



УДК 542.973+546.57

*С. В. МАТВЕЙЧУК, Г. А. БРАНИЦКИЙ,
Н. М. БОРИСОВА, В. Н. МАКАТУН*

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

В настоящее время нанесенные серебряные катализаторы широко используются в промышленности для получения формальдегида и окиси этилена. При этом остро стоит проблема снижения концентрации металла в контактах, поскольку промышленные катализаторы содержат до 40 масс. % дефицитного серебра. В то же время имеются данные [1], что даже при содержании металла на уровне нескольких процентов катализаторы на основе корунда и алюмосиликатов достаточно активны в процессе окисления метанола в формальдегид. С другой стороны, согласно [2], активность катализаторов на основе пемзы увеличивается при повышении содержания серебра от 12 до 48 %. Противоречия такого рода, как правило, не анализируются и обычно объясняются различиями в методике приготовления образцов.

Ранее было показано [3], что активные катализаторы селективного действия с низким содержанием серебра можно получить, используя носитель с выраженными кислотными свойствами, поскольку такие носители не инициируют процессы глубокого окисления метанола. Если же использован щелочной носитель или многокомпонентный носитель содержит гетерофазные примеси щелочной природы, селективность процесса на таких катализаторах при малом содержании серебра невелика, и для ее повышения необходимо вводить в систему дополнительные количества металла. Различиями в кислотно-основных свойствах носителей можно частично объяснить противоречия в литературных данных. Но эта точка зрения требует дополнительного подтверждения на более широком круге носителей различной химической природы. Кроме того, недостаточно изучены каталитические свойства серебряных катализаторов с низкой концентрацией металла при варьировании способа приготовления.

В настоящей работе ставится задача выяснить зависимость каталитических свойств серебряных катализаторов от метода их приготовления при изменении концентраций металла и природы носителя с целью обоснования оптимального содержания серебра.

Экспериментальная часть

В качестве носителей серебряных катализаторов применялись вещества различной природы и различной кислотности такие, как алюмосиликатная керамика, алюмосиликат АС-37, пемза, корунд, окись магния, стеатитовая керамика, γ -окись алюминия, фосфатированная γ -окись алюминия. За исключением двух последних, удельные поверхности носителей путем соответствующей термообработки доводились до величины, не превышающей 10 м²/г. Поверхность γ -Al₂O₃ и фосфатированного оксида алюминия составляла 150 и 58 м²/г соответственно.

Катализаторы готовились по трем различным методикам.

1. Пропитка носителя раствором нитрата серебра, сушка и прокаливание при 600—700 °С.

2. Осаждение серебра в виде сплошного слоя на внешней части гранул носителя. Осаждение инициировалось предварительно введенными в носитель микрокристаллами серебра в количестве 10^{-7} — 10^{-8} г/см² [4]. Раствор, из которого вели осаждение, получали смешением в отношении 1:5 двух растворов: 50 г/л нитрата серебра (1) и 5 г/л метола, 20 г/л лимонной кислоты (2). Иницирующие микрокристаллы серебра вводили одним из следующих способов:

а) пропитка носителя третбутанольным раствором резината серебра и резината одного из металлов (алюминий, титан, цинк) с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе при 400—500 °С;

б) пропитка носителя третбутанольным раствором резината серебра с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе при 400—500 °С;

в) пропитка носителя водным раствором нитрата серебра с последующей сушкой и прокаливанием при 600—700 °С;

г) пропитка носителя коллоидным раствором серебра с последующей сушкой.

С точки зрения последующего осаждения серебра из восстанавливающего раствора способ активации носителя не имеет значения: во всех случаях носитель достаточно быстро покрывается черным слоем серебра. Повторяя операцию осаждения, можно получить катализатор с любым содержанием серебра. После прокаливания при 600—700 °С цвет металла меняется на сербристо-белый за счет спекания частиц серебра.

3. Пропитка гранул носителя коллоидными растворами серебра с последующей сушкой и прокаливанием при 600—700 °С. Коллоидные растворы готовились по [5].

Каталитическая активность образцов изучалась в процессе окисления метанола в формальдегид в проточном реакторе при 650 °С, соотношении $\text{СН}_3\text{О}/\text{НО}_2=2,6$, нагрузке по метанолу 60 г/ч·см² сечения реактора. Изотопный обмен кислорода O^{18} — O^{16} на изучаемых объектах проводили в циркуляционной установке, соединенной с масс-спектрометром. Кислотность поверхности катализаторов оценивали бутиламинным титрованием с индикатором Гаммета.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана зависимость выхода формальдегида от концентрации серебра в катализаторах на основе трех носителей: щелочной окиси

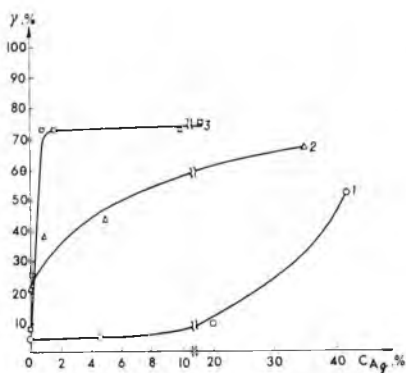


Рис. 1. Зависимость выхода формальдегида (γ) при окислении метанола от концентрации серебра в катализаторах Ag/MgO (1), Ag/пемза (2), Ag/алюмосиликатная керамика (3), приготовленных способом пропитки

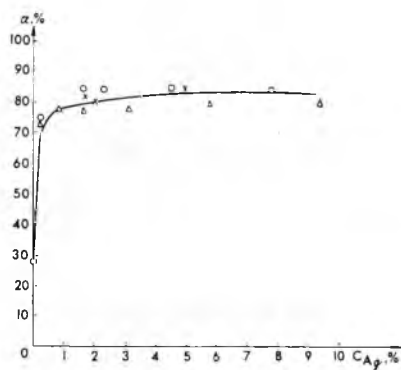


Рис. 2. Зависимость конверсии метанола (α) при окислении метанола в формальдегид на катализаторах Ag/алюмосиликатная керамика от концентрации серебра. Катализаторы получены пропиткой (O), осаждением (Δ) и пропиткой коллоидными растворами (X)

магния (1), преимущественно нейтральной пемзы (2) и кислой алюмосиликатной керамики (3). Видно, что с ростом кислотности носителя максимальное значение выхода смещается в область малых концентраций серебра, что объясняется различным действием свободной от металла поверхности носителя, доля которой уменьшается с ростом содержания серебра.

Таблица 1

Зависимость каталитических свойств серебряных катализаторов, полученных способом пропитки, от кислотно-основных свойств носителя в процессе окисления метанола в формальдегид

Носитель	Содержание серебра, %	Кислотность минимальная, рКа	Селективность по CH_2O , %	Конверсия метанола, %
Алюмосиликатная керамика	5,0	-3,0	90,1	85,0
Алюмосиликат АС-37 (10 моль/% Al_2O_3)	4,5	-5,6	88,0	79,7
Стеатитовая керамика	2,0	—	90,1	68,8
Пемза	4,1	—	62,5	70,0
Корунд	4,0	+4,8	69,0	75,0
Оксид магния	4,6	+4,8	6,0	87,0
γ -Оксид алюминия	4,0	+4,8	30,4	73,0
Фосфатированная γ -оксид алюминия	4,0	-8,2	81,8	73,0

Изучение активности серебряных катализаторов на носителях различной природы (табл. 1) показывает, что селективность процесса действительно зависит именно от кислотно-основных свойств носителя, поскольку и на носителях неалюмосиликатной природы (оксид магния, корунд, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$) эта зависимость сохраняется. Таким образом, природа носителя кислотно-основных свойств не имеет значения.

Из приведенных данных следует, что получение низкопроцентных серебряных катализаторов окисления метанола, обладающих удовлетворительными свойствами, возможно лишь на носителях кислой природы. Наиболее подходящим носителем из перечисленных является алюмосиликатная керамика, которая в наименьшей мере инициирует процессы глубокого окисления метанола и обладает при этом высокой механической прочностью, необходимой удельной поверхностью (1—3 м²/г). Немаловажна и доступность этого вещества, широко применяемого для изготовления радиотехнической керамики, поэтому дальнейшие исследования проводились на серебряно-керамических катализаторах.

На рис. 2 представлена зависимость конверсии метанола от концент-

Таблица 2

Селективность окисления метанола в формальдегид и конверсия метанола на серебряно-керамических катализаторах, полученных методом осаждения. Концентрация серебра 1 масс. %

Состав пропитывающего раствора при создании центров осаждения	Селективность по CH_2O , %	Конверсия метанола, %
Смесь резинатов серебра и алюминия	89,5	77,5
Смесь резинатов серебра и титана	88,5	75,7
Смесь резинатов серебра и цинка	87,3	79,1
Резинат серебра	88,7	75,0
Нитрат серебра	89,6	83,8
Коллоидный раствор серебра	87,1	78,2

рации серебра в серебряно-керамических катализаторах, приготовленных тремя описанными методами. Видно, что независимо от способа приготовления конверсия метанола приблизительно постоянна, если концентрация серебра выше 1—2 %. Селективность при этом сохраняется в пределах 80—90 %. Тот же вывод можно сделать из табл. 2, в которой приведены данные о каталитической активности серебряно-керамических катализаторов, полученных различными вариантами способа осаждения.

При концентрации серебра выше 1,5 % перестает изменяться и константа скорости изотопного обмена кислорода на серебряно-керамических катализаторах независимо от способа их приготовления (рис. 3), что говорит о достижении постоянства активности единицы поверхности металла.

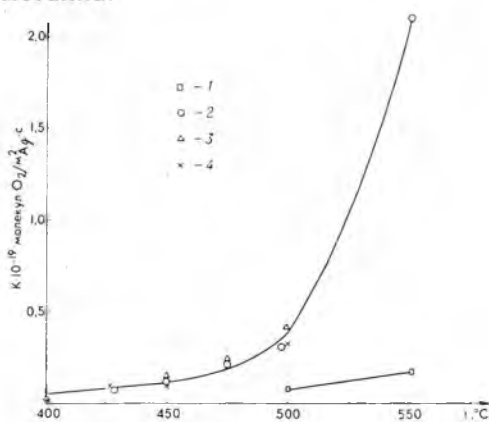


Рис. 3. Зависимость константы скорости изотопного обмена кислорода O^{18} — O^{16} от температуры на катализаторе Ag/алюмосиликатная керамика, полученном методом осаждения (1—3) и пропиткой коллоидным раствором серебра (4):

1, 2, 3, 4 — концентрация серебра 0,07; 1,5; 9,5 и 1,5% соответственно

щения всего подводимого метанола, и дальнейший рост содержания металла не сказывается на активности катализатора. Минимальное содержание серебра определяется характером распределения металла по поверхности носителя и его дисперсностью. Еще раз следует отметить, что приведенные рассуждения верны в предположении инертности носителя по отношению к побочным процессам глубокого окисления метанола.

Таким образом, с точки зрения создания активных в начальный период катализаторов с низким содержанием серебра способ введения металла не имеет значения. Также не обязательно добиваться наивысшей дисперсности серебра на уровне единиц нанометров. Приемлемый размер частиц металла может составлять 100—200 нм, а получение и стабилизация частиц такого размера зависит от метода синтеза. При объемном распределении металла этот уровень дисперсности достигается путем регулирования условий формирования золя. При поверхностном нанесении препятствовать образованию макроагрегатов, особенно при перегревах выше температуры плавления серебра, можно путем введения серебра из двойных солей или комплексов, содержащих ионы металлов, образующих при разложении термостойкие оксиды [6].

Исходя из сказанного можно сформулировать основные требования к носителю и способу приготовления низкопроцентных серебряных катализаторов.

1. Необходимо соблюдать равномерность распределения металла по поверхности и объему носителя. В этом случае металл наименее склонен

Полученные данные о достижении постоянства активности серебряных катализаторов достаточно легко объяснить, если учесть, что процесс окисления метанола в формальдегид в указанных условиях протекает во внешней диффузионной области, т. е. скорость процесса лимитируется скоростью подвода реагентов к внешней поверхности гранул катализатора. Под внешней поверхностью следует понимать всю поверхность катализатора, доступную реагентам в режиме молекулярной диффузии. Сюда следует отнести и поверхность крупных пор, преобладающих в носителях с низкой удельной поверхностью, которые применяются в процессах парциального окисления. С повышением концентрации серебра поверхность серебра достигает величины, необходимой для превращения

к спеканию благодаря пространственному разделению его частиц. Кроме того, при обновлении поверхности катализатора за счет истирания структура поверхности сохраняется.

2. Стабилизация дисперсности металла должна сохраняться на определенном уровне, достаточно высоком, чтобы обеспечить минимально необходимую поверхность серебра. Это условие выполняется при равномерном нанесении уже готовых частиц серебра, например, из коллоидных растворов, когда агрегации частиц серебра препятствуют геометрические барьеры на поверхности носителя. При нанесении пропиткой растворами солей серебра и последующем их разложении возможно интенсивное спекание металла, однако оно может быть заторможено путем одновременного формирования серебряных частиц и термостойких оксидов.

3. Свободная поверхность носителя не должна инициировать процессы глубокого окисления, для чего носитель должен обладать выраженными кислотными свойствами.

Список литературы

1. Брайлковский С. М., Трофимова И. В., Темкин О. Н., Дыкина Л. И. // Хим. пром. 1978. № 7. С. 490.
2. Атрощенко В. И., Кленишева Л. Д. // Катализ и катализаторы. 1970. Вып. 6. С. 70.
3. Матвейчук С. В., Макадун В. Н. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 8. С. 733.
4. Бранецкий Г. А. Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1982. № 3. С. 20.
5. Натансон Э. М. Коллоидные металлы. Киев, 1959.
6. Борисова Н. М., Бранецкий Г. А., Макадун В. Н., Матвейчук С. В., Потапович А. К. // Тез. науч. конференц. проф.-препод. состава, посвященной 60-летию БГУ имени В. И. Ленина. Минск, 1982. С. 124.

УДК 536.42

*Л. М. ВОЛОДКОВИЧ, Г. С. ПЕТРОВ,
Р. А. ВЕЧЕР, А. А. ВЕЧЕР*

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭНТАЛЬПИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТЕТРАФТОРОБОРАТОВ НАТРИЯ И АММОНИЯ

Тетрафторобораты щелочных металлов и аммония, существующие при комнатной температуре в орторомбической модификации, при повышении температуры могут переходить в кубическую [1—4]. Исключение составляет NaBF_4 , для которого высокотемпературная фаза является ромбической [5]. Проведенное в работе [3] сопоставление данных различных авторов по температуре и энтальпии фазовых превращений тетрафтороборатов щелочных металлов и аммония показывает, что они заметно различаются. Одним из методов, позволяющих достаточно надежно определять температуру и энтальпию фазового превращения соединения, является измерение теплоемкости. Ранее нами измерена теплоемкость и энтальпия фазового превращения тетрафторобората калия [6]. Для тетрафтороборатов других щелочных металлов данные по прямому определению теплоемкости выше комнатной температуры отсутствуют. Известна лишь работа [7] по измерению низкотемпературной теплоемкости соединения NH_4BF_4 .

Целью настоящей работы явилось измерение теплоемкости NaBF_4 и NH_4BF_4 методом тройного теплового моста и определение энтальпии фазовых превращений этих соединений методом дифференциального термического анализа.

Образцы соединения NaBF_4 готовили перекристаллизацией реактива марки ч. д. а. из подкисленного плавиковой кислотой водного раствора. Тетрафтороборат аммония получали аналогично [8] взаимодействием