

КАТАЛИЗАТОРЫ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ СПИРТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ (обзор)

© Н. Т. Севостьянова, С. А. Баташев

Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого,
300026, г. Тула, пр. Ленина, д. 125
E-mail: sevostyanova.nt@gmail.com

Поступила в Редакцию 6 июня 2022 г.
После доработки 28 ноября 2022 г.
Принята к публикации 19 декабря 2022 г.

Карбонилирование спиртов с использованием CO — один из способов получения востребованных в химической и фармацевтической промышленности карбоновых кислот и сложных эфиров. В существующих промышленных процессах карбонилирования метанола в условиях гомогенного катализа соединениями родия (Monsanto процесс) и иридия (Cativa процесс) используют коррозионноактивные добавки иодидов. С экономической точки зрения актуальны разработки катализаторов, предпочтительно не содержащих дорогостоящих платиновых металлов и сохраняющих активность на протяжении большого числа рециклов. В обзоре систематизированы результаты исследований, опубликованных с 2011 г. по карбонилированию различных спиртов с использованием CO в присутствии новых гомогенных и гетерогенных катализаторов. Подавляющее большинство работ было посвящено процессу карбонилирования метанола, продуктами которого являются уксусная кислота и метилпропаноат. Для этого процесса были предложены новые гомогенные родий-рутениевые и иридиевые катализаторы, гетерогенные катализаторы, содержащие Ir, Rh, Cu, Ni и Re на различных носителях, а также цеолитный катализатор, не содержащий нанесенных металлов. Процесс карбонилирования этанола с получением пропановой кислоты и этилпропаноата проводили в присутствии гомогенных родиевых и никелевых катализаторов, а также гетерогенных катализаторов, содержащих Rh. Процессы карбонилирования других насыщенных алифатических и алициклических спиртов, приводящие к образованию соответствующих карбоновых кислот и сложных эфиров, осуществляли с использованием гомогенных никелевых каталитических систем. В процессах карбонилирования насыщенных алифатических многоатомных спиртов, сопровождающихся образованием монокарбоновых кислот, применяли гомогенные родиевые и иридиевые катализаторы. В ряде случаев авторам удалось осуществить карбонилирование спиртов в отсутствие добавок иодидов. Для процессов получения ненасыщенных карбоновых кислот и сложных эфиров путем карбонилирования алиловых спиртов были предложены гомогенные и гетерогенные палладиевые катализаторы. Для синтеза арилзамещенных карбоновых кислот и сложных эфиров карбонилированием ароматических спиртов были разработаны гомогенные никелевые и палладиевые каталитические системы. Процессы карбонилирования пропаргиловых спиртов осуществляли в условиях гомогенного катализа палладиевыми системами.

Ключевые слова: катализатор; карбонилирование; спирт; оксид углерода(II); карбоновая кислота; сложный эфир

Обозначения, принятые в статье: Ac — ацетил; allyl — аллил; brim — 1,3-бис(пиридил)имидазол; n-Bu — n-бутил; COD — циклооктадиен; dba — дибензилиденацетон; dppb — 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан; dppr — 1,2-бис(дифенилфосфино)этан; dppmS — бис(дифенилфосфино)метанмоносульфид;

dprr — 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан; Et — этил; Me — метил; TfO⁻ — трифлат-ион (трифторметансульфонат-ион); Ph — фенил; *i*-Pr — *изо*-пропил; Py — пиридин; TFA — трифторацетат
DOI: 10.31857/S0044461822080011; EDN: NWJNJR

Карбонилирование органических соединений как метод получения карбоновых кислот и сложных эфиров является одним из ведущих процессов зеленой химии. Благодаря высокой атомарной эффективности (показатель, равный отношению молекулярной массы целевого продукта к полной молекулярной массе всех продуктов реакции [1]), мягким условиям и доступному сырью карбонилирование открывает возможности разработки ресурсосберегающих, экологичных и экономичных процессов. В качестве карбонилирующего агента наиболее часто применяется CO — продукт, получаемый, главным образом, из синтез-газа. Карбонилирование спиртов приводит к образованию карбоновых кислот и сложных эфиров [реакция (I)], которые находят применение в качестве реагентов для химической промышленности (в том числе мономеров для синтеза полимеров), экологически безопасных растворителей, добавок к топливам и других важных продуктов. Одной из проблем промышленной реализации этого процесса является разработка катализаторов, предпочтительно гетерогенных, не содержащих дорогостоящих платиновых металлов и сохраняющих активность на протяжении большого числа рециклов.



Цель обзора — систематизация и анализ последних достижений в области разработки катализаторов карбонилирования спиртов с использованием CO.

В последнее десятилетие карбонилированию спиртов был посвящен ряд обзорных статей. Так, недавний обзор [2] посвящен каталитическим проблемам и стратегиям карбонилирования σ -связей, в том числе в спиртах. В обзоре 2015 г. [3] основное внимание уделялось получению ацетатов и пропаноатов путем карбонилирования метанола и этанола соответственно и обсуждалось, как данные о механизме реакции могут быть использованы для разработки новых катализаторов и реакторов. В 2016 г. А. W. Vudiman и соавт. опубликовали подробный обзор [4], посвященный методам синтеза уксусной кислоты из различного сырья, в том числе путем карбонилирования метанола. В частности, в нем приведена сравнительная характеристика промышленных процессов жидкофазного карбонилирования метанола в уксусную кислоту и гетерогенных катализаторов на основе Ni, Sn, Cu и Rh, использующихся в этом про-

цессе. В обзоре [5] P. Kalck и соавт. приводят анализ последних разработок наиболее перспективных каталитических систем для синтеза уксусной кислоты и метилацетата. В обзоре Ren и сотр. [6] рассматривается карбонилирование метанола в ацетильные формы в условиях гетерогенного катализа. Таким образом, из всех спиртов, используемых в качестве субстратов карбонилирования, в обзорных статьях наиболее часто рассматривали метанол как доступный крупнотоннажный продукт [3–6], в то время как другим спиртам внимание практически не уделялось. В связи с этим мы включили в обзор опубликованные с 2011 г. данные по карбонилированию разнообразных спиртов — насыщенных одноатомных и многоатомных, ненасыщенных и ароматических. В то же время по карбонилированию метанола в обзор вошли данные работ, опубликованных после 2016 г.

НАСЫЩЕННЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ И АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Синтез уксусной кислоты и метилацетата карбонилированием метанола

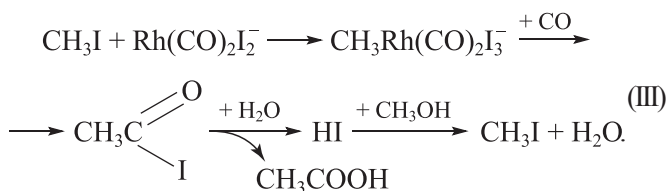
Основными продуктами карбонилирования метанола являются AcOH и AcOMe [2, 5–12].



Процесс карбонилирования метанола занимает первое место в мире по количеству производимой AcOH среди различных способов получения этого продукта (доля производимой этим способом AcOH превышает 80%) [5, 7, 12–14]. Первоначально карбонилирование метанола в промышленности было реализовано с использованием гомогенных кобальтовых катализаторов. Компанией BASF был разработан способ получения уксусной кислоты и метилацетата из метанола в присутствии CoI₂ или Co(OAc)₂, промотированных I₂ или его соединениями [15, 16]. Процесс осуществляли в жестких условиях — при температуре 220–260°C и давлении CO 50–70 МПа. В дальнейшем процесс проводили в присутствии родиевых катализаторов [15, 16]. Как отмечают авторы обзора [5], существующие промышленные гомогенные процессы с использованием комплексов Rh (Monsanto процесс) или Ir (Cativa процесс) высоко-

эффективны. В то же время процессы с использованием гетерогенных катализаторов обладают такими преимуществами, как легкость выделения продуктов и возможность работы в паровой фазе, что снижает потери катализатора [5].

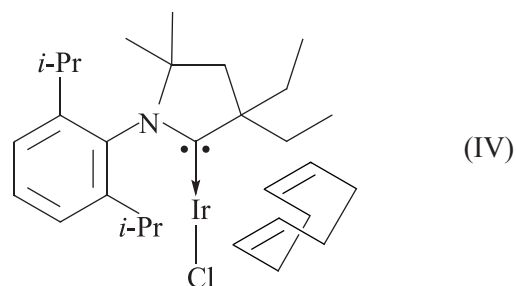
Следует отметить, что карбонилирование метанола с традиционно используемыми гомогенными родиевыми катализаторами протекает с применением добавок HI или MeI. В отсутствие этих добавок образования продуктов не происходит, поскольку карбонилированию фактически подвергается MeI, а не метанол [3] [непрямое карбонилирование метанола (III)]. Добавки иодидов нежелательны, поскольку вызывают коррозию стального промышленного оборудования. В последнее десятилетие в карбонилировании спиртов использовались катализаторы, работающие при добавлении иодидов, а также были предложены катализаторы, способные работать в отсутствие этих добавок (см., например, статьи [9, 10, 12]).



Гомогенный родий-рутениевый катализатор. В работе [17] был синтезирован катализатор RhCl/RuCl₃ с биметаллической структурой для карбонилирования метанола с использованием добавки MeI. На основании данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) установлен донорно-акцепторный характер связи Rh—Cl, при образовании которой донором электронов является ион Cl⁻. Перераспределение электронной плотности способствовало нуклеофильной реакции катализатора с MeI и снижало энергетический барьер реакции карбонилирования метанола. Выход AcOH при температуре 190°C и давлении CO 3.5 МПа за 1 ч составил 96.0%. По мнению авторов, механизм карбонилирования метанола при использовании биметаллического катализатора аналогичен механизму Monsanto процесса. Непосредственно каталитическую функцию выполняет родиевый центр. По сравнению с катализатором на основе RhI₃ компании «Monsanto» биметаллический катализатор Rh(I)/Ru(III) обладает более высокой стабильностью.

Гомогенные иридиевые катализаторы. В середине 1990-х г. в промышленном процессе карбонилирования метанола нашли применение гомогенные

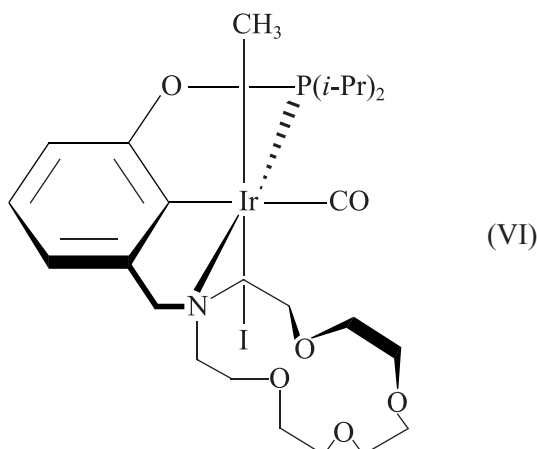
катализаторы на основе карбонил Ir (Cativa процесс) [5, 18]. В 2020 г. был разработан цикло(алкил)-(амино)карбен-иридиевый комплекс (IV) для гомогенно-каталитического карбонилирования метанола в AcOMe в присутствии небольшой добавки MeI [MeOH:MeI≈1000:1 (мол.)] [7].



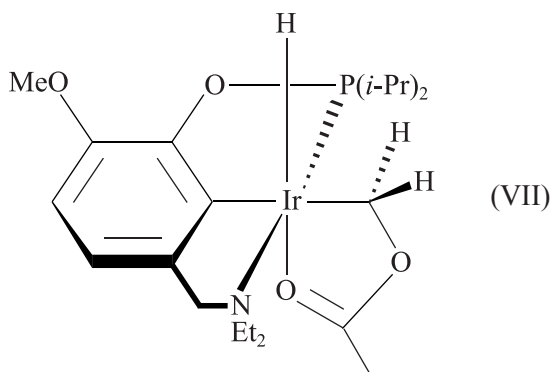
Карбонилирование осуществлялось при давлении CO 2.0 МПа и температуре 120°C [7], более низкой по сравнению с предыдущими разработками (150–300°C) [5, 10, 12, 13, 18]. Селективность по AcOMe достигала 96% при конверсии метанола 81% за 24 ч. Помимо AcOMe в реакции образовались AcOH и диметилвый эфир (V) [2].



В работах [19, 20] в качестве прекатализаторов для карбонилирования метанола использовали иридиевые комплексы хелатирующих лигандов [в частности, комплекс (VI)], содержащие макроциклы аза-краун-эфира. Так, в работе [19] исследовались элементарные стадии карбонилирования метанола в среде ацетонитрила в присутствии аминифенилфосфинитных комплексов иридия. Было установлено, что метильные комплексы подвергаются миграционной вставке при 0.1 МПа CO при 70°C с образованием ацетильных форм Ir(III), а добавление солей Li и La увеличивает скорость образования связи C—C до 25 раз. В работе [20] авторы исследовали различные хелатные комплексы в присутствии добавок ряда солей — потенциальных внешних промоторов — в качестве катализаторов карбонилирования метанола. В частности, был установлен положительный эффект добавок LiCl, NaCl, KCl, HfCl₄ и CF₃COON(*n*-Bu)₄. Реакцию осуществляли с небольшой добавкой MeI при давлении CO 2.5 МПа и температуре 150°C в течение 3 ч. Основным продуктом являлся AcOMe, при этом число оборотов (TONs) по всем ацетилсодержащим продуктам (AcOH + AcOMe) колебалось от 265 до 1950 в зависимости от добавленной соли (наилучший результат был получен при использовании LiCl, HfCl₄ и солей тетрабутиламмония).



Как отмечают С. Уоо и А. J. М. Миллер [21], ион Ir является эффективным промотором в промышленном производстве AcOH карбонилированием метанола. Авторы сообщают, что отдельные стадии карбонилирования метанола до AcOMe могут протекать в мягких условиях (65–80°C, 0.1 МПа СО) при участии хелатного аминокенилфосфинитного комплекса (VII) в отсутствие MeI, HI или иодидных солей.



Гетерогенные иридиевые катализаторы. Был разработан ряд катализаторов, нанесенных на активированный уголь и содержащих Ir в качестве каталитически эффективного металла и по меньшей мере один второй металл — Ga, Zn, In или Ge [22]. Разработанные катализаторы обеспечивали более высокие скорости карбонилирования метанола в присутствии добавки MeI по сравнению с иридиевым катализатором на активированном угле без добавок других металлов. В парофазном процессе карбонилирования при 190–210°C конверсия метанола достигла 100%, наилучшее значение суммарного (AcOH + AcOMe) пространственно-временного выхода составило 25.35 моль·л⁻¹·ч⁻¹. Один из описанных в патенте [22] катализаторов — Ir–Ga на активированном угле, содержащий 0.75 и 0.58% (мас.) Ir и Ga соответственно, — был протестирован на возможность использования в карбонилировании в потоке в течение

700 ч при температуре 200–240°C. В первые 350 ч при температуре 200°C суммарный пространственно-временной выход составлял ~3.3 моль·л⁻¹·ч⁻¹. Затем температура была повышена до 240°C, что вызвало подъем суммарного пространственно-временного выхода до ~6.5 моль·л⁻¹·ч⁻¹. Однако этот показатель снижался и через 150 ч достиг значения ~4.6 моль·л⁻¹·ч⁻¹. На протяжении последующих 200 ч суммарный пространственно-временной выход не менялся [22].

Разработанные недавно одноатомные (одноцентровые) катализаторы, характеризующиеся высокой активностью и селективностью, открыли новые возможности в гетерогенном катализе ряда реакций, в том числе карбонилирования спиртов [23, 24]. Концепция одноатомных катализаторов была предложена Т. Zhang и соавт. [25]. В этих катализаторах отдельные атомы металла изолированы по отношению друг к другу за счет образования полярной химической связи с носителем [23–25]. Агрегация атомов металла при этом затруднена. Оптимальное использование активных центров одноатомных катализаторов обеспечивается их уникальной электронной и геометрической структурой [24].

В работе [26] с использованием теории функционала плотности (DFT) в сочетании с ИК-спектроскопией с ослабленным полным отражением и Фурье-преобразованием был изучен механизм карбонилирования метанола в AcOH в присутствии MeI с целью замены традиционного гомогенного иридиевого катализатора на Ir–La/C с одним активным центром, в качестве которого выступал атом Ir. Было доказано, что ацетил-иридиевый комплекс — интермедиат, участвующий в скоростьопределяющей стадии карбонилирования. La действует как кислота Льюиса, способствуя отрыву H от Ir-центра, что ускоряет стадию внедрения СО. Фактически La в составе гетерогенного катализатора играет роль промотора аналогично гомогенным промоторам.

Авторы работы [27] получили высокоактивные катализаторы Ir–La–S на активированном угле с различным содержанием S путем пропитки активированного угля раствором Ir и La в H₂SO₄. В приготовленном катализаторе большая часть частиц Ir существовала в виде отдельных атомных центров. В парофазном карбонилировании метанола с использованием добавки MeI и синтез-газа вместо СО суммарная (AcOH + AcOMe) частота оборотов катализатора (TOF) достигала 2760 ч⁻¹. По мнению авторов, увеличение скорости скоростьопределяющей стадии внедрения СО стало возможным благодаря увеличению количества кислотных центров на Ir–La–S/акти-

вированный уголь путем добавления H_2SO_4 во время процедуры приготовления катализатора. Кроме того, по мнению авторов, при активации Ir–La–S/активированный уголь может генерироваться больше центров Ir^+ , чем на катализаторе Ir–La/активированный уголь, что положительно влияет на образование AcI с высвобождением Ir^{3+} и восстановлением его до Ir^+ . Эта стадия имеет большое значение для регенерации MeI и образования продуктов AcOH и AcOMe . При температуре 235°C и давлении синтез-газа 2.5 МПа конверсия метанола достигала 93.44%, выходы составили 28.94% AcOH и 66.54% AcOMe , в качестве побочного продукта выделялся метан. Авторами [27] были проведены испытания стабильности катализаторов Ir–La/активированный уголь и Ir–La–S/активированный уголь во время карбонилирования в потоке. При тестировании катализатора Ir–La/активированный уголь в течение 80 ч суммарная TOF составляла $\sim 1000 \text{ ч}^{-1}$. Тестирование катализаторов Ir–La–S/активированный уголь осуществляли в течение 90–118 ч. Через 20 ч от начала испытаний величина TOF достигла максимума 2760 ч^{-1} , а затем в течение последующих 48 ч снизилась до 1660 ч^{-1} и далее оставалась на этом уровне до конца испытаний. Снижение активности катализатора Ir–La–S/активированный уголь авторы [27] связывают с уменьшением количества S на его поверхности. Так, за 92 ч испытаний содержание S снизилось с 1.67 до 1.31% (мас.), в течение последующих 26 ч содержание S снизилось до 1.28% (мас.). Однако на протяжении всего времени тестирования катализаторы Ir–La–S/активированный уголь были более активны по сравнению с Ir–La/активированный уголь.

В работе [8] сообщается о гетерогенном одноатомном катализаторе Ir–La/активированный уголь для получения AcOMe в реакторе с неподвижным слоем. Высокая TOF = 2200 ч^{-1} и селективность более 90% по AcOMe с суммарным пространственно-временным выходом $8200 \text{ г} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ были достигнуты на катализаторе Ir–La/активированный уголь в присутствии MeI при 240°C . Был предложен механизм гетерогенного карбонилирования метанола на La-стабилизированном одноатомном катализаторе Ir/активированный уголь. Тестирование разработанного катализатора Ir–La/активированный уголь в потоке проводили в течение 100 ч, результаты тестирования показали стабильный пространственно-временной выход $60 \text{ моль} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ суммарно по AcOH и AcOMe . По мнению авторов, проведенная ими работа может стать основой для создания стабильного нанесенного катализатора в качестве замены гомогенному катализатору.

В работе [28] были продолжены исследования стабильности гетерогенного одноатомного катализатора, состоящего из двухъядерного комплекса Ir–La на активированном угле, в парофазном карбонилировании метанола при температуре 240°C и общем давлении 2.4 МПа при соотношении $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ с использованием добавки MeI . Было установлено, что благодаря структуре биядерного комплекса Ir–La промотор La может защитить Ir^+ -форму от восстановления под действием H_2 , что способствует одноатомной дисперсии металла Ir, а также увеличению скорости карбонилирования метанола. В результате исследования реакции карбонилирования в реакторе с неподвижным слоем в диапазоне температур $180\text{--}220^\circ\text{C}$ было установлено ускоряющее действие La на реакцию. Карбонилирование протекало с образованием побочного продукта метана. Основными причинами дезактивации катализатора являлись выщелачивание металла вследствие образования летучего $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}]$ и осаждение углерода. Было установлено ключевое значение H_2 в поддержании стабильности катализатора Ir/активированный уголь. В присутствии H_2 и катализатора Ir/активированный уголь получен суммарный ($\text{AcOH} + \text{AcOMe}$) пространственно-временной выход $2000 \text{ моль} \cdot \text{моль}_{\text{Ir}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ при температуре 240°C и давлениях CO 0.78 МПа и H_2 0.78 МПа в течение 100 ч испытания без дезактивации.

Был разработан нанесенный катализатор Ir/Ru/PhPy/Zn на основе цеолита [цеолит от Zeolyst International с характеристиками: 0.42–0.84 мм, Si/Al = 80 (мол.)] для парофазного карбонилирования метанола в неподвижном слое с использованием добавки MeI [29]. Конверсия метанола достигала наибольшего значения 83.54% через 6 ч использования катализатора с суммарным ($\text{AcOH} + \text{AcOMe}$) пространственно-временным выходом $7.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ при 190°C и давлении CO 1.4 МПа. При дальнейшем использовании катализатора конверсия метанола снижалась и через 238.83 ч (предельное время испытания катализатора) составила 28.17%. При этом суммарный пространственно-временной выход был равен $1.07 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Гетерогенные родиевые катализаторы. Были разработаны нанесенные катализаторы для парофазного карбонилирования метанола в AcOH и AcOMe в неподвижном слое с добавкой MeI : Rh–Py/Li на основе цеолита [цеолит от Stream Chemicals с характеристиками: 0.42–0.84 мм, Si/Al = 5.6 (мол.)], Rh–PhPy/Li на основе указанного цеолита, Rh–PhPy на основе указанного цеолита, Rh–PhPy/Li/C, Rh–PhPy/Li на основе SiO_2 (ES70W от INEOS Silicas), Rh–PhPy/Li на основе SiO_2 (ES70W от INEOS Silicas, модифи-

цированный Rh), Rh–PhPy/Li/MCM-41 (MCM-41 — мезопористый SiO₂) и Rh–BiPy/Li на основе указанного выше цеолита [29]. Катализатор Rh–PhPy/Li на основе указанного выше цеолита был также использован в жидкофазном карбонилировании метанола. В ряде опытов (парофазное карбонилирование при температуре 190°C и давлении CO 1.4 МПа) конверсия метанола превышала 99%, суммарный пространственно-временной выход (AcOH + AcOMe) превышал 12 моль·л⁻¹·ч⁻¹. Среди перечисленных родиевых катализаторов, по нашему мнению, наиболее перспективен для практического применения Rh–PhPy/Li/MCM-41, сохраняющий активность на протяжении более 293 ч. Наибольшая конверсия метанола на этом катализаторе составила 99.11–99.17% через 170–173 ч его использования. Спустя 293.50 ч от начала испытаний конверсия метанола снизилась до 98.78% [29].

В работе [30] был получен и апробирован в парофазном карбонилировании метанола катализатор Rh–POL–2BPY (POL–2BPY — пористый органический гомополимерный лиганд, синтезированный из 6,6'-дивинил-2,2'-бипиридина) с иерархической пористой структурой, высокой площадью поверхности и высокой термостойкостью. Rh–POL–2BPY показал высокую активность в карбонилировании (TOF = 1400 ч⁻¹ на протяжении 400 ч) при 195°C и давлении 2.5 МПа в присутствии добавки MeI. По мнению авторов, высокая стабильность Rh–POL–2BPY обусловлена прочной координационной связью Rh–N и высоким содержанием N в полимере.

В работе [31] сообщается о катализаторе карбонилирования метанола *cis*-[Rh(CO)₂I₂]⁻, который был распределен в виде отдельной фазы в диспергируемом микропористом полимерном носителе, имеющем катионные функциональные группы N-метилпиридиния. Микропористый полимер имел структуру ядро–оболочка, в которой пористое нерастворимое ядро (сшитый сополимер дивинилбензола и 4-винилпиридина) было стерически стабилизировано длинными гидрофильными поли(этиленгликолевыми) цепями, что обеспечивало образование стабильной дисперсии наночастиц. Включение 4-винилпиридина в качестве сомономера позволило провести пост-синтетические модификации для создания центров N-метилпиридиния, способных к электростатическому присоединению комплекса [Rh(CO)₂I₂]⁻. Нанесенный катализатор был активен в карбонилировании MeOH в присутствии MeI. Начальная скорость образования AcOMe вдвое превышала начальную скорость карбонилирования с гомогенным катализатором Bu₄N[Rh(CO)₂I₂] в тех же условиях (1.0 МПа

CO, 120°C). Однако активность катализатора со временем снижалась из-за перехода Rh с поверхности носителя в раствор. Через 24 ч количество Rh на поверхности носителя уменьшилось на 95%.

Авторы работы [32] для проведения прямого карбонилирования метанола в AcOMe и AcOH использовали высокоактивный и стабильный катализатор Rh–bprim–CTF, в котором Rh был распределен в виде отдельной фазы на заряженном ковалентном триазиновом каркасе, содержащем в своей структуре bprim. Карбонилирование метанола в присутствии MeI [в соотношении 10:1 (мол.)] проводили в проточном реакторе в газовой фазе. Температуру варьировали в диапазоне 150–270°C, общее давление — в пределах 0.75–1.50 МПа (CO в смеси с N₂ в соотношении 9:1). Наилучший результат (TOF = 3693 ч⁻¹, суммарная производительность AcOH + AcOMe 218.9 моль·кг⁻¹·ч⁻¹ и конверсия метанола 83.2%) был получен при 240°C и общем давлении 1.50 МПа при высокой стабильности (в течение 40 ч) катализатора. Полученный результат авторы [32] объясняют сильным взаимодействием между положительно заряженными участками имидазолия в подложке bprim–CTF и активной формой [RhI₂CO₂]⁻, что придает дополнительную стабильность катализатору. Было установлено, что в условиях каталитической реакции карбонилирования метанола общая масса катализатора Rh–bprim–CTF не изменяется и не происходит образования наночастиц Rh.

В работах [33, 34] исследовали возможность применения катализаторов, представляющих собой графитоподобный нитрид углерода g-C₃N₄ с металлическими включениями. Так, при использовании Rh–g-C₃N₄ в жидкофазном карбонилировании метанола в присутствии MeI и воды был получен выход AcOH более 82% за 7 ч при температуре 140°C и давлении CO 4.0 МПа [33]. Авторы [33] отмечают, что первоначально образовавшийся AcOMe мог легко гидролизироваться с образованием AcOH, побочные продукты отсутствовали. Снижение количества Rh в катализаторе за указанное время карбонилирования не превышало 1.1% от первоначального. После одного цикла карбонилирования (в течение 7 ч) смесь продуктов и катализатора разделяли простой фильтрацией, отделенный катализатор подвергали повторным испытаниям в катализе карбонилирования метанола при тех же условиях реакции. Значительной потери каталитической активности и существенного изменения в соотношении продуктов карбонилирования при использовании переработанного катализатора авторы статьи [33] не наблюдали. В работе [34] использовали высокоупорядоченный катализатор

AlRh-CN — мезопористый графитоподобный C_3N_4 с включениями Al и Rh. AlRh-CN с 2.0% (мас.) Al в присутствии MeI и воды показал выходы более 65% AcOH и около 30% AcOMe менее чем за 3 ч при температуре 190°C и давлении CO 4.0 МПа при небольшом снижении количества Rh в катализаторе. Возможность повторного использования катализатора AlRh-CN проверяли в трех последовательных опытах, включающих карбонилирование в течение 3 ч, фильтрацию и сушку катализатора. Конверсия метанола в рециклах незначительно снижалась с 95.3 до 94.6%, при этом сохранялся стабильный выход AcOH выше 64%. Снижение количества Rh в катализаторе за один цикл не превышало 0.0012% от его начального содержания в катализаторе, снижение количества Al составило 0.0064% за один цикл [34].

В работе [11] был представлен способ получения и применения катализатора Rh-POL-PPh_3 в карбонилировании метанола с использованием добавки MeI в непрерывном режиме в реакторе с неподвижным слоем. Rh-POL-PPh_3 является одноатомным катализатором. По мнению авторов, в связи этим, а также благодаря электронодонорному эффекту лигандов PPh_3 и сильным мультикоординационным связям между Rh и P в катализаторе Rh-POL-PPh_3 была получена $\text{TOF} = 1550 \text{ ч}^{-1}$, что несколько выше по сравнению с традиционным катализатором оптимизированного Monsanto процесса. Новый катализатор поддерживал относительно стабильную активность в течение почти 180 ч при давлении 2.5 МПа и температуре 195°C . Таким образом, POL-PPh_3 не только действует как стабильный носитель, но и способствует процессу карбонилирования метанола.

В работе [10] сообщается о гетерогенном, свободном от галогенидов газофазном (в атмосфере Ar) процессе карбонилирования метанола до AcOH с использованием катализатора, состоящего из атомарных активных центров Rh на кислотных носителях ZrO_2 (размер частиц 20 нм) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (размер частиц 5 нм). Было показано, что вследствие наличия таких активных центров происходит высокоселективное образование AcOH , в то время использование кластеров Rh приводит к разложению метанола до CO и CO_2 . Сравнительное карбонилирование на атомарно дисперсных формах Rh на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 и наномодифицированном ZrO_2 показало, что при уменьшении количества кислотных центров образование побочного продукта — диметилового эфира — сводится к минимуму. При использовании катализатора, в состав которого входил атомарно диспергированный Rh на носителе ZrO_2 с 5% (мас.) осажденного Na, селективность по AcOH достигла 54% в стабильном,

свободном от галогенидов процессе при стехиометрическом соотношении метанола и CO (парциальное давление каждого из них по 3.3 кПа). Реакцию исследовали в диапазоне температур $200\text{--}300^\circ\text{C}$. Испытания последнего катализатора в потоке в течение 50 ч при 300°C при указанных парциальных давлениях метанола и CO показали постоянство скорости образования AcOH .

В работе [35] сообщается о стратегии стабилизации изолированных катионов Rh цеолитом MFI для создания высокоактивных катализаторов Rh@MFI для карбонилирования метанола с использованием добавок MeI. Было доказано, что во время карбонилирования метанола образуется стабилизированный цеолитом аналог $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. По мнению авторов, структура цеолита может значительно способствовать карбонилированию метанола в каналах. В результате при использовании катализатора Rh@ZSM-5 (ZSM-5 — цеолит) при температуре 150°C и давлении CO 2.5 МПа суммарная ($\text{AcOH} + \text{AcOMe}$) TOF достигла $3950 \text{ моль} \cdot \text{моль}_{\text{Rh}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Авторами была показана возможность повторного использования (в четырех последовательных опытах по карбонилированию метанола) указанного катализатора, который отделяли от реакционной массы простой фильтрацией с последующим промыванием метанолом. В жидкой фазе после отделения катализатора частицы Rh не обнаруживались. На протяжении четырех циклов средняя скорость суммарного образования AcOH и AcOMe оставалась стабильной.

В недавней работе [36] сообщается о полученном одноатомном катализаторе Rh/активированный уголь, который характеризуется в 3 раза большей активностью в карбонилировании метанола, чем гомогенный катализатор $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. Карбонилирование осуществляли в отсутствие добавок иодидов при добавлении в систему H_2 ($\text{CO}:\text{H}_2 \approx 10:1$). Суммарный пространственно-временной выход достиг $3250 \text{ моль} \cdot \text{моль}_{\text{Rh}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ при температуре 240°C и сохранял это значение практически постоянным на протяжении 100 ч непрерывной работы. Потери родия были незначительны. Селективность суммарного образования ацетильных соединений ($\text{AcOH} + \text{AcOMe}$) превышала 95%.

Гетерогенный платиновый катализатор. Был разработан нанесенный катализатор Pt-PhPy/Li на основе цеолита [цеолит от Zeolyst International с характеристиками: $0.42\text{--}0.84 \text{ мм}$, $\text{Si/Al} = 80$ (мол.)] для карбонилирования метанола в неподвижном слое с использованием добавки MeI [29]. Конверсия метанола достигала 74.64% (максимальное значение, полученное через 2 ч карбонилирования), суммар-

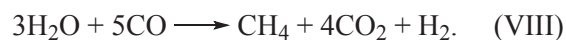
ный пространственно-временной выход составил $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ при 190°C и давлении CO 1.4 МПа . Однако активность катализатора при дальнейшем его использовании снижалась. Через 172.5 ч работы катализатора конверсия метанола составила 17.14% [29].

Гетерогенные медные катализаторы. Было осуществлено гетерогенное карбонилирование метанола до AcOMe и AcOH с использованием катализатора $\text{CuCeO}_x/\text{H-MOR}$ (H-MOR — цеолит) с достижением 96.5% -ной конверсии метанола и селективностью по AcOMe 87.4% при температуре 200°C и давлении CO 1.0 МПа в отсутствие добавок галогенидов [37]. Было доказано, что частицы Cu и Ce сильно сосредоточены на H-MOR , даже когда содержание CuCeO_x достигало 29% (мас.). По мнению авторов, введение Ce способствовало ингибированию отложений кокса и, таким образом, повышало стабильность катализатора. На протяжении 35 ч испытаний катализатора в карбонилировании метанола в потоке конверсия метанола была очень стабильной. Небольшое снижение селективности по AcOMe (до $\sim 82\%$) наблюдали спустя 25 ч с момента начала процесса.

Авторы работы [38] описали катализаторы парофазного безгалогенидного карбонилирования метанола на основе смешанных оксидов меди, титана и кремнезема ($\text{Cu/TiO}_2\text{-SiO}_2$), которые получали с использованием ацетата, нитрата и хлорида меди(II). Было доказано, что взаимодействие между медью и носителем было самым сильным на катализаторе, приготовленном с использованием CuCl_2 , в результате чего была получена наибольшая степень дисперсности Cu и образовалось наибольшее количество поверхностных форм Cu^+ . Этот катализатор отличался наибольшей абсорбционной способностью к CO , максимальным количеством кислотных центров Льюиса и наиболее высоким пространственно-временным выходом AcOMe $1.619 \text{ моль} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ через 24 ч карбонилирования в потоке. Конверсия метанола положительно коррелировала с количеством поверхностных кислотных центров. Общее давление CO и метанола составляло 1.0 МПа , температуру поддерживали на уровне 230°C .

Гетерогенные никелевые катализаторы. Путем восстановления водородом каталитических предшественников $\text{NiO-MoO}_3/\text{SiO}_2$, синтезированных методом пропитки и последующей обработки прокаливанием, был получен бифункциональный катализатор Ni-MoO_x для парофазного карбонилирования метанола в отсутствие галогенидов в реакторе с неподвижным слоем [39]. Было установлено, что производительность катализатора значительно зависит от температуры прокаливания-восстановления.

Наиболее высокая конверсия метанола составила 4.2% за 12 ч в потоке при суммарном пространственно-временном выходе $1.37 \text{ моль} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, суммарная селективность по AcOMe и AcOH составила 22.1% при температуре 290°C и давлении 3 МПа . Авторы фиксировали образование ряда побочных продуктов: диметилового эфира, углеводородов (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 и C_3H_8) и метилформиата. Образование углеводородов, в частности метана, могло происходить в результате реакции воды и CO («водяной газ») (VIII). По мнению авторов, одновременное присутствие в катализаторе Ni^0 и MoO_x (особенно MoO_2) заметно уменьшало образование диметилового эфира и способствовало увеличению выхода AcOMe и AcOH .



На основании проведенных исследований авторы [39] предполагают, что во время карбонилирования могло происходить осаждение кокса на катализаторе в форме аморфного углерода. Отложение частиц кокса препятствовало контакту между реагентами и активным центром, что снижало конверсию метанола и селективность карбонилирования.

В работе [40] представлены результаты исследования синтеза AcOMe карбонилированием метанола в паровой фазе на катализаторах, содержащих $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2$ на активированном угле и кордиеритовых носителях со структурой медовых сот. В процессе не использовали добавки галогенидов. Метанол одновременно выступал как субстрат карбонилирования и источник CO . Выход AcOMe 18% был получен за 2 ч при температуре 355°C на катализаторах, содержащих $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2$ на углеродной подложке марки ВАС-А, обладающей следующими характеристиками: мезопоры со средним диаметром $\sim 7 \text{ нм}$ и кислотность поверхности катализатора $0.705 \text{ ммоль NH}_3/\text{г}$. В то же время 15% -ный выход AcOMe на катализаторе $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{кордиерит}$ был соизмерим с выходом, полученным при использовании катализатора $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{активированный уголь}$. По мнению авторов, эффективность катализатора в этом случае обусловлена такими преимуществами структурированных систем, как более эффективный массообмен и отвод тепла, по сравнению с высокопористыми гранулированными системами. В качестве побочных продуктов были обнаружены метан и диметиловый эфир. Использование катализаторов $\text{CuO-ZnO-NiO/Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ (для получения CO в качестве карбонилирующего агента путем разложения метанола) и $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{активированный уголь}$ (или на кордиерите), размещенных

в последовательно соединенных реакторах проточного типа или в одном реакторе с двумя различными температурными зонами, обеспечивало получение АсОМе в газообразном сырье, не содержащем СО, с выходом АсОМе 13–16.5% в процессе «самокарбонилирования». Катализатор NiCl₂–CuCl₂/кордиерит прошел испытания в карбонилировании метанола в потоке в течение 4 ч. При температуре 310°C после первого часа работы катализатора конверсия метанола и выход АсОМе достигли значений 40 и 10% соответственно и в течение следующих 3 ч практически не изменялись.

Ранее той же группой авторов [41] был установлен положительный эффект модификации катализатора NiCl₂–CuCl₂ с помощью CeO₂ в парофазном карбонилировании метанола, приводящий к увеличению выхода АсОМе.

Гетерогенный рениевый катализатор. Был разработан гетерогенный катализатор ReO₄/SiO₂ с атомарно дисперсными активными центрами Re для синтеза АсОН газофазным карбонилированием метанола, свободным от галогенидов [9]. Исследования реакционной способности при атмосферном давлении (при разбавлении гелием) в диапазоне температур 220–280°C показали, что объемные кластеры Re₂O₇ и ReO_x на SiO₂ [образующиеся при содержании Re более 10% (мас.)] селективны к образованию диметилового эфира, в то время как атомарно диспергированные кластеры ReO₄ на SiO₂ [образующиеся при содержании Re менее 10% (мас.)] проявляют стабильную в течение 60 ч селективность по АсОН более 93% при конверсии метанола за один цикл более 60%. Было доказано, что механизм образования АсОН включает активацию метанола на ReO₄ с последующим внедрением СО. Введение ~0.2% (мас.) атомарно диспергированного Rh к 10% (мас.) атомарно диспергированного ReO₄ на SiO₂ приводило к селективности более 96% по АсОН при скоростях реакции, сравнимых с гомогенными процессами. Несомненным преимуществом осуществления процесса карбонилирования в газовой фазе с использованием твердого катализатора является возможность его легкого отделения от продуктов. В подобных случаях не возникает необходимости организации рецикла катализатора, как при реализации гомогенно-каталитических процессов.

Цеолитный катализатор, свободный от галогенов и благородных металлов. О парофазном карбонилировании метанола в отсутствие галогенов и благородных металлов при использовании стабильного и селективного катализатора — цеолита Н-морденит, модифицированного пиридином, сообщено в ра-

боте [12]. Конверсия метанола и селективность по АсОН достигали 100% и 95% соответственно при температуре 270°C и общем давлении 5.0 МПа. Селективность по АсОМе составила около 2.7%. Общая селективность по остальным побочным продуктам (метилформиат, ацетон, углеводороды) была менее 2%. Во время 145-часового процесса наблюдали лишь незначительную дезактивацию катализатора.

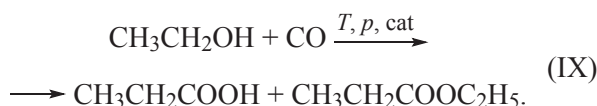
Промышленное применение процесса карбонилирования спиртов помимо синтетической стадии требует разработки процесса выделения и очистки целевых продуктов. Следует отметить, что метанол образует азеотропную смесь с АсОМе. В работе [42] было описано успешное применение нескольких эффективных комбинаций полностью термически связанных колонн для дистилляции реакционной смеси карбонилирования метанола с получением чистой АсОН. В работе [43] использовали экстрактивную дистилляцию с помощью ДМСО при атмосферном давлении. Было показано, что явление азеотропии между метанолом и АсОМе отсутствует, когда мольное соотношение ДМСО и бинарной системы составляет 1.5:1 (мол.).

Таким образом, в последнее десятилетие активно исследовали карбонилирование метанола как в жидкой, так и в газовой фазах. Было показано, что побочными продуктами в основном являются диметиловый эфир и углеводороды. Следует отметить важную тенденцию последнего десятилетия — переход с гомогенных на гетерогенные катализаторы, не содержащие платиновых металлов, что открывает возможности более простого выделения продуктов, работы в паровой фазе, снижения потерь катализатора и повышения экономических показателей процесса карбонилирования метанола. В ряде случаев удалось полностью отказаться от использования коррозионноактивных добавок галогенидов. Дальнейшего исследования требуют вопросы о сохранении стабильности и активности катализаторов на протяжении длительного времени (при осуществлении карбонилирования в непрерывном проточном режиме в газовой фазе) или при многократном рецикле катализаторов жидкофазного карбонилирования. По нашему мнению, наиболее полные данные по этим вопросам представлены в работах [11, 29, 30], посвященных нанесенным родиевым катализаторам, и патенте [22], содержащем данные о нанесенных иридиевых катализаторах. Результаты этих работ свидетельствуют о высокой активности гетерогенных катализаторов, позволяющих получать высокие конверсии при карбонилировании метанола в АсОН и АсОМе в газовой фазе в потоке уже при 190–195°C на протяжении дли-

тельного времени (180–350 ч). Недостатком работ [11, 22, 29, 30] является использование добавок иодидов, вызывающих коррозию стального оборудования.

Синтез пропановой кислоты и этилпропаноата карбонилированием этанола

В то время как карбонилированию метанола в последние десятилетия было посвящено множество работ, исследований процессов карбонилирования других спиртов было существенно меньше, хотя, например, карбонилирование этанола можно использовать для получения пропаноатов (IX) [44]. Как и в карбонилировании метанола, катализаторы, используемые в этом процессе, — родиевые и иридиевые.



Так, в работах [45, 46] исследовали парофазное карбонилирование этанола в пропаноаты. В работе [46] в качестве катализатора использовали Rh, нанесенный на пористую Cs-замещенную гетерополикислоту Cs₃PW₁₂O₄₀. Были обнаружены побочные продукты — этилен и диэтиловый эфир (X), (XI).



Селективность по этилпропаноату достигла 96.6% при 170°C в присутствии добавок EtI [EtOH:EtI = 10:1 (мол.)]. Катализатор проявлял стабильную селективность в течение 30 ч в потоке и конверсию до 77%. Небольшая дезактивация катализатора происходила, по мнению авторов, в связи с образованием наночастиц Rh [46]. По-видимому, в указанных условиях парофазного карбонилирования этанола наночастицы Rh не проявляют каталитическую активность.

Для карбонилирования этанола в паровой фазе использовали нанесенный катализатор Rh/Na13X с добавлением EtI (Na13X — цеолит Na₈₆[(AlO₂)₈₆(SiO₂)₁₀₆](H₂O)_x) [45]. При температуре 200°C катализатор проявлял селективность по этилпропаноату около 37–52% (суммарный выход пропановой кислоты и этилпропаноата 42–62%) при конверсии этанола 30–66%, побочными продуктами являлись этилен и диэтиловый эфир. Осаждение дополнительных количеств щелочных агентов (Na₂CO₃, K₂CO₃ и CsHCO₃) на катализатор Rh/

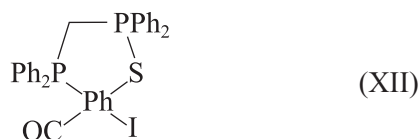
Na13X повышало селективность по этилпропаноату до 60%. Влияние добавок солей ослабевало в ряду Na₂CO₃ ≥ K₂CO₃ >> CsHCO₃. Катализатор Rh/Na13X прошел испытания в карбонилировании этанола в потоке в течение 40 ч. Конверсия EtOH оставалась постоянной — около 35%, что, по мнению авторов [45], свидетельствует об отсутствии значительной дезактивации. Селективность по этилпропаноату на протяжении 40 ч также оставалась относительно постоянной — около 42%.

В недавней работе [47] был получен одноатомный катализатор Rh–TPISP [TPISP — самополимер трис-(4-винилфенил)фосфонийиодида] путем включения ионов Rh⁺ в пористую матрицу. Катализатор был применен в парофазном карбонилировании этанола в присутствии добавки EtI. По мнению авторов [47], активным центром катализатора Rh–TPISP является звено [Rh(CO)I₃]²⁻. Rh–TPISP продемонстрировал значительно более высокую активность по сравнению с описанными ранее каталитическими системами, в которых активным центром являлся [Rh(CO)₂I₂]⁻. В реакции карбонилирования этанола с использованием Rh–TPISP при температуре 195°C и давлении 3.5 МПа была достигнута TOF = 350 ч⁻¹ с суммарной селективностью по пропановой кислоте и этилпропаноату более 95% (побочный продукт — этилен). Катализатор сохранял активность на протяжении около 1000 ч. По мнению авторов, более высокая активность и селективность катализатора Rh–TPISP обусловлены большей электронной плотностью на его активных центрах [Rh(CO)I₃]²⁻ по сравнению с каталитическими системами, в которых активным центром являлся [Rh(CO)₂I₂]⁻. Показано, что формирование двух ионных связей между [Rh(CO)I₃]²⁻ и P(V) катионного каркаса полимера играет ключевую роль в устойчивой иммобилизации Rh.

Авторы работы [44] в карбонилировании этанола использовали гомогенную каталитическую систему, состоящую из RhI₃ и промоторов — HI, EtI и LiI. Был установлен оптимальный состав каталитической системы: 10% (мас.) EtI, 0.14% (мас.) RhI₃ и 10% (мас.) LiI при температуре реакции 180°C и давлении 3.0 МПа. Эти условия обеспечивали почти 100%-ную конверсию этанола, 96%-ную селективность по пропановой кислоте и пространственно-временной выход 2.20 моль·л⁻¹·ч⁻¹. Был предложен механизм карбонилирования этанола при использовании каталитической системы RhI₃–LiI, в котором скоростьюопределяющей стадией являлась реакция окислительного присоединения EtI к каталитическому родиевому центру. Была получена макроскопическая кинетическая модель реакции карбонилирования эта-

нола в диапазоне температур 170–190°C. В соответствии с полученной моделью реакция имеет первый порядок по родиевому катализатору и дробные порядки по EtI и иону I⁻.

В работе [48] было осуществлено карбонилирование этанола с использованием гомогенной каталитической системы, включающей RhI₃, дифосфиновые промоторы, EtI и LiI. Катализатор был наиболее активен и стабилен в присутствии лиганда dppmS [комплекс (XII)].



При найденных оптимальных условиях реакции (190°C, давление CO 3.0 МПа) суммарный пространственно-временной выход для продуктов карбонилирования (пропановой кислоты и этилпропаноата) достигает 6.21 моль·л⁻¹·ч⁻¹. Были предложены механизм карбонилирования этанола в присутствии добавок dppmS и кинетическая модель реакции [48].

В работе [49] осуществлено гомогенно-каталитическое карбонилирование этанола в присутствии системы NiI₂-P(Bu)₃-LiI. При температуре 120°C и давлении CO 3.0 МПа выход пропановой кислоты достигал 64% за 20 ч.

Как отмечено в работе [50], при получении пропановой кислоты и этилпропаноата промышленным способом — карбонилированием EtOH в присутствии добавок EtI — одной из наиболее важных проблем является выделение продуктов в связи с наличием бинарных азеотропов EtCOOH/H₂O, EtCOOEt/H₂O и EtI/H₂O. С целью получения термодинамических данных, необходимых для проектирования процесса разделения продуктов, было изучено равновесие жидкость–пар для систем EtI/EtCOOH и EtI/EtCOOEt. По мнению авторов [50], наиболее предпочтительным является способ извлечения пропановой кислоты

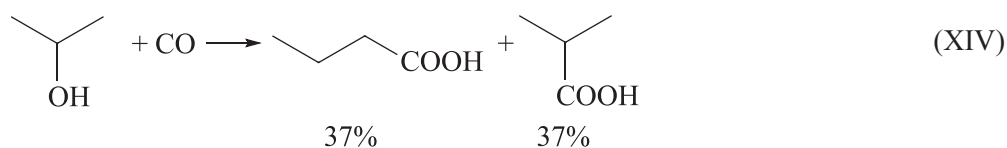
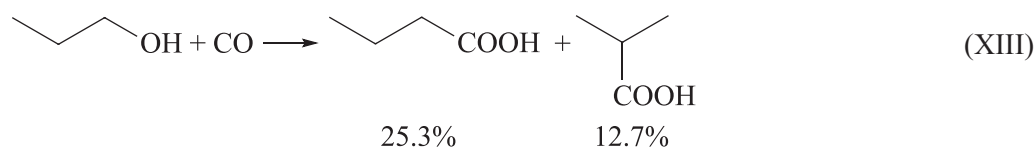
путем азеотропной дистилляции с двухфазным орошением.

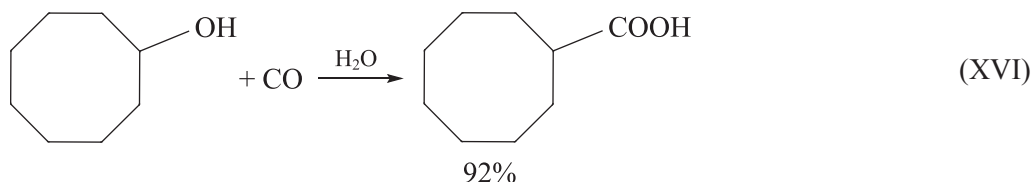
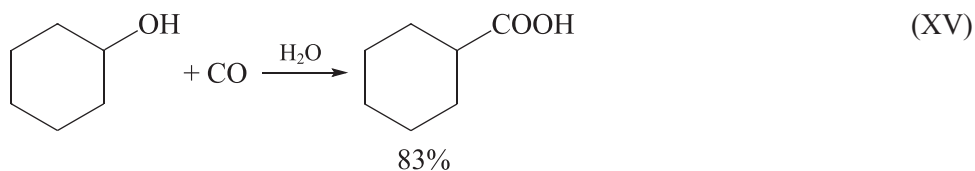
В работе [51] были опубликованы данные о том, что *n*-ксилол является необходимой экстрактивной добавкой, которая может быть использована для разделения методом дистилляции бинарной азеотропной смеси EtOH/EtCOOEt при атмосферном давлении. Показано, что явление азеотропии между этими компонентами отсутствует, когда мольное соотношение *n*-ксилола и бинарной системы EtOH/EtCOOEt составляет 1:1 (мол.).

В работе [52] в результате исследования равновесия жидкость–пар для системы синтеза EtCOOEt и EtCOOH карбонилированием этанола были получены данные для изобарного парожидкостного равновесия для бинарных систем EtI/EtOH, EtI/EtCOOH и EtI/EtCOOEt при атмосферном давлении. В частности, было установлено, что система EtI/EtOH имеет минимальную азеотропную точку кипения 336.08 К, в которой состав включает 63.445% (мол.) EtI. В то же время в системах EtI/EtCOOH и EtI/EtCOOEt явление азеотропии отсутствует. По мнению авторов [52], полученные экспериментальные и расчетные данные могут быть использованы при организации процесса выделения и очистки пропановой кислоты, полученной карбонилированием этанола. EtI и EtOH могут быть выделены в виде азеотропной смеси и возвращены в процесс карбонилирования без разделения.

Синтез других алифатических и алициклических карбоновых кислот

В статье [49] представлено обширное исследование карбонилирования различных спиртов. Карбонилированию подвергали алифатические и алициклические спирты в присутствии системы NiI₂-P(Bu)₃-LiI. Ниже показаны уравнения реакций (XIII)–(XVI) с указанием выходов основных продуктов за 20 ч при температуре 120°C и давлении CO 3.0 МПа.

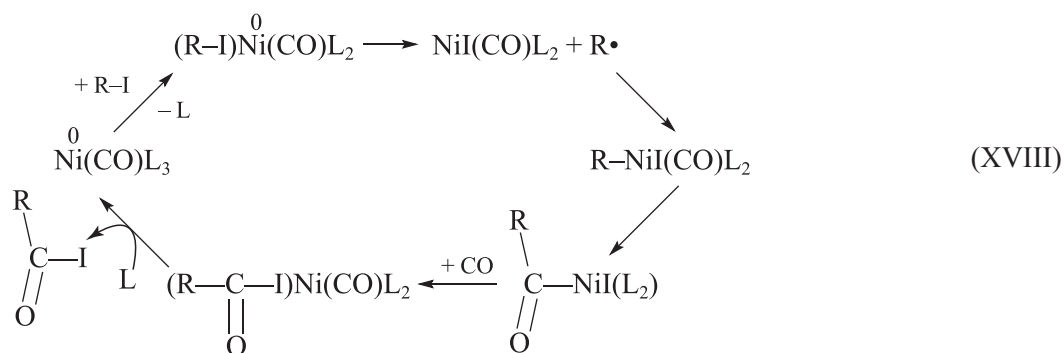




Следует отметить, что карбонилирование алициклических спиртов, как правило, не сопровождается образованием изомерных продуктов. В связи с этим реакции с подобными субстратами часто используют в качестве модельных, в частности при изучении кинетических закономерностей [53–56]. В карбонилировании циклогексанола (XV) также использовали гомогенную каталитическую систему $\text{Ni}(\text{COD})_2\text{-P}(n\text{-Bu})_3$ — иодциклогексан. При тех же значениях температуры и давления CO, что указаны выше, выход циклогексанкарбоновой кислоты составил 72% за 20 ч.

В работе [49] детально рассмотрены два варианта каталитического цикла образования карбоновых кислот. Исходными комплексами в этих циклах являются комплексы Ni^0 , однако авторы не приводят реакции восстановления NiI_2 и образования участвующего в этих циклах алкилиодида, как и в более ранних работах [57–59], посвященных исследованиям карбонилирования спиртов при использовании в качестве каталитических предшественников соединений $\text{Ni}(\text{II})$.

По мнению авторов [49], галогенид-ионы играют важную роль в осуществлении реакции. В частности, было установлено, что $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ или $\text{Ni}(\text{OTf})_2$ в отсутствие добавок галогенидов были неактивны в карбонилировании 1-фенилэтанола. Относительно происхождения алкилиодидов, которые не вносили в реакционную массу, в работе [49] лишь кратко отмечается, что в присутствии органофосфина и галогенидных солей в реакционной среде образуются карбонильные комплексы Ni^0 . HI, образующийся при восстановлении Ni^{2+} , реагирует со спиртом по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ с образованием алкилиодида в качестве реакционноспособного промежуточного продукта [49]. Эти процессы могут быть представлены в виде схемы (XVII), в которой в качестве лигандов L могут выступать молекулы CO и органофосфина или Γ^- -ионы, источником которых служит LiI. В последнем случае, когда $L = \Gamma^-$, образуется анионный комплекс Ni^0 . По-видимому, в процессе образования алкилиодида RI участвует LiI, связывая уходящую группу $-\text{OH}$ в LiOH.



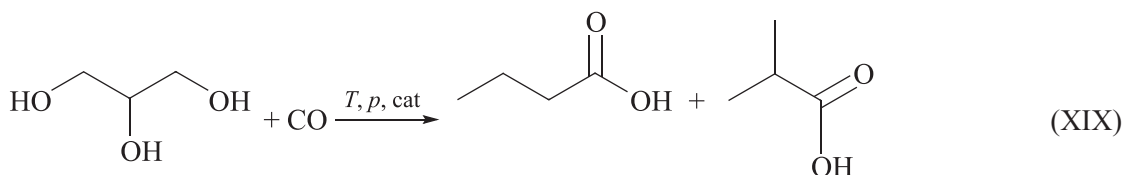
Как доказано в работе [49], в каталитическом цикле (XVIII) участвуют четырех- и пятикоординированные комплексы Ni и алкильный радикал $\text{R}\cdot$.

Образование изомерных карбоновых кислот линейного и разветвленного строения в реакциях (XIII) и (XIV) обусловлено возможностью изомеризации

радикала R•. Генерируемые в результате реализации каталитического цикла ацилиодиды легко гидролизуются с образованием соответствующих карбоновых кислот [49].

НАСЫЩЕННЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Как отмечается в обзоре [60], в связи с развитием производств биодизеля, мыла и жирных кислот на основе растительных и животных жиров возраста-



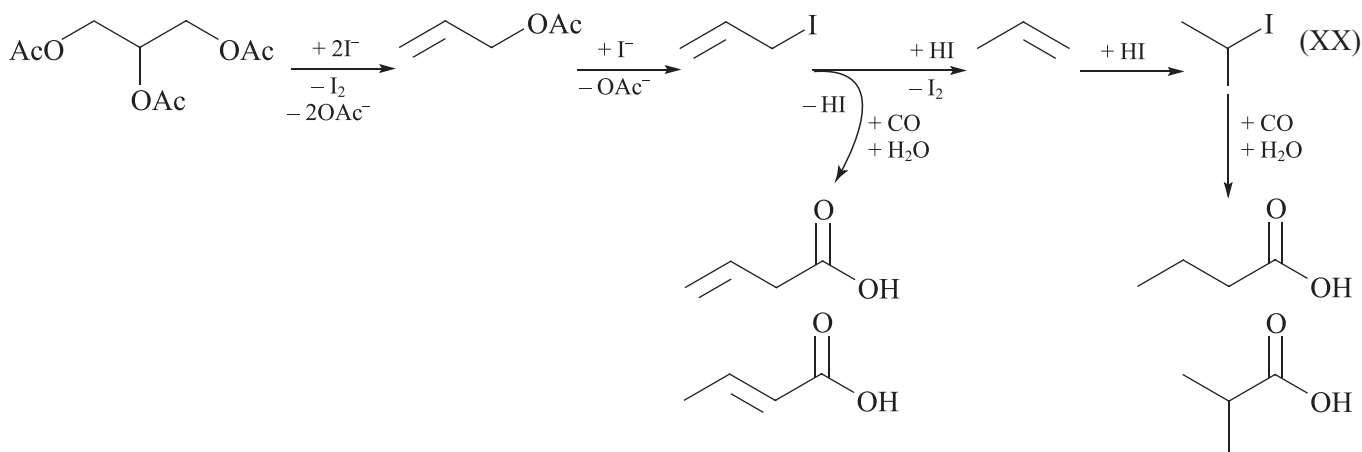
Реакцию осуществляли в условиях гомогенного катализа соединениями Rh или Ir с использованием HI в качестве сокатализатора.

В работе [61] в качестве субстратов карбонилирования использовали глицерин и триацетат глицерина. Реакцию осуществляли в среде AcOH с применением следующих гомогенных каталитических систем: $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2\text{-MeI-H}_2\text{O}$, $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2\text{-HI-H}_2\text{O}$, $[\text{NBu}_4][\text{IrCl}_2(\text{CO})_2]\text{-MeI-H}_2\text{O}$, $[\text{NBu}_4][\text{IrCl}_2(\text{CO})_2]\text{-HI-H}_2\text{O}$ и $[\text{NBu}_4][\text{IrCl}_2(\text{CO})_2]\text{-[Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. Процесс карбонилирования триацетата глицерина также осуществляли в условиях кислотного катализа HI в присутствии H_2O . В качестве побочных продуктов были

ет потребность в способах утилизации глицерина, являющегося главным побочным продуктом этих процессов. Карбонилирование может стать одним из путей применения глицерина для синтеза ценных химических продуктов, однако на сегодня исследования в этом направлении немногочисленны.

Так, в работе [61] показано, что высшие полиолы $\text{C}_n\text{H}_{n+2}(\text{OH})_n$ карбонилируются до соответствующих монокарбоновых кислот C_{n+1} . В результате карбонилирования глицерина образуется смесь бутановой и 2-метилпропановой кислот (XIX).

обнаружены 3-бутеновая и 2-бутеновая кислоты, аллилацетат, аллилиодид, 1-иодпропан, 2-иодпропан и *изо*-пропилацетат. Наибольший выход бутановой кислоты 63% за 5 ч был получен в результате карбонилирования глицерина в присутствии системы $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ при температуре 180°C и давлении CO 3.0 МПа в среде AcOH. В качестве побочных продуктов в этом случае образовались 2-метилпропановая кислота и незначительные количества 2-иодпропана и *изо*пропилацетата. Авторами [61] была предложена схема образования различных продуктов в процессе карбонилирования триацетата глицерина, катализируемом HI (XX).



Как уже отмечено, при использовании добавки MeI образование HI происходит *in situ* под действием CO и H_2O [последовательность реакций (III)].

Как отмечают авторы [61], окислительное присоединение *i*-PrI к родиевому и иридиевому каталитическим центрам приводит к изомеризации алкила с

образованием как *изо*-пропильных, так и *n*-пропильных металлокомплексов, и, как следствие, карбонилирование сопровождается образованием бутановой и 2-метилпропановой кислот. Повышение температуры приводило к снижению количества *n*-пропилиодида [61]. По-видимому, варьирование температуры можно

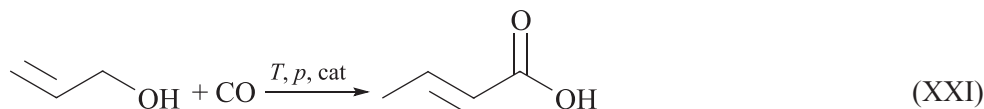
применять для управления селективностью карбонилирования многоатомных спиртов.

В дальнейшем в работе [62] синтезировали закрепленный на полистироле комплекс Rh(I) с имидазолом. Каталитические характеристики комплекса были оценены в реакции карбонилирования глицерина в атмосфере CO с получением бутановой и 2-метилпропановой кислот. По мнению авторов [62], в качестве побочного продукта образовался CO₂. Конверсия глицерина приближалась к 100% за 5 ч с селективностью по бутановой кислоте около 60% при температуре 180°C и давлении CO 3.0–3.5 МПа в среде AcOH в присутствии HI [глицерин/HI = 27/13 (мол.)]. Используемый катализатор показал высокую активность, мог быть легко выделен из реакционной массы

путем фильтрации и был пригоден для повторного использования (более пяти циклов без заметной потери первоначальной активности).

НЕНАСЫЩЕННЫЕ СПИРТЫ

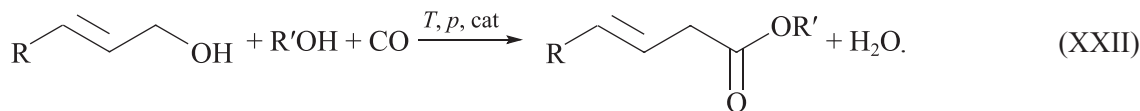
Аллиловый спирт является легкодоступным реагентом для получения 2-бутеновой (кротоновой) кислоты. Получение этого продукта основано на многостадийном процессе крекинга этана с очень низким общим выходом и низкой селективностью. Карбонилирование аллилового спирта до 2-бутеновой кислоты [уравнение (XXI)] является одним из перспективных подходов в связи с высокой атомарной эффективностью и одностадийностью [63].



Помимо 2-бутеновой кислоты — целевого продукта реакции — происходило образование 3-бутеновой кислоты, аллиловых эфиров этих двух кислот и γ -бутиролактона. В соответствии с предлагаемым механизмом реакции, катализируемой палладий-фосфиновыми комплексами [63], сначала образуется 3-бутеновая кислота. Последующая изомеризация этой кислоты, также катализируемая комплексами Pd, приводит к образованию 2-бутеновой кислоты. Авторами показано, что выбор растворителя как среды для осуществления карбонилирования, а также варьирование состава каталитической системы и соотношения количеств аллилового спирта и палладиевого предшественника позволяют управлять селективностью реакции. Были предложены простые и эффективные каталитические системы для получения 2-бутеновой кислоты: Pd/C-dppb, Pd(OAc)₂-dppb, Pd(PPh₃)₄-dppb, Pd₂(dba)₃-dppb, Pd(dba)₂-dppb,

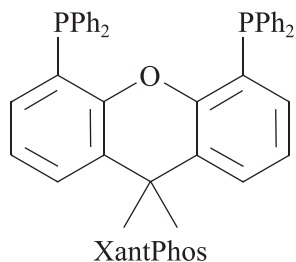
Pd(PPh₃)₄-dpppe, Pd(PPh₃)₄-PPh₃, а также Pd(PPh₃)₄ без промотирующей добавки. В частности, было показано, что гомогенная каталитическая система Pd(OAc)₂-dppb высокоэффективна в реакции (XXI). Выход 2-бутеновой кислоты составил 99% за 18 ч при температуре 110°C и давлении CO 0.5–5.0 МПа. Авторы отмечали снижение производительности процесса вследствие образования палладиевой черни. По их мнению, гомогенные катализаторы на основе Pd перспективны для применения в промышленном синтезе 2-бутеновой кислоты [63].

Разработке селективного синтеза 2-бутеновой кислоты предшествовали исследования М. Bellef и соавт. [64], предложивших метод карбонилирования аллиловых спиртов алифатическими спиртами и CO для получения β,γ -ненасыщенных сложных эфиров — полезных полупродуктов для разнообразных синтезов (XXII).



Наибольший выход 82% был получен для реакции 3-фенил-2-пропенола-1 с CO и 2-фенилэтанолом за 22 ч в условиях гомогенного катализа системой

Pd(OAc)₂-(XXIII)-трифторуксусная кислота при температуре 105°C и давлении CO 4.0 МПа [64].

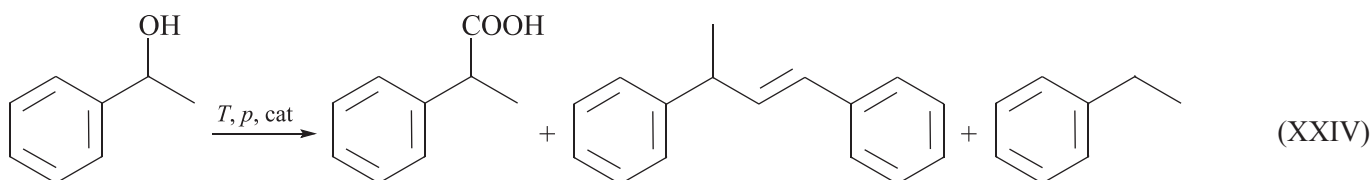


(XXIII)

АРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

Синтез арилзамещенных карбоновых кислот и их сложных эфиров карбонилированием бензиловых спиртов

Карбонилирование бензиловых спиртов можно использовать в синтезе разветвленных арилзамещенных карбоновых кислот, необходимых для производства

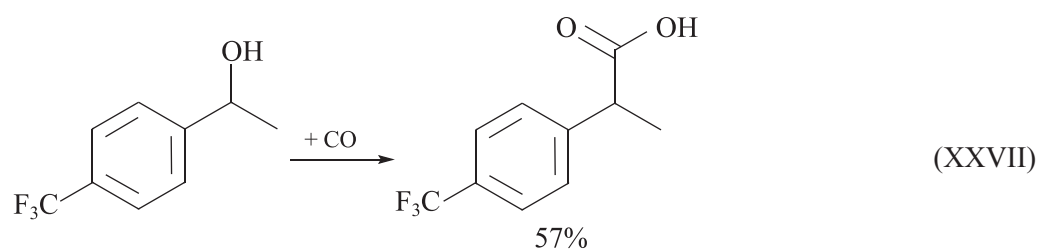
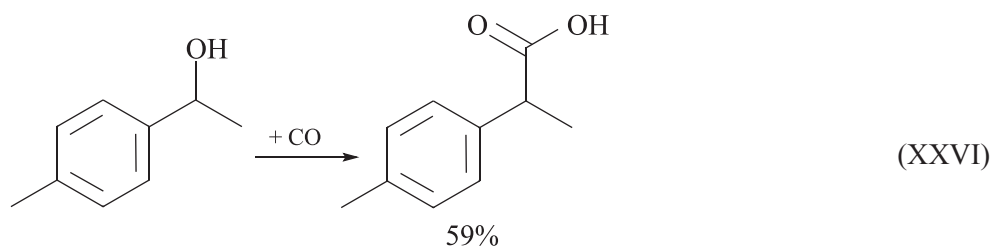
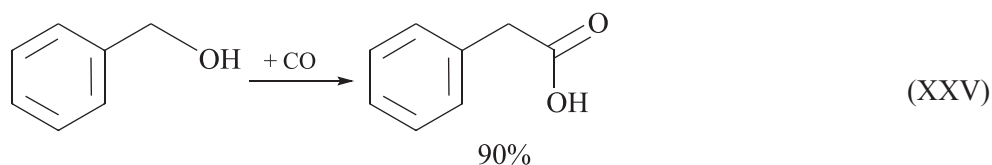


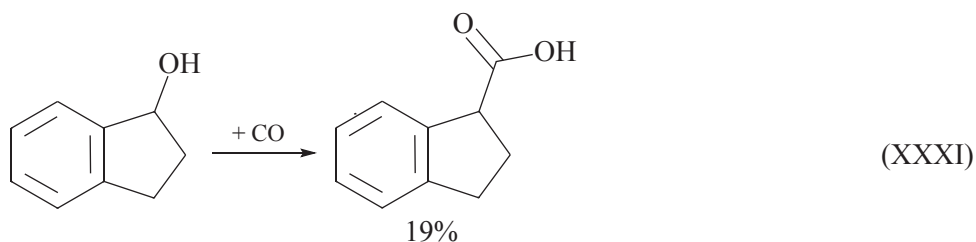
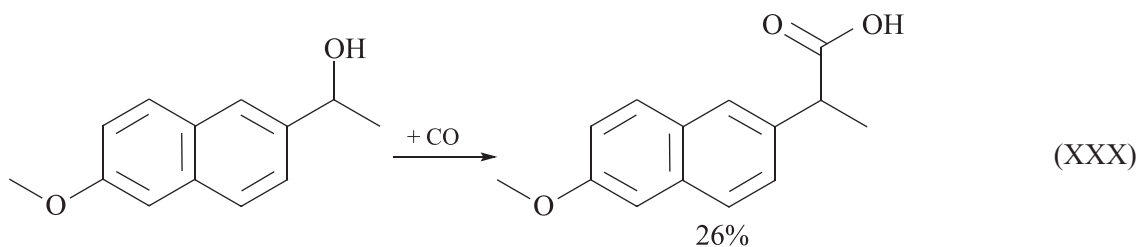
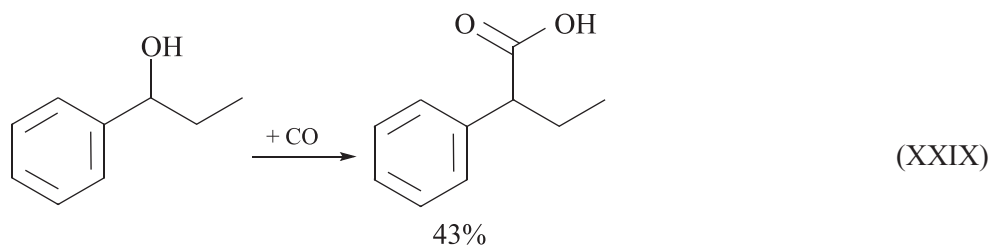
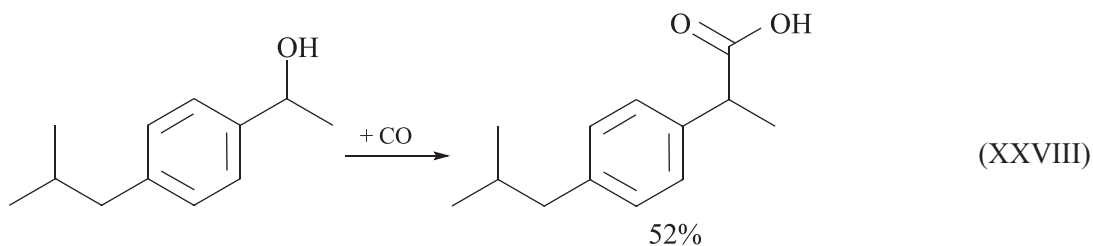
Наибольший выход 2-фенилпропановой кислоты 92% был получен за 20 ч при 120°C и давлении CO 5.0 МПа в условиях катализа системой Ni(COD)₂–LiI–HI–P(Bu)₃. При использовании в качестве каталитического предшественника NiI₂ в отсутствие добавок иодидов был апробирован ряд моно-, дифосфиновых промоторов и P,N-хелатирующих агентов. При тех же значениях температуры и давления CO, что и в приведенном выше примере, выходы 2-фенилпропановой кислоты не превышали 68%. Как отмечают авторы [49], достижение высокой скорости и региоселективности реакции стало возможным вследствие использования каталитических количеств

некоторых нестероидных противовоспалительных средств, например ибупрофена [49]. Авторы работы [49] в реакции карбонилирования 1-фенилэтанола (XXIV) использовали в качестве гомогенных каталитических предшественников NiI₂ и Ni(COD)₂ в сочетании с LiI и (или) HI и органофосфиновыми промоторами P(Bu)₃ и (Bu)₃P·HI.

Ni в сочетании с I⁻-ионами. Квантово-химические расчеты показали, что наблюдаемая реакционная способность обусловлена сочетанием двух механизмов и что окислительное присоединение алкилгалогенидов к Ni(0)-форме следует по радикальному окислительному пути.

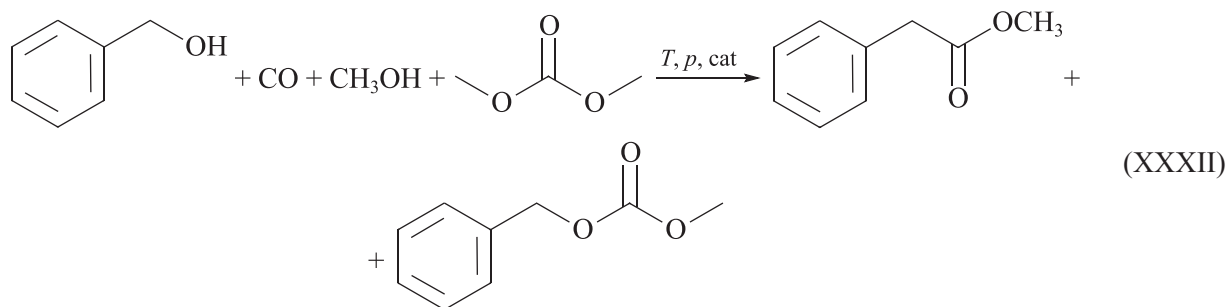
В работе [49] в качестве субстратов карбонилирования, катализируемого гомогенной системой NiI₂–LiI–P(Bu)₃, также были использованы другие ароматические спирты. Ниже представлены уравнения реакций (XXV)–(XXXI) с указанием выходов основных продуктов в тех же условиях, что приведены выше.





Была разработана методика гомогенно-каталитического синтеза различных сложных эфиров (алкиларилацетатов, применяющихся в агрохимии и фармацевтике) из бензиловых спиртов [65]. Бензиловые спирты были эффективно карбонилированы в присутствии гомогенных палладиевых каталитических систем без каких-либо галогенных добавок с исполь-

зованием органических карбонатов в качестве экологически безопасных растворителей и *in situ*-активаторов. Так, в результате карбонилирования бензинового спирта (XXXII) в условиях катализа системой $(CF_3COO)_2Pd-Cs_2CO_3-dppr$ были получены метиловый эфир фенилуксусной кислоты и бензилметилкарбонат.

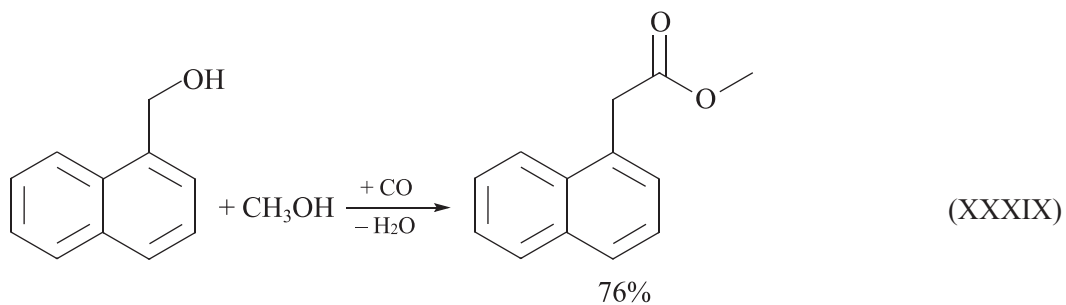
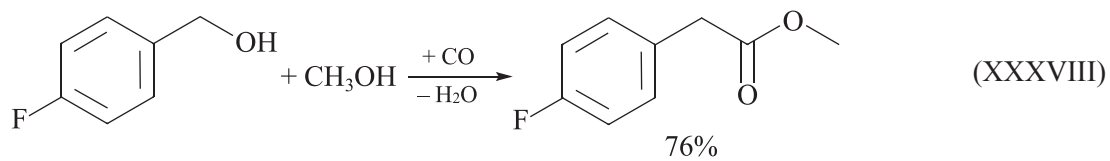
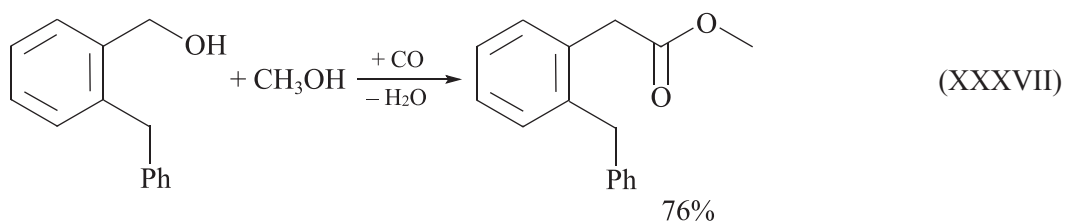
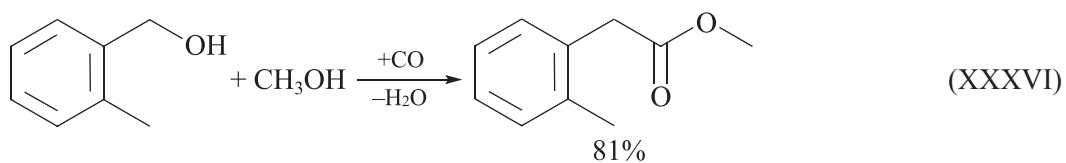
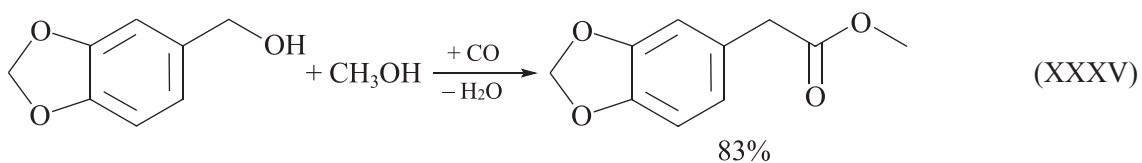
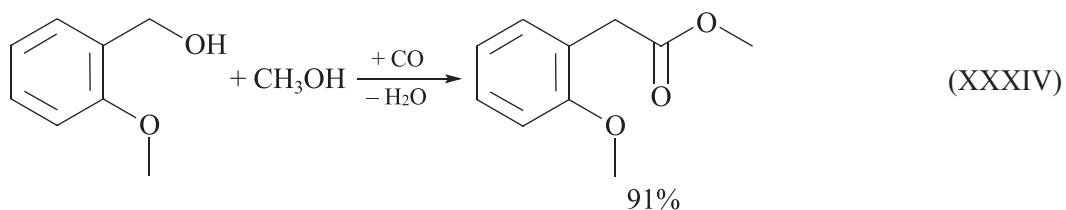
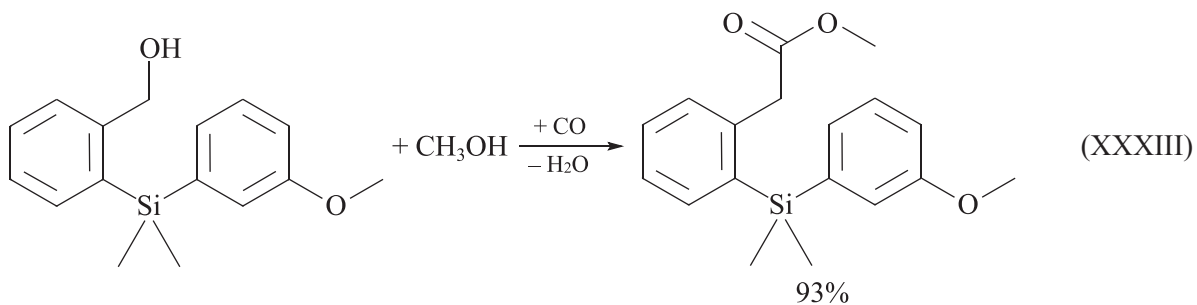


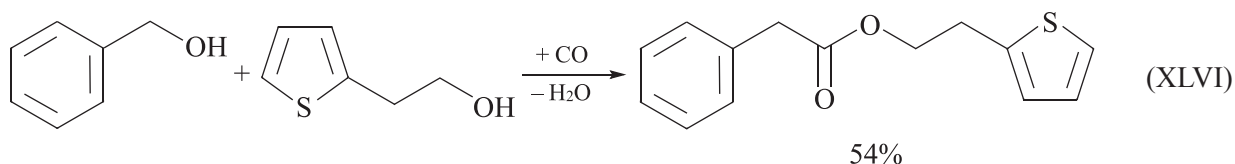
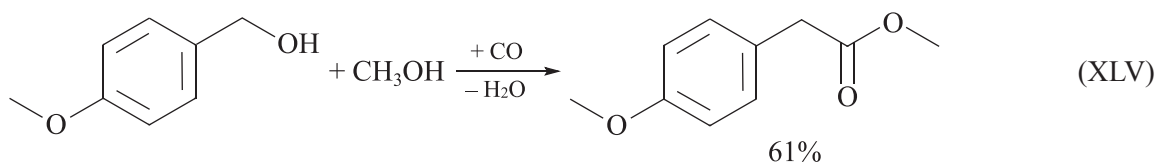
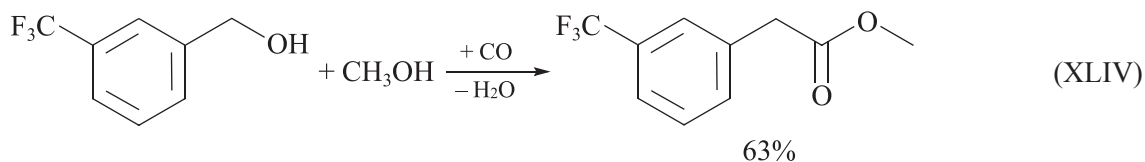
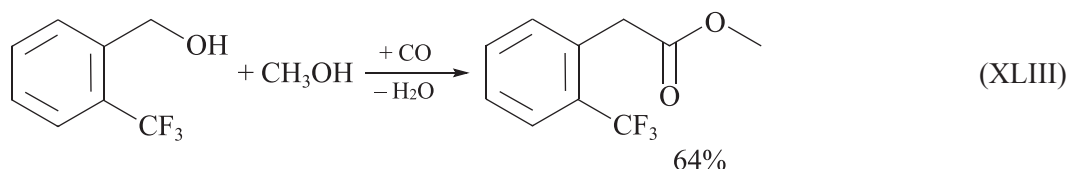
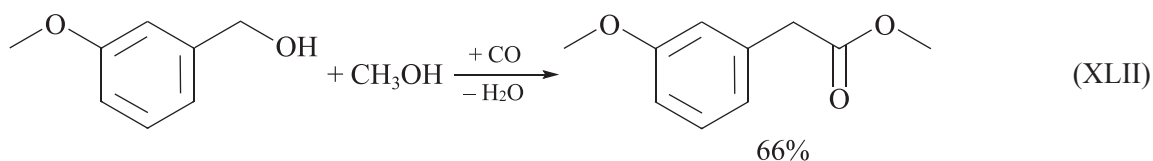
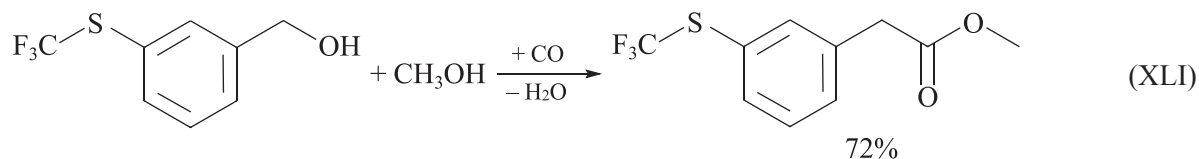
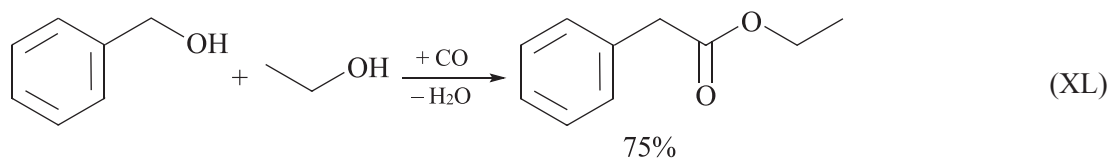
Выход метилового эфира фенилуксусной кислоты достигал 93% за 24 ч при температуре 135°C и давлении

CO 2.0 МПа. Ниже представлены уравнения реакций синтеза различных алкиларилацетатов с указа-

нием выходов основных продуктов (XXXIII)–(XLVI) при катализе системой Pd(TFA)₂–Cs₂CO₃–dpppp с

применением добавок карбонатов (главным образом диметилкарбоната, а также пропиленкарбоната) [65].

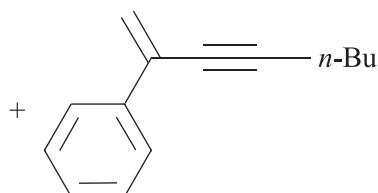
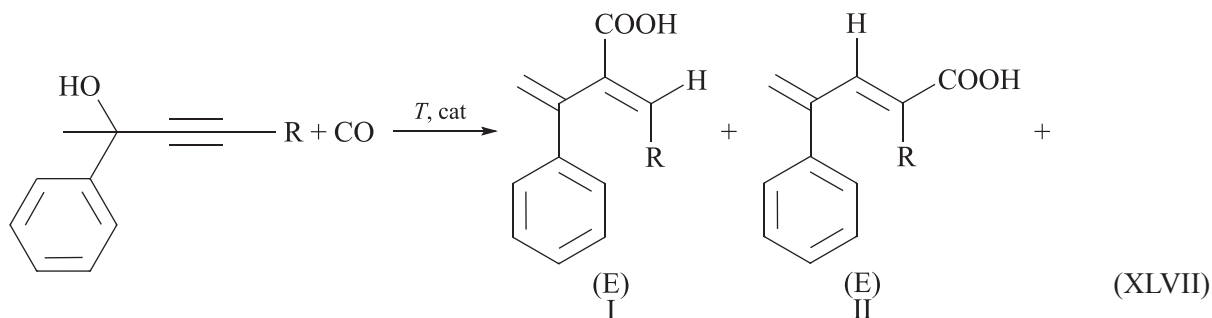




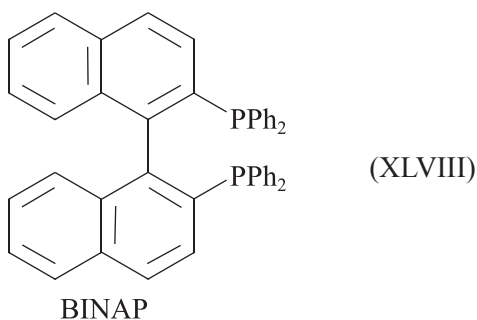
Синтез ненасыщенных карбоновых кислот и их сложных эфиров карбонилированием пропаргиловых спиртов

1,3-Диены широко распространены в природных продуктах и часто используются в качестве строительных блоков в органическом синтезе и при разработке различных материалов [66]. В частности, синтезируемыми продуктами часто являются 1,3-алкадиены, содержащие карбоксильную или сложноэфирную группу. Обычно 1,3-алкадиен-2-ил-карбоно-

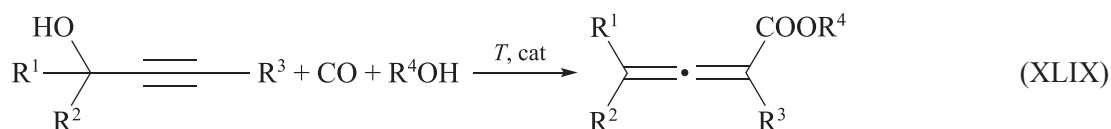
вые кислоты получают с помощью реакции Виттига из альдегидов, карбонилированием 2,3-диен-1-олов и присоединением–элиминированием 3-(метоксикарбонил)-1,2-аллен-4-олов. Другой синтетический путь открывают пропаргиловые спирты, являющиеся легкодоступными соединениями. В работе [66] был представлен простой подход к синтезу замещенных 1,3-алкадиен-2-ил-карбоновых кислот из пропаргиловых спиртов [реакция (XLVII)] путем их карбонилирования с использованием гомогенных палладиевых каталитических систем.



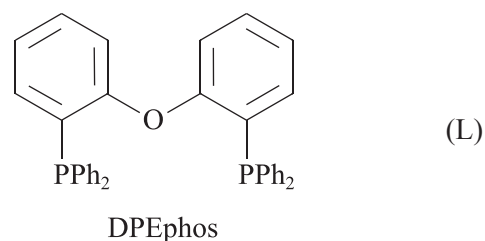
Наибольший выход карбоновой кислоты II линейного строения составил 85% за 12 ч при использовании в качестве субстрата пропаргилового спирта с заместителем $R = (\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ в условиях катализа системой $[\text{Pd}(\pi\text{-allyl})_2\text{-BINAP}]-(\text{PhO})_2\text{POOH}$ при температуре 80°C и давлении CO 0.1 МПа. Было установлено, что реакция протекает через региоселективное гидрокарбонилирование связей $\text{C}\equiv\text{C}$ 1,3-ениновых интермедиатов, образующихся *in situ* [66].



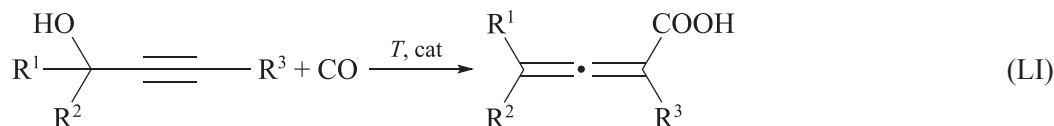
Другими важными ненасыщенными продуктами являются аллены, которые в качестве структурного компонента входят в состав натуральных продуктов, биологически активных соединений и ряда современных материалов, а также являются субстратами в различных органических синтезах [67, 68]. Как отмечают авторы работы [69], среди функционализированных алленов большой интерес представляют 2,3-алленовые кислоты, поскольку могут легко превращаться в алленолы, алленали, алленоаты, алленамиды и бутенолиды. В статьях [69, 70] представлены простые методики синтеза тетразамещенных 2,3-алленовых кислот путем каталитического карбоксилирования легкодоступных пропаргиловых спиртов в присутствии CO с использованием гомогенных палладиевых каталитических систем. Эта атомно-экономичная реакция (XLIX) протекала в мягких условиях с образованием сложных эфиров 2,3-алленовых кислот с широким спектром полезных функциональных групп.



В частности, при карбонилировании пропаргилового спирта с заместителями $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = n\text{-Bu}$ с использованием метанола как сореагента ($R^4\text{OH}$) наибольший выход 90% выделенного продукта (замещенной алленовой кислоты) был получен за 14 ч при температуре 50°C и давлении CO 0.1 МПа при катализе гомогенной системой $[(\pi\text{-allyl})\text{PdCl}_2]\text{-L}-(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{H}$ [69].



В работе [70] при использовании более простого и доступного каталитического предшественника PdCl_2 в сочетании с добавками DPEphos , $(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{H}$ и воды в карбонилировании пропаргилового спирта, со-



В реакциях (XLIX) и (LI) кислота Бренстеда (H_2O или спирт R^4OH в сочетании с CO) была необходима для активации пропаргилового спирта с образованием оксониевого интермедиата [69, 70].

Заключение

В последнее десятилетие для карбонилирования спиртов с применением CO были разработаны высокоактивные, селективные, а в ряде случаев и высокостабильные катализаторы, перспективные с точки зрения промышленного использования в процессах получения различных сложных эфиров и карбоновых кислот. Взамен гомогенных родиевых и иридиевых катализаторов карбонилирования насыщенных спиртов с использованием CO были предложены гетерогенные катализаторы не только на основе Rh и Ir , но также медь-титановые, позволяющие получать высокие выходы карбоновых кислот и сложных эфиров при температуре до 200°C . С использованием гомогенных иридиевых катализаторов карбонилирование осуществляли при достаточно низкой температуре ($65\text{--}120^\circ\text{C}$), однако в этом случае использовали добавки коррозионно-активных иодидов, без которых карбонилирование не протекало. С использованием некоторых гетерогенных катализаторов, содержащих Rh , Re , Cu , Ni-Cu и Ni-Mo , карбонилирование осуществляли в отсутствие добавок иодидов, но при температуре выше 200°C .

Одной из проблем использования гетерогенных катализаторов являлось снижение их стабильности вследствие углеродных отложений. Эта проблема была успешно решена, в частности, путем использования CO в смеси с H_2 и добавками различных металлов (например, Ce) в структуру катализаторов. В основном в результате удалось достичь необходимой стабильности гетерогенных катализаторов, а в ряде случаев — и высоких скоростей карбонилирования. Во многих работах была показана возможность длительного (до 1000 ч) использования гетерогенных родиевых и иридиевых катализаторов в карбонилировании метанола и этанола в потоке при $190\text{--}195^\circ\text{C}$. Однако в этих случаях использовали

державшего заместители $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = n\text{-Pr}$, $\text{R}^3 = n\text{-Bu}$, был получен выход 97% замещенной алленовой кислоты за 18 ч при тех же значениях температуры и давления, что и в работе [69] [реакция (LI)].

добавки иодидов. Разработка каталитических процессов карбонилирования метанола и этанола с целью получения карбоновых кислот и сложных эфиров также сопровождалась изучением различных вариантов разделения азеотропных смесей, образуемых продуктами и реагентами.

В большинстве работ исследовали процессы карбонилирования в основном низших спиртов. В то же время в ряде работ изучали карбонилирование спиртов C_3 и выше. С использованием новых гомогенных и гетерогенных катализаторов карбонилирования спиртов были осуществлены синтезы широкого спектра востребованных в химической и фармацевтической промышленности продуктов, в том числе ароматических. В некоторых работах по исследованию процессов гетерогенно-каталитического карбонилирования спиртов были получены кинетические модели, отражающие влияние различных факторов на скорость образования целевых продуктов. Эти модели могут быть использованы для оценки производительности процессов карбонилирования в конкретных условиях, что создает необходимую основу для последующей разработки технологий процессов карбонилирования.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00102, <https://rscf.ru/project/22-23-00102/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Севостьянова Надежда Тенгизовна, к.х.н., доцент, руководитель научно-производственного центра «Химреактивдиагностика» ТГПУ им. Л. Н. Толстого
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3499-2226>

Баташев Сергей Александрович, к.х.н., доцент, старший научный сотрудник научно-производственного центра «Химреактивдиагностика» ТГПУ им. Л. Н. Толстого
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7537-7740>

Список литературы

- [1] Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика: Научное издание. Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2010. 504 с. [Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 457 p.]
- [2] Nasr Allah T., Ponsard L., Nicolas E., Cantat T. Catalytic challenges and strategies for the carbonylation of σ -bonds // Green Chem. 2021. V. 23. N 2. P. 723–739. <https://doi.org/10.1039/D0GC02343D>
- [3] Zoeller J. R., Paul N. Rylander Award Address: Selected advances in catalysis and reactor systems for the generation of acetates and propionates using carbonylation // Org. Process Res. Dev. 2016. V. 20. N 6. P. 1016–1025. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00081>
- [4] Budiman A. W., Nam J. S., Park J. H., Mukti R. I., Chang T. S., Bae J. W., Choi M. J. Review of acetic acid synthesis from various feedstocks through different catalytic processes // Catal. Surv. Asia. 2016. V. 20. N 3. P. 173–193. <https://doi.org/10.1007/s10563-016-9215-9>
- [5] Kalck P., Le C., Serp B. P. Recent advances in the methanol carbonylation reaction into acetic acid // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 402. ID 213078. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213078>
- [6] Ren Z., Lyu Y., Song X., Ding Y. Review of heterogeneous methanol carbonylation to acetyl species // Appl. Catal. A. 2020. V. 595. 117488. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117488>
- [7] Zhang D., Yang G., Zhao Y., Shao S., Zhu G., Liu P., Liu J., Hu X., Zhang Z. Efficient methanol carbonylation to methyl acetate catalyzed by a cyclic(alkyl)(amino)-carbene iridium complex // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P. 6045–6049. <https://doi.org/10.1039/D0CY00054J>
- [8] Feng S., Song X., Ren Z., Ding Y. La-stabilized, single-atom Ir/AC catalyst for heterogeneous methanol carbonylation to methyl acetate // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. N 12. P 4755–4763. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05402>
- [9] Qi J., Finzel J., Robotjazi H., Xu M., Hoffman A. S., Bare S. R., Pan X., Christopher P. Selective methanol carbonylation to acetic acid on heterogeneous atomically dispersed $\text{ReO}_4/\text{SiO}_2$ catalysts // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. N 33. P. 14178–14189. <https://dx.doi.org/10.1021/jacs.0c05026>
- [10] Qi J., Christopher P. Atomically dispersed Rh active sites on oxide supports with controlled acidity for gas-phase halide-free methanol carbonylation to acetic acid // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. N 28. P. 12632–12641. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02289>
- [11] Ren Z., Lyu Y., Feng S., Song X., Ding Y. A highly efficient single site Rh–POL–PPh₃ catalyst for heterogeneous methanol carbonylation // Mol. Catal. 2017. V. 442. P. 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.09.007>
- [12] Ni Y., Shi L., Liu H., Zhang W., Liu Y., Zhu W., Liu Z. A green route for methanol carbonylation // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. N 20. P. 4818–4822. <https://doi.org/10.1039/C7CY01621B>
- [13] Peng J.-B., Wu F.-P., Wu X.-F. First-row transition-metal-catalyzed carbonylative transformations of carbon electrophiles // Chem. Rev. 2019. V. 119. N 4. P. 2090–2127. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00068>
- [14] Dingwall L. D., Lee A. F., Lynam J. M., Wilson K., Olivi L., Deeley J. M. S., Gaemers S., Sunley G. J. Bifunctional organorhodium solid acid catalysts for methanol carbonylation // ACS Catal. 2012. V. 2. N 7. P. 1368–1376. <https://doi.org/10.1021/cs3000528>
- [15] Шелдон Р. А. Химические продукты на основе синтез-газа / Пер. с англ. под ред. С. М. Локтева. М.: Химия, 1987. 248 с. [Sheldon R. A. Chemicals from synthesis gas. Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1983. 216 p.]
- [16] Ян Ю. Б., Нефедов Б. К. Синтезы на основе оксидов углерода. М.: Химия, 1987. С. 232–233.
- [17] Zhang S., Ji W., Feng N., Lan L., Li Y., Ma Y. Study on Rh(I)/Ru(III) bimetallic catalyst catalyzed carbonylation of methanol to acetic acid // Materials. 2020. V. 13. N 18. P. 4026–4037. <https://doi.org/10.3390/ma13184026>
- [18] Feng S., Lin X., Song X., Liu Y., Jiang Z., Ding Y. Insight into the stability of binuclear Ir–La catalysts for efficient heterogeneous methanol carbonylation // J. Catal. 2019. V. 377. P. 400–408. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.06.050>
- [19] Gregor L. C., Grajeda J., Kita M. R., White P. S., Vetter A. J., Miller A. J. M. Modulating the elementary steps of methanol carbonylation by bridging the primary and secondary coordination spheres // Organometallics. 2016. V. 35. N 17. P. 3074–3086. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00607>
- [20] Gregor L. C., Grajeda J., White P. S., Vetter A. J., Miller A. J. M. Salt-promoted catalytic methanol carbonylation using iridium pincer-crown ether complexes // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. N 12. P. 3133–3143. <https://doi.org/10.1039/C8CY00328A>
- [21] Yoo C., Miller A. J. M. Stepwise iodide-free methanol carbonylation via methyl acetate activation by pincer

- iridium complexes // *J. Am. Chemical. Soc.* 2021. V. 143. N 32. P. 12633–12643. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c05185>
- [22] Pat. US 9421522 B2 (publ. 2016). Iridium catalysts for carbonylation.
- [23] Guo J., Liu H., Li D., Wang J., Djitcheu X., He D., Zhang Q. A Minireview on the synthesis of single atom catalysts // *RSC Adv.* 2022. V. 12. P. 9373–9394. <https://doi.org/10.1039/D2RA00657J>
- [24] Голубев К. Б., Яшина О. В., Батова Т. И., Колесниченко Н. В., Ежова Н. Н. Прямое низкотемпературное окислительное превращение метана в уксусную кислоту на модифицированных родием цеолитах // *Наногетероген. катализ.* 2021. Т. 6. № 1. С. 17–23. <https://doi.org/10.1134/S2414215821010020> [Golubev K. B., Yashina O. V., Batova T. I., Kolesnichenko N. V., Ezhova N. N. Direct low-temperature oxidative conversion of methane to acetic acid on rhodium-modified zeolites // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 5. P. 663–669. <https://doi.org/10.1134/S0965544121040058>].
- [25] Qiao B., Wang A., Yang X., Allard L. F., Jiang Z., Cui Y., Liu J., Li J., Zhang T. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x // *Nature Chem.* 2011. V. 3. P. 634–641. <https://doi.org/10.1038/nchem.1095>
- [26] Hensley A. J., Zhang J., Vinçon I., Hernandez X. P., Tranca D., Seifert G., McEwen J.-S., Wang Y. Mechanistic understanding of methanol carbonylation: Interfacing homogeneous and heterogeneous catalysis via carbon supported Ir–La // *J. Catal.* 2018. V. 361. P. 414–422. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.02.022>
- [27] Ren Z., Lyu Y., Feng S., Song X., Ding Y. Acid-promoted Ir–La–S/AC-catalyzed methanol carbonylation on single atomic active sites // *Chin. J. Catal.* 2018. V. 39. N 6. P. 1060–1069. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63019-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63019-0)
- [28] Feng S., Lin X., Song X., Liu Y., Jiang Z., Hemberger P., Bodi A., Ding Y. The role of H₂ on the stability of the single-metal-site Ir₁/AC catalyst for heterogeneous methanol carbonylation // *J. Catal.* 2020. V. 381. P. 193–203. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.10.032>
- [29] Pat. US 9387469 B2. (publ. 2016). Carbonylation catalyst and process using same.
- [30] Ren Z., Liu Y., Lyu Y., Song X., Zheng C., Feng S., Jiang Z., Ding Y. Single-atom Rh based bipyridine framework porous organic polymer: A High active and superb stable catalyst for heterogeneous methanol carbonylation // *J. Catal.* 2019. V. 369. P. 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.015>
- [31] Ivko S. A., James A. M., Derry M. J., Dawson R., Haynes A. Heterogenisation of a carbonylation catalyst on dispersible microporous polymer nanoparticles // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 12. N 2. P. 664–673. <https://doi.org/10.1039/D1CY01989A>
- [32] Park K., Lim S., Baik J. H., Kim H., Jung K. D., Yoon S. Exceptionally stable Rh-based molecular catalyst heterogenized on a cationically charged covalent triazine framework support for efficient methanol carbonylation // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. N 11. P. 2894–2900. <https://doi.org/10.1039/C8CY00294K>
- [33] Nam J. S., Kim A. R., Kim D. M., Chang T. S., Kim B. S., Bae J. W. Novel heterogeneous Rh-incorporated graphitic-carbon nitride for liquidphase carbonylation of methanol to acetic acid // *Catal. Commun.* 2017. V. 99. P. 141–145. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.06.007>
- [34] Kim D. M., Kim A. R., Chang T. S., Koo H. M., Kim J. K., Han G. Y., Shin C. H., Bae J. W. Synergy effects of Al₂O₃ promoter on a highly ordered mesoporous heterogeneous Rh-g-C₃N₄ for a liquid-phase carbonylation of methanol // *Appl. Catal. A.* 2019. V. 585. 117209. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117209>
- [35] Shang W., Gao M., Chai Y., Wu G., Guan N., Li L. Stabilizing isolated rhodium cations by MFI zeolite for heterogeneous methanol carbonylation // *ACS Catal.* 2021. V. 11. N 12. P. 7249–7256. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00950>
- [36] Feng S., Lin X., Song X., Mei B., Mu J., Li J., Liu Y., Jiang Z., Ding Y. Constructing efficient single Rh sites on activated carbon via surface carbonyl groups for methanol carbonylation // *ACS Catal.* 2021. V. 11. N 2. P. 682–690. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03933>
- [37] Tong C., Zuo J., Wen D., Chen W., Ye L., Yuan Y. Halide-free carbonylation of methanol with H-MOR supported CuCeO_x catalysts // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2021. V. 15. N 5. P. 1075–1087. <https://doi.org/10.1007/s11705-020-2019-5>
- [38] Meng X., Yuan L., Guo H., Hou B., Chen C., Sun D., Wang J., Li D. Carbonylation of methanol to methyl acetate over Cu/TiO₂-SiO₂ catalysts: Influence of copper precursors // *Mol. Catal.* 2018. V. 456 P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.06.022>
- [39] Nie Q., Zhao G., Shen M., Liu Y., Lu Y. Ni-MoO_x bifunctional catalyst on SiO₂ for vapor halide-free methanol carbonylation: Insight into synergistic catalysis between Ni and MoO_x // *Appl. Catal. A.* 2021. V. 623. 118263. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118263>
- [40] Kapran A. Yu., Chedryk V. I., Alekseenko L. M., Orlyk S. M. Carbonylation of methanol over Nickel-Copper based supported catalysts // *Catal. Lett.* 2021. V. 151. N 4. P. 993–1002. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03368-9>
- [41] Капран А. Ю., Борисевич В. С., Алексеенко Л. М., Чедрик В. И., Орлик С. Н. Влияние диоксида церия в составе композиций NiCl₂-CuCl₂, нанесенных на активированный уголь, на их каталитические свойства в процессе парофазного карбонилирования метанола // *Теорет. и эксперим.*

- химия. 2016. Т. 52. № 4. С. 233–238 [Kapran A. Yu., Borysevych V. S., Alekseenko L. M., Chedryk V. I., Orlyk S. M. Effect of cerium dioxide in NiCl₂–CuCl₂ compositions deposited on activated carbon on their catalytic properties in the vapor-phase carbonylation of methanol // Theoret. Experim. Chem. 2016. V. 52. N 4. P. 233–239. <https://doi.org/10.1007/s11237-016-9473-7>].
- [42] Dimian A. C., Kiss A. A. Enhancing the separation efficiency in acetic acid manufacturing by methanol carbonylation // Chem. Eng. Technol. 2021. V. 44. N 10. P. 1792–1802. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100230>
- [43] Zhang X. M., Liu H. P., Liu Y. X., Jian C. G., Wang W. Experimental isobaric vapor-liquid equilibrium for the binary and ternary systems with methanol, methyl acetate and dimethyl sulfoxide at 101.3 kPa // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 408. P. 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.08.014>
- [44] Hu Y., Pan J., Nawaz M. A., Li X., Liu D. Kinetic study on the carbonylation of ethanol to propionic acid using homogeneous Rh complex catalyst at low water content // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2020. V. 129. N 1. P. 235–251. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01692-9>
- [45] Yacob S., Kilos B. A., Barton D. G., Notestein J. M. Vapor phase ethanol carbonylation over Rh supported on zeolite 13X // Appl. Catal. A. 2016. V. 520. P. 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.006>
- [46] Yacob S., Park S., Kilos B. A., Barton D. G., Notestein J. M. Vapor-phase ethanol carbonylation with heteropolyacid-supported Rh // J. Catal. 2015. V. 325. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.02.004>
- [47] Ren Z., Liu Y., Lyu Y., Song X., Zheng C., Jiang Z., Ding Y. Quaternary phosphonium polymer-supported dual-ionically bound [Rh(CO)I₃]²⁻ catalyst for heterogeneous ethanol carbonylation // Chin. J. Catal. 2021. V. 42. N 4. P. 606–617. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63676-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63676-2)
- [48] Xu L., Hu Y., Nawaz M. A., Li X., Liu D. Kinetic study of carbonylation of ethanol to propionic acid using homogeneous rhodium complex catalyst in the presence of diphosphine ligand // Fuel Process. Technol. 2021. V. 213. 106716. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106716>
- [49] Sabater S., Menche M., Ghosh T., Krieg S., Rück K. S. L., Paciello R., Schäfer A., Comba P., Hashmi A. S. K., Schaub T. Mechanistic investigation of the nickel-catalyzed carbonylation of alcohols // Organometallics. 2020. V. 39. N 6. P. 870–880. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00082>
- [50] Li H., Na J., Cong H., Wu L., Zhao L., Li X., Gao X. Thermodynamics foundation and separation process design for production of propionic acid from ethanol carbonylation catalyzed by iodide // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. N 13. P. 6090–6101. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06505>
- [51] Xing Z., Gao Y., Ding H., Wang X., Li L., Zhou H. Isobaric vapor–liquid equilibrium for ternary system of ethanol, ethyl propionate and para-xylene at 101.3 kPa // Chin. J. Chem. Eng. 2018. V. 26. P. 560–565. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.10.020>
- [52] Pan J., Li X., Zhang W., Cui W., Zhou Z., Liu D. Isobaric vapour-liquid equilibrium for binary systems of ethyl iodide with ethanol, propionic acid and ethyl propionate at 101.3 kPa // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 132. P. 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.12.023>
- [53] Ланидус А. Л., Пирожков С. Д. Каталитический синтез органических соединений карбонилированием непредельных углеводородов и спиртов // Успехи химии. 1989. Т. 58. Вып. 2. С. 197–233 [Lapidus A. L., Pirozhkov S. D. Catalytic synthesis of organic compounds by the carbonylation of unsaturated hydrocarbons and alcohols // Russ. Chem. Rev. 1989. V. 58. N 2. P. 117–138. <https://doi.org/10.1070/RC1989v058n02ABEH003430>].
- [54] Kiss G. Palladium-catalyzed Reppe carbonylation // Chem. Rev. 2001. V. 101. N 11. P. 3435–3456. <https://doi.org/10.1021/cr010328q>
- [55] Севостьянова Н. Т., Баташев С. А. Гидрокарбометоксилирование циклогексена, катализируемое системой RuCl₃–NaCl // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 6. С. 94–96. <https://doi.org/10.7868/S0207401X18060122> [Sevostyanova N. T., Batashev S. A. Cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by the RuCl₃–NaCl system // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. P. 593–594. <https://doi.org/10.1134/S1990793118030296>].
- [56] Аверьянов В. А., Севостьянова Н. Т., Баташев С. А. Кинетические закономерности гидрокарбалкоксилирования циклогексена циклогексанолом, катализируемого системой Pd(PPh₃)₂Cl₂–PPh₃–*n*-толуолсульфокислота // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 4. С. 286–294 [Aver'yanov V. A., Sevost'yanova N. T., Batashev S. A. Kinetics of cyclohexene hydrocarbalkoxylation with cyclohexanol catalyzed by the Pd(PPh₃)₂Cl₂–PPh₃–*p*-toluenesulfonic acid system // Petrol. Chem. 2008. V. 48. N 4. P. 287–295. <https://doi.org/10.1134/S0965544108040063>].
- [57] Kelkar A. A., Ubale R. S., Chaudhari R. V. Promoting effects of metal iodides in Ni(Isoq)₄Cl₂-catalyzed carbonylation of ethanol and *n*-propanol // J. Catal. 1992. V. 136. P. 605–608. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90090-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90090-5)
- [58] Ubale R. S., Kelkar A. A., Chaudhari R. V. Carbonylation of ethanol using Ni-isoquinoline

- complex catalyst: Activity and selectivity studies // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 1997. V. 118. P. 9–19.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00136-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00136-7)
- [59] Rizkalla N. Acetic acid production via low-pressure, Nickel-catalyzed methanol carbonylation // *ACS Symp. Ser.* 1987. V. 328. P. 61–76.
<https://doi.org/10.1021/bk-1987-0328.ch005>
- [60] Kong P. S., Aroua M. K., Daud W. M. A. W. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A Feasibility evaluation // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2016. V. 63. P. 533–555.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.054>
- [61] Coskun T., Conifer C. M., Stevenson L. C., Britovsek G. J. Carbodeoxygenation of biomass: The Carbonylation of glycerol and higher polyols to monocarboxylic acids // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. N 21. P. 6840–6844.
<https://doi.org/10.1002/chem.201203069>
- [62] Molla R. A., Ghosh K., Roy A. S., Islam Sk. M. Polymer supported rhodium carbonyl complex catalyzed carbonylation of glycerol for the synthesis of carboxylic acids // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2015. V. 396. P. 268–274.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.09.041>
- [63] Padmanaban S., Jiang J., Yoon S. Revisiting the palladium-catalyzed carbonylation of allyl alcohol: Mechanistic insight and improved catalytic efficiency // *Organometallics*. 2020. V. 39. N 10. P. 1881–1886.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00117>
- [64] Liu Q., Wu L., Jiao H., Fang X., Jackstell R., Beller M. Domino catalysis: Palladium-catalyzed carbonylation of allylic alcohols to β,γ -unsaturated esters // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. N 31. P. 8064–8068.
<https://doi.org/10.1002/anie.201303850>
- [65] Li Y., Wang Z., Wu X.-F. A sustainable procedure toward alkyl arylacetates: Palladium-catalysed direct carbonylation of benzyl alcohols in organic carbonates // *Green Chem.* 2018. V. 20. N 5. P. 969–972.
<https://doi.org/10.1039/C7GC03619A>
- [66] Yuan Y., Jia M., Zhang W., Ma S. Palladium catalyzed regioselective elimination-hydrocarbonylation of propargylic alcohols // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 7938–7941. <https://doi.org/10.1039/C9CC03262B>
- [67] Chen G., Fu C., Ma S. A Novel synthesis of 1,3-oxazine-2,4-diones via a simple and efficient reaction of CO₂ with 2,3-allenamides // *Org. Lett.* 2009. V. 11. N 13. P. 2900–2903.
<https://doi.org/10.1021/ol9009046>
- [68] Pan S., Huang Y., Xu X.-H., Qing F.-L. Copper-assisted oxidative trifluoromethylthiolation of 2,3-allenoic acids with AgSCF₃ // *Org. Lett.* 2017. V. 19. N 17. P. 4624–4627.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b02249>
- [69] Zhang W., Huang C., Yuan Y., Ma S. Catalytic transient leaving group for atom-economic synthesis of allenes from 2-alkynols // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 12430–12433.
<https://doi.org/10.1039/C7CC06866B>
- [70] Zheng W.-F., Zhang W., Huang J., Yu Y., Qian H., Ma S. 2,3-Allenoic acids via palladium-catalyzed carboxylation of propargylic alcohols // *Org. Chem. Front.* 2018. V. 5. N 12. P. 1900–1904.
<https://doi.org/10.1039/C8QO00318A>
-