

---

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

---

УДК 544.478.42

DOI: 10.15372/KhUR20180618

**Влияние карбониллов родия на селективность бифункциональных катализаторов безгалогенного карбонилирования диметилового эфира в метилацетат**

Г. Г. ВОЛКОВА, Е. А. ПАУКШТИС

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

E-mail: ggvolkova@catalysis.ru

(Поступила 09.10.18)

**Аннотация**

Новый газофазный процесс безгалогенного карбонилирования диметилового эфира (ДМЭ) в метилацетат – перспективный экологичный способ получения метилацетата. Наибольшую активность и селективность в реакции карбонилирования ДМЭ имеют бифункциональные катализаторы с высокой концентрацией сильных брэнстэдовских кислотных центров – кислые цезиевые соли фосфорвольфрамовой гетерополиокислоты, промотированные родием состава Rh/Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (1.5 ≤ x ≤ 2). Отличительной особенностью данных катализаторов является их применение в восстановительной среде, где происходят существенные трансформации поверхности катализатора, вплоть до изменения фазового состава.

С целью управления активностью и селективностью катализаторов в реакции карбонилирования ДМЭ проведено исследование формирования активной поверхности катализатора в условиях реакции. Методом ИКс адсорбированного СО установлено образование различных карбониллов родия: Rh(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup> и Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> на поверхности *in situ* восстановленного Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> катализатора после напуска СО. В случае изменения условий активации идентифицировано образование металлических частиц. Установлена зависимость между условиями восстановления, составом поверхности катализатора *in situ* и селективностью по метилацетату. Наличие частиц металлического родия вызывает разрыв связи С–О в молекуле ДМЭ и значительно снижает селективность по метилацетату – с 95 до 50 %. Наибольшую активность и селективность по метилацетату показали катализаторы, на поверхности которых в условиях реакции существуют только карбонилы родия при полном отсутствии следов металлического родия. Полученные результаты могут служить основой для разработки высокоактивного и стабильного катализатора для экологически чистого процесса безгалогенного карбонилирования ДМЭ.

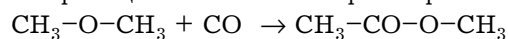
**Ключевые слова:** карбонилирование, диметиловый эфир, кислая цезиевая соль фосфорвольфрамовой гетерополиокислоты, карбонилы родия, *in situ*, ИК-спектроскопия

**ВВЕДЕНИЕ**

Основным промышленным способом получения уксусной кислоты является жидкофазный процесс карбонилирования метанола на

гомогенном родиевом или иридиевом катализаторе с использованием метилиодида в качестве промотора [1]. Данный процесс имеет множество недостатков, отмеченных нами ранее [2–4]. Новый газофазный процесс безга-

логенного карбонилирования диметилового эфира (ДМЭ) в метилацетат –перспективный экологически чистый способ получения метилацетата благодаря исключению метилиодида, замене метанола на более дешевое сырье ДМЭ [5] и удалению стадии отделения продуктов реакции от катализатора и промотора:



Два типа гетерогенных катализаторов проявили активность в реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ или метанола: на основе цеолитов [6] и на основе гетерополикислот [7]. Ранее мы показали, что промотированные родием бифункциональные катализаторы на основе кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополикислоты наиболее эффективны среди родийсодержащих бифункциональных суперкислотных катализаторов в ряду:  $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40} \gg \text{Rh/WO}_x/\text{ZrO}_2 > \text{Rh/SO}_4/\text{ZrO}_2$  [3]. Отличительной особенностью данных катализаторов является их применение в восстановительной среде, где происходят существенные трансформации поверхности катализатора, вплоть до изменения фазового состава.

С целью управления активностью и селективностью катализаторов в реакции карбонилирования ДМЭ проведено исследование формирования активной поверхности катализатора в условиях реакции. В данной работе представлены результаты измерения каталитических свойств  $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  при изменении условий активации. Методом *in situ* ИК-спектроскопии адсорбированного СО охарактеризованы различные состояния родия на поверхности кислой цезиевой соли фосфорвольфрамовой гетерополикислоты в условиях реакции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор 1 %  $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  получен методом осаждения, раствор соли нитрата цезия (0.1 М) приливали по каплям при постоянном перемешивании к смеси растворов фосфорвольфрамовой гетерополикислоты (0.1 моль/л) и треххлористого родия (0.1 моль/л), взятых в требуемом соотношении. Полученную суспензию перемешивали в течение 24 ч, затем осадок выпаривали и прокаливали при температуре 300 °С в течение 3 ч.

Катализатор был испытан в проточной установке с хроматографическим анализом продуктов при температуре 200 °С, давлении 10 атм, составе исходной газовой смеси ДМЭ/СО = 1 : 10. Перед проведением реакции катализатор восстанавливали двумя способами: 1) в смеси водорода с гелием при температуре 200 °С в течение 2 ч; 2) в чистом СО при температуре 200 °С в течение 2 ч. Скорость подъема температуры в обоих случаях составляла 2 °С/мин.

ИК-спектроскопия адсорбированного СО была использована для определения карбонильных и металлических кластеров родия на поверхности 1 %  $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  катализатора при изучении адсорбции СО в термостатированной ИК-ячейке *in situ* [8]. Образцы были спрессованы в таблетки ( $s = 30 \text{ мг/см}^2$ ), содержащие 50 %  $\text{BaF}_2$ . В исследованиях ИК *in situ* использованы два варианта восстановления катализатора: 1) водородом, 2) чистым СО. Температура восстановления образца в обоих случаях составляла 200 °С, время – 60 мин. Скорость подъема температуры 2 °С/мин. Все спектры были записаны при температуре 200 °С на спектрометре Shimadzu FTIR-8300 в диапазоне 400–6000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$ .

ТАБЛИЦА 1

Активность и селективность катализатора 1 %  $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  в реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат в зависимости от условий активации. Температура реакции 200 °С, давление 10 атм, состав исходной смеси ДМЭ/СО = 1 : 10

Условия активации	Степень конверсии ДМЭ, %	Скорость образования метилацетата		Селективность, %
		$10^{-8}\text{моль}/(\text{г} \cdot \text{с})$	$10^{-8}\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	
2 % $\text{H}_2$ в гелии	31.2	43.0	0.42	95
Чистый СО	32.0	22.6	0.22	50

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты испытаний 1 % Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> катализатора, полученные при разных условиях активации. Показано, что конверсия ДМЭ практически не изменяется при замене водорода на СО, но селективность по метилацетату снижается практически в два раза – с 95 до 50 %. Кроме метилацетата, наблюдается образование побочных продуктов, в основном метана и этана (до 10 об. %). Для того чтобы понять, в чем причина такого драматического падения скорости образования метилацетата было проведено исследование поверхности катализатора методом *in situ* ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Образец предварительно обрабатывали в термостатированной ИК-ячейке, полностью повторяя условия активации катализатора в реакторе.

На рис. 1 представлены ИК-спектры адсорбированного СО на поверхности 1 % Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> катализатора, восстановленного в водороде при 200 °С в течение 60 мин. После напуска 50 торр СО появляются полосы адсорбции при 2090, 2114, 2127 и 2134 см<sup>-1</sup>. По-

лосы 2090 и 2114 см<sup>-1</sup> соответствуют гем-дикарбонильным комплексам Rh(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup> [9]. При увеличении давления СО до 100 торр наблюдаются те же полосы, но их интенсивность увеличивается. При давлении 250 торр происходит дальнейшее увеличение интенсивности всех полос, а также трансформация дикарбониллов в Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>. Для Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> наблюдаются полосы адсорбции при 2090, 2114 и 2134 см<sup>-1</sup> [10]. После десорбции СО появляется полоса при 2052 см<sup>-1</sup> и значительно увеличивается полоса при 2114 см<sup>-1</sup>. Полоса при 2114 см<sup>-1</sup> соответствует Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>, полоса при 2052 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к Rh<sup>0</sup>-кластеру [9, 10]. Эти данные свидетельствуют о том, что карбонильные комплексы родия существуют только в атмосфере СО, при удалении СО карбонилы распадаются и наблюдаются металлические частицы родия. Причем на поверхности образца, восстановленного в водороде, в атмосфере СО (50–250 торр) полностью отсутствуют полосы, характерные для металлических кластеров родия.

На рис. 2 представлены ИК-спектры адсорбированного СО на поверхности вакуумированного катализатора 1 % Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

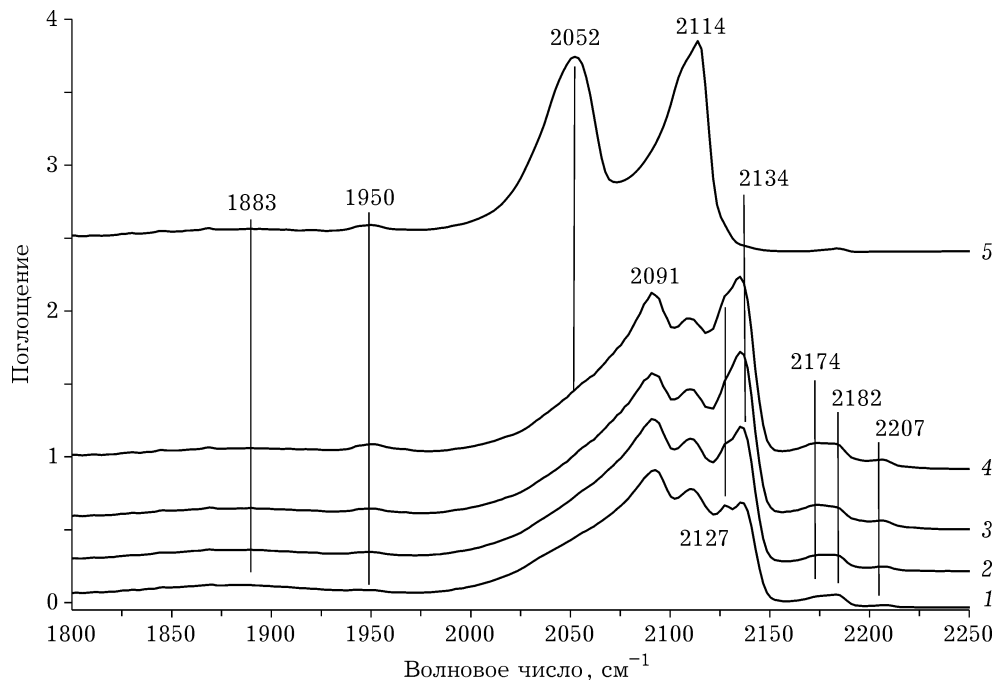


Рис. 1. ИК-спектры адсорбированного СО на катализаторе 1 % Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, восстановленного в водороде при 200 °С в течение 60 мин. Количество поданного СО, торр: 50 (1), 100 (2), 250 (3), 250 (4) после 60 мин, и после десорбции СО (5).

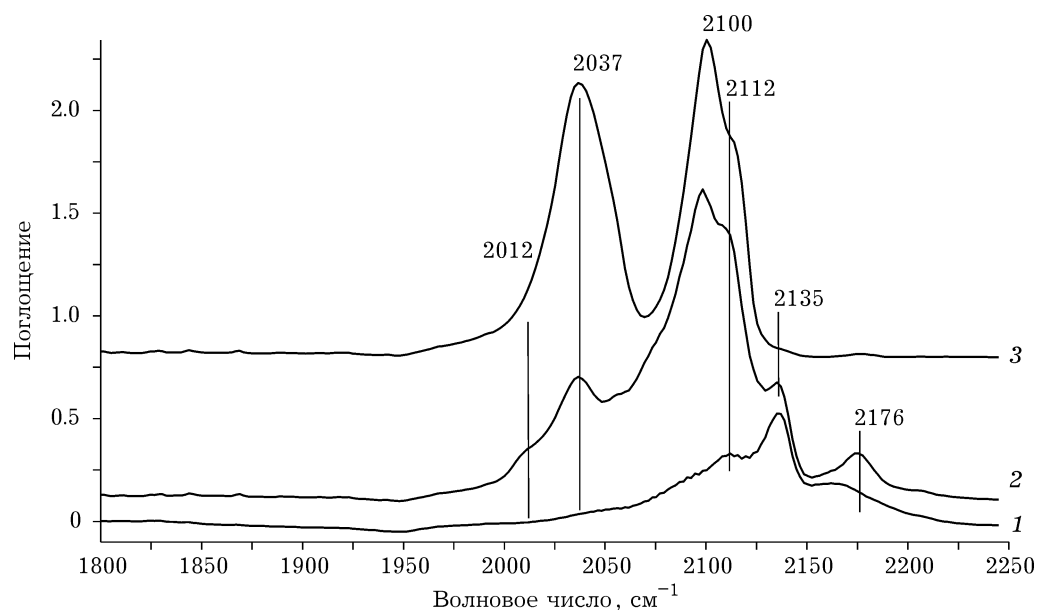


Рис. 2. ИК-спектры адсорбированного СО на катализаторе 1 % Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>: 1 – вакуумированного при 200 °С в течение 60 мин; 2 – после восстановления в СО при 250 торр и температуре 200 °С в течение 60 мин; 3 – после десорбции СО.

(кривая 1), восстановленного в СО при 200 °С в течение 60 мин (кривая 2) и после десорбции СО (кривая 3). Анализ ИК-спектра адсорбированного СО (10 торр) на вакуумированном образце показывает наличие полос при 2112, 2135 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> [10]. После адсорбции 250 торр СО наблюдается появление полос при 2012, 2037, 2100 см<sup>-1</sup>. Полоса при 2100 см<sup>-1</sup> соответствует Rh(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup>. Полоса при 2037 см<sup>-1</sup> относится к Rh<sup>0</sup> кластерам [10]. После десорбции СО наблюдается увеличение интенсивности полос при 2037 и 2100 см<sup>-1</sup>, т. е. количество металлических частиц родия возрастает.

Сравнение результатов каталитических испытаний (см. табл. 1) и данных ИК-спектроскопии *in situ* показывает, что наличие металлических частиц родия приводит к существенному снижению селективности по целевому продукту – метилацетату. Металлические частицы родия вызывают разрыв молекулы ДМЭ и образование побочных продуктов.

Высокая активность и селективность бифункциональных катализаторов, на поверхности которых образуются в условиях реакции карбонилы родия, обеспечивается, за счет подключения к классическому механизму карбонилирования на кислотных центрах, извест-

ному как механизм Коха [11], бифункционального механизма карбонилирования диметилового эфира на двух типах центров: кислотном центре и карбониле родия, что было показано нами для катализаторов на основе кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополикислоты, промотированных родием [12].

Таким образом, в работе впервые показано образование карбонил родия на поверхности гетерополисоединений, в данном случае на поверхности кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополикислоты, и установлена их определяющая роль в формировании высокоактивного и селективного катализатора карбонилирования ДМЭ в метилацетат.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы каталитические свойства Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> при изменении условий активации. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО установлено образование различных карбонил родия: Rh(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup> и Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> на поверхности *in situ* восстановленного в водород Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> катализатора. В случае изменения условий активации наблюда-

ется образование металлических частиц родия. Установлена зависимость между условиями восстановления, составом поверхности катализатора *in situ* и селективностью по метилацетату. Наличие частиц металлического родия вызывает разрыв связи С–О в молекуле ДМЭ и значительно снижает селективность по метилацетату – с 95 до 50 %. Наибольшую активность и селективность по метилацетату показали катализаторы, на поверхности которых в условиях реакции существуют только карбонилы родия при полном отсутствии следов металлического родия. Полученные данные могут служить основой для разработки стабильного высокоэффективного катализатора экологически чистого газофазного процесса безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2017-0004). Авторы выражают благодарность сотруднику Института катализа СО РАН А. А. Будневой за помощь в ИК-исследованиях.

#### 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. Amer. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 2847–2861.
- 2 Volkova G. G., Plyasova L. M., Salanov A. N., Kustova G. N., Yurieva T. M., Likholobov V. A., *Catal. Lett.* 2002. Vol. 80. P. 175–179.
- 3 Волкова Г. Г., Паукштис Е. А. // *Химия уст. разв.* 2014. Т. 22. С. 643–647.
- 4 Загреддинова Э. Р., Волкова Г. Г. // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25. С. 213–217.
- 5 Shikada T., Ohno Y., Ogawa T., Ono M., Mizuguchi M., Tomura K., Fugimoto K. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. Vol. 119. P. 515–520.
- 6 Cheung P., Bhan A., Sunley G. J., Iglesia E. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 1617–1620.
- 7 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.
- 8 Williams C., Makarova M. A., Malysheva L. V., Paukshtis E. A., Zamaraev K. I., Thomas J. M. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990. Vol. 86(20). P. 3473–3485.
- 9 Xu B. Q., Sun K. Q., Qi-Ming Zhu, Sachtler W. M. H. // *Catal. Today.* 2000. Vol. 63. P. 453–460.
- 10 Sachtler W. M. H., Huang Y. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2000. Vol. 191. P. 35–44.
- 11 Tsumori N., Xu Q., Souma Y., Mori H. // *J. Mol. Catal. A*, 2002. Vol. 179. P. 271–277.
- 12 Luzgin M. V., Kazantsev M. S., Volkova G. G., Wang W., Stepanov A. G. // *J. Catal.* 2011. Vol. 291. P. 72–79.

