
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 544.478.42

DOI: 10.15372/KhUR20170213

Промотирование серебром и медью катализаторов на основе кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополикислоты для реакции карбонилирования диметилового эфира

Э. Р. ЗАГРЕТДИНОВА, Г. Г. ВОЛКОВА

Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: ggvolkova@catalysis.ru

(Поступила 11.10.16; после доработки 16.02.17)

Аннотация

Новый газофазный процесс безгалогенного карбонилирования диметилового эфира (ДМЭ) в метилацетат – перспективный экологичный способ получения метилацетата благодаря исключению метилиодида, замене метанола на более дешевое сырье (ДМЭ) и удалению стадии разделения продуктов реакции от катализатора и метилиодида. Изучена возможность использования в качестве катализаторов для данной реакции кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополикислоты, промотированных серебром или медью. Катализаторы состава 1 % Ag/Cs_{1.5}H_{1.5}PW₁₂O₄₀, 1 % Cu/Cs_{1.5}H_{1.5}PW₁₂O₄₀ и Cs_{1.5}H_{1.5}PW₁₂O₄₀ исследованы методами БЭТ, РФА, СЭМ и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Показано, что удельная поверхность образцов достигает 60 м²/г, концентрация промотированных образцов полностью соответствует исходному образцу Cs_{1.5}H_{1.5}PW₁₂O₄₀ и представляет собой смесь двух фаз – чистой гетерополикислоты и кислой цезиевой соли. Высокая концентрация БКЦ демонстрирует суперкислотный характер полученных катализаторов, способных активировать связь C–O в молекуле ДМЭ. Испытания образцов в условиях промышленного катализа (давление 10 атм, температура 200 °C, состав исходной смеси ДМЭ/CO = 1 : 10) показали, что активность катализатора 1 % Ag/Cs_{1.5}H_{1.5}PW₁₂O₄₀ вдвое превышает активность исходного кислотного катализатора Cs_{1.5}H_{1.5}PW₁₂O₄₀, селективность по целевому продукту метилацетату составляет 60 %. Использование 1 % Cu/Cs_{1.5}H_{1.5}PW₁₂O₄₀ не влияет на активность Cs_{1.5}H_{1.5}PW₁₂O₄₀, а селективность снижается до 40 %. Полученные данные могут служить основой для разработки серебросодержащего высокоэффективного катализатора для экологичного процесса безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат.

Ключевые слова: карбонилирование, диметиловый эфир, метилацетат, кислая цезиевая соль, гетерополикислота, медь, серебро

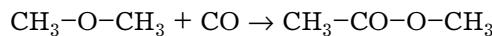
ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время жидкофазный процесс карбонилирования метанола на гомогенном родиевом или иридиевом катализаторе с метил-

иодидом в качестве промотора является основным промышленным способом получения уксусной кислоты [1]. Вместе с тем процесс карбонилирования метанола имеет ряд недостатков: 1) метилиодид относится к канцеро-

генным веществам, вызывающим онкологические заболевания; 2) проведение процесса в жидкой фазе осложняет разделение катализатора и продуктов реакции; 3) использование галогенидов требует специальных сплавов для обеспечения процесса, а поскольку они являются ядами для большинства катализаторов, то необходимо тщательно отделять иодиды от продуктов реакции в случае дальнейшего использования продуктов карбонилирования в органических синтезах.

Использование диметилового эфира (ДМЭ) в качестве исходного сырья вместо метанола для карбонилирования экономически оправдано, так как прямое получение ДМЭ из синтез-газа значительно дешевле получения метанола [2]. Разработка нового процесса безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат позволит значительно улучшить экологические и экономические показатели процесса карбонилирования за счет исключения метилиодида, проведения реакции в газовой фазе, исключения стадии разделения продуктов реакции от катализатора и метилиодида и замены метанола на ДМЭ:



Для осуществления этой реакции предложены суперкислотные катализаторы на основе гетерополисоединений (ГПС) и цеолитов [3–5]. Детальное исследование эффективных катализаторов безгалогенного карбонилирования ДМЭ на основе ГПС показало, что на поверхности катализатора целенаправленно формируются два вида центров: кислотные центры различной природы (Льюиса и Бренстеда) и металлические с различной реакционной способностью, что позволяет управлять активностью и селективностью катализаторов. Такие катализаторы можно применять в восстановительной среде, где происходят существенные трансформации поверхности катализатора, вплоть до изменения фазового состава. Наибольшую активность и селективность в реакции карбонилирования ДМЭ показали бифункциональные катализаторы с высокой концентрацией сильных бренстедовских кислотных центров (БКЦ) $\text{Rh/Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($1.5 \leq x \leq 2$) [6]. Известно, что на кислотных центрах реакция карбонилирования протекает по механизму Коха [7]. Значительный вклад в увеличение активности вносит металлический центр, в данном случае ро-

ди, который в реакционной среде переходит в карбонил родия и совместно с БКЦ по бифункциональному механизму повышает выход целевого продукта (метилацетата) в 4–5 раз [5, 8].

Цель данного исследования – создание нового металлического центра на поверхности, способного в условиях реакции образовывать карбонилы и повышать активность кислотного катализатора $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($1.5 \leq x \leq 2$), не снижая селективности процесса.

Поиск металлического компонента катализатора безгалогенного карбонилирования спиртов и эфиров является сложной задачей, так как известные катализаторы на основе карбонилов никеля или кобальта требуют высоких давлений CO, на порядок превышающих давление в процессах карбонилирования с использованием родиевых и иридиевых катализаторов. Карбонильные кластеры многих других металлов синтезированы и описаны в литературе [9, 10], но практически нет данных по их применению в реакциях карбонилирования. В ряде работ Y. Souma с сотр. представлены результаты по использованию гомогенных катализаторов на основе одновалентных карбонилов платины, меди и серебра в реакциях карбонилирования олефинов или спиртов в суперкислотных жидкостях [11–13]. Нанесение одновалентного серебра на поверхность твердых суперкислот, таких как Nafion, ZSM-5, SO_4/ZrO_2 , и последующее образование соответствующего карбонила приводило к увеличению активности катализатора в реакции карбонилирования спиртов по сравнению с исходной твердой суперкислотой. Реакция проводилась в жидком органическом растворителе [14].

В данной работе представлены результаты исследования катализаторов, представляющих собой кислую цезиевую соль фосфорвольфрамовой гетерополикислоты, промотированную медью или серебром, в газофазном процессе безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы 1 % $\text{Ag/Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и 1 % $\text{Cu/Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ получены методом осаждения, раствор соли нитрата цезия (0.1 моль/л)

ТАБЛИЦА 1

Химический состав, удельная поверхность и концентрация бренстэдовских кислотных центров (БКЦ) кислой цезиевой соли фосфорвольфрамовой гетерополикислоты состава $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, промотированной серебром, медью и без промотора

Катализаторы	Cs/P^*	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	БКЦ, мкмоль/г
1 % Ag/ $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1.4	57	128
1 % Cu/ $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1.5	60	130
$\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1.4	57	130

* Отношение атомного содержания цезия к фосфору в образцах.

приливали по каплям при постоянном перемешивании к смеси растворов фосфорвольфрамовой гетерополикислоты (0.1 моль/л) и нитрата серебра или нитрата меди (0.1 моль/л), взятых в требуемом соотношении. Полученную суспензию перемешивали в течение 24 ч, затем осадок выпаривали и прокаливали при температуре 300 °C в течение 3 ч.

Полученные катализаторы охарактеризованы методами химического анализа, адсорбции азота, рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии адсорбированного пиридина. Методики исследования приведены в работах [5, 6].

Катализаторы испытаны в проточной установке с хроматографическим анализом продуктов при температуре 473 К, давлении 10 атм, составе исходной газовой смеси ДМЭ/СО = 1 : 10. Перед проведением реакции катализаторы восстанавливали в смеси водорода с гелием при температуре 200 °C в течение 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты физико-химического исследования полученных образцов, а также аналогичные данные для ис-

ходного образца, не содержащего металлический промотор. Видно, что, независимо от вида промотора, химический состав, удельная поверхность и содержание БКЦ в образцах практически не изменяются. Один из важнейших параметров кислых цезиевых солей гетерополикислот со структурой Кеггингта для использования в качестве гетерогенных катализаторов – высокая удельная поверхность образцов, так как $S_{\text{уд}}$ исходной кислоты не превышает 5 $\text{м}^2/\text{г}$, а сама кислота не отличается высокой активностью в гетерогенном катализе.

Удельная поверхность цезийсодержащих солей фосфорвольфрамовой кислоты значительно возрастает с увеличением количества цезия (рис. 1) [15]. В процессе приготовления катализаторов образуются микро- и мезопористые частицы с высокой удельной поверхностью кислых цезиевых солей. Авторы [15] предположили, что анионы $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (размер 11 Å) образуют с катионами Cs^+ (2.86 Å) первичную структуру: катионы цезия встраиваются между гетерополианионами, образуя плотноупакованные первичные частицы с размером 100 Å. Первичные частицы после высушивания агломерируются и образуют

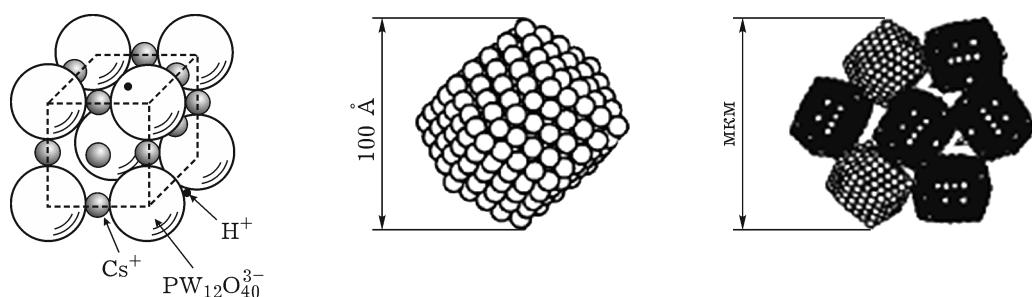


Рис. 1. Схема образования первичных и вторичных частиц катализаторов на основе $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [15].

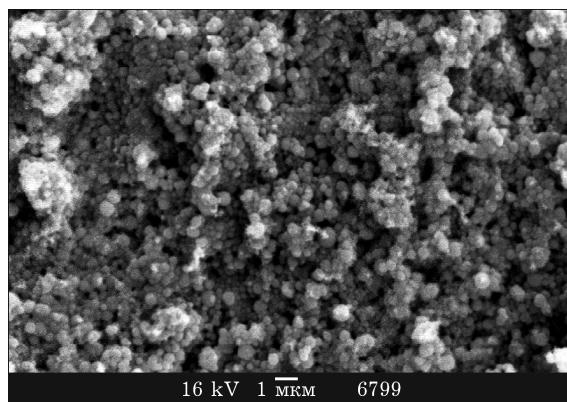


Рис. 2. Микроснимок образца состава $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

вторичные частицы, размер которых составляет порядка 500 Å (см. рис. 1).

Действительно, на микроснимке образца состава $\text{Cs}_{1.5}\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ (рис. 2) заметна “тубчатая” текстура с размером частиц 500–1000 нм.

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 3) показывают, что для кислой цезиевой соли состава $\text{Cs}_{1.5}\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ и этой же соли, промотированной серебром или медью, наблюдается типичная гранецентрированная кубическая решетка. В образцах идентифицированы две кристаллические фазы – чистая кислота $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и цезиевая соль.

Таким образом, в результате синтеза получены катализаторы с практически одинаковыми характеристиками: удельной поверхностью, фазовым составом и концентрацией БКЦ. Это позволяет сопоставить их катализитические свойства при изменении одного параметра – введения промотора.

Катализаторы испытаны в условиях промышленного катализа, т. е. получения уксусной кислоты из метанола на гомогенном родиевом катализаторе: давление, температура и отношение оксида углерода к основному

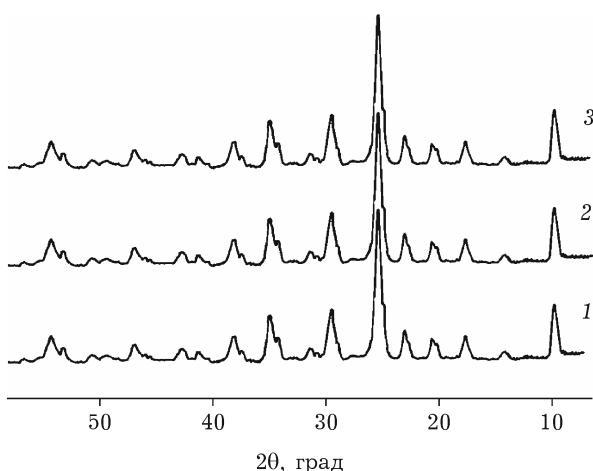


Рис. 3. Дифрактограммы катализаторов $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (1), 1 % $\text{Cu}/\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (2), 1 % $\text{Ag}/\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (3).

реагенту (в нашем случае ДМЭ). В табл. 2 составлены результаты, полученные на катализаторах, промотированных медью или серебром, и исходного образца. Видно, что активность катализатора 1 % Ag/ $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ вдвое превышает активность исходного кислотного катализатора $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, а селективность по целевому продукту (метилацетату) составляет 60 %. Использование 1 % Cu/ $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ в равнозначных условиях не приводит к изменению активности исходного кислотного катализатора, селективность снижается до 40 %. Побочные продукты для всех исследованных систем содержат метан и небольшое количество этана (до 10 %).

Сравнение полученных результатов с данными работы [14] показывает, что в случае катализатора 1 % Ag/ $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ скорость реакции возрастает в два раза (см. табл. 2) по сравнению с таковой для исходной кислотной соли. В то же время введение серебра в кис-

ТАБЛИЦА 2

Активность и селективность бифункциональных катализаторов в реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат (температура 200 °C, давление 10 атм, состав исходной смеси ДМЭ/CO = 1 : 10)

Катализаторы	Степень конверсии ДМЭ, %	Скорость образования метилацетата, 10^{-8} моль/(г · с)	10^{-8} моль/(м ² · с)	Селективность по метилацетату, %
1 % Ag/ $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	21.5	20	0.346	60
1 % Cu/ $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	15.2	10	0.164	40
$\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	7.6	10	0.173	92

лотные катализаторы Nafion, ZSM-5, SO_4/ZrO_2 увеличивает скорость реакции на 5–25 % в зависимости от исходного реагента и состава катализатора [14].

Увеличение скорости образования метилацетата за счет введения серебра в катализатор происходит, по-видимому, за счет подключения к классическому механизму карбонилирования на кислотных центрах (механизм Коха) [7], бифункционального механизма карбонилирования ДМЭ на двух типах центров: кислотном (БКЦ) и карбониле серебра, как ранее было показано для катализаторов на основе кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополикислоты, промотированных родием [8].

Таким образом, в настоящей работе впервые показано, что промотирование серебром кислотного катализатора приводит к повышению скорости реакции карбонилирования на 100 %. С целью управления активностью и селективностью перспективных серебросодержащих катализаторов в реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетате необходимо систематически исследовать формирование активных центров катализатора в условиях реакции и определить оптимальное содержание карбонилов серебра на поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катализаторы 1 % $\text{Ag}/\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и 1 % $\text{Cu}/\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ исследованы в реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетате в газовой фазе. Показано, что катализатор 1 % $\text{Ag}/\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ превышает активность исходного кислотного катализатора $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ в два раза, селективность по целевому продукту метилацетату составляет 60 %. Использование 1 % $\text{Cu}/\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ в равнозначных условиях не приводит к изменению активности исходного

кислотного катализатора, селективность снижается до 40 %.

Полученные данные могут служить основой для разработки серебросодержащего высокоэффективного суперкислотного катализатора экологичного газофазного процесса безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0004).

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН Л. М. Плясовой, Е. А. Паукштису и А. Н. Саланову за исследование образцов методами РФА, ИКС и СЭМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 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. P. 2847–2861.
- 2 Shikada T., Ohno Y., Ogawa T., Ono M., Mizuguchi M., Tomura K., Fugimoto K. // Stud. Sur. Sci. Catal. 1998. Vol. 119. P. 515–520.
- 3 Cheung P., Bhan A., Sunley G. J., Iglesia E. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. P. 1617–1620.
- 4 Cheung P., Bhan A., Sunley G. J., Lawb D. J., Iglesia E. // J. Catal. 2007. Vol. 245. P. 110–123.
- 5 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.
- 6 Волкова Г. Г., Паукштис Е. А. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 6. С. 643–647.
- 7 Tsumori N., Xu Q., Souma Y., Mori H. // J. Mol. Catal. A. 2002. Vol. 179. P. 271–277.
- 8 Luzgin M. V., Kazantsev M. S., Volkova G. G., Wang W., Stepanov A. G. // J. Catal. 2011. Vol. 277. P. 72–79.
- 9 Сыркин В. Г. Карбонилы металлов. М: Химия, 1983. 200 с.
- 10 Ян Ю. Б., Нефедов Б. К. Синтезы на основе оксидов углерода. М: Химия, 1987. 264 с.
- 11 Xu Q., Souma Y., Heaton B. T., Jacob C., Kanamori K. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. Vol. 39. P. 208–209.
- 12 Xu Q., Souma Y. // Top. Catal. 1998. Vol. 6. P. 17–26.
- 13 Xu Q., Heaton B. T., Mogi K., Ichihashi Y., Souma Y., Kanamori K., Eguchi T. // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. P. 6862–6867.
- 14 Souma Y., Tsumori N., Willner H., Xu Q., Mori H., Morisaki Y. // J. Mol. Catal. A. 2002. Vol. 189. P. 67–77.
- 15 Okuhara T., Nakato T. // Catal. Surv. Japan. 1998. Vol. 2. P. 31–44.

