

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

Князев^{1,2} А.С., Шмотин В.С.², Магаев О.В.², Салаев М.А.², Малышева М.А.²,
Водянкина О.В.² Курина^{1,2} Л.Н.

¹Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

²Томский госуниверситет, г. Томск, Россия

В последние 7 – 10 лет интерес к процессам парциального окисления спиртов на металлических катализаторах неуклонно возрастает. В первую очередь, это связано с высокой ценностью получаемых продуктов, которые используются практически во всех областях индустрии. Одним из важнейших направлений работ по изучению этих процессов является создание и усовершенствование каталитических систем, используемых для повышения выхода целевых продуктов.

Наиболее эффективным катализатором для процессов окисления спиртов в альдегиды и кислоты является серебро, как массивное, так и нанесенное на различные носители. Одним из путей повышения активности серебра в каталитическом окислительном процессе является использование специальных веществ – промоторов, среди которых чаще всего используются щелочные металлы, соединения фосфора и галогены. Роль галогенсодержащих соединений, используемых в качестве промоторов для катализаторов процессов парциального окисления органических соединений, наименее изучена в литературе. Известно, что добавки метилйодида в реакционную смесь процесса парциального окисления метанола в формальдегид позволяют снизить долю глубокого окисления спирта до CO₂. Однако, процессы, протекающие на поверхности катализатора под действием йодсодержащего промотора, окончательно не установлены. Ввиду малой изученности механизма действия галогенсодержащих промоторов, актуально подробное исследование закономерностей и механизма процессов окисления спиртов в присутствии соединений VII группы Периодической системы.

Как показали исследования, введение в состав реакционной смеси процесса окисления этиленгликоля в глиоксаль небольших количеств йодистого этила позволяет повысить селективность по глиоксалу на 5 – 15%, в зависимости от условий ведения процесса. При этом конверсия этиленгликоля практически не изменяется, что свидетельствует об уменьшении концентрации центров неселективного окисления спирта на поверхности серебряного катализатора.

Для исследования механизма промотирующего действия в работе использован комплекс физико-химических методов исследования, включающий методы термопрограммированной десорбции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, растровой электронной микроскопии. Обнаружено, что воздействие галогенсодержащего промотора, добавляемого к реакционной смеси приводит к значительному изменению электронного состояния поверхности серебряного катализатора. Показано, что конкурирующее с адсорбцией кислорода взаимодействие йода с поверхностью катализатора приводит к снижению концентрации оксида серебра, являющегося высокоактивным центром, ответственным за глубокое окисление спирта.

Установлено, что серебряные образцы при добавлении промотирующих добавок, отличаются большей устойчивостью к действию реакционной среды. Обнаружено, что введение в смесь реагентов йодсодержащих соединений позволяет увеличить эффективность катализаторов за счет снижения доли побочных процессов. Использование современных физико-химических методов исследования позволило детализировать механизм действия промоторов.

Работа поддержана грантом Администрации Томской области (договор №139 от 23.10.04) «Разработка новых катализаторов процесса получения глиоксаля – ценного продукта органического синтеза»