продуктам:

$$S_{HCHO} = [1 + (k_4/k_3)\theta]^{-1}$$

$$S_{CO} = (1 + (k_4/k_3)\theta)^{-1} (1 + (k_{CO}/k_{CO_2}C_{O_2})^{-1})$$

$$S_{CO_2} = (1 + (k_4/k_3)\theta)^{-1} (1 + (k_4/k_3)\theta)^{-1}$$

$$\theta = \frac{k_{O_2}}{k_{OH}} \frac{C_{O_2}}{C_{OH}} \left(1 + \frac{k_{O_2}}{k_{OH}} \frac{C_{O_2}}{C_{OH}}\right)^{-1}$$

где k_{CO} - соответственно константы скорости простого реокисления поверхности (стадия 7);

k_{OH} , k_1 , k_4 , k_{OH} , k_{CO} - соответственно константы скорости стадий 1, 3, 4, 5, 6;

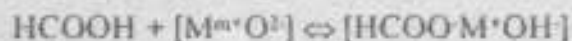
C_{CH_4} , C_{O_2} - концентрация метана и кислорода соответственно.

Схема (I) отражает следующую закономерность: при окислении метана формальдегид получается только при взаимодействии CH_4 с $Z-O$, в то время как CO_2 образуется как в результате этой реакции, так и при взаимодействии O_2 с адсорбированными в ходе катализа органическими фрагментами.

Селективность по формальдегиду определяется как кислотностью поверхности, так и прочностью связи кислород-катализатор [1]. Причем $H_a = const$ с увеличением прочности связи $Z-O$ селективность по формальдегиду увеличивается, а при $q_s = const$ ($-\lg W_{H_2} = const$) с увеличением кислотности (H_a) селективность уменьшается.

Селективность по диоксиду углерода при $\theta = const$, как следует из уравнений (2) и (4) определяется множителем $(1+k_4/k_3\theta)^{-1}$, а также соотношением констант скорости стадий сложного реокисления поверхности (k_{CO}) и константы скорости стадии самопроизвольного распада форматного комплекса (k_{CO}). Множитель $(1+k_4/k_3\theta)$ учитывает суммарную селективность по оксиду углерода и диоксида углерода.

Константы k_{CO} и k_{CO_2} зависят от основности центра Z , с которым связано промежуточное соединение $HCOOH$. С ростом основности связь $Z-HCOOH$ упрочняется и усиливается диссоциативная хемосорбция кислоты на кислотно-основной паре $M^{m+}O^{2-}$:



вероятность доокисления и k_{CO_2} будут расти, а вероятность самопроизвольного распада форматного комплекса и k_{CO} соответственно уменьшается.

Окисление поверхностного комплекса происходит по схеме:



Кислотность и основность поверхности в данном случае можно рассматривать как относительно независимые, поскольку не наблюдается корреляция между Z_N и Z_{OH} (см. табл.).

Таблица

Физико-химические и каталитические свойства простых и сложных оксидных катализаторов окисления метана

№№ ин	Катализатор	Кислотно-основные свойства			Селективность по продуктам, %			$\frac{Y_{CO} + Y_{CO_2}}{100}$
		$H_a [H]$	$Z_k 10^{-18}, M^{-2}$ $+4.8 > H_a > 5.6$	$Z_{OH} 10^{-18}, M^{-2}$	HCHO	CO	CO ₂	
1.	FePO ₄	+0.8	18.43	0.00	25	19	56	75

№№	Катализатор	Кислотно-основные свойства			Селективность по продуктам, %			$\Sigma(S_{CO}+S_{CO_2})$
2.	HPO_4	- 5,6	48,18	0,00	40	17	43	60
3.	$AlPO_4$	- 3,3	31,10	0,00	55	0	55	55
4.	$CrPO_4$	- 3,3	27,1	1,02	3,5	19	78	97
5.	$Ni(PO_4)_2$	- 5,6	14,09	0,26	10	22	67	89
6.	$Mn_2P_2O_7$	- 3,3	12,33	0,35	0	41	59	100
7.	$Co_3(PO_4)_2$	- 3,3	1,38	0,15	7,3	26	67	93
8.	$Mg_3(PO_4)_2$	+ 4,8	1,13	0,26	27	21	52	73
9.	SiO_2	+ 0,8	6,90	1,26	34	34	32	66
10.	$\gamma-Al_2O_3$	+ 3,3	0,26	0,51	0	27	73	100
11.	Альмосиликат	+ 0,8	1,22	0,13	30	32	38	70
12.	TiO_2	+ 3,3	1,12	0,00	3,9	1,1	95	96

При сравнении катализаторов с примерно одинаковой $\Sigma(S_{CO} + S_{CO_2})$ что соответствует условию $(1 + k_2/k_1\theta)^{-1} = const$, определяющее влияние основности поверхности на селективность диоксида углерода проявляется достаточно четко. Это видно из рисунка, на котором S_{CO} сопоставлена с Z_{OCu} для катализаторов с $\Sigma(S_{CO} + S_{CO_2}) \approx 90-100\%$.

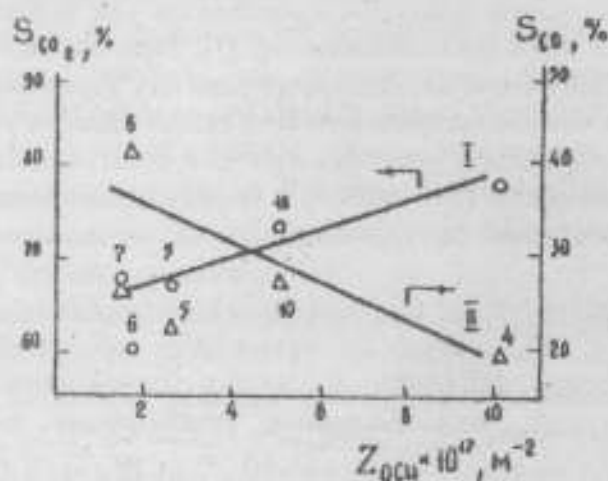


Рис. 1. Сопоставление селективности диоксида углерода (I) и оксида углерода (II) с концентрацией основных центров для катализаторов с $\Sigma(S_{CO_2}+S_{CO})$.

Нумерация катализаторов соответствует принятой в таблице.

Увеличение основности приводит к увеличению k_{CO_2} и уменьшению соотношению k_{CO}/k_{CO_2} в уравнении (2), что соответствует росту селективности по диоксиду углерода. При уменьшении соотношения k_{CO}/k_{CO_2} антибатно увеличивается отношение k_{CO_2}/k_{CO} в уравнении (3), что приводит к уменьшению селективности по оксиду углерода.

Эти закономерности не сохраняют силу в том случае, когда необходимо учитывать значительный вклад механизма типа II, то есть при $\Sigma(S_{CO}+S_{CO_2}) \ll 90-100\%$.

ВЫВОДЫ

1) Селективность по формальдегиду определяется конкуренцией прочности связи кислород-катализатор и кислотности поверхности, причем большая кислотность является необходимым условием селективного (по формальдегиду) катализатора мягкого окисления;

2) Селективность по продуктам более глубокого окисления не зависит от прочности связи кислород-катализатор, и определяется основностью центров, с которыми связаны промежуточные форматные комплексы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голозов Г.И., Борко В.А., Гомонай В.И. Некоторые закономерности избирательного окисления метана на простых и сложных оксидных катализаторах /Теорет. и эксперим. химия, 1984, т.20, №3, с.311-317.

2. Бародин В.И. Определение кислотности и основности твердых катализаторов методом обратного титрования с использованием органических растворителей /Журн физ. хим., 1977, т.51, вып.4, с.928-931.

3. Борко В.А., Гомонай В.И., Седереш К.Ю. Связь каталитических свойств с восстановляемостью поверхности катализаторов в реакции неполного окисления метана молекулярным кислородом. /React. Kinet. Catal. Lett., 1980, V14, N1, p.439-444.

4. Соколовский В.Д. Механизм катализа и проблема превращения каталитического действия окисных катализаторов в реакциях окисления // кн. Теоретические проблемы катализа. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1977, с.33-35.

SUMMARY

Borko V.A., Gomonaj V.I.

EFFECT OF BASICITY OF OXIDE CATALYSTS ON THE FORMATION OF DEEP OXIDATION PRODUCTS OF METHANE

The basicity of the surface of simple and complex oxide catalysts for methane oxidation by benzene used absorption method has been investigated. It is established that the selectivity by formaldehyde is defined by a mutual influence of oxygen-catalyst bonding strength and the acidity of the surface. The selectivity by products of the deeper oxidation (carbon oxide and dioxide) does not depend on these factors it is defined by the basicity of

centres w