

УДК 544.47:(547.1-326+549.67)

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА ЦЕОЛИТЕ H-MOR, МОДИФИЦИРОВАННОМ Cu, Co, Mg

© 2023 г. М. А. Кипнис^а, *, Р. С. Галкин^а, Э. А. Волнина^а,
И. А. Белостоцкий^а, Г. Н. Бондаренко^а, О. В. Арапова^а

^аФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kipnis@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16.03.2023 г.

После доработки 29.03.2023 г.

Принята к публикации 05.04.2023 г.

На мордените и феррьерите ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 20$, “Zeolyst International”) изучены адсорбция, термопрограммированная десорбция и карбонилирование диметилового эфира (ДМЭ). Рассмотрено влияние введения ионным обменом катионов Cu, Co, Mg. Карбонилирование ДМЭ проводили при 200°C, давлении 3 МПа, объемной скорости 8000 мл г⁻¹ ч⁻¹ в смеси (об. %): ~2.2 ДМЭ, 92.8–95.5 СО, ост. N₂. После индукционного периода содержание метилацетата примерно в 4–5 раз выше для морденита по сравнению с феррьеритом. Образование воды, метанола и углеводородов наблюдается в незначительных количествах. Введение в морденит ионным обменом катионов Cu, Co, Mg (однократный ионный обмен, соотношение катион/Al не более 35%) не только повышает стабильность, но и приводит к возрастанию активности в реакции карбонилирования ДМЭ. Обнаружено, что увеличение содержания меди (с 1.19 до 2.23 мас. %) и Mg (с 0.62 до 1.8 мас. %) по-разному влияет на активность. В случае меди наблюдается ее рост, тогда как в случае магния – падение. Предварительное восстановление медьобменного морденита приводит к появлению частиц металлической меди на поверхности кристаллитов морденита и снижению активности. По данным инфракрасной спектроскопии диффузного отражения *in situ* введение катионов магния трехкратным ионным обменом ведет к заметному сокращению количества Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) как в каналах морденита 12-MR, так и 8-MR. Каталитические характеристики феррьерита при введении ионным обменом меди и магния практически не изменяются.

Ключевые слова: диметиловый эфир, карбонилирование, метилацетат, морденит, феррьерит

DOI: 10.31857/S0453881123060084, EDN: KUAWXB

ВВЕДЕНИЕ

Внедрение карбонильных групп в органические вещества для получения карбонилсодержащих соединений – известная стадия химических процессов. В качестве кислотных катализаторов ввиду уникальной структуры и регулируемой кислотности в последние десятилетия широко используются цеолиты.

Сокращения и обозначения: БКЦ – бренстедовский кислотный центр; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ДМЭ – диметиловый эфир; МА – метилацетат; H-FER – феррьерит в протонной форме; H-MOR – морденит в протонной форме; *n*-MR – *n*-членное кольцо; GHSV – объемная скорость подачи газа в час; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; ИК – инфракрасный; ИКДО – инфракрасная спектроскопия диффузного отражения; РФА – рентгенофазовый анализ; DFT – теория функционала плотности; EELS – спектроскопия характеристических потерь энергии электронами; EFTЕМ – просвечивающая электронная микроскопия с энергетическим фильтром; EDS – энергодисперсионный анализ.

Работы Иглесиа (Iglesia E.) с сотр. [1, 2] показали, что цеолиты в H-форме – морденит (H-MOR), феррьерит (H-FER), H-ZSM-35 – демонстрируют заметную активность и высокую селективность в карбонилировании ДМЭ в метилацетат при относительно низкой температуре (150–240°C).

Механизм карбонилирования ДМЭ на цеолитах включает последовательно адсорбцию ДМЭ, формирование метоксигрупп и последующую их реакцию с СО с образованием ацетильных интермедиатов [3, 4]. В результате реакции этих интермедиатов с ДМЭ или метанолом появляется метилацетат (МА). Распределение и расположение в структуре цеолита бренстедовских кислотных центров (БКЦ), на которых адсорбируется ДМЭ, являются основными факторами, влияющими на эффективность карбонилирования ДМЭ в МА [5, 6].

Цеолит обычно рассматривают как комбинацию тетраэдров, в вершинах которых расположены атомы кислорода, а в центрах – атомы крем-

ния или алюминия. Сочетание таких тетраэдров создает трехмерную структуру. Для структуры морденита характерны каналы, образованные кольцами из 12-ти (12-MR каналы) и 8-ми тетраэдров (8-MR каналы). БКЦ в каркасе морденита – это центры T1 в канале 12-MR, T2 и T4 на пересечении каналов 12-MR и 8-MR и T3 в канале 8-MR [7, 8]. Структура феррьерита близка к таковой у морденита – имеются две системы каналов: каналы 10-MR вдоль оси *c*, пересекающиеся каналами 8-MR вдоль оси *b*, ведущими в полости диаметром 0.62 нм [9].

Существенным недостатком цеолитных катализаторов является низкая стабильность: наряду с целевой реакцией синтеза МА протекают побочные реакции образования углеводородов, что приводит к быстрой потере активности. Принято считать, что за синтез углеводородов в мордените отвечают БКЦ, расположенные в каналах 12-MR. Соответственно, для повышения селективности и стабильности карбонилирования ДМЭ используют блокирование этих центров путем адсорбции молекул (например, пиридина) или ионного обмена протонов на соответствующие катионы [4].

Физико-химические и каталитические характеристики ряда металлосодержащих морденитов рассмотрены в [10]. Использовался коммерческий H-MOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$, “Tosoh Co.”, Япония), в который из растворов нитратов солей вводили Cu, Ni, Co, Zn, или Ag (содержание металлов было в пределах 1.3–1.74 вес. %). По данным просвечивающей электронной микроскопии, в прокаленных образцах (прокалка на воздухе при 500°C в течение 5 ч) присутствовали мелкодисперсные (2–3 нм) частицы оксидов металлов. Соответственно, можно полагать, что при введении катионов металлов ионный обмен происходил не полностью. Каталитическую активность в карбонилировании ДМЭ оценивали при 210°C, давлении 1.8 МПа, соотношении $\text{CO}/\text{ДМЭ} = 19$, объемных скоростях подачи газа (GHSV) 3960 и 5160 $\text{мл г}^{-1} \text{ч}^{-1}$. Добавление меди заметно повысило активность и стабильность работы морденита и привело к снижению содержания углеродистых отложений. Рост конверсии ДМЭ наблюдался и при использовании катионов кобальта, никеля и цинка.

Влияние наличия меди в мордените на синтез метилацетата рассмотрено в ряде работ Ма (Ma X.) с коллегами [11–13]. Использовался коммерческий морденит ($\text{Si}/\text{Al} = 8.2$, “Yangzhou Zhonghe Petroleum Chemicals Institute Co”) в аммонийной форме. Медь вводили из раствора нитрата меди с 25% водным аммиаком. Образцы перед каталитическими испытаниями восстанавливали в смеси 10% H_2/N_2 при температуре не ниже 300°C. Согласно [13] по данным просвечивающей электронной микроскопии в восстановленных медьсодержащих морденитах (≥ 3.35 вес. % меди) наблюдались частицы металлической меди. Тестирование в кар-

бонилировании ДМЭ проводили при давлении 1.5 МПа, температуре 200°C в смеси ДМЭ/СО (1/47). Установлено, что присутствие меди способствует росту выхода МА. В [11] на основании данных ИК-спектроскопии *in situ* и расчетов методом DFT предложен синергетический механизм карбонилирования ДМЭ. Механизм основан на двухцентровой модели: в катализе принимают участие Cu^0 и БКЦ. ДМЭ диссоциирует на этой паре, образуя $\text{Cu}-\text{CH}_3$ и метанол, координированный на решеточном кислороде. Далее СО внедряется в связь $\text{Cu}-\text{CH}_3$ с появлением ацетила, реагирующего с адсорбированным метанолом. Десорбция метилацетата приводит к восстановлению БКЦ.

Авторы [14] предложили повышать стабильность работы морденита, используя одновременно с медью цинк. В морденит в аммонийной форме ($\text{Si}/\text{Al} = 6.5$, “Zeolyst International”) ионным обменом вводили Cu и Zn. Образцы прокаливали при 550°C в течение 3 ч и перед каталитическим тестированием восстанавливали в смеси 10% H_2/Ar при 325°C в течение 2 ч. Условия тестирования: навеска – 0.3 г, смесь (об. %) – 50.0 СО, 2.4 ДМЭ, 2.9 H_2 , 44.7 He, давление – 2 МПа, температура – 210°C, расход – 15 Нмл/мин (стандартные условия). Показатели работы H-MOR и Cu/H-MOR (содержание меди – 3.21 вес. %) различались незначительно. В то же время сочетание катионов Cu и Zn в соотношении 1 : 4 (0.57 и 2.47 вес. % соответственно) повысило активность и, что важно, время стабильной работы катализатора. Согласно [15] причина увеличения срока службы катализатора связана с тем, что катионы Zn^{2+} ингибируют активность T4-центров морденита, расположенных на пересечении каналов 12-MR и 8-MR, на которых протекают побочные реакции. Предполагается, что образование метилацетата происходит на центрах T3. Эти центры не затрагиваются при ионном обмене, если степень обмена протонов БКЦ на катионы металлов менее 30%, поскольку катионы сначала занимают позиции T1, T2, T4 и только с ростом содержания появляются в позициях T3. Соотношение между количеством различных БКЦ морденита приведено в [7].

Можно сделать вывод, что наблюдающееся разнообразие состояний меди в цеолите зависит от количества вводимой меди, способа ее ввода в цеолит и характера последующей обработки цеолита [15].

Трактовка роли меди в карбонилировании ДМЭ, представленная в работах [11–13], отличается от концепции, обоснованной в [16]. Исходя из физико-химических данных, авторы [16] приходят к выводу о том, что в реакции активны именно катионы меди. При этом на катионе меди, расположенном вблизи метоксигруппы, адсорбируется СО, участвующий в образовании ацетильных групп. Та-

ким образом, адсорбция СО на катионах меди приводит к увеличению выхода метилацетата.

Такая же концепция была предложена и в [17]: рост активности при введении в морденит ионным обменом Со ($Co/Al = 0.14$) связывался с повышением адсорбции и активации СО и ДМЭ. При этом катионы кобальта, согласно физико-химическим данным, распределились между каналами 12-MR (32%) и 8-MR (68%). Каталитические исследования были проведены с использованием смеси (об. %) 5 ДМЭ, 76 СО, 19 Н₂ при давлении 1 МПа и GHSV = 2500 мл г⁻¹ ч⁻¹.

Введение магния тройным ионным обменом в некоммерческий NH₄-MOR ($Si/Al = 11.9$, содержание магния 1.69 вес. %, мольное отношение $Mg/Al = 0.58$), согласно [18], привело к существенному росту стабильности при одновременном заметном снижении активности. Условия проведения реакции: 200°C, ДМЭ : СО = 1 : 40 (об. %), GHSV = 4000 мл г⁻¹ ч⁻¹, 1.5 МПа.

Таким образом, особенности поведения металлообменных цеолитов, и прежде всего морденита, остаются дискуссионными.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании особенностей карбонилирования ДМЭ на мордените при введении ионным обменом Си, Со, Mg, в частности, в выяснении влияния состояния меди на активность медьсодержащего морденита. Кроме того, поведение морденита в карбонилировании и адсорбции ДМЭ сопоставлено с поведением феррьерита, структурно близкого к мордениту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы

Использовали цеолиты в аммонийной форме производства “Zeolyst International”: CBV-21A (морденит, $SiO_2/Al_2O_3 = 20.87$, удельная поверхность по методу БЭТ – 572 м²/г, содержание оксида натрия – 0.014 вес. %) и CP914C (феррьерит, $SiO_2/Al_2O_3 = 20$, удельная поверхность по методу БЭТ – 395 м²/г, содержание оксида натрия – менее 0.04 вес. %). Ионы Си, Со, Mg вводили ионным обменом, применяя соответствующие нитраты (реактивы производства АО “Ленреактив”, Россия). Навеску морденита помещали в колбу с 0.02 М раствором нитрата металла (соотношение массы морденита к массе раствора составляло 1 : 10). Суспензию перемешивали в течение 5 ч при 70°C. По окончании процедуры осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 60°C в течение 3 ч. Исходные цеолиты и синтезированные образцы переводили в Н-форму прокаливанием при 550°C в течение 3 ч. Соответственно получены цеолиты: Н-MOR, Н-FER и после однократного ионного обмена СоН-MOR, СиН-MOR, MgН-MOR, MgН-FER. Цеолиты

3MgН-MOR, 3CuН-MOR, 3CuН-FER синтезировали последовательным трехкратным ионным обменом с сушкой при 60°C после каждого обмена и с окончательной прокалкой при 550°C в течение 3 ч.

Образцы для каталитических экспериментов готовили прессованием на ручном прессе РП-12 (“Биолент”, Россия) с последующим дроблением таблеток до фракции размером 0.4–0.6 мм. Для адсорбционных измерений использовали порошки цеолитов.

Адсорбционные измерения

Общий размер молекулы ДМЭ составляет, по разным оценкам, 4.3–5.0 Å, благодаря чему она способна проникать как в широкие и средние (12-ти и 10-ти членные), так и в узкие 8-ми членные каналы цеолитов. ДМЭ обладает двумя симметричными С–О-связями длиной 1.411 Å, а также связями С–Н, длина которых составляет 1.090 Å в плоскости и 1.099 Å вне плоскости. Кислород, входящий в состав молекулы, обладает двумя парами неспаренных электронов, вследствие чего молекула является крайне чувствительным к протонным центрам цеолитов нуклеофилом. Это делает ДМЭ достаточно удобной молекулой для количественного определения кислотных центров цеолитов. Адсорбцию ДМЭ изучали с использованием установки, описанной в [19]. Навеску образца (0.4 г) помещали в кварцевый реактор. Температуру на выходе из слоя образца контролировали термопарой. Расход газа через реактор поддерживали на уровне 1.2 Нл/ч с помощью регуляторов расхода и давления и измеряли датчиком расхода ИРГ-100 (ОАО “Цвет”, Россия). Предварительно образец выдерживали в токе азота при 300°C около 2 ч для удаления влаги, затем охлаждали до 48°C. При 48°C реактор перекрывали, мимо реактора пропускали смесь 1% ДМЭ в азоте. Далее эту смесь подавали в реактор и хроматографически фиксировали ДМЭ в газе на выходе из реактора. Анализ содержания ДМЭ проводили с использованием хроматографа Хром 5 (“Лабораторные приборы”, Чехия), оснащенного колонкой с Порапаком Т и пламенно-ионизационным детектором. Когда концентрация ДМЭ на выходе из реактора достигала исходной величины, процесс адсорбции считали завершенным. В реактор подавали азот, удаляя физически адсорбированный ДМЭ. Затем повторяли процедуру адсорбции ДМЭ. По разнице данных двух последовательных пусков оценивали количество прочно адсорбированного ДМЭ. Отметим, что снижение температуры предварительного прокалывания морденита до 130°C практически не повлияло на характер адсорбции и последующей десорбции ДМЭ. То есть наличие в структуре цеолита остаточной влаги не препятствует адсорбции ДМЭ.

Цеолит с прочно адсорбированным при 48°C ДМЭ подвергали нагреву со скоростью 0.5–0.7°C/мин в токе азота 1.2 Нл/час, контролируя хроматографически состав продуктов десорбции.

Физико-химические исследования

ИК-спектры при комнатной температуре регистрировали в режиме отражения на ИК-Фурье спектрометре IFS-66 v/s (“Bruker”, Германия), 50 сканирований, кристалл – германий, диапазон – 600–4000 см⁻¹.

Исследование методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (ИКДО) *in situ* спектров поверхности катализаторов проводили в высокотемпературной ячейке PIKE Diffus IR, сопряженной с ИК Фурье-спектрометром VERTEX-70 (“Bruker”, Германия) в токе сухого аргона. Спектры записывали в интервале температур 25–450°C в ходе нагрева и охлаждения в непрерывном режиме: 194 сканирования/спектр с разрешением 2 см⁻¹ в диапазоне 600–4000 см⁻¹. Обработку ИК-спектров выполняли в программном пакете OPUS-7.

Элементный анализ осуществляли на усовершенствованном волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform’x (“Thermo Fisher Scientific”, США) и методом эмиссии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICPE-9000 (“Shimadzu”, Япония).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра Rotaflex RU-200 (“Rigaku”, Япония), излучение CuK_α.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) выполнена с применением электронного микроскопа JEM-2100 200 kV (“JEOL”, Япония), оснащенного источником электронов LaB₆. Изображения поверхности образцов получены камерой Orius SC200D/Ultrascan 1000XP/Ultrascan 1000FTXP (“Gatan Inc.”, Словакия) и обработаны с помощью программного обеспечения Gatan Digital Micrograph software/SerialEM software.

Сканирование изображений осуществляли с использованием детектора BF detector/Gatan BF/DF detector/Gatan HAADF (“JEOL”, Япония). Данные элементного состава поверхности образцов получены методами спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (EELS)/просвечивающей электронной микроскопии с энергетическим фильтром (EFTEM) с применением Imaging Filter GIF Quantum ER (“Gatan Inc.”, Словакия). При проведении энергодисперсионного анализа (EDS) использовали детектор X-Max EDS (“Oxford Instruments”, Великобритания). Данные собирали с участка площадью 80 мм². Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения INCA.

Каталитические исследования

Эксперименты осуществляли в проточной каталитической установке [20]. Реактор с внутренним диаметром 12 мм выполнен из нержавеющей стали. По оси реактора расположен термодарный канал (внешний диаметр – 6 мм), на котором помещали столик с металлической сеткой для размещения навески катализатора. Обогрев реактора проводили с помощью электропечи. Температуру на входе и выходе из слоя контролировали термодарами, расположенными в термодарном канале на соответствующих уровнях. Выход из реактора и соответствующие газовые линии, находящиеся под давлением, поддерживали при температуре не ниже 110°C нагревом от дополнительной электропечи.

Поток горячего конвертированного газа на выходе из реактора набором вентилях разделяли на две части. Анализируемый поток направляли на обогреваемую линию хроматографа Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия), а основной – на холодильник-сепаратор и далее через регулятор давления “до себя” на сброс.

Хроматографический анализ проводили с использованием трех независимых линий с насадочными колонками [21]. На линии с насадочной колонкой с Порапаком Т (газ-носитель – гелий) разделяли CO₂, ДМЭ, воду, метанол, метилацетат, легкие углеводороды. На линии с насадочной колонкой с цеолитом NaX (газ-носитель – гелий) определяли содержание N₂, CO, а на линии с насадочной колонкой с цеолитом NaX (газ-носитель – аргон) – H₂. Содержание метилацетата и углеводородов находили с использованием пламенно-ионизационного детектора, остальных компонентов – с помощью детекторов по теплопроводности.

Показания датчиков расходов, температур, давления выводили с помощью соответствующей программы на дисплей и сохраняли в виде файла.

Активацию катализатора с целью удаления влаги осуществляли в токе азота с расходом 2 Нл/ч, поднимая температуру до 300°C (в случае предвосстановления 3Cu-НМОР – до 450°C) со скоростью примерно 1 град/мин, контролируя удаление H₂O хроматографически.

Стандартную процедуру оценки активности проводили на навеске катализатора 1 г при 200°C (температура выхода из слоя), давлении 3 МПа, с расходом 8 Нл/ч.

В случае медьобменных цеолитов с использованием разных навесок изучено влияние предобработки на характер карбонилирования ДМЭ. Соответственно, реакционную смесь подавали либо после активации, либо после активации и предварительного восстановления. Восстановление CuH-MOR вели в токе смеси состава (об. %): N₂ – 98, H₂ – 2 с расходом 2 Нл/ч. Образец нагревали со скоростью 1 град/мин и выдерживали при 200°C

в течение 1 ч. Восстановление 3CuH-MOR осуществляли после активации, выдерживая 2 ч при 450°C в среде H₂ при давлении 0.5 МПа.

Погрешность определения содержаний компонентов была не выше 5–7 отн. %, определения расхода – 1–3 отн. %. Баланс по углероду сходился с погрешностью не более 5 отн. %. Погрешность поддержания в реакторе температуры составляла не более 1°C, а давления – не более 0.02 МПа. Перепад температуры по слою был не выше 3.5°C ($T_{\text{выхода}} > T_{\text{входа}}$).

Реакционный газ готовили из индивидуальных газов CO, ДМЭ, N₂ в предварительно откачанном баллоне, контролируя давление по показаниям цифрового датчика, поверяемого образцовым манометром. Азот в состав реакционного газа вводили с целью расчета расхода конвертированного газа на выходе из реактора по материальному балансу инерта. Содержание ДМЭ в реакционном газе составляло 2.2–2.3 об. %, азота – около 2 об. % (за исключением экспериментов с H-MOR, H-FER, где содержание азота было около 5 об. %), остальное CO.

Расчетные величины

Расход конвертированного газа после реактора ($V_{\text{вых}}$, Нл/ч) рассчитывали исходя из материального баланса по азоту по формуле:

$$V_{\text{вых}} = V_0 C_{\text{вх}} / C_{\text{вых}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{вх}}$, $C_{\text{вых}}$ – концентрации азота на входе и выходе из реактора, V_0 – расход газа на входе в реактор, Нл/ч.

Конверсию ДМЭ ($X_{\text{ДМЭ}}$, %) находили, используя значения расхода газа на входе и выходе из реактора, по формуле:

$$X_{\text{ДМЭ}} = 100 \times (C_0 V_0 - C_{\text{ДМЭ}} V_{\text{вых}}) / C_0 V_0, \quad (2)$$

где C_0 , $C_{\text{ДМЭ}}$ – концентрации ДМЭ в исходном и конвертированном газе.

Селективность образования МА ($S_{\text{МА}}$, %) рассчитывали через отношение образующегося метилacetата к прореагировавшему ДМЭ по формуле:

$$S_{\text{МА}} = 100 C_{\text{МА}} V_{\text{вых}} / (C_0 V_0 - C_{\text{ДМЭ}} V_{\text{вых}}). \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выше отмечено, что как исходные, так и ионообменные цеолиты находятся в аммонийной форме. Для тестирования в катализе необходим перевод их в H-форму, что было выполнено прокаливанием при 550°C и подтверждено ИК-Фурье спектроскопией. После прокалки исходных цеолитов в их ИК-спектрах исчезла полоса 1442 см⁻¹, соответствующая аммонийной форме цеолита.

Таблица 1. Синтезированные металлсодержащие мордениты

Образец	Содержание металла, мас. %	Металл/Al, ат./ат.
CoH-MOR	0.61	0.14
CuH-MOR	1.19	0.26
MgH-MOR	0.62	0.35
3CuH-MOR	2.23*	0.48
3MgH-MOR	1.80	1.01

* Определено методом эмиссии с индуктивно-связанной плазмой.

Данные элементного анализа о содержании в металлсодержащих морденитах введенного металла (в расчете на сухой вес) приведены в табл. 1.

Исходя из соотношения SiO₂/Al₂O₃ и содержания введенного металла в табл. 1 представлены оценки атомного соотношения металл/алюминий (при расчете пренебрегли возможным наличием внеклеточного алюминия и учли, что потеря влаги для морденита составляла 12.5 вес. %).

Адсорбция ДМЭ на H-FER, H-MOR и мордените, модифицированном Co, Mg

Адсорбция ДМЭ на цеолитах при 48°C сопровождается небольшим положительным пиком температуры в слое образца (максимальный подъем на ~1°C). После пуска в реактор азота десорбция слабо связанного ДМЭ характеризуется небольшим отрицательным температурным пиком.

Соотношение поглощенный ДМЭ/Al при 48°C для H-MOR, H-FER, CoH-MOR, 3Mg-MOR, MgH-MOR составило 0.73, 0.74, 0.55, 0.51, 0.69 соответственно (оценки проведены с учетом потери влаги при прокалке до 500°C). Согласно [14], при адсорбции ДМЭ на H-MOR (Si/Al = 6.5) соотношение адсорбированный ДМЭ/Al равно 0.78, что близко к нашим данным. В работе [1] была изучена адсорбция ДМЭ на мордените с Si/Al = 10 при температуре 165°C. Значения соотношения адсорбированный ДМЭ/Al составили 0.45–0.51. Более низкие величины по сравнению с определенной нами связаны с разными температурами адсорбции: при 48°C адсорбция ДМЭ выше, чем при 165°C. Так как H-MOR и H-FER имеют практически равные силикатные модули, можно говорить о том, что центров, доступных для адсорбции ДМЭ, в мордените и феррьерите примерно равное количество. Введение Co и тройным обменом Mg существенно снижает число центров, на которых может адсорбироваться ДМЭ.

Тот факт, что соотношение ДМЭ/Al для всех рассмотренных цеолитов меньше единицы, указывает на присутствие в структурах цеолитов кислотных центров, недоступных для молекулы ДМЭ.

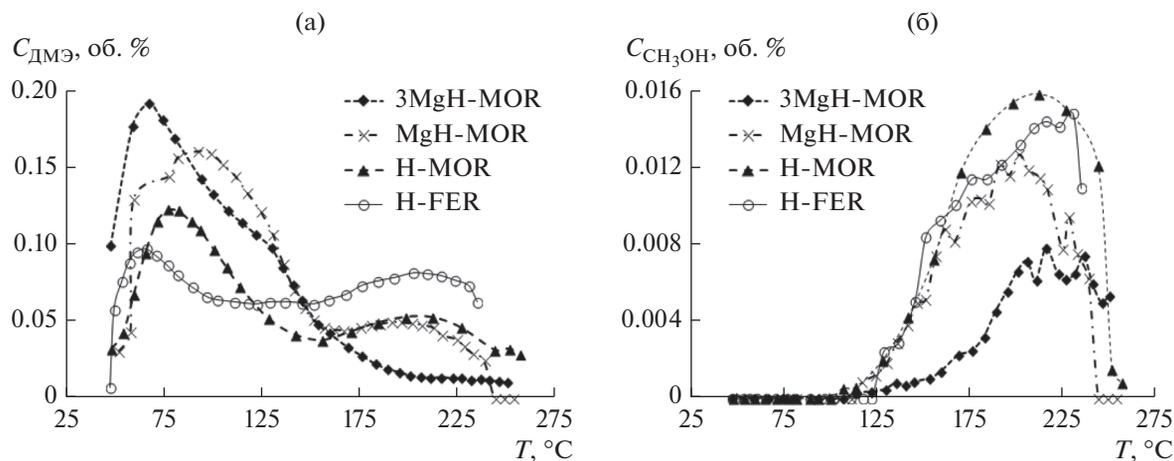


Рис. 1. Термопрограммированная десорбция ДМЭ на феррьерите, мордените и магнийобменных морденитах: выходы ДМЭ (а) и метанола (б).

После адсорбции образцы цеолитов с адсорбированным при 48°C ДМЭ нагревали до 250°C со скоростью 0.5–0.7 град/мин. В процессе нагрева осуществляли хроматографический анализ газообразных продуктов десорбции.

Профили ТПД адсорбированного ДМЭ ряда образцов представлены на рис. 1.

В процессе нагрева наблюдается десорбция ДМЭ, которой на кривых ТПД соответствуют два максимума (при 80 и 210°C в случае морденита и при 60 и 205°C в случае феррьерита). Выше 150°C фиксируется появление метанола, максимальное выделение которого происходит примерно при 210°C. При этом характер выхода метанола для морденита и феррьерита практически одинаков. При нагреве феррьерита выше 230°C и морденита выше 240°C на хроматограммах видны незначительные по интенсивности пики метана, этилена и нескольких неидентифицированных соединений.

Десорбция ДМЭ на СоН-MOR протекает практически идентично десорбции на Н-MOR. В случае MgH-MOR возрастает интенсивность низкотемпературного пика десорбции ДМЭ и повышается выход метанола. При десорбции ДМЭ с поверхности 3MgH-MOR на хроматограмме присутствует только увеличенный низкотемпературный пик слабосвязанного ДМЭ с максимумом при 66°C, как для Н-MOR и MgH-MOR (рис. 1).

Из результатов экспериментов по адсорбции–десорбции ДМЭ следует, что введение магния в Н-MOR в количестве до 1.8 мас. % приводит к расширению температурного диапазона десорбции и большему количеству выделенного ДМЭ по сравнению с исходным Н-MOR. Это указывает на то, что в 3MgH-MOR ионы магния, вероятно, взаимодействуют сильнее с ДМЭ по сравнению с исходным Н-MOR.

Количество десорбированного ДМЭ во всех образцах, за исключением 3MgH-MOR, растет с повышением температуры >150°C. При этом при $T > 100^\circ\text{C}$ наблюдается образование метанола (рис. 1). Его выход достигает максимального значения при 180°C для СоН-MOR и ~220°C для Н-MOR и 3MgH-MOR. Обнаружение метанола в продуктах ТПД свидетельствует о взаимодействии ДМЭ с БКЦ. Протон БКЦ притягивается к атому кислорода молекулы ДМЭ, формируя переходную структуру, в которой связь С–О в ДМЭ удлиняется и ослабляется. Распад этой структуры приводит к появлению метильной частицы, связанной с кислородом кристаллической решетки цеолита и метанола, который регистрируется в газовой фазе. Из одной молекулы ДМЭ образуются метанол и метокси-частица, которая остается на поверхности цеолита. Введение металла методом ионного обмена влияет на количество метанола, выделяющегося при десорбции ДМЭ. В случае СоН-MOR, MgH-MOR и 3MgH-MOR десорбируется меньше метанола по сравнению с исходным Н-MOR. Это может свидетельствовать об обмене протонов БКЦ на ионы Со и Mg, при котором количество активных центров превращения ДМЭ в метанол сокращается.

При повышении температуры десорбции в интервале температур 230–250°C на всех изученных цеолитах наблюдается присутствие в продуктах реакции этилена, пропилена, C₄- и C₅-углеводородов. При 235°C образуются этилен и пропилен. C₄-углеводороды фиксируются при значительно более низких температурах – начиная с 150°C. Следует отметить, что на 3MgH-MOR в интервале 105–205°C зарегистрированы лишь следы C₄-углеводородов. На СоН-MOR отмечается присутствие только легких углеводородов – метана, этилена и пропилена – в области 150–250°C. На Н-MOR и MgH-MOR в условиях десорбции ДМЭ при

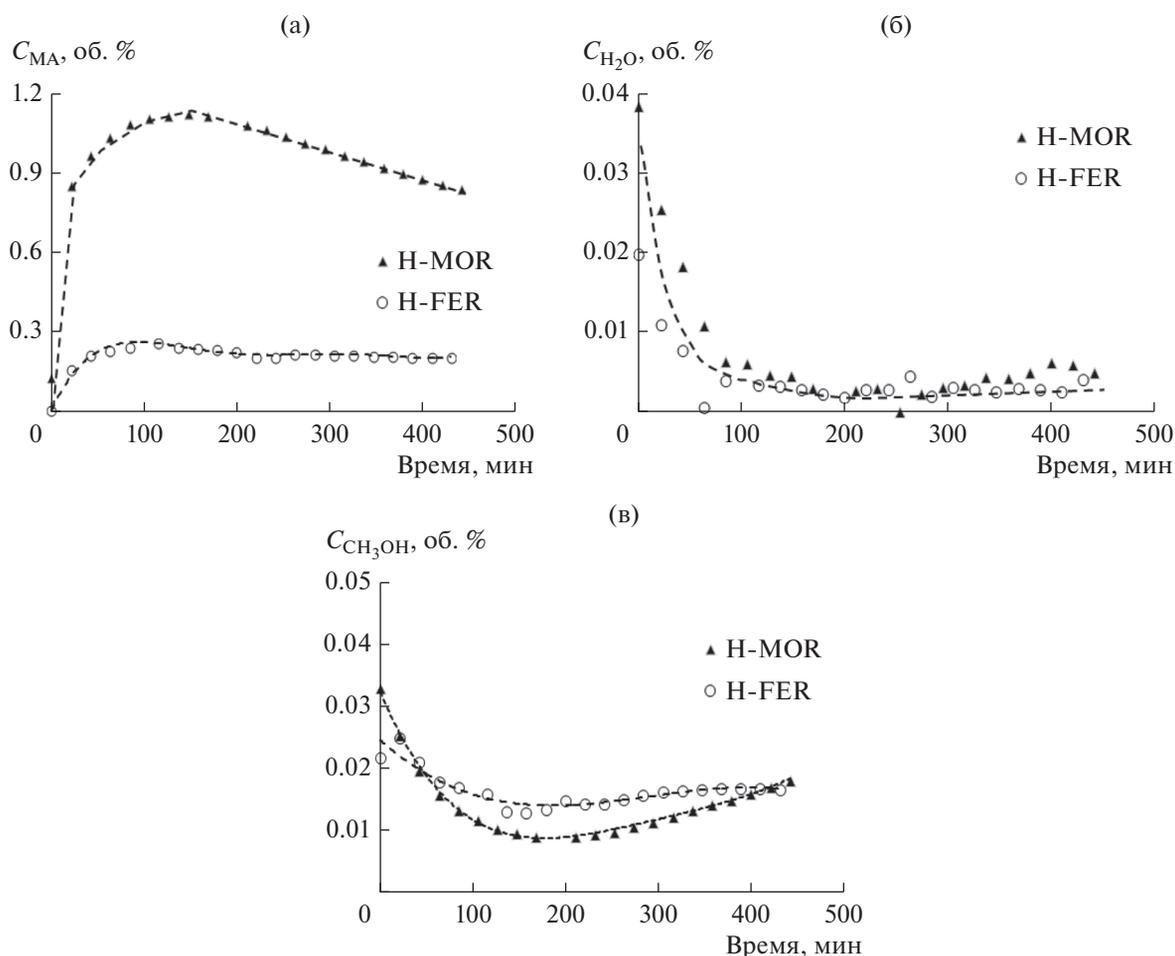


Рис. 2. Продукты синтеза метилацетата карбонилированием ДМЭ на цеолитах H-MOR и H-FER: а – МА, б – вода, в – метанол.

температурах от 190 до 250°C происходит образование этилена, пропилена, углеводородов C_4 и C_5 . По способности образования углеводородов при десорбции ДМЭ цеолиты можно расположить в ряд: $MgH-MOR > H-MOR > CoH-MOR > 3MgH-MOR$.

Каталитические свойства H-MOR и H-FER

Реакция карбонилирования ДМЭ протекает в боковых карманах 8-MR морденита, которые, как известно, являются критически важными центрами не только из-за низкого энергетического барьера активации, но также из-за интеграции молекул CO вокруг активных центров, в то время как 12-членные каналы обеспечивают транспортировку как реагентов, так и продуктов реакции.

Результаты карбонилирования ДМЭ на мордените и феррьерите представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2а, для обоих цеолитов существует индукционный период, связанный с насыщением поверхности цеолита метильными частица-

ми [1]. Появление их обусловлено образованием H-связанного ДМЭ и его распадом на метанол и промежуточную метильную группу, связанную с кислородом каркаса. Уже в течение индукционного периода реакция метильной группы и CO приводит к появлению ацилий-катиона, который, взаимодействуя с ДМЭ, дает метилацетат и регенерирует метильную группу.

В начале индукционного периода для обоих цеолитов характерно повышенное содержание метанола в продуктах реакции (рис. 2в), но в течение индукционного периода содержание метанола и также воды снижается. Содержание воды после окончания индукционного периода незначительно (рис. 2б, пунктирная линия проведена для удобства восприятия).

В случае H-MOR с 130 по ~240 мин реакция переходит практически в стационарный режим. После 110 мин работы концентрация МА начинает падать, при увеличении содержания метанола в продуктах реакции. Эти же закономерности, хотя и менее выраженные, наблюдаются для H-FER. По-

вышение содержания метанола, возможно, связано с адсорбцией МА и последующим распадом на продуктах уплотнения, обладающих протонодонорными свойствами, которые начинают накапливаться в первую очередь в каналах 12 MR [22].

Фиксируется появление незначительных количеств углеводородов (метана и этилена на уровне тысячных процента), что коррелирует с данными по термодесорбции ДМЭ. Стоит отметить, что для синтеза углеводородов отсутствует индукционный период. Это может свидетельствовать о том, что образование МА и углеводородов происходит на разных центрах. Хотя морденит и феррьерит характеризуются одинаковым соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, но разница в их активности существенна. Содержание МА после 100 мин работы для морденита примерно в 4–5 раз выше по сравнению с феррьеритом, однако после трех часов работы оно заметно снижается (рис. 2а), что может быть обусловлено блокировкой пор цеолита образующимися углеводородами. В работе [23] проведено исследование методом DFT карбонилирования ДМЭ и метанола на мордените и феррьерите. Сравнивая эти два цеолита, авторы приходят к выводу, что образование поверхностных метоксигрупп энергетически предпочтительно на мордените. Соответственно, с этим и связана существенно более высокая его активность.

Помимо того, активность феррьерита может зависеть от условий его получения. Так, в [24] рассмотрено поведение в карбонилировании ДМЭ ряда феррьеритов ($\text{Si}/\text{Al} \approx 10$), синтезированных с добавкой готового феррьерита как зародыша. Условия проведения катализа: навеска – 0.4 г, 220°C , 2 МПа, $\text{GHSV} = 2000 \text{ л кг}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, состав газа (об. %): 4.5 ДМЭ, 90 СО, ост N_2 . Экспериментальные данные свидетельствуют, что на активность и стабильность синтезированных образцов существенное влияние оказывает содержание зародышевой фазы при синтезе цеолита. Эффект, по мнению авторов, связан с разным количеством БКЦ в каналах 8-MR.

ИК-спектроскопия диффузного отражения

На рис. 3 представлены ИК-спектры морденитов до и после катионного обмена на катионы магния и меди. Все спектры зарегистрированы при температуре 450°C в токе аргона. В спектре исходного морденита наблюдается ряд полос от ОН-групп в составе слабых БКЦ (3735 см^{-1}), БКЦ средней силы (3648 см^{-1}), сильных БКЦ (3590 см^{-1}), а также неинтенсивная полоса 3230 см^{-1} от гидроксониевого катиона.

Согласно [18], полосу 3648 см^{-1} можно отнести к ОН-группам на внекаркасном алюминии. Полосы, наблюдающиеся для исходного и металлобменного морденитов с максимумами в интервале

$3593\text{--}3586 \text{ см}^{-1}$, соответствуют ОН-группам (БКЦ) в каналах 12-MR и 8-MR или на их пересечении [25].

Наиболее чувствительной к катионному обмену оказывается полоса 3648 см^{-1} от БКЦ средней силы. Уже при однократном обмене ее интенсивность снижается, а после тройного обмена она полностью исчезает. Можно полагать, что происходит обмен катионов с внекаркасными атомами алюминия. При этом возникает новая слабая полоса с максимумом 3677 см^{-1} , отвечающая новому БКЦ средней силы. Эту полосу можно отнести к молекулам воды, которые взаимодействуют в основном с обменными катионами [26].

Интенсивность полос от сильных (3586 см^{-1}) и слабых (3735 см^{-1}) БКЦ после трехкратного обмена уменьшается. Причем обмен на катионы меди приводит к небольшому снижению интенсивности этих полос на 7.5 и 14% соответственно, в то время как в результате обмена на катионы магния теряются 34.5% сильных (полоса 3586 см^{-1}) и 20% слабых (полоса 3735 см^{-1}) БКЦ.

Меньшая интенсивность полос 3740 и 3650 см^{-1} в ИК-спектре морденита с введенным трехкратным обменом Mg по сравнению с исходным морденитом отмечена и в [18]. Спектры регистрировали после прокалывания и вакуумирования при 500°C .

По сравнению с исходным морденитом гидроксониевых катионов (полоса 3230 см^{-1}) после обмена на катионы меди остается менее 50%, а после обмена на катионы магния становится больше на 36%.

Каталитические свойства морденита, модифицированного Co, Cu, Mg

Данные о работе модифицированных морденитов представлены на рис. 4 и в табл. 2. Для образцов, прошедших предвосстановление, использованы следующие обозначения: CuH-MOR-H и 3CuH-MOR-H.

В целом характер временных зависимостей выхода МА (рис. 4а) и воды (рис. 4б) в присутствии модифицированных образцов аналогичен таковому для исходного морденита (рис. 2а, 2б). По сравнению с исходным морденитом при введении однократным ионным обменом катионов Cu, Co, Mg увеличивается конверсия ДМЭ, выход МА и стабильность работы морденита (рис. 2, 4 и табл. 2). Принято считать, что синтез метилацетата протекает в каналах 8-MR. Соответственно, если повышение стабильности при введении катионов металлов можно связать с блокировкой центров в каналах 12-MR, отвечающих за синтез углеводородов [4], то рост активности в синтезе МА – с дополнительной адсорбцией СО на катионах металлов [16, 17] вблизи каналов 8-MR или в них самих.

Следует отметить, что концентрация метанола в присутствии катализаторов CuH-MOR, MgH-

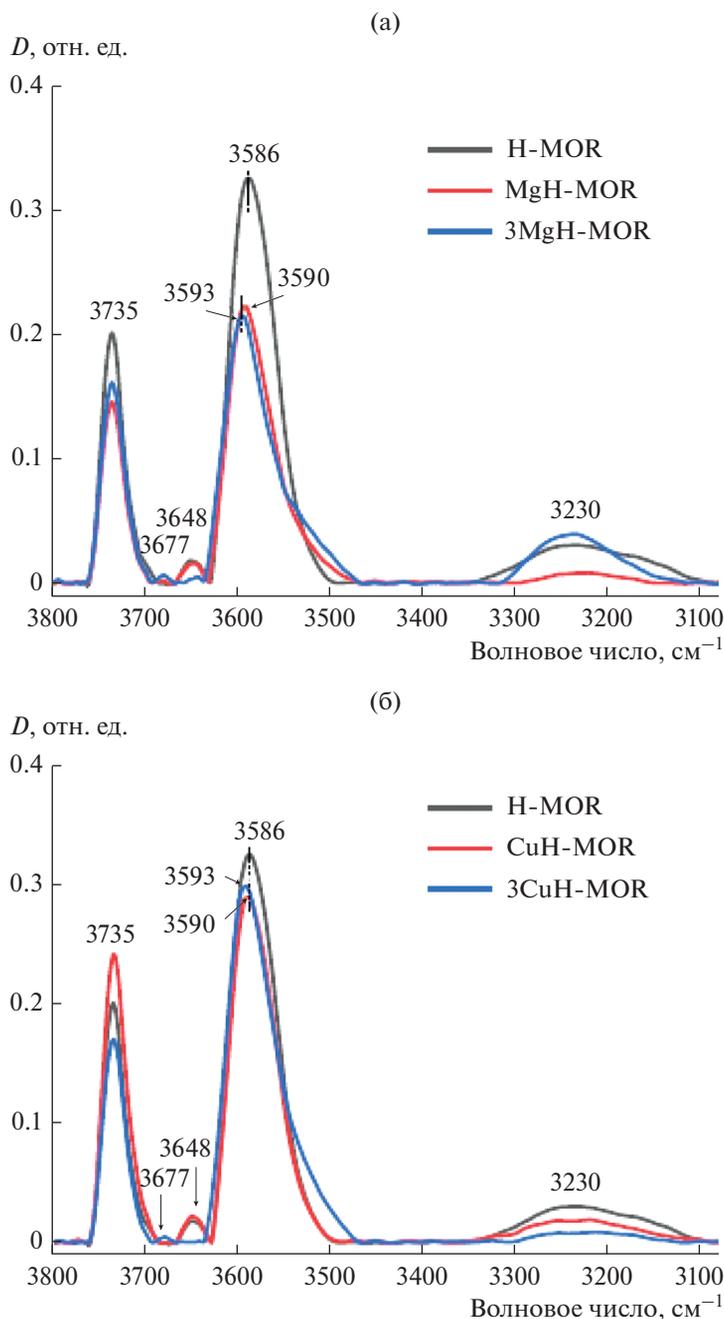


Рис. 3. ИК-спектры образцов морденитов, зарегистрированные при 450°C в токе аргона в диапазоне $3800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$: а – морденит и магнийобменные мордениты; б – морденит и медьобменные мордениты.

MOR, CoH-MOR после индукционного периода, как и в случае H-MOR, снижается до уровня ~ 0.01 об. % (рис. 4в). При этом на соответствующей временной зависимости не наблюдается явно выраженного минимума, характерного для исходного морденита (рис. 2а). Содержание углеводов в случае катализаторов CuH-MOR, MgH-MOR, CoH-MOR почти на порядок ниже по сравнению с H-MOR.

Отметим, что введение в феррьерит тройным обменом меди (3CuH-FER , содержание меди 1.185 мас. % согласно анализу методом эмиссии с индуктивно-связанной плазмой) практически не повлияло на поведение феррьерита в карбонилировании ДМЭ.

Данные о каталитических свойствах магний-обменных морденитов приведены в [18], где было изучено поведение некоммерческого морденита

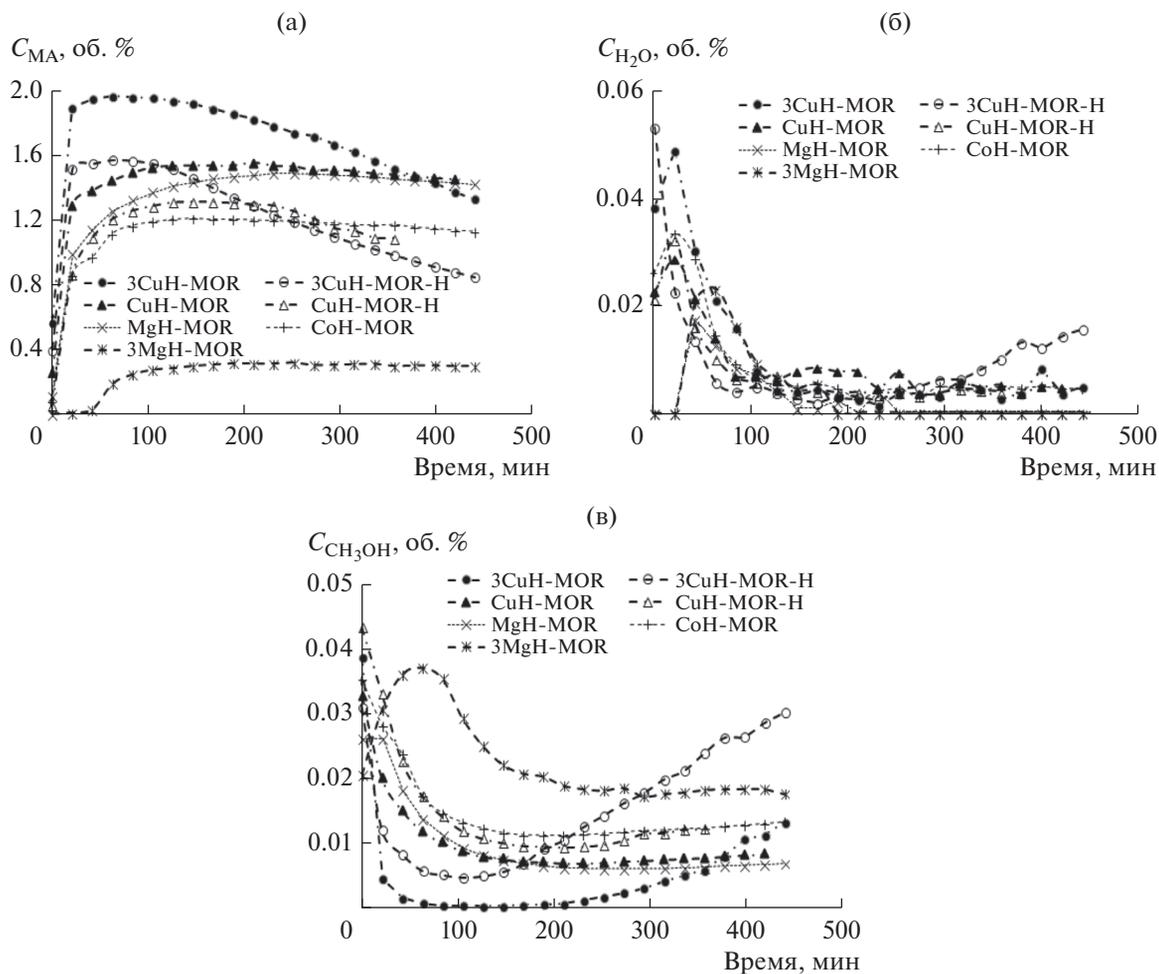


Рис. 4. Продукты синтеза метилацетата карбонилированием ДМЭ на металлобменных морденитах: а – МА, б – вода, в – метанол.

Таблица 2. Каталитические свойства цеолитов в карбонилировании ДМЭ

Образец	$*X_{DMЭ}$, %	C_{MA} , об. %		S_{MA} , %	
		через 2 ч	через 6 ч	через 2 ч	через 6 ч
H-MOR	55.7	1.12	0.93	90.7	89.4
H-FER	21.0	0.26	0.21	56.5	55.4
CoH-MOR	59.1	1.20	1.18	92.8	93.0
CuH-MOR	72.6	1.53	1.51	91.3	92.2
CuH-MOR-H	62.2	1.31	1.15	91.2	91.5
MgH-MOR	72.0	1.40	1.48	88.5	89.6
3MgH-MOR	20.2	0.28	0.31	71.0	70.8
3CuH-MOR	99.2	1.94	1.78	91.6	92.1
3CuH-MOR-H	79.0	1.51	1.23	92.4	91.9

* Максимальная конверсия за время эксперимента.

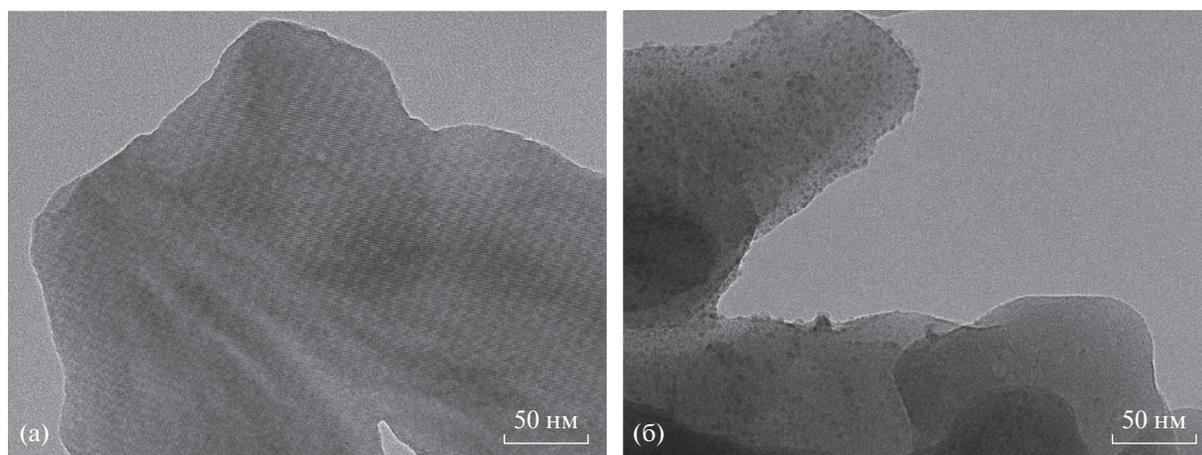


Рис. 5. Электронномикроскопические снимки 3CuH-MOR до (а) и после восстановления и работы (б).

(Si/Al \approx 11) при вариации количества ионных обменов: 1, 3, 5. Авторы наблюдали рост стабильности работы катализатора, сопровождающийся снижением активности, начиная уже с однократного обмена. В нашем же случае однократный обмен (0.62 мас. % Mg) привел к росту активности, тогда как трехкратный обмен (1.8 мас. % Mg), как и в работе [18], – к ее падению. Различие в свойствах морденитов после однократного обмена, видимо, связано с отличием коммерческого цеолита, использованного нами, от синтезированного авторами [18].

Следует отметить, что в зависимости от введенного количества, катионы магния и меди оказывают разный эффект на каталитические свойства морденита. При увеличении содержания магния с 0.62 до 1.8 мас. % активность резко падает (максимальная конверсия ДМЭ снижается с 72 до 20.2% (табл. 2)). Можно предположить, что это связано с уменьшением числа БКЦ в каналах 8-MR из-за их обмена на катионы магния. В случае меди наблюдается обратная картина: рост содержания меди с 1.19 до 2.23 мас. % приводит к росту активности (максимальная конверсия ДМЭ повышается с 72.6 до 99.2% (табл. 2)). Возможной причиной этого является образование новых центров, отвечающих за синтез МА.

Как следует из данных ИКДО, количество сильных БКЦ уменьшается незначительно в 3CuH-MOR по сравнению с H-MOR. Но для 3MgH-MOR снижение существенно. Поскольку основную роль в процессе карбонилирования играют сильные БКЦ, то, соответственно, карбонилирование эффективнее протекает на 3CuH-MOR, чем на 3MgH-MOR.

Эксперименты с магниюобменным феррьеритом MgH-FER показали, что введение в феррьерит магния однократным ионным обменом приводит к незначительному росту выхода МА – максимальное его содержание увеличивается с 0.459

до 0.478 об. % (навеска – 2 г, расход сырьевого газа – 8 л/ч).

Влияние предварительного восстановления на работу медьсодержащих морденитов

Сопоставим работу медьсодержащих морденитов как с предварительным восстановлением, так и без него. Обработка водородом приводит к снижению активности медьсодержащих морденитов (рис. 4, табл. 2). При этом есть разница в состоянии меди в отработавших образцах после “мягкого” (при 200°C) и “жесткого” (при 450°C) режима восстановления.

В отработавшем образце CuH-MOR-H, предварительно “мягко” обработанном, по данным просвечивающей электронной микроскопии частицы меди отсутствуют. В случае “жесткой” предобработки наблюдаются частицы меди размером до \sim 3 нм (рис. 5). Энергодисперсионный анализ суммарного спектра элементного состава данного образца фиксирует пик меди. Рентгенофазовый анализ подтверждает образование хорошо окристаллизованных частиц меди (рис. 6). Идентификация пиков металлической меди проведена согласно [27].

После тройного обмена аммония на медь морденит 3CuH-MOR содержит 2.23 мас. % меди (табл. 1). Сопоставим полученные нами результаты с данными [14], где в морденит последовательными четырьмя ионными обходами ввели 3.21 вес. % меди. Активность в синтезе метилацетата при этом немного увеличилась (данные по катализу повторены в [15, 28]). По результатам ПЭМ в исходном и отработавшем катализаторах наблюдаются медьсодержащие частицы, более крупные в образце после реакции [14, 28]. Появление таких частиц в исходном катализаторе мы можем объяснить условиями синтеза. Так, при четырехкратной процедуре возможен ввод ионов

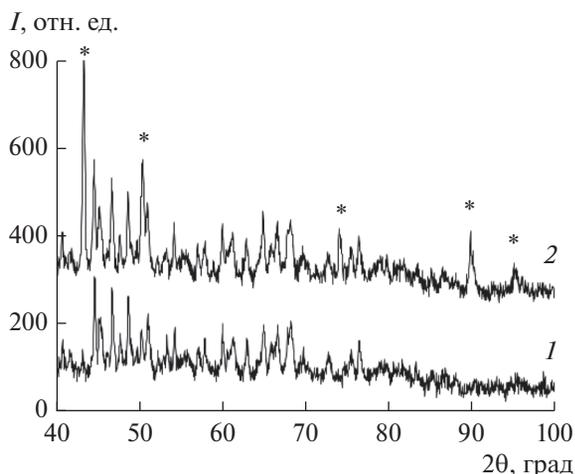


Рис. 6. Дифрактограммы 3CuH-MOR до (1) и после восстановления и работы (2). Звездочками показаны пики металлической меди.

меди в морденит не только ионным обменом, но и пропиткой. Соответственно, после прокалики появляются частицы оксида меди. В отработавшем образце состояние меди определяется использованием предварительного восстановления катализатора. Оксид меди и катионы меди восстанавливаются до металлических частиц. Такие частицы не участвуют в реакции карбонилирования, если они находятся на поверхности цеолитных зерен.

По сравнению с невосстановленными образцами для восстановленных медьсодержащих морденитов (CuH-MOR-H и 3CuH-MOR-H) отмечаются заметное снижение активности и несколько возросший выход метанола (рис. 4в). В то же время активность восстановленных образцов выше по сравнению с таковой исходного морденита (см. табл. 2 и рис. 2, 4). Это может быть связано, на наш взгляд, с расположением, по крайней мере, ряда мелкодисперсных частиц металлической меди в каналах цеолита. Соответственно, возможно некоторое увеличение адсорбции СО вблизи центров, отвечающих за образование ацетильных групп.

В целом, если суммировать результаты исследования медьсодержащих морденитов, выполненных в настоящей работе, прямой эксперимент подтверждает выводы [16] о положительной роли в карбонилировании ДМЭ именно катионов меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Карбонилирование ДМЭ до метилацетата на цеолитах – перспективный процесс получения метилацетата. Считается, что наиболее пригодны в качестве катализатора такие цеолиты, как морденит и феррьерит. Основным недостатком процесса является постепенная дезактивация, которую в случае морденита связывают с образованием углеводородов на БКЦ, расположенных в 12-членных каналах.

Повышение стабильности может быть достигнуто блокированием этих центров ионным обменом протонов на ионы ряда элементов.

На мордените и феррьерите с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 20$ и ионообменных образцах морденита изучено карбонилирование ДМЭ. Катализаторы тестировали при 200°C , давлении 3 МПа, объемной скорости $8000 \text{ мл г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, используя газ состава (об. %): ~ 2.2 ДМЭ, $2\text{--}5 \text{ N}_2$, ост. СО.

Введение однократным ионным обменом катионов Cu, Co, Mg в морденит повышает как стабильность, так и активность цеолита. При этом рост стабильности можно связать с блокировкой центров в каналах 12-MR, отвечающих за синтез углеводородов, а возрастание активности – с дополнительной адсорбцией СО на катионах металлов. В то же время увеличение количества в мордените магния и меди методом трехкратного ионного обмена приводит к противоположным эффектам. Так, при содержании магния 1.8 мас. % активность в синтезах метилацетата и углеводородов по сравнению с исходным морденитом резко снижается. Такой эффект предположительно связан с блокировкой центров не только в 12-членных, но и в 8-членных каналах. В случае меди при трехкратном ионном обмене (2.23 мас. % Cu) активность морденита в синтезе метилацетата вырастает.

Поведение феррьерита отлично от такового для морденита. Введение катионов меди и магния в феррьерит практически не влияет на его активность.

В литературе в отношении медьобменных цеолитов дискутируется необходимость предварительной обработки водородом. Нами продемонстрирована важность использования в катализе именно катиона меди. Показано, что предварительное восстановление медьобменного морденита ведет к снижению активности и стабильности, появлению частиц металлической меди.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН с использованием оборудования ЦКП ИНХС РАН.

Авторы выражают благодарность А.Р. Кубаревой за участие в проведении адсорбционных измерений и В.С. Рылеву за определение морфологии образцов методом ПЭМ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cheung P., Bhan A., Sunley G.J., Iglesia E. // *Angew. Chem.* 2006. V. 118. P. 1647.
- Bhan A., Allian A.D., Sunley G.J., Law D.J., Iglesia E. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 4919.
- Волнина Э.А., Кипнис М.А., Хаджиев С.Н. // *Нефтехимия.* 2017. Т. 57. № 3. С. 243. (Volnina E.A., Kipnis M.A., Khadzhiev S.N. // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. № 5. P. 353.)
- Кипнис М.А., Волнина Э.А. // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. С. 147. (Kipnis M.A., Volnina E.A. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. P. 129).
- Zhan E., Xiong Z., Shen W. // *J. Energy Chem.* 2019. V. 36. P. 51.
- Le T.T., Chawla A., Rimer J.D. // *J. Catal.* 2020. V. 391. P. 56.
- Alberti A. // *Zeolites.* 1997. V. 19. P. 411.
- Simoncic P., Armbruster T. // *Am. Mineral.* 2004. V. 89. P. 421.
- Kerr I.S. // *Nature.* 1966. V. 210. P. 294.
- Wang S., Guo W., Zhu L., Wang H., Qiu K., Cen K. // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 524.
- Li Y., Huang S., Cheng Z., Wang S., Ge Q., Ma X. // *J. Catal.* 2018. V. 365. P. 440.
- Cheng Z., Huang S., Li Y., Cai K., Yao D., Lv J., Wang S., Ma X. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2019. V. 576. P. 1.
- Zhan H., Huang S., Li Y., Lv J., Wang S., Ma X. // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 4378.
- Reule A.A.C., Semagina N. // *ACS Catal.* 2016. V. 6. P. 4972.
- Reule A.A.C., Prasad V., Semagina N. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. V. 263. P. 220.
- Blasco T., Boronat M., Concepcion P., Corma A., Law D., Vidal-Moya J.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 3938.
- Ma M., Zhan E., Huang X., Ta N., Xiong Z., Bai L., Shen W. // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 2124.
- Xu F., Hong Z., Lv J., Chen C., Zhao G., Miao L., Yang W., Zhu Z. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2022. V. 648. 118928.
- Кипнис М.А., Самохин П.В., Яшина О.В., Сухороброва О.А. // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. С. 868. (Kipnis M.A., Samokhin P.V., Yashina O.V., Sukhorebrova O.A. // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. № 5. P. 851.)
- Кипнис М.А., Белостоцкий И.А., Волнина Э.А., Лин Г.И., Маршев И.И. // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. № 6. С. 715. Kipnis M.A., Belostotskii I.A., Volnina E.A., Lin G.I., Marshev I.I. // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. P. 754.)
- Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Маршев И.И., Кипнис М.А. // *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. № 9. С. S21. (Samokhin P.V., Belostotskii I.A., Marshev I.I., Kipnis M.A. // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. Suppl. 2. P. S17.)
- Rasmussen D.B., Christensen J.M., Temel B., Studt F., Moses P.G., Rossmeyl J., Riisager A., Jensen A.D. // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 1141.
- Feng P., Zhang G., Chen X., Zang K., Li X., Xu L. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 557. P. 119.
- Kim E.J., Gao X., Tian J., Bae J.W. // *Catal. Today.* 2023. V. 411–412. 113822.
- Cherkasov N., Vazhnova T., Lukyanov D.B. // *Vib. Spectrosc.* 2016. V. 83. P. 170.
- Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. Пер. с англ. М.: Мир, 1969. 514 с. (Little L.H. *Infrared spectra of adsorbed species.* London-New York: Academic Press, 1966. 428 p.)
- Theivasanthi T., Alagar M. // *Arch. Phys. Res.* 2010. V. 1. № 2. P. 112.
- Reule A.A.C., Shen J., Semagina N. // *ChemPhysChem.* 2018. V. 19. P. 1500.

Dimethyl Ether Carbonylation on H-MOR Zeolite, Modified Cu, Co, Mg

M. A. Kipnis¹,*, R. S. Galkin¹, E. A. Volnina¹,
I. A. Belostotskii¹, G. N. Bondarenko¹, and O. V. Arapova¹

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninsky prosp., 29, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: kipnis@ips.ac.ru

Mordenite and ferrierite (Zeolyst International, H-form, SiO₂/Al₂O₃ ≈ 20) were used to study the adsorption, thermally programmed desorption, and carbonylation of dimethyl ether (DME). The behavior of mordenite with Cu, Co, and Mg cations introduced by ion exchange has also been studied. DME carbonylation was carried out at 200°C, pressure 3 MPa, space velocity 8000 ml g⁻¹ h⁻¹ in a mixture, vol. %: ~2.2 DME, 92.8–95.5 CO, rest. N₂. After the induction period, the methyl acetate content is about 4–5 times higher for mordenite compared to ferrierite. The formation of water, methanol and hydrocarbons was observed in small quantities. The introduction of Cu, Co, Mg cations into mordenite by ion exchange (single ion exchange, cation/Al ratio no more than 35%) not only increased the stability, but also increased the activity in the DME carbonylation reaction. It was found that an increase in the content of copper (from 1.19 to 2.23 wt %) and Mg (from 0.62 to 1.8 wt %) differently affects the activity. In the case of copper, an increase in activity was observed, while in the case of magnesium, the activity decreased. Preliminary reduction of copper-exchange mordenite leads to a decrease in activity and the appearance of metallic copper particles on the surface of mordenite crystallites. According to in situ diffuse reflectance infrared spectroscopy, the introduction of magnesium cations by triple ion exchange leads to a noticeable decrease in the number of Brønsted acid sites (BACs) in both the 12-MR and 8-MR channels of mordenite. The catalytic characteristics of ferrierite practically do not change when copper and magnesium are introduced by ion exchange.

Keywords: dimethyl ether, carbonylation, methyl acetate, mordenite, ferrierite