

Metanolio ir metilacetato sąveika su CuO ceolito NaX paviršiuje

A. Urbutis, G. Dabrilaitė-Kudžmienė, S. Kitrys

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas aurimas.urbutis@ktu.lt

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.57.1-2.548>

Gauta 2011 m. kovo 30 d.; priimta spaudai 2011 m. birželio 6 d.

Įvertinta metanolio ir metilacetato sąveikos su sluoksninio absorbento–katalizatoriaus CuO / NaX aktyviuoju komponentu – vario(II) oksidu – galimybė. Cheminių reakcijų termodinaminiais skaičiavimais nustatyta, kad metanolis ir metilacetatas skaičiuotame 25–325 °C temperatūrų intervale gali spontaniškai reaguoti su CuO. Dujų chromatografijos su masių spektroskopija analize nustatyta, kad po desorbcijos proceso 200 °C temperatūroje adsorbatai išliko stabilūs. Rentgeno difrakcinės analizės rezultatai parodė, kad po metanolio desorbcijos 200 °C temperatūroje katalizatoriaus fazinė sudėtis nepakito. Vienalaikės terminės analizės metodu nustatyta, kad 280 °C temperatūroje, vykstant metanolio desorbcijai, ir 270 °C temperatūroje, vykstant metilacetato desorbcijai, adsorbatais prisotinto CuO / NaX DSK kreivėse atsiranda egzoterminiai efektai. Jie gaunami dėl termodinamiškai galimų absorbento–katalizatoriaus aktyviojo komponento CuO ir adsorbatų oksidacijos–redukcijos reakcijų.

Įvadas

Absorbentai–katalizatoriai, naudojami lakiųjų organinių junginių (LOJ) nukenksminimui [1, 2], turi pasižymėti didele adsorbcine geba, kataliziniu aktyvumu bei selektyvumu, mechaniniu ir terminiu stabilumu. Be to, katalizatorius ir jo sudedamosios dalys neturi reaguoti su reakcijoje dalyvaujančiais komponentais arba galutinėje reakcijos stadijoje turi regeneruotis. Kitu atveju, po keleto absorbento–katalizatoriaus darbo ciklų, sumažės jo efektyvumas ir naudojimo trukmė.

Kauno technologijos universiteto (KTU) Fizikinės chemijos katedroje atliktais tyrimais [3–5] nustatyta, kad sluoksniniai absorbentai–katalizatoriai, kuriuose CuO įvairiais būdais disperguotas nešiklių (Al₂O₃ ir ceolitų NaA, NaX, CaA, CaX) paviršiuje, pasižymi dideliu aktyvumu alkoholių ir acetatų garų oksidavimo iki mažai kenksmingų ar nekenksmingų junginių – CO, CO₂ ir H₂O – reakcijoje. Remiantis *Mars van Krevelen* mechanizmu [6], CuO paviršiuje adsorbuotas didelis kiekis judrių deguonies radikalų gali lengvai dalyvauti organinių junginių oksidavimo reakcijoje. Ir priešingai, redukuota aktyvaus komponento forma (Cu ar Cu₂O) aukštesnėje temperatūroje fiksuotų deguonį, dėl to sumažėtų katalizinis aktyvumas.

Tęsiant KTU Fizikinės chemijos katedroje susintetintų katalizatorių savybių tyrimus [3–5, 7], šiame darbe nustatytas sluoksninio absorbento–katalizatoriaus CuO / NaX stabilumas [3, 5] metanolio ir metilacetato katalizinio oksidavimo sąlygomis (uždegimo temperatūra ~200 °C) bei įvertinta katalizatoriaus aktyviojo komponento CuO redukcijos metanolio ir metilacetatu galimybė.

Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

Darbe naudoti chemiškai arba analitiškai grynai prekybiniai reagentai. Analitiškai grynas firmos *PENTA* (Čekija) metanolis (grynumas ≥ 99,8 %) bei analitiškai grynas firmos *SIGMA–ALDRICH* (Vokietija) metilacetatas (grynumas ≥ 99,0 %). Inertinės dujos – azotas (grynumas ≥ 99,99 %). Sluoksninis adsorbentas–katalizatorius CuO / NaX pagamintas iš firmos *POLSKIE OD-CZYNNIKI CHEMICZNE* (Lenkija) Cu(NO₃)₂·3H₂O ir iš „Chimreaktivkomplekt“ gamyklos (Rusija) NaX ceolito (porų skersmuo 1,3 nm) [3]. Aktyvaus komponento CuO kiekis katalizatoriuje 9,61 %. Katalizatoriaus savitasis paviršiaus plotas $S_{BET} = 520,8 \text{ m}^2/\text{g}$, vyraujančios poros yra 2,0–2,3 nm skersmens.

Teorinių metanolio ir metilacetato reakcijų su CuO vyksmo galimybė nustatyta apskaičiavus šių reakcijų Gibso energijos pokytį 25–325 °C temperatūrų intervale.

Visi reakcijų termodinaminiai potencialai apskaičiuoti iš reakcijos dalyvių susidarymo termodinaminio potencialų:

$$\Delta_r X = \sum n_i \cdot \Delta_f X_{prod,i} - \sum n_i \cdot \Delta_f X_{reag,i};$$

čia $\Delta_r X$ – reakcijos termodinaminio potencialo pokytis, n_i – komponento stochiometrinis koeficientas, $\Delta_f X_{prod,i}$ – reakcijos produktų susidarymo termodinaminis potencialas, $\Delta_f X_{reag,i}$ – reaguojančių medžiagų susidarymo termodinaminis potencialas.

Šilumos talpos pokytis reakcijos metu skaičiuojamas pagal formulę [8]:

$$\Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r b \cdot T + \Delta_r c \cdot T^2 + \frac{\Delta_r c'}{T^2};$$

čia $\Delta_r C_p$ – šilumos talpos pokytis reakcijos metu, J/(mol·K), $\Delta_r a$, $\Delta_r b$, $\Delta_r c$, $\Delta_r c'$ – šilumos talpos pokyčio priklausomumo nuo temperatūros koeficientai, T – temperatūra, K.

Kai $\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0$, pagal Kirchhofo lygtį nustatytas konstantos H_0 dydis:

$$\Delta_r H_T^0 = H_0 + \int \Delta_r C_p dT;$$

$$H_0 = \Delta_r H_T^0 - \Delta_r a \cdot T - \frac{\Delta_r b \cdot T^2}{2} - \frac{\Delta_r c T^3}{3} + \frac{\Delta_r c'}{T};$$

čia $\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0$, – reakcijos šilumos pokytis 298 K temperatūroje.

Hipotetinių metanolio ir metilacetato reakcijų su aktyviuoju katalizatoriaus komponentu CuO Gibso energijos pokyčio priklausomybė nuo temperatūros apskaičiuota pagal skaitmeninę išraišką, kuri išvesta iš Van Hoffo izobaros $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}$ ir Gibso energijos priklausomybės nuo pusiausvyros konstantos $\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p$ lygčių.

$$\int d \ln K_p = \int \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2} dT;$$

$$-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} = \int \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2} dT;$$

$$\Delta_r G_T^0 = H_0 - \Delta_r a T \ln T - \frac{\Delta_r b T^2}{2} - \frac{\Delta_r c T^3}{6} -$$

$$-\frac{\Delta_r c'}{2T} - C_{\text{int}} RT;$$

čia K_p – pusiausvyros konstanta, R – universalioji dujų konstanta, $\Delta_r G_T^0$ – Gibso energijos pokytis temperatūroje T , kJ/mol.

Kai $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r G_{298}^0$, nustatytas integravimo konstantos C_{int} dydis.

Desorbuotų medžiagų kokybinė analizė buvo atlikta firmos *Perkin–Elmer Clarus 500* dujų chromatografu su masių detektoriumi. Naudota *ELITE–5MS* 30 m ilgio, 0,25 mm vidinio skersmens bei 0,25 µm adsorbento sluoksnio storio kapiliarinė kolonėlė. Įleidimo kameros temperatūra 250 °C, analizei imamas dujinio bandinio tūris – 1 cm³. Chromatografo kolonėlės darbo pradinė temperatūra buvo 40 °C, tokios sąlygos išlaikomos 5 min. Vėliau temperatūra didinama 10 °C/min greičiu iki 150 °C ir palaikoma 6 min. Dujos nešėjos – He (grynumas > 99,996), kurių greitis 1 ml/min. Masių detektoriuje naudojama jonizacija elektronų smūgiu (EI – *electron impact*). Masių detektoriaus elektronų srauto energija 70 eV.

Rentgeno difrakcinė analizė (RDA) atlikta difraktometru *DRON–6*. Analizės metu buvo naudota CuK_α spinduliuotė, Ni filtras, o detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°. Difrakcijos kampas 2θ registruotas 3–70 ° ribose. Intensyvumo matavimo žingsnyje trukmė – 0,5 s, anodinė įtampa $U_a = 30$ kV, srovės stiprumas $I = 20$ mA.

Vienalaikė terminė analizė (VTA) buvo atlikta *NETZSCH STA 409 PC/PG* analizatoriumi. Analizė buvo atliekama 30–300 °C temperatūrų intervale, temperatūrą keliant 10 °C/min greičiu. Analizei buvo naudojami Al tigliai. Tiriamojo bandinio masė 23,12–28,70 mg.

Hipotetiškai galimose reakcijose dalyvaujančių komponentų susidarymo termodinaminiai potencialai pateikti 1 lentelėje.

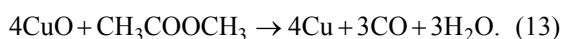
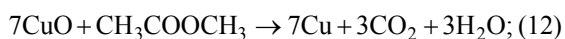
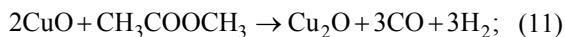
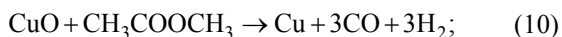
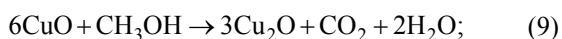
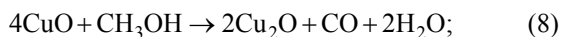
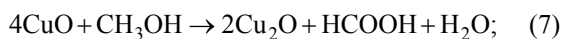
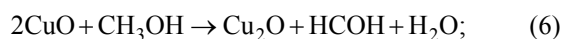
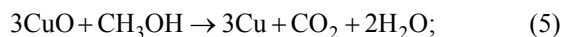
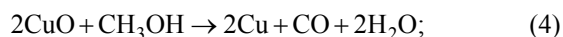
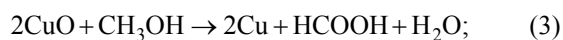
1 lentelė. Medžiagų susidarymo termodinaminiai parametrai [8]

Medžiaga	Susidarymo šiluma $\Delta_r H_{298}^0$, kJ/mol	Entropija ΔS_{298}^0 , J/(mol·K)	Gibso energija $\Delta_r G_{298}^0$, kJ/mol	Šiluminės talpos priklausomumo nuo temperatūros koeficientai			
				a	b	$c' \cdot 10^5$	$c \cdot 10^{-5}$
CuO	-162,00	42,63	-134,26	43,83	0,01677	-5,88	0
Cu ₂ O	-173,18	92,93	-150,56	56,57	0,02929	0	0
Cu	0	33,14	0	22,64	0,00628	0	0
CO	-110,53	197,55	-137,15	28,41	0,00410	-0,46	0
CO ₂	-393,51	213,66	-394,37	44,14	0,00904	-8,54	0
H ₂	0	130,52	0	27,28	0,00326	0,50	0
H ₂ O	-241,81	188,72	-228,61	30,00	0,01071	0,33	0
CH ₃ OH	-201,00	239,76	-162,38	15,28	0,10520	0	-3,104
HCOH	-115,90	218,78	-109,94	18,82	0,05838	0	-1,561
HCOOH	-378,80	248,77	-351,51	19,40	0,11280	0	-4,750
CH ₃ COOCH ₃	-409,965	195,52	-336,029	29,12	0,17503	0	2,250

Rezultatai ir jų aptarimas

Vykstant įvairiems kataliziniams procesams svarbu nustatyti galimą adsorbuojamų medžiagų ir katalizatoriaus aktyviojo komponento sąveiką. Dėl cheminės sąveikos pakitus struktūrai, gali sumažėti katalizatoriaus aktyvumas. Todėl svarbu, kad katalizatoriaus aktyvusis komponentas nereaguotų su adsorbatais.

Desorbcijos metu teoriškai galimos reakcijos adsorbento–katalizatoriaus CuO / NaX paviršiuje, kai adsorbentas yra metanolis arba metilacetatas:



Pirmoji reakcija – metanolio terminio skilimo reakcija, kurios metu susidaro anglies monoksidas ir vandenilis. Visos kitos reakcijos – hipotetinės oksidacijos–redukcijos reakcijos, kurių metu CuO būtų redukuojamas iki Cu arba Cu₂O, o metanolis ar metilacetatas būtų oksiduojami iki metanalio, skruzdžių rūgšties, CO arba CO₂, kartu susidarant vandens garams arba vandeniliui.

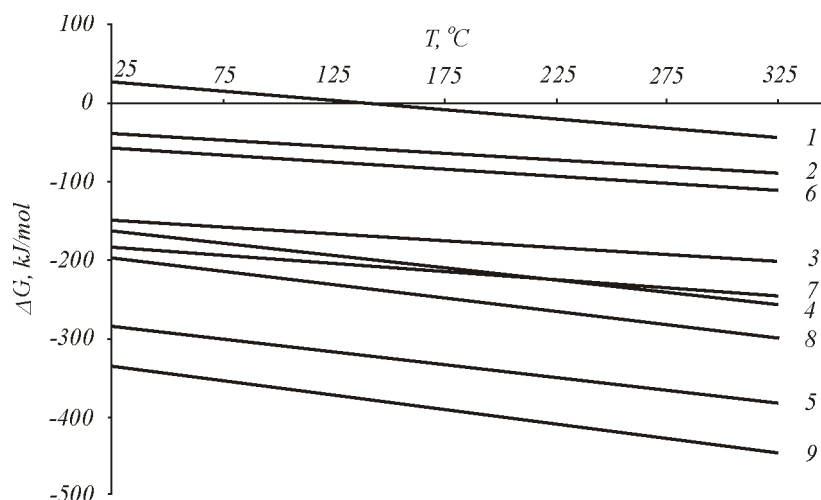
Teorinių reakcijų vyksmo galimybė nustatyta naudojantis apskaičiuotomis reakcijų termodinaminių potencialų pokyčių vertėmis (2 lent.).

2 lentelė. Reakcijų termodinaminių potencialų pokyčiai

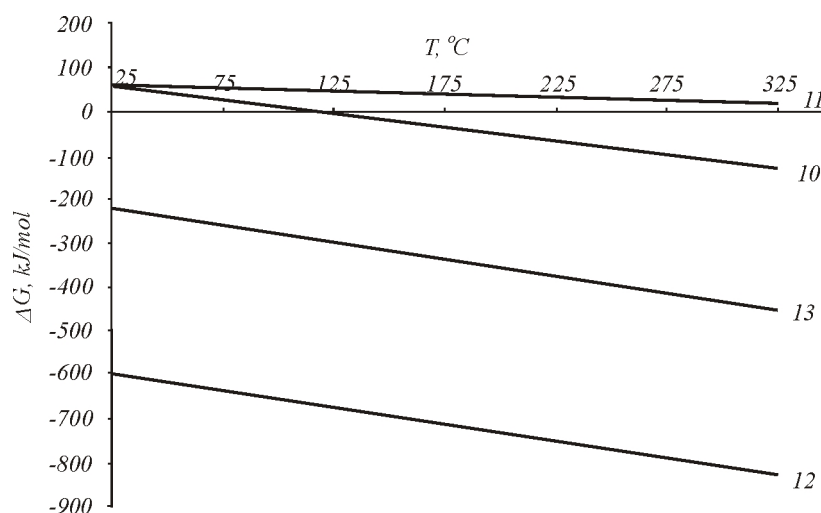
Reakcija	Entalpijos pokytis $\Delta_r H_{298}$, kJ/mol	Entropijos pokytis $\Delta_r S_{298}$, J/(mol·K)	Gibso energijos pokytis $\Delta_r G_{298}$, kJ/mol	Šiluminės talpos priklausomumo nuo temperatūros koeficientai				H_0 , kJ/mol	Integravimo konst. C_{int}
				$\Delta_r a$	$\Delta_r b$	$\Delta_r c' \cdot 10^5$	$\Delta_r c'' \cdot 10^{-5}$		
1	90,47	218,83	25,23	67,69	-0,09458	0,540	3,104	74,41	-24,9
2	5,29	158,25	-41,91	12,35	-0,04660	6,210	1,543	5,63	11,1
3	-95,61	178,75	-149,22	-8,26	-0,00267	12,090	-1,646	-88,83	29,3
4	-69,15	316,25	-163,47	30,75	-0,10066	11,960	3,104	-70,10	17,6
5	-190,13	322,87	-286,43	25,29	-0,10621	9,760	3,104	-189,95	22,8
6	-5,89	175,41	-58,21	2,45	-0,04036	12,090	1,543	-0,91	21,3
7	-117,97	213,07	-181,82	-28,06	0,00981	23,850	-1,646	-101,90	49,7
8	-91,51	350,57	-196,07	10,95	-0,08818	23,720	3,104	-83,17	38,0
9	-223,67	374,35	-335,33	-4,41	-0,08749	27,400	3,104	-209,55	53,4
10	240,38	779,2	58,84	116,76	-0,16344	6,000	-2,250	215,05	-14,4
11	74,79	331,6	51,21	153,12	-0,11919	-4,380	-2,250	33,18	-109,7
12	-362,00	945,19	-593,09	44,97	-0,18921	16,530	-2,250	-361,25	65,1
13	0,95	925,33	-224,21	61,35	-0,17256	23,130	-2,250	-1,72	49,3

Nustačius Gibso energijos priklausomumą nuo temperatūros, iš grafinių duomenų (1 ir 2 pav.) matyti, kad skaičiuotame temperatūrų intervale visos oksidacijos–redukcijos reakcijos termodinamiškai galimos, išskyrus (11) reakciją. Reakcijų Gibso energijos pokytis yra nei-

giamas. Metanolio terminio skilimo reakcija (1 reakcija) termodinamiškai galima nuo ~135 °C temperatūros. Metilacetato reakcija (10) su CuO, susidarant Cu, CO ir H₂, spontaniškai gali vykti nuo ~125 °C temperatūros.



1 pav. Metanolio reakcijų (1)–(9) su CuO Gibso energijos priklausomumas nuo temperatūros



2 pav. Metilacetato reakcijų (10)–(13) su CuO Gibso energijos priklausomumas nuo temperatūros

Remiantis šių skaičiavimų duomenimis, darome prielaidą, kad desorbcijos metu gali vykti metanolio ir metilacetato reakcijos su katalizatoriaus aktyviuoju komponentu CuO. Šie skaičiavimai parodo, ar reakcija yra termodinamiškai galima, tačiau nesuteikia informacijos apie galimo proceso greitį ar susidarančių medžiagų kieki. Todėl adsorbatų ir adsorbento–katalizatoriaus CuO / NaX stabilumas desorbcijos metu buvo nustatytas eksperimentiškai.

Ieškant desorbcijos metu susidariusių šalutinių produktų, pirmiausia adsorbentas–katalizatorius CuO / NaX 25 °C temperatūroje buvo prisotinamas metanolio arba metilacetatu iki paviršiaus užpildymo laipsnio $\theta = 1$. Adsorbatų desorbcijos metu 200 °C temperatūroje skirtingais laiko momentais (5, 10, 20 ir 45 min) buvo paimti keturi mėginiai. Atlikus šių mėginių dujų chromatografijos su masių spektroskopija analizę, šalutinių galimų reakcijų produktų neaptikta.

Adsorbatų galimų reakcijų produktų neaptikta ir gautuose desorbuoto metanolio ir metilacetato masių

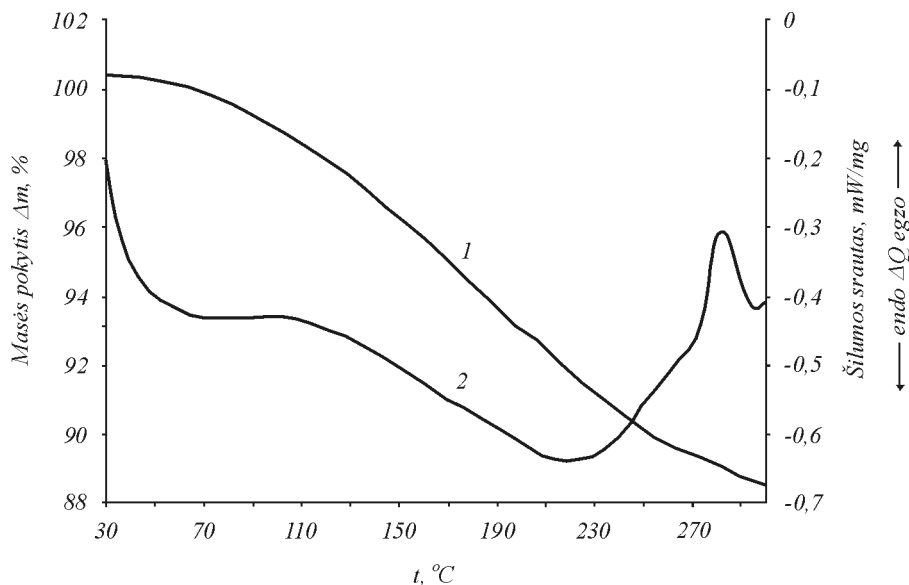
spektruose. Kai masių detektoriaus elektronų srauto energija lygi 70 eV, gaunamas masių spektras tik su metanoliumi ir metilacetatu būdingais skilimo fragmentais.

Adsorbento–katalizatoriaus CuO / NaX stabilumas desorbcijos metu buvo tiriamas taikant viena laikės terminės analizės (VTA) metodą. Atlikus metanolio arba metilacetatu prisotinto adsorbento katalizatoriaus CuO / NaX terminę analizę, iš TG rezultatų (3 ir 4 pav., 1 kr.) matyti, kad CuO / NaX masė dėl adsorbatų desorbcijos tolygiai mažėja visame tirtame temperatūrų intervale.

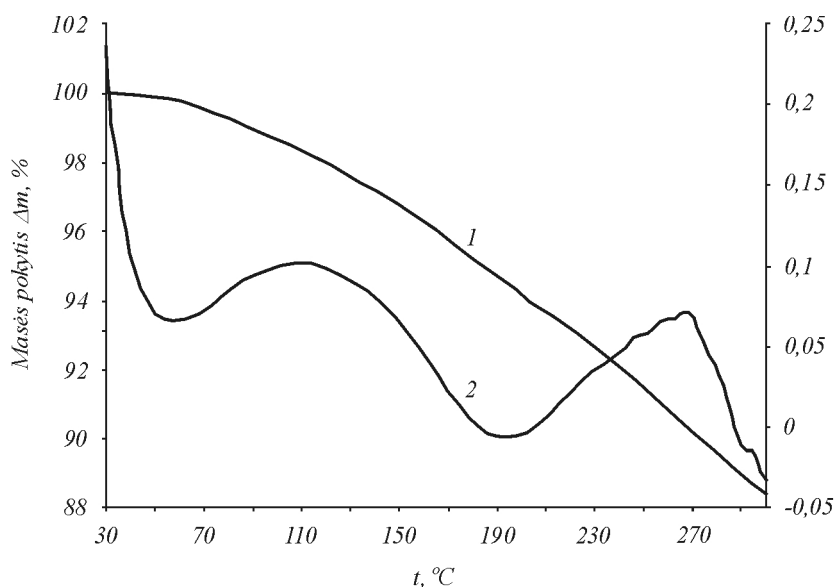
Vienalaikės terminės analizės rezultatai (3 ir 4 pav., 2 kr.) rodo, kad 280 °C, vykstant metanolio desorbcijai, ir 270 °C temperatūroje, vykstant metilacetato desorbcijai, DSK kreivėse atsiranda egzoterminiai efektai. Šie egzoterminiai efektai gaunami dėl galimų adsorbento–katalizatoriaus aktyviojo komponento CuO ir adsorbatų oksidacijos–redukcijos reakcijų. Kadangi efektas egzoterminis, galima teigti, kad metanolio ar metilacetato oksidacijos metu išsiskiria daugiau šilumos negu CuO redukcijos metu. Todėl būtina nustatyti, ar adsorbentas–kata-

lizatorius CuO / NaX po adsorbatų desorbcijos 200 °C temperatūroje liko tokios pat fazinės sudėties, t. y. arba CuO redukcijos metu nesusidarė Cu, arba Cu₂O. Šiuo

tikslu buvo atlikta dviejų bandinių rentgeno difrakcinė analizė.



3 pav. Absorbento–katalizatoriaus CuO / NaX su adsorbuotu metanoliumi vienalaikė terminė analizė: 1 – TG, 2 – DSK



4 pav. Absorbento–katalizatoriaus CuO / NaX su adsorbuotu metilacetatu vienalaikė terminė analizė: 1 – TG, 2 – DSK

Pirmasis bandinys buvo oksiduojančioje aplinkoje (esant O₂) naudotas absorbentas–katalizatorius, antrasis bandinys – CuO / NaX po metanolio desorbcijos proceso inertinėje (N₂) aplinkoje, esant 200 °C temperatūrai. Išanalizavus rentgenografinių tyrimų rezultatus matyti (5 pav.), kad po metanolio desorbcijos rentgenogramoje neatsiranda naujų, absorbentui–katalizatoriui CuO / NaX nebūdingų smailių. Katalizatoriaus fazinė sudėtis po metanolio desorbcijos proceso nepakito.

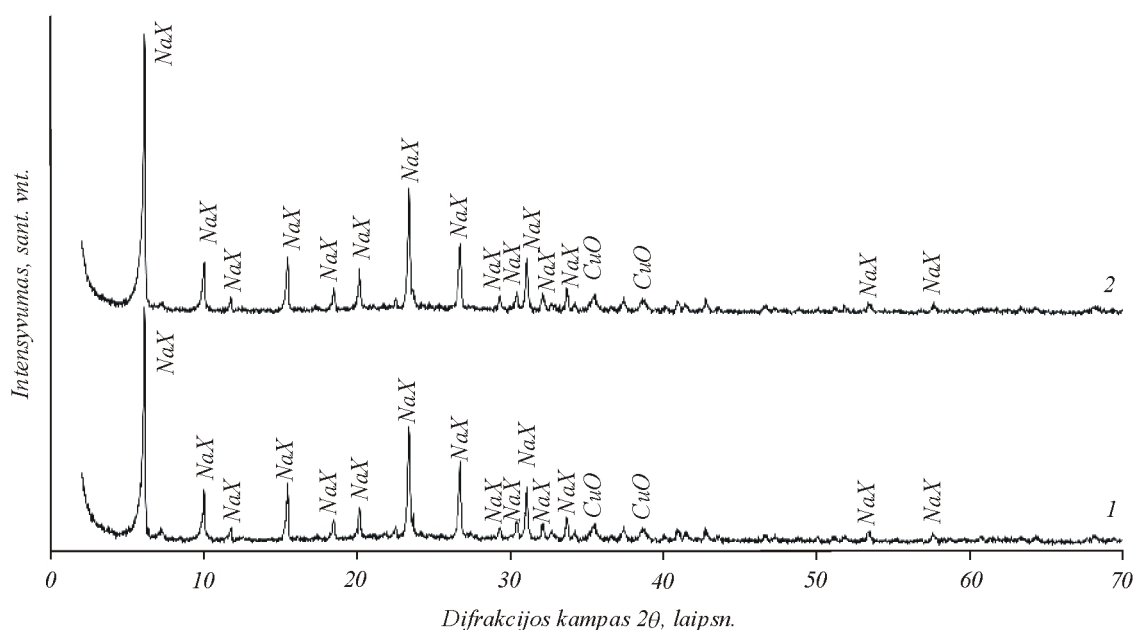
Išvados

Nors termodinaminiai skaičiavimai rodo, kad hipotetinės katalizatoriaus aktyviojo komponento CuO ir adsorbatų reakcijos spontaniškai gali vykti 25–325 °C temperatūrų intervale, fizikiniais analizės metodais nustatyta, kad desorbcijos metu esant 200 °C temperatūrai adsorbatai ir CuO / NaX išlieka stabilūs.

Taikant vienalaikės terminės analizės metodą, eksperimentiškai nustatyta, kad metanolio reakcija su absorbento katalizatoriaus CuO / NaX aktyviuoju komponentu gali vykti esant 280 °C temperatūrai, atitinkamai metil-

acetato – esant 270 °C. Šios temperatūros daug aukštesnės nei katalizinio oksidavimo reakcijos pradžios (katalizatoriaus uždegimo) temperatūra. Todėl CuO redukcija metanoliu arba metilacetatu ceolito NaX paviršiuje nega-

lima: metanolis arba metilacetatas bus suoksiduoti dar nepasiekus galimos adsorbatų ir katalizatoriaus aktyviojo komponento reakcijos temperatūros.



5 pav. Absorbento–katalizatoriaus CuO / NaX rentgenogramos: 1 – eksploatuoto oksiduojančioje aplinkoje, 2 – po metanolio desorbcijos proceso

Literatūra

1. **Greene H. L., Prakash D. S., Athona K. V., Atwood G. A., Vogel C. A.** // *Catalysis Today*. 1996. Vol. 27. P. 289–296.
2. **Greene H. L.** // Combined sorbent / catalyst system. US Patent 5414201. 1995–05–09.
3. **Brazlauskas M.** Sluoksniniai CuO / (NaA, NaX, CaA, CaX) absorbentai–katalizatoriai: sintezė ir savybės (daktaro disertacija). Kaunas, 2009.
4. **Čičinskas K.** Sluoksniniai Me_xO_y / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ absorbentai–katalizatoriai alkoholių garų šalinimo technologijose (daktaro disertacija). Kaunas, 2004.
5. **Jaskūnas A., Kitrys S.** // *Cheminė technologija*. 2010. Nr. 1 (54). P. 36–40.
6. **Ertl G. et al.** *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim, 2008.
7. **Urbutis A., Kitrys S.** // *Cheminė technologija*. 2010. Nr. 2 (55). P. 44–48.
8. **Барон Н. М. и др.** Краткий справочник физико–химических величин. Санкт-Петербург, 1999.

A. Urbutis, G. Dabrilaitė-Kudžmienė, S. Kitrys

METHANOL AND METHYL ACETATE INTERACTION WITH CuO ON ZEOLITE NaX SURFACE

Summary

According to thermodynamic calculations, methanol and methyl acetate can spontaneously interact with CuO. Thermodynamic calculations indicate only the possibility of reaction among system components and provide no information about the reaction kinetics and the amount of the resulting product. The physical methods of analysis (GC–MS, XRD and STA) were also used to determine the possibility of methanol and methyl acetate interaction with the catalytically active component CuO. The results of analysis show that adsorbates and adsorbent–catalyst CuO / NaX are stable during the desorption process at a temperature of 200 °C. Methanol interaction with CuO was noted only at 270 °C and of methyl acetate at 280 °C. The range of these temperatures is much higher than the catalyst ignition temperature. So, there is no possibility of CuO reduction. The total catalytic oxidation of methanol and methyl acetate would be reached at a lower temperature.