
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.478.42

Бифункциональные катализаторы безгалогенного карбонилирования диметилового эфира в метилацетат

Г. Г. ВОЛКОВА, Е. А. ПАУКШТИС

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: ggvolkova@catalysis.ru*

(Поступила 02.10.14; после доработки 30.10.14)

Аннотация

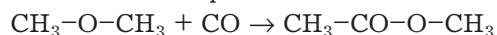
Методом ИКС адсорбированного пиридина исследованы кислотные центры бифункциональных катализаторов $\text{Rh}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$, $\text{Rh}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ и $\text{Rh}/\text{Cs}_x\text{H}_3-x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Установлено влияние типа, концентрации и силы кислотных центров на активность и селективность катализаторов в реакции безгалогенного карбонилирования диметилового эфира. Показано, что наиболее эффективны катализаторы с высокой концентрацией сильных брэнстедовских кислотных центров $\text{Rh}/\text{Cs}_x\text{H}_3-x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($1.5 \leq x \leq 2$).

Ключевые слова: карбонилирование, диметиловый эфир, метилацетат, кислая цезиевая соль, гетерополиоксид

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время почти 80 % уксусной кислоты производится путем карбонилирования метанола в жидкой фазе на гомогенном родиевом или иридиевом катализаторе с метилиодидом в качестве промотора [1]. Активация связи C–I ($E = 240$ кДж/моль) в молекуле метилиодида CH_3I – ключевая стадия реакции карбонилирования метанола. В отсутствие метилиодида для протекания реакции карбонилирования необходимо активировать связь C–O ($E = 350$ кДж/моль) в молекуле метанола или диметилового эфира (ДМЭ). Прямое получение ДМЭ из синтез-газа экономически выгоднее по сравнению с получением метанола, поэтому ДМЭ привлекательнее для использования в качестве сырья для

карбонилирования [2]. Внедрение безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат значительно повысит экологические и экономические показатели процесса за счет исключения метилиодида, проведения реакции в газовой фазе, исключения стадии разделения продуктов реакции от катализатора и метилиодида, а также замены метанола на ДМЭ, более экономичное сырье:



Два типа гетерогенных катализаторов активны в реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ или метанола: на основе цеолитов [3–5] и гетерополиоксидов [6, 7]. В Институте катализа СО РАН (Новосибирск) предложены промотированные родием бифункциональные катализаторы на основе кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополиоксидной кислоты [8–12].

Известно, что энергия связи С–С в *n*-алканах ($E = 344$ кДж/моль) близка по значению к энергии связи С–О (350 кДж/моль) в молекулах метанола и ДМЭ. Можно предположить, что для безгалогенного карбонилирования ДМЭ необходимо присутствие сильных кислотных центров, подобных центрам для реакции скелетной изомеризации *n*-алканов. Активация связей С–О в молекуле ДМЭ и С–С в молекулах *n*-алканов может происходить на одних и тех же центрах. В данной работе исследованы зависимости активности и селективности катализаторов Rh/Cs_{*x*}H_{3–*x*}PW₁₂O₄₀, Rh/SO₄/ZrO₂, Rh/WO_{*x*}/ZrO₂ в реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ от типа, концентрации и силы кислотных центров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор 1 % Rh/WO_{*x*}/ZrO₂ получен нанесением по влагеомкости солей вольфрама и родия на гидроксид циркония, осажденный аммиаком при pH 10. После нанесения образец высушивали и прокаливали на воздухе при 700 °С в течение 3 ч. Катализаторы 1 % Rh/SO₄/ZrO₂(1,2) получали нанесением по влагеомкости серной кислоты или ее солей на гидроксид циркония, осажденный из раствора азотнокислой соли аммиаком при pH, равных 7.0 и 9.0. После нанесения образцы высушивали и прокаливали при температуре 630–660 °С; далее вводили родий путем нанесения по влагеомкости раствора треххлористого родия. Высушенный образец прока-

ливали при 500 °С в течение 3 ч. Катализаторы 1 % Rh/Cs_{*x*}H_{3–*x*}PW₁₂O₄₀ ($x = 1, 1.5, 2.0, 2.5$) получены методом осаждения, раствор соли нитрата цезия (0.1 М) приливали по каплям при постоянном перемешивании к смеси растворов фосфорвольфрамовой гетерополи-кислоты (0.1 М) и треххлористого родия (0.1 М), взятых в требуемом соотношении. Полученную суспензию перемешивали в течение 24 ч, затем осадок выпаривали и прокаливали при температуре 300 °С в течение 3 ч.

Катализаторы испытывали в проточной установке с хроматографическим анализом продуктов при температуре 473 К, давлении 10 атм и составе исходной газовой смеси ДМЭ/СО = 1 : 10. Перед проведением реакции катализаторы восстанавливали в смеси водорода с гелием при температуре 200 °С в течение 2 ч. Кислотные свойства катализаторов изучены методом ИК-адсорбированного пиридина (полоса поглощения при 1540 см⁻¹ для БКЦ и 1450 см⁻¹ для ЛКЦ). Спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Shimadzu FTIR-8300 в области 400–6000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Детали ИК-эксперимента и расчет количества центров каждого типа и силы протонных центров приведены в работе [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования кислотных свойств бифункциональных катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина приведены в табл. 1. ИК-спект-

ТАБЛИЦА 1

Количество и сила бренстедовских (БКЦ) и льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров, полученных методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Образцы	$S_{уд}$, м ² /г	БКЦ		ЛКЦ
		N, мкмоль/г	РА, кДж/моль	N, мкмоль/г
Rh/Cs ₁ H ₂ PW ₁₂ O ₄₀	35	139	1120	25
Rh/Cs _{1.5} H _{1.5} PW ₁₂ O ₄₀	55	128	1120	32
Rh/Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	105	118	1150	57
Rh/Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	215	48	1150	63
Rh/SO ₄ /ZrO ₂ (1)	115	38	1160	105
Rh/SO ₄ /ZrO ₂ (2)	110	70	1160	110
Rh/WO _{<i>x</i>} /ZrO ₂	75	38	1180	37

Примечание. N – число кислотных центров, РА – сила протонных центров (proton affinity).

ры родийсодержащих катализаторов Rh/Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, Rh/WO_x/ZrO₂, Rh/SO₄/ZrO₂ практически полностью совпадают с таковыми для платиносодержащих катализаторов Pt/Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, Pt/WO_x/ZrO₂, Pt/SO₄/ZrO₂, описанных в [13]. Из данных табл. 1. следует, что образцы состава Cs₁₋₂ обладают максимальным количеством БКЦ (118–139 мкмоль/г), а количество ЛКЦ в 3–4 раза ниже. Сила БКЦ для кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополиоксидной кислоты, охарактеризованная значением РА, составляет 1120–1150 кДж/моль; исходная кислота обладает более сильными БКЦ – 1070 кДж/моль [14]. Сила БКЦ на поверхности образцов Rh/SO₄/ZrO₂ и Rh/WO_x/ZrO₂ не превышает 1160 кДж/моль. Максимальное количество ЛКЦ (105–110 мкмоль/г) зарегистрировано на сульфатированных циркониевых катализаторах и соответствует количеству ЛКЦ, определенному методом ИК-спектроскопии молекул зондов в работах [15, 16] для сульфатированного диоксида циркония, который получен различными методами (100–121 мкмоль/г). Удельная поверхность (см. табл. 1) возрастает в несколько раз с повышением содержания цезия от Cs₁ до Cs_{2,5} в катализаторах на основе кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополиоксидной кислоты.

Для выяснения природы кислотного центра, способного активировать связь С–О в молекуле ДМЭ, исследована реакция безгалогенного карбонилирования ДМЭ на катализаторах с различным типом кислотности: Rh/Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, Rh/WO_x/ZrO₂, Rh/SO₄/ZrO₂. Видно (рис. 1, табл. 2), что активность

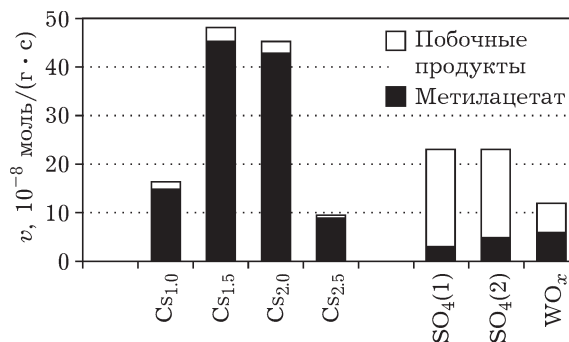


Рис. 1. Сравнение скорости образования метилацетата на катализаторах Rh/Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, Rh/WO_x/ZrO₂, Rh/SO₄/ZrO₂.

и селективность катализаторов на основе кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополиоксидной кислоты по метилацетату в несколько раз выше, чем у катализаторов на основе сульфатированного и обработанного оксидами вольфрама диоксида циркония. Степень конверсии ДМЭ также выше в два раза. Побочные продукты состоят в основном из метана (95–97 %) и этана. Полученные данные свидетельствуют о том, что активация связи С–О в молекуле ДМЭ происходит преимущественно на сильных БКЦ, в то время как на ЛКЦ наблюдается разрыв связи С–О. По этой причине селективность катализаторов Rh/SO₄/ZrO₂ по метилацетату не превышает 10–15 %, а у катализаторов Rh/Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (x = 1.5–2) она составляет более 90 %. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина показано, что на поверхности катализаторов Rh/Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ концентрация БКЦ в 3 раза выше, а ЛКЦ в 4 раза меньше по сравнению с катализато-

ТАБЛИЦА 2

Активность и селективность бифункциональных катализаторов в реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат при температуре 200 °С, давлении 10 атм и составе исходной газовой смеси ДМЭ/СО = 1 : 10

Образцы	Степень конверсии ДМЭ, %	Скорость образования метилацетата			Селективность, %
		г/(л·ч)	10 ⁻⁸ моль/(г·с)	10 ⁻⁸ моль/(м ² ·с)	
1 % Rh/Cs ₁	11.5	60	15	0.40	91
1 % Rh/Cs _{1.5}	33.0	180	45	0.78	94
1 % Rh/Cs ₂	31.2	170	43	0.42	95
1 % Rh/Cs _{2.5}	6.4	35	9	0.042	96
1 % Rh/SO ₄ (1)	14.7	8	3	0.026	10
1 % Rh/SO ₄ (2)	14.7	12	5	0.039	15
1 % Rh/WO _x	5.5	15	6	0.08	50

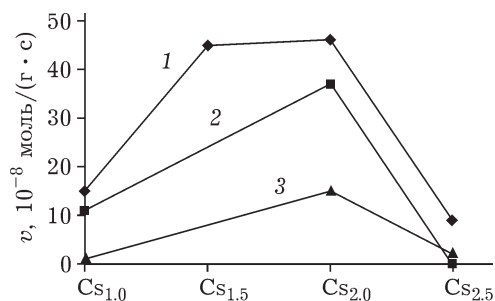


Рис. 2. Прямое сравнение скорости реакций: безгалогенного карбонилирования ДМЭ (1), скелетной изомеризации пентана [18] (2), скелетной изомеризации бутана [17] (3) на катализаторах Cs_xPW_{12} в зависимости от содержания цезия.

рами $Rh/SO_4/ZrO_2$ (см. табл. 1). Взаимосвязь селективности по метилацетату и количества БКЦ и ЛКЦ для двух наиболее характерных катализаторов – $Rh/Cs_{1.5}H_{1.5}PW_{12}O_{40}$ и $Rh/SO_4/ZrO_2$ (1) – демонстрирует высокую селективность катализатора, содержащего преимущественно сильные БКЦ, и крайне низкую селективность каталитической системы с высокой концентрацией ЛКЦ в реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат.

На основании данных о кислотности, удельной поверхности и активности катализаторов $Rh/Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (см. табл. 1, 2, рис. 1) можно сделать вывод о том, что для создания высокоактивного катализатора безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат необходимо как минимум наличие двух факторов: высокой поверхности и высокой концентрации сильных БКЦ, что характерно для катализаторов $Cs_{1.5}$ и $Cs_{2.0}$. Катализаторы с наименьшим и наибольшим количеством цезия (Cs_1 и $Cs_{2.5}$ соответственно) малоактивны. Образец Cs_1 имеет относительно небольшую удельную поверхность, и, хотя активность на единицу поверхности у него равна активности катализатора $Cs_{1.5}$, общее количество образовавшегося метилацетата в 3 раза меньше. Образец $Cs_{2.5}$ имеет минимальную активность и концентрацию БКЦ, в то время как поверхность его максимальная. Аналогичные данные по активности катализаторов получены в работах [17, 18] для цезиевых солей фосфорвольфрамовой кислоты состава $Cs_1-Cs_{2.5}$ в реакции скелетной изомеризации алканов C_4-C_6 . Действительно, скорость реакции карбонилирования ДМЭ незна-

чительно отличается от скорости реакции скелетной изомеризации бутана и пентана на катализаторах, представляющих собой кислые цезиевые соли фосфорвольфрамовой гетерополикислоты (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы кислотные центры бифункциональных катализаторов $Rh/SO_4/ZrO_2$, $Rh/WO_x/ZrO_2$ и $Rh/Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$. Наибольшую активность и селективность в реакции карбонилирования ДМЭ показали катализаторы с высокой концентрацией сильных БКЦ – $Rh/Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ($1.5 \leq x \leq 2$). Полученные данные могут служить основой для разработки высокоэффективных катализаторов экологически чистого газофазного процесса безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Haynes A., Maitlis P. M., Morris G. E., Sunley G. J., Adams H., Badger P. W., Bowers C. M., Cook D. B., Elliott P. I. P., Ghaffar T., Green H., Griffin T. R., Payne M., Pearson J. M., Taylor M. J., Vickers P. W., Watt R. J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, No. 9. P. 2847–2861.
- Shikada T., Ohno Y., Ogawa T., Ono M., Mizuguchi M., Tomura K., Fugimoto K. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. Vol. 119. P. 515–520.
- Cheung P., Bhan A., Sunley G. J., Iglesia E. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 1617–1620.
- Cheung P., Bhan A., Sunley G. J., Law D. J., Iglesia E. // *J. Catal.* 2007. Vol. 245. P. 110–123.
- Bhan A., Allian A. D., Sunley G. J., Law D. J., Iglesia E. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129, No. 16. P. 4919–4924.
- Sardesai A., Lee S., Tartamella T. // *Energy Sources.* 2002. Vol. 24, No. 2. P. 301–317.
- Dingwall L. D., Lee A. F., Lynam J. M., Wilson K., Olivi L., Deeley J. M. S., Gaemers S., Sunley G. J. // *ACS Catal.* 2012. Vol. 2. P. 1368–1376.
- Пат. 2170724 РФ, 2001.
- Пат. 2422203 РФ, 2011.
- Volkova G. G., Plyasova L. M., Salanov A. N., Kustova G. N., Yurieva T. M., Likhobolov V. A. // *Catal. Lett.* 2002. Vol. 80. P. 175–179.
- Luzgin M. V., Kazantsev M. S., Volkova G. G., Wang W., Stepanov A. G. // *J. Catal.* 2011. Vol. 277. P. 72–79.
- Luzgin M. V., Kazantsev M. S., Volkova G. G., Stepanov A. S. // *J. Catal.* 2013. Vol. 308. P. 250–257.
- Волкова Г. Г., Буднева А. А., Шальгин А. С., Саланов А. Н., Петров Р. В., Решетников С. И., Паукштіс Е. А. // *Химия уст. разв.* 2012. Т. 20, № 2. С. 189–197.
- Maksimov G. M., Paukshis E. A., Budneva A. A., Maksimovskaya R. I., Likhobolov V. A. // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2001. Vol. 50. P. 223–228.

- 15 Paukshtis E. A., Duplyakin V. K., Finevich V. P., Lavrenov A. V., Kirillov V. L., Kuznetsova L. I., Likhobolov V. A., Bal'zhinimaev B. S. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. Vol. 130. P. 2543–2549.
- 16 Zanibelli L., Carati A., Flego C., Millini R. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2002. Vol. 143. P. 813–819.
- 17 Essayem N., Coudurier G., Fournier M. // Catal. Lett. 1995. Vol. 34. P. 223–232.
- 18 Bardin B. B., Davis R. J. // Topics Catal. 1998. Vol. 6. P. 77–86.