

Фролов Д.П.,
студент

4 курс, факультет «Неорганической химии и технологии»
Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, г. Иваново

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛОВО-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОИЗВОДСТВЕ МЕТИЛФОРМИАТА

Аннотация: Статья посвящена механо-химическому получению катализаторов на основе оксида олова (IV) и $h\text{-MoO}_3$. Катализатор применяется в процессе получения метилформиата. В статье приведены данные рентгенофазного анализа полученных образцов с различным соотношением SnO_2 и $h\text{-MoO}_3$. Также проведён анализ полученных результатов.

Ключевые слова: Катализатор, механическая активация, оксид молибдена, оксид олова, метилформиат.

Annotation: The article is devoted to the mechanochemical production of tin (IV) oxide and $h\text{-MoO}_3$ catalysts. The catalyst is used in the process of producing methyl formate. The article presents the data of x-ray phase analysis of the obtained samples with different ratios of SnO_2 and $h\text{-MoO}_3$. An analysis of the results was also carried out.

Key words: Catalyst, mechanical activation, molybdenum oxide, tin oxide, methyl formate.

Метилформиат может быть использован для получения ряда полезных производных продуктов: муравьиной, уксусной, пропионовой кислоты и их эфиров, а также различных формамидов. Первое сообщение о дегидрировании метанола в присутствии медьсодержащего катализатора для получения метилформиата относится к 20-м годам XX века.



Метилформиат получают путем дегидрирования метанола в газовой фазе при температуре 150-350⁰С и атмосферном давлении в присутствии медьсодержащего катализатора, содержание элементов в котором, в пересчете на металлы, составляет, ат.‰: медь 10-30, цинк 10-50, алюминий, и/или хром, и/или цирконий, или кремний. Первая пилотная установка получения метилформиата была построена в 1979 году японской фирмой Mitsubishi Gas Chemicals (MGC) на основе медьцинковых катализаторов, запатентованных в 1978г. Степень конверсии дегидрирования MeOH в МФ составляет 63% и селективность 68% при температуре 300⁰С. На рисунке 1.6 представлена принципиальная технологическая схема дегидрирования метанола в газовой фазе. Процесс осуществляется в реакторе с наружным обогревом. Выходящий поток охлаждается и поступает в сепаратор. В адсорбере охлажденный метанол направляется вверху колонны, для полной регенерации низкокипящих продуктов. Газ, полученный из сепарационной колонны, содержит 90-92% H₂, 8-10% CO, следы CO₂ и CH₄. Жидкие продукты из сепаратора и адсорбера поступают в колонну, где отделяется чистый метилформиат.

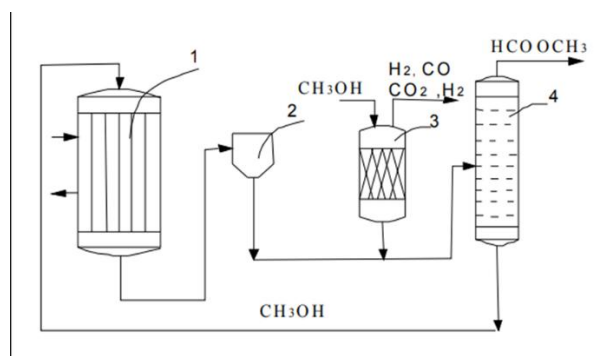


Рисунок 1. Технологическая схема дегидрирования метанола

Оксиды олова и молибдена применяются в качестве катализаторов и их компонентов для различных химических реакций, в том числе, при парциальном окислении бензола, пропена до ацетона в присутствии воды, а также при дегидрировании и окислении метанола в формальдегид и метилформиат. Во многих реакциях, протекающих на поверхности металлов и их оксидов, наибольшая активность наблюдается при использовании не индивидуальных

оксидов, а их твердых растворов. Так, например, при окислении метанола в формальдегид активной фазой является твердый раствор молибдата железа с избыточным содержанием оксида молибдена. В работе отмечается, что твердый раствор $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ проявляет высокую каталитическую активность при дегидрировании метанола. Выявлено влияние условий приготовления олово-молибденовых катализаторов на их фазовый состав и каталитическую активность. Установлено, что взаимное растворение оксидов олова и молибдена приводит к существенному повышению их активности и селективности в реакции избирательного окисления пропилена в ацетон. Проведенная в работе оценка свойств твердых растворов на основе SnO_2 и MoO_3 в качестве катализаторов для окисления углеводородов указывает на то, что каталитическая активность может быть связана с оксидами олова и молибдена, состоящими из слабокристаллических структур оксида олова, содержащих высокие концентрации молибдена. Эти каталитически активные фазы подвергаются частичному разложению во время каталитической реакции с сопутствующей сегрегацией оксида молибдена (VI) и потерей кислорода, что приводит к образованию анионных вакансий. Известно, что механическая активация не только увеличивает реакционную способность твердого тела, но и инициирует протекание твердофазных процессов или значительно снижает температуру последующей термической обработки. Кроме того, механическая активация позволяет значительно увеличить каталитическую активность получаемых контактов, а также изменяет их активность и селективность.

Результаты рентгенофазового анализа системы $\text{SnO}_2\text{-h-MoO}_3$ при различных соотношениях, полученных путём механической активации и прокаливании

Рисунок 2. Соотношение 1:9

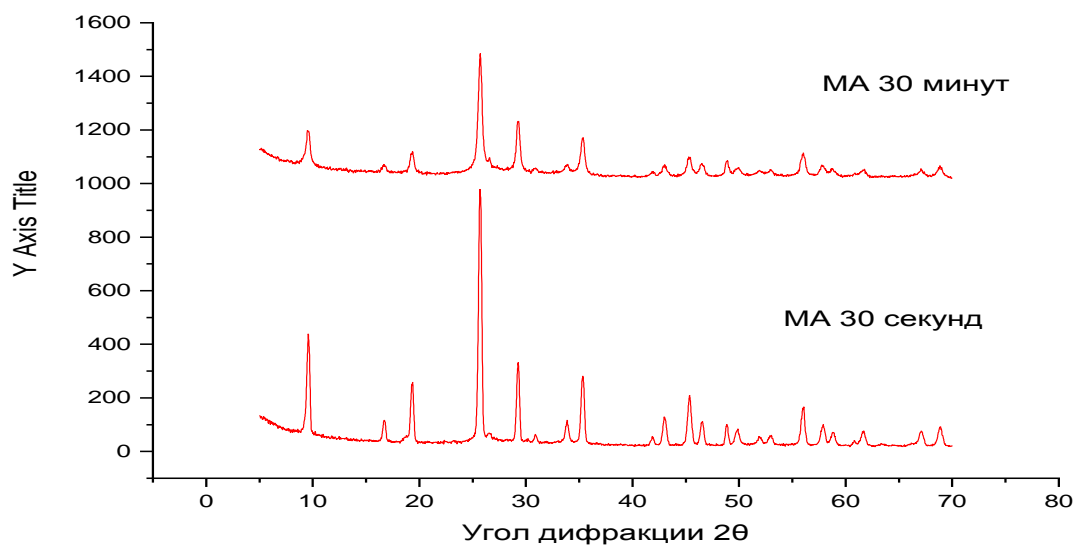


Рисунок 3. Соотношение 2:8

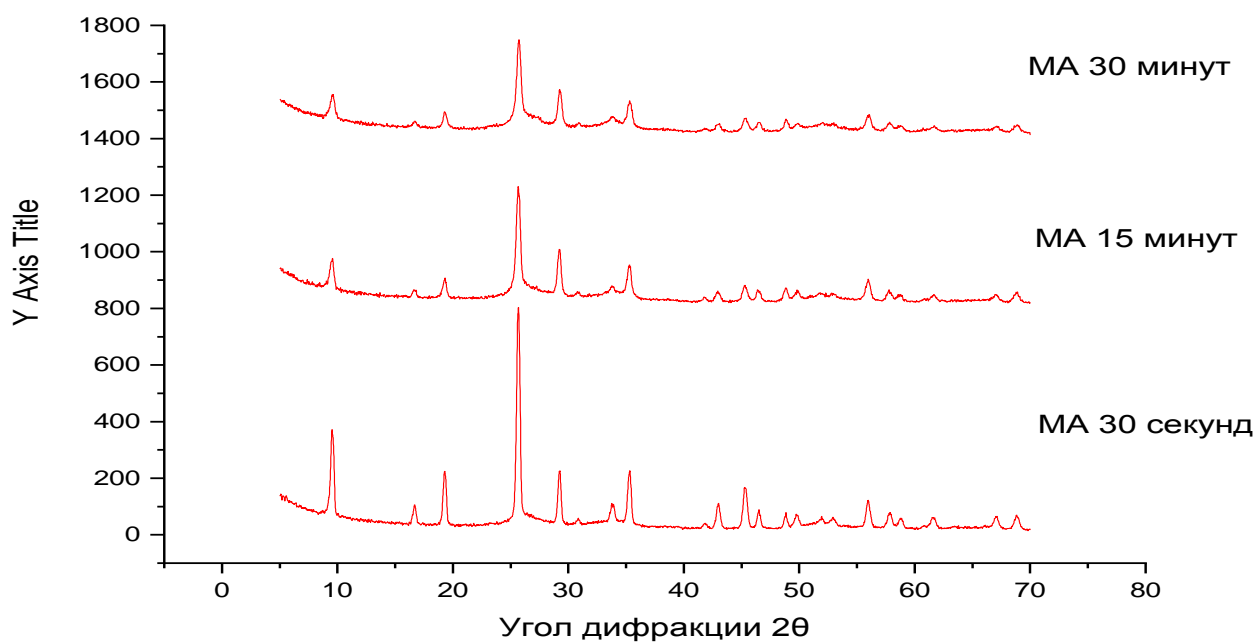


Рисунок 4. Соотношение 3:7

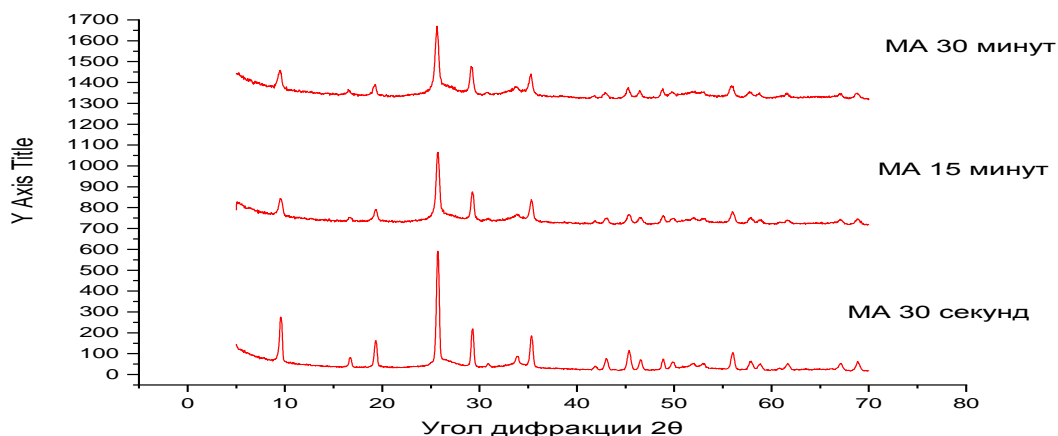


Рисунок 5. Соотношение 4:6

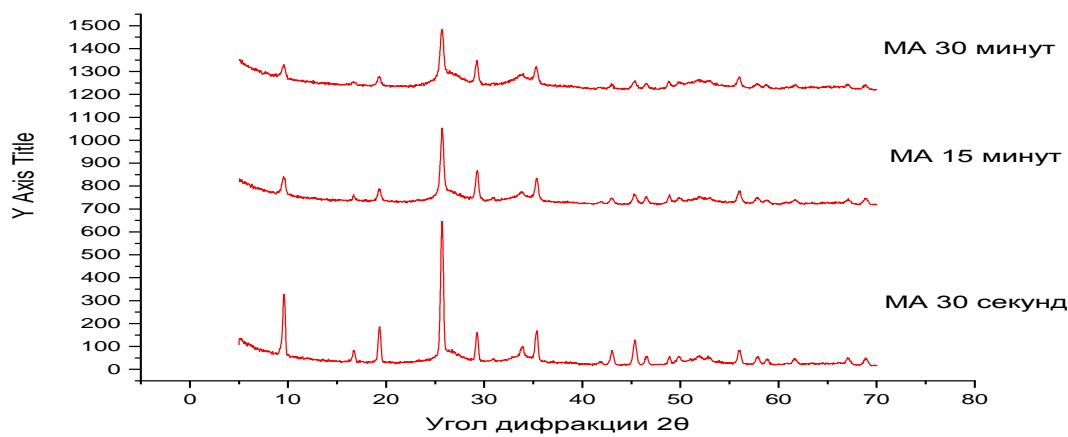
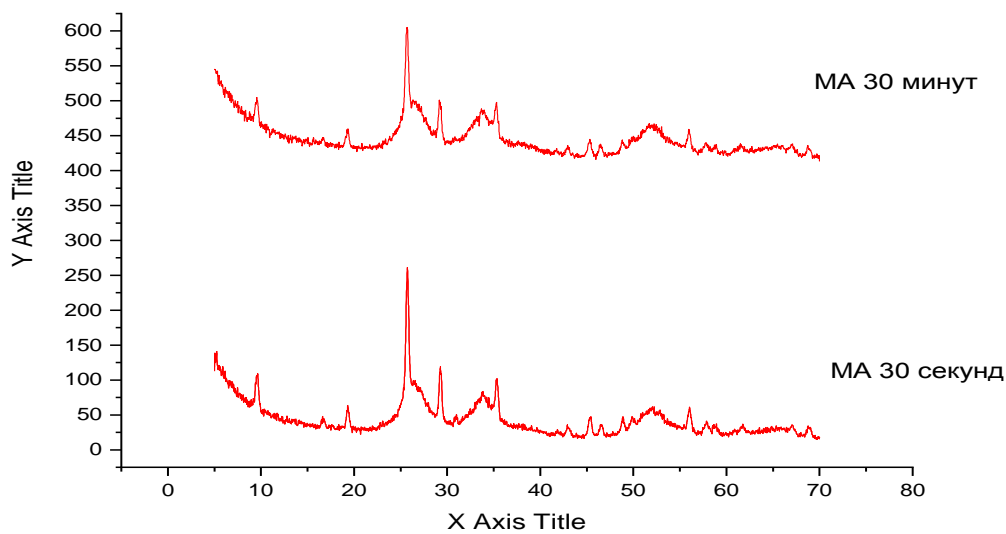


Рисунок 6. С 5:5



В процессе совместной механической активации оксидов молибдена и олова происходит постепенное уменьшение характерных рефлексов фазы оксида молибдена при увеличении интегральной интенсивности рефлексов фазы оксида олова. Такое неоднозначное изменение интенсивности характерных рефлексов MoO_3 и SnO_2 свидетельствует не только о процессах измельчения и искажения кристаллической структуры индивидуальных оксидов, но и об образовании совместного нанодисперсного соединения. Кроме того характерные рефлексы фазы SnO_2 постепенно смещаются в сторону меньших углов. Это свидетельствует о том, что кристаллическая структура оксида олова деформируется, а параметры решетки постепенно уменьшаются. Увеличение доли оксида молибдена приводит к наличию свободного $h\text{-MoO}_3$ в смеси подвергнутой механической активации.

Таким образом, установлено, что в процессе механической активации происходит интенсивное измельчение, разрыв и деформация связей М - О, а также образование твердого раствора внедрения атомов молибдена в структуре SnO_2 .

Использованные источники:

1. Дао, К.К. Получение катализаторов переработки метанола в формальдегид, метилформиат и диметиловый эфир: дис. канд. тех. наук: 05.17.01 / Дао Киен Кьонг. – Иваново, 2019. – 104-107 с.