

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Селективное окисление формальдегида в муравьиную кислоту на V_2O_5/TiO_2 : *in situ* исследование методами РФЭС и масс-спектрометрии»

Миллер Александр Витальевич, Сараев Андрей Александрович

Введение

Муравьиная кислота ($HCOOH$) является ценным химическим продуктом. В частности, она используется как растворитель при проведении некоторых химических реакций, как сырье для производства лекарственных препаратов, а также в сельском хозяйстве. Промышленный способ получения муравьиной кислоты основан на нагревании CO с порошкообразным гидроксидом натрия под давлением и последующей обработке полученного формиата натрия сильной кислотой (H_2SO_4). Недостатком данного способа является образование наряду с муравьиной кислотой в большом количестве неорганической соли, которая требует дальнейшей утилизации. Т.е. в целом процесс является экологически неблагоприятным.

Альтернативный способ основан на превращении формальдегида в муравьиную кислоту на оксидных катализаторах [1]. Однако, в большинстве случаев наблюдается невысокий выход муравьиной кислоты и широкий набор получаемых продуктов. Исключение составляют нанесенные катализаторы V_2O_5/TiO_2 . В частности, в нашем Институте было показано, что в температурном диапазоне $100-140^\circ C$ данные катализаторы демонстрируют высокую селективность в окислении формальдегида в муравьиную кислоту [2]. В независимости от количества оксида ванадия на поверхности катализатора, селективность по муравьиной кислоте при $120^\circ C$ достигает 95-85% при конверсии формальдегида 35-85%. Напротив, активность катализатора зависит от концентрации оксида ванадия на поверхности катализатора. Наибольшей активностью в реакции окисления формальдегида в муравьиную кислоту обладают монослойные катализаторы V_2O_5/TiO_2 [2].

На основании *in situ* FT-IR исследований [3] и квантово-химического рассмотрения реакции [4] установлена последовательность превращения поверхностных интермедиатов в муравьиную кислоту в условиях окисления формальдегида: диоксиметиленовые комплексы $\rightarrow$ поверхностный формиат $\rightarrow HCOOH$. Энергетические характеристики формиата, в частности прочность связи его с активным центром, определяющие активность в реакции селективного окисления формальдегида, зависят от электронной структуры ванадийсодержащих частиц [3, 4]. Это указывает на важность контроля электронных свойств активного центра. Однако данные об атомной и электронной структуре активного центра, а

также о химическом составе поверхности и приповерхностных слоев катализатора в условиях реакции на сегодняшний день отсутствуют.

Целью данной работы является изучение атомной и электронной структуры активного центра в монослойных ванадий-титановых катализаторах в реакционных условиях селективного окисления формальдегида в муравьиную кислоту. Исследования будут проведены при совместном использовании методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и масс-спектрометрии в режиме *in situ*, т.е. непосредственно в условиях протекания каталитического процесса. Метод РФЭС позволяет получать информацию об электронном состоянии, а также о химическом составе поверхности и приповерхностных слоев катализатора, метод масс-спектрометрии – проводить анализ продуктов и реагентов в газовой фазе.

Важно отметить, что данная работа имеет как научный, так и методический характер. С научной точки зрения представляет интерес изучение механизма данной реакции, в частности определение изменения зарядового состояния V и Ti в зависимости от температуры, давления и состава реакционной среды, а также природы и количества ключевых интермедиатов, адсорбированных на поверхности катализатора. С другой стороны в ходе проведения данной работы будут разработаны основы методики проведения *in situ* исследований механизмов гетерогенных каталитических реакций на спектрометре VG ESCALAB HP с применением реальных, высокодисперсных катализаторов.

Основные задачи данной работы:

(1) методическая разработка подходов к изучению механизмов гетерогенных каталитических реакций на высокодисперсных катализаторах в режиме *in situ* методами РФЭС и масс-спектрометрии. До настоящего времени подобные исследования в Институте катализа проводились только с использованием в качестве модельных катализаторов металлических фольг и монокристаллов;

(2) установление взаимосвязи между структурой активного центра катализатора и его реакционной способностью.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований):

(1) исследование окисления формальдегида на монослойном катализаторе V_2O_5/TiO_2 методом температурно-программируемой реакции (ТПР) при варьировании давления (10^{-6} – 10^{-1} мбар) и состава реакционной смеси;

(2) *in situ* исследование методами РФЭС и масс-спектрометрии окисления формальдегида на монослойном катализаторе V_2O_5/TiO_2 в стационарных условиях при варьировании температуры (100-200°C) и состава реакционной смеси, в том числе в избытке, в недостатке кислорода, а также в чистом кислороде и в формальдегиде; для всех указанных

условий будут записаны $C1s$, $V2p$, $Ti2p$ и $O1s$ спектры поверхности катализатора и определены его каталитические свойства; анализ спектров $V2p$ и $Ti2p$ позволит судить об изменении степени окисления катионов ванадия и титана в ходе реакции; анализ спектров $C1s$ – определить природу адсорбатов, образующихся вследствие воздействия реакционной среды на поверхности катализатора;

(3) на основании полученных результатов и имеющихся литературных данных будет предложен более детальный механизм окисления формальдегида в муравьиную кислоту на ванадий-титановых катализаторах.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Один из авторов заявки (Миллер А.В.) имеет необходимый опыт работы на спектрометре VG ESCALAB HP. В частности, им самостоятельно проводились исследования по изучению механизма окисления метанола на $Pt(111)$ в режиме *in situ* с применением методов РФЭС и масс-спектрометрии [5, 6]. Второй автор (Сараев А.А.) ранее участвовал в работах по изучению селективного окисления метанола на высокодисперсных катализаторах V_2O_5/TiO_2 [7-9].

Использованная литература:

- [1] M. Ai, Activities for the decomposition of formic acid and the acid-base properties of metal oxide catalysts, *J. Catal.* 50 (1977) 291-300.
- [2] G.Y. Popova, T.V. Andrushkevich, E.V. Semionova, Y.A. Chesalov, L.S. Dovlitova, V.A. Rogov, V.N. Parmon, Heterogeneous selective oxidation of formaldehyde to formic acid on V/Ti oxide catalysts: The role of vanadia specie, *J. Mol. Catal. A* 283 (2008) 146-152.
- [3] Г.Я. Попова, Т.В. Андрушкевич, И.И. Захаров, Ю.А. Чесалов, Механизм образования карбоновых кислот на оксидных ванадийсодержащих катализаторах, *Кинетика и катализ* 46 (2005) 233-242.
- [4] V.I. Avdeev, N.N. Parmon, Oxidation of formaldehyde to formic acid over V_2O_5/TiO_2 catalysts: A DFT analysis of the molecular reaction mechanisms, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2873-2880.
- [5] **А.В. Миллер**, В.В. Каичев, И.П. Просвирин, В.И. Бухтияров, Исследование окисления метанола на $Pt(111)$ и $Pd(111)$ методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрии, *Вестник НГУ* 4 (2009) 31-40.
- [6] **A.V. Miller**, V.V. Kaichev, I.P. Prosvirin, V.V. Bukhtiyarov, Methanol oxidation and dehydrogenation over Pt and Pd: In situ XPS and mass-spectrometry study, in: *Proceedings of the VII international conference «Mechanisms of catalytic reactions (MCR-2009)»*, Novosibirsk, Russia, 2009, P. 179.
- [7] V.V. Kaichev, G.Y. Popova, Y.A. Chesalov, **A.A. Saraev**, T.V. Andrushkevich, V.I. Bukhtiyarov, D.Y. Zemlyanov, S.A. Beloshapkin, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, Methanol selective oxidation to dimethoxymethane and methyl formate over V_2O_5/TiO_2 catalyst, *J. Catal.* (подготовлена к печати).
- [8] **A.A. Saraev**, V.V. Kaichev, G.Y. Popova, Y.A. Chesalov, E.V. Danilevich, T.V. Andrushkevich, V.I. Bukhtiyarov, The mechanism for low-temperature methanol oxidation over V_2O_5/TiO_2 monolayer catalyst, in: *Proceedings of the VII international conference «Mechanisms of catalytic reactions (MCR-2009)»*, Novosibirsk, Russia, 2009, P. 199.
- [9] E.V. Danilevich, G.Y. Popova, T.V. Andrushkevich, Y.A. Chesalov, V.V. Kaichev, **A.A. Saraev**, L.M. Plyasova, Preparation, active component and catalytic properties of supported vanadium catalysts in the reaction of formaldehyde oxidation to formic acid, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 175 (2010) 463-466.