

А.Ю. Капран, В.І. Чедрик, Л.М. Алексєєнко, П.С. Яремов

ПАРОФАЗНЕ КАРБОНІЛЮВАННЯ МЕТАНОЛУ НА КАТАЛІЗАТОРАХ NiCl₂-CuCl₂(Sn)/AC(КОРДІЄРИТ)*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
пр. Науки, 31, Київ, 03028, Україна, E-mail: ayukapran@ukr.net*

Карбонілювання метанолу (KM) з отриманням оцтової кислоти – стратегічно важливий крупнотонажний процес (Monsanto і BP Chemicals Cativa™), який здійснюють під високим тиском у рідкій фазі з використанням Rh(Ir) каталізаторів і високотоксичних галоїдних співкаталізаторів/прототорів. Крім оцтової кислоти, промислово важливим продуктом KM є метилацетат. Безгалоїдний гетерогенно-каталітичний процес карбонілювання метанолу в паровій фазі з використанням каталізаторів, що не містять благородні метали, зокрема Ni-вмісних на вуглецевих носіях, забезпечує ряд переваг над гомогенними системами, включаючи можливість багаторазового використання каталітичних композицій. Важливими чинниками, що обумовлюють утворення ацетилів, є текстурні, кислотні характеристики каталізаторів, наявність в їхньому складі модифікуючих/промотуючих добавок. В [Catal. Today. 2004. 93–95:451] показано, що композиції хлоридів нікелю і міді на активованому вугіллі виявляють каталітичну активність стосовно парофазного процесу KM з продукуванням метилацетату при атмосферному тиску за відсутності алкілгалогенідів у газовій реакційній суміші.

В роботі представлено результати порівняльного дослідження впливу носіїв (вуглецевих марки БАУ-А (AC), СКТ, СУГС; структурованих – кордієрит, Al₂O₃/кордієрит) мідно-нікелевих хлоридних композицій, охарактеризованих методами низькотемпературної ад/десорбції азоту, РФА, ТПД-NH₃, ТПВ-H₂; модифікуючих добавок олова на перебіг безгалоїдного парофазного карбонілювання метанолу в метилацетат при атмосферному тиску. Показано, що вихід цільового продукту 18 % в присутності каталізатора на активованому вугіллі марки БАУ-А істотно перевищує показники Y_{MeOAc} 3 і 7 % для композицій NiCl₂-CuCl₂ на СКТ і СУГС, відповідно. Утворенню метилацетату на NiCl₂-CuCl₂/AC сприяє оптимальне поєднання характеристик пористої структури (наявність мезопор із середнім діаметром ~7 нм) і кислотності поверхні зазначеного зразка, що обумовлює активацію молекул реагентів у мезопорах каталізатора для подальшого перебігу процесу KM. Досягнутий вихід метилацетату 15 % в присутності композицій NiCl₂-CuCl₂ на керамічних носіях стільникової структури (синтетичний кордієрит) з питомою поверхнею ~0.5 м²/г, співмірний при 355–360 °С з величиною Y_{MeOAc} для NiCl₂-CuCl₂/AC, забезпечується більш ефективним масоперенесенням і тепловідведенням в екзотермічній реакції карбонілювання метанолу порівняно з високопористими каталізаторами. Обґрунтовано висновок, що модифікування зразка NiCl₂/AC добавками олова забезпечує підвищення виходу цільового продукту з 2 до 11 %, що може бути обумовлено формуванням в умовах каталізу кристалітів інтерметалічної фази Ni₃Sn в складі NiCl₂-Sn/AC (ідентифікованих за допомогою РФА) – центрів адсорбції/активації молекул CO.

Ключові слова: метанол, парофазне карбонілювання, метилацетат, хлориди міді і нікелю, активоване вугілля, кордієрит, модифікування оловом

ВСТУП

Синтез метилацетату, що має широке застосування в промисловості як розчинник, реагент в синтезі цінних органічних сполук, ароматизатор, здійснюють шляхом реакцій етерифікації оцтової кислоти метанолом, оцтового ангідриду і метанолу, Байєра-Віллігера між ацетоном і перкарбонною кислотою в рідкій фазі [1, 2]. Метилацетат утворюється також шляхом карбонілювання метанолу (KM) у виробництві оцтової кислоти



що базується на гомогенних рідиннофазних процесах Monsanto і BP Chemicals Cativa™ з використанням Rh(Ir) каталізаторів і галоїдних прототорів [3–5].

Безгалоїдний гетерогенно-каталітичний процес KM у паровій фазі з використанням каталізаторів, що не містять благородні

метали, зокрема Ni-вмісних на вуглецевих носіях, забезпечує ряд переваг над гомогенними системами, включаючи можливість багаторазового використання каталітичних композицій [3, 6–10]. Слід зазначити, що активоване вугілля, на відміну від інших носіїв (зокрема SiO_2 , Al_2O_3), забезпечує асоціативну адсорбцію монооксиду вуглецю, що є важливою передумовою перебігу цільової реакції [6]. Важливими чинниками, що впливають на утворення ацетилів, є текстурні (питома поверхня, об'єм і розмір пор) [7], кислотні [10–12] характеристики каталізаторів, наявність в їхньому складі модифікуючих/промотуючих добавок. В [13], зокрема, показано, що введення олова в склад Ni-вмісних композицій на вуглецевих носіях сприяє формуванню центрів адсорбції молекул CO.

В [14] показано, що композиції хлоридів нікелю і міді на активованому вугіллі виявляють активність стосовно парофазного процесу КМ з отриманням метилацетату при атмосферному тиску за відсутності алкілгалогенідів у вихідній газовій суміші.

В роботі представлено результати порівняльного дослідження перебігу реакції парофазного карбонілювання метанолу в присутності мідно-нікелевих хлоридних композицій на вуглецевих (БАУ-А (AC), СКТ, СУГС) та структурованих (кордієрит, Al_2O_3 /кордієрит) носіях. З'ясовано вплив пористої структури, кислотності $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2$ -каталізаторів на активованому вугіллі зазначених марок, а також модифікуючих добавок олова на продукування метилацетату.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Приготування і характеристика каталізаторів. Каталізатори на вуглецевих носіях готували просоченням зразків активованого вугілля марки БАУ-А (AC) ($S_{\text{БЕТ}} = 690 \text{ м}^2/\text{г}$), СКТ ($990 \text{ м}^2/\text{г}$) і СУГС ($1265 \text{ м}^2/\text{г}$) розчинами суміші $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в етанолі з наступною сушкою при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (6 год). Зразок Sn/AC отримували імпрегуванням вуглецевого носія розчином хлориду олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в етанолі з подальшим відновленням при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год у потоці 5 % об. $\text{H}_2\text{-He}$. В ході приготування каталізаторів $\text{NiCl}_2\text{-Sn}/\text{AC}$,

$\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-Sn}/\text{AC}$ попередньо синтезовані зразки Sn/AC просочували етанольним розчином хлориду нікелю або суміші хлоридів міді та нікелю, відповідно, і висушували ($120 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 год).

Для приготування зразків каталітичних композицій $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2$ на монолітних носіях елементи стільникової структури (кордієрит, Al_2O_3 /кордієрит) імпрегували водними розчинами суміші хлоридів нікелю і міді і висушували ($100\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$). Характеристики синтетичних кордієритових блоків наведено в [15].

Текстурні характеристики (питома поверхня, об'єм і розмір пор) каталізаторів на вуглецевих носіях визначали методом низькотемпературної (77 K) ад/десорбції азоту із застосуванням аналізатора пористих матеріалів Sorptomatic-1990. Відповідні зразки попередньо вакуумували ($300 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.001 Па). Розподіл пор за розмірами розраховували з використанням методів Horvath-Kawazoe (мікропори) і Barrett-Joyner-Halenda (мезопори) [16, 17]. Об'єм мікропор і питому поверхню мезопор визначали методом «t-plot» [18].

Кислотність поверхні каталізаторів S_2 визначали методом термопрограмованої десорбції амоніаку (ТПД- NH_3) в інтервалі температур $100\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагріву $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ і контролем NH_3 детектором по теплопровідності. Після попередньої термообробки в скляному реакторі ($500 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 год) в потоці гелію і зниження температури до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ зразок ($\sim 0.1\text{--}0.2 \text{ г}$) насичували амоніаком. Ступінь насичення контролювали титруванням NH_3 розчином соляної кислоти на виході з реактора. Фізично адсорбований амоніак видаляли в потоці гелію ($100 \text{ }^\circ\text{C}$). Концентрацію кислотних центрів визначали за кількістю десорбованого амоніаку.

Рентгенофазовий аналіз зразків $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2(\text{Sn})/\text{AC}$ проводили на дифрактометрі Bruker AXS GmbH D8 Advance (серія II) (нікелевий фільтр, CuK_α -випромінювання, $\lambda = 0.154184 \text{ нм}$).

Температурно-програмоване відновлення воднем (ТПВ- H_2) зразків каталізаторів проводили зі швидкістю нагріву $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ в установці проточного типу, обладнаній хроматографом (детектор по теплопровідності) для безперервного вимірювання кількості водню, що поглинається. Швидкість

поток (10 % об. H₂-Ar) становила 50 см³/хв. Зразки попередньо прогрівали в потоці аргону (30 см³/хв) при 200 °С (2 год).

Дослідження каталітичної реакції КМ.

Тестування каталітичних властивостей приготованих композицій щодо карбонілювання метанолу проводили в проточному реакторі при атмосферному тиску в температурному діапазоні 100–400 °С з газохроматографічним контролем, витримуючи зразки каталізаторів у газовій реакційній суміші (РС) 4 % об. MeOH – 50 % об. CO – Ar (30 см³/хв, 600 год⁻¹) до досягнення стаціонарного режиму процесу.

Процес КМ характеризували показниками конверсії метанолу (X_{MeOH}, %), селективності і виходу по метилацетату (S_{MeOAc}, Y_{MeOAc}, %), розрахованими за формулами:

$$X_{MeOH} = (C_{MeOH}^0 - C_{MeOH}) 100 / C_{MeOH}^0,$$

$$S_{MeOAc} = 2C_{MeOAc} 100 / (C_{MeOH}^0 - C_{MeOH}),$$

$$Y_{MeOAc} = (X \cdot S_{MeOAc}) / 100,$$

де C_{MeOH}⁰ – вихідна концентрація метанолу, C_{MeOH}, C_{MeOAc} – концентрація метанолу і метилацетату (% об.) на виході з реактора.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Вплив пористої структури і кислотності каталізаторів NiCl₂-CuCl₂/БАУ-А(СКТ, СУГС) на продукування метилацетату. У таблиці і на рис. 1–2 представлено характеристики пористої структури зразків мідно-нікелевих хлоридних композицій на вуглецевих носіях, відповідні величини кислотності, отримані за даними ТПД-NH₃, та досягнуті показники карбонілювання метанолу.

Таблиця. Характеристики пористої структури і кислотності мідно-нікелевих хлоридних композицій 11 %NiCl₂-32 %CuCl₂* на вуглецевих носіях

Носій	Пориста структура					Загальний об'єм пор ^а , см ³ /г	Кислотність		
	Мікропори		Мезопори		S _{me} , м ² /г		C _Σ , ммоль NH ₃ /г	T _m ^б , °С	
	V _{mi} , см ³ /г	Діаметр d _{mi} , нм	V _{me} , см ³ /г	Діаметр d _{me} , нм				T ₁	T ₂
БАУ-А (АС)	–	–	0.11	6.7±2.0	60	0.11	0.705	185	230
СУГС	0.21	0.50±0.24	0.30	~33 (10-90)	90	0.51	0.76	170	–
СКТ	0.28	0.46±0.05	–	–	–	0.36	0.22	185	–

* % мас. ^аАдсорбція азоту при p/p₀ = 1, ^бтемператури максимумів на кривих ТПД-NH₃ ([19])

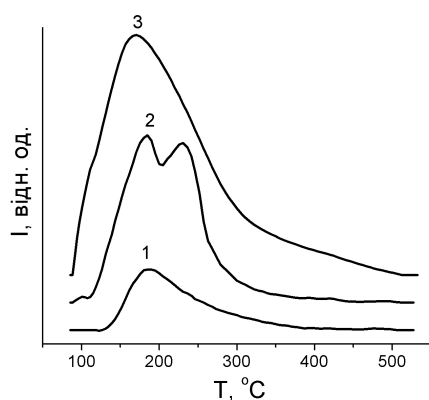


Рис. 1. Профілі ТПД-NH₃ для композицій 11 % NiCl₂-32 % CuCl₂ на вуглецевих носіях: 1 – СКТ, 2 – БАУ-А (АС), 3 – СУГС

Вихід метилацетату в присутності каталізатора NiCl₂-CuCl₂ на активованому вугіллі марки БАУ-А (АС) істотно перевищує показники Y_{MeOAc} для інших зразків незважаючи на нижчу поверхню S_{БЕТ} даного носія – в 1.3–1.8 р. – порівняно з СКТ і СУГС. Досягнутий вихід цільового продукту на NiCl₂-CuCl₂/АС становить 18 % (S_{MeOAc} = 32 %, X_{MeOH} = 56 %, 355 °С); для каталізаторів на інших вуглецевих носіях серед продуктів реєстрували переважно диметиловий етер, метан і водень, водночас як величини Y_{MeOAc} не перевищували 3 % (S_{MeOAc} = 20 %, X_{MeOH} = 15 % (150 °С) – NiCl₂-CuCl₂/СКТ) і 7 % (S_{MeOAc} = 35 %, X_{MeOH} = 20 % (180 °С) – NiCl₂-CuCl₂/СУГС).

Як видно з таблиці, поверхня каталізатора на носії БАУ-А (АС) характеризується наявністю мезопор із середнім діаметром ~ 7 нм. Натомість, на поверхні зразків NiCl₂-CuCl₂/СКТ(СУГС) присутні мікропори з діаметром $d_{mi} \sim 0.5$ нм (d_{mi} – ширина щілини, щілиноподібна модель пор) – меншим сумарного кінетичного діаметру Σ_d молекул реагентів і/або продуктів карбонілювання/етерифікації ($d_{MeOH} \sim 0.5$ нм, $d_{CO} \sim 0.3$ нм, $d_{HOAc} \sim 0.5$ нм, $d_{MeOAc} \sim 0.5$ нм, $d_{H_2O} \sim 0.3$ нм [20]), що спричиняє стеричні обмеження перебігу цільового процесу. Слід також зазначити, що незважаючи на більший об'єм і поверхню (0.3 см³/г, 90 м²/г) порівняно з відповідними характеристиками для NiCl₂-CuCl₂/АС (0.11 см³/г, 60 м²/г), мезопори зразка каталізатора на носії СУГС неоднорідні за розміром з діапазоном розподілу 10–90 нм, а їх середньоєфективний діаметр 33 нм істотно перевищує розмір пор (~ 2 нм) каталізаторів карбонілювання метанолу на вуглецевих носіях [21].

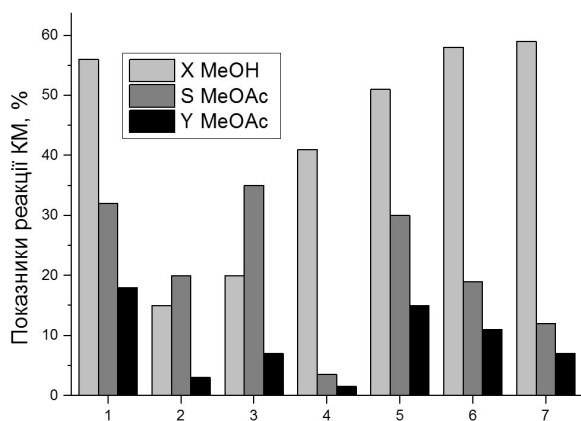
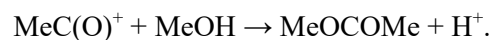
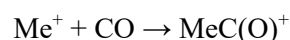


Рис. 2. Показники карбонілювання метанолу (X_{MeOH} , S_{MeOAc} , Y_{MeOAc}) в присутності каталізаторів NiCl₂-CuCl₂(Sn)/(Al₂O₃) на вуглецевих і структурованих керамічних носіях:

- 1 – 11 %NiCl₂-32 %CuCl₂/БАУ-А (АС),
 - 2 – 11 %NiCl₂-32 %CuCl₂/СКТ,
 - 3 – 11 %NiCl₂-32 %CuCl₂/СУГС,
 - 4 – 3 %NiCl₂-8 %CuCl₂/Al₂O₃/кордієрит,
 - 5 – 4 %NiCl₂-11 %CuCl₂/кордієрит,
 - 6 – 11 %NiCl₂-5 %Sn/АС,
 - 7 – 11 %NiCl₂-32 %CuCl₂-5 %Sn/АС;
- $P = 0.1$ МПа, РС: 4 % об. MeOH–50 % об. CO–Ar, $V_0 = 600$ год⁻¹

З наведених в таблиці і на рис. 1–2 даних випливає, що найменш активний серед досліджених в реакції КМ каталізатор NiCl₂-CuCl₂/СКТ характеризується найнижчим значенням кислотності ($C_{\Sigma} = 0.22$ ммоль NH₃/г). Натомість, зразок NiCl₂-CuCl₂/СУГС з найбільшою концентрацією кислотних центрів (0.76 ммоль NH₃/г) істотно поступається за каталітичною активністю композиції NiCl₂-CuCl₂/АС ($C_{\Sigma} = 0.705$ ммоль NH₃/г) внаслідок зазначених вище стеричних факторів. Примітно, що для зразка NiCl₂-CuCl₂/АС профіль 2 ТПД-NH₃ складається з двох піків (рис. 1) з температурами максимумів (T_m) 185 і 230 °С; при цьому $T_m = 230$ °С на 45, 60 °С перевищує T_m піків відповідних кривих 1, 3 (185, 170 °С) для композицій NiCl₂-CuCl₂/СКТ(СУГС), що свідчить про присутність більш сильних кислотних центрів на поверхні/в порах каталізатора на носії марки БАУ-А.

Роль кислотного чинника в реакції карбонілювання метанолу визначається активацією реагентів на поверхні каталізатора. На кислотних центрах Бренстеда і Льюїса утворюються інтермедіати MeOH₂⁺, Me⁺ та, відповідно, карбонільні комплекси з подальшим формуванням (через уставляння молекул СО у зв'язок метал-метил) проміжних ацетилкатионів MeC(O)⁺, при взаємодії яких з метанолом утворюється метилацетат [10–12]:



Інтермедіати MeOH₂⁺ можуть також взаємодіяти з метанолом з утворенням диметилового етеру як побічного продукту MeOH + MeOH₂⁺ → MeOMe + H₂O + H⁺ [11].

Враховуючи вищезазначене, продукування метилацетату в присутності мідно-нікелевого хлоридного каталізатора на активованому вугіллі БАУ-А (АС) сприяє оптимальне поєднання характеристик пористої структури і кислотності поверхні, що обумовлює активацію молекул реагентів в мезопорах зразка NiCl₂-CuCl₂/АС для подальшого перебігу реакції карбонілювання метанолу.

Згідно [14], конверсію метанолу в реакції карбонілювання забезпечує переважно NiCl_2 -складова, водночас як селективність утворення метилацетату – мідьвмісний компонент, відновлення якого до Cu^0 (через формування найбільш селективних щодо продукування MeOAc частинок хлориду міді(I), ідентифікованих методом рентгенівської дифракції [22]) призводить до дезактивації каталізатора стосовно цільового процесу з перетворенням MeOH в продукти розкладання і метанування. Фазові переходи в складі каталітичних композицій внаслідок відновлення $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ підтверджуються присутністю рефлексів кристалічної міді ($2\theta = 43.5^\circ, 50.6^\circ, 74.3^\circ$) на дифрактограмі зразка $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{AC}$ після витримування в реакційній суміші при 400°C (рис. 3).

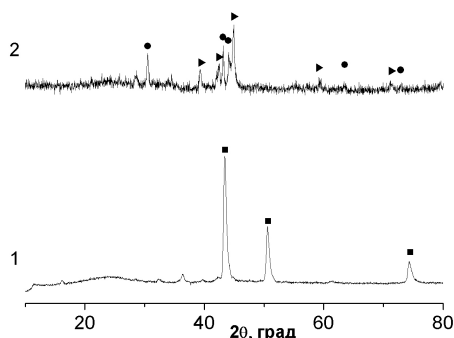


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми зразків $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{AC}$ (1), $\text{NiCl}_2\text{-Sn/AC}$ (2) після витримування в потоці реакційної суміші 4 % об. MeOH – 50 % об. CO – Ar при 400°C ; $V_0 = 600 \text{ год}^{-1}$
 ■ – Cu ● – Sn ► – Ni_3Sn

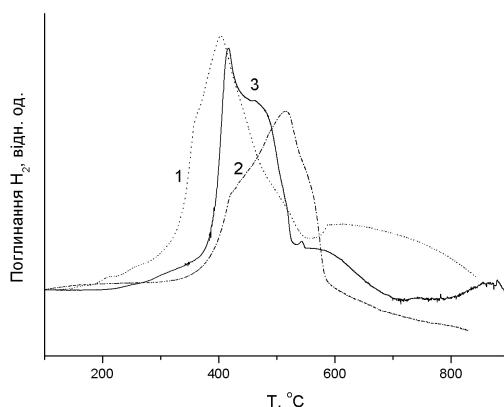


Рис. 4. Профілі ТПВ- H_2 композицій хлоридів міді та нікелю на активованому вугіллі БАУ-А (AC): CuCl_2 (1), NiCl_2 (2), $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2$ (3) ([19])

З аналізу профілів ТПВ- H_2 композицій $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2$, CuCl_2 і NiCl_2 на носії БАУ-А (рис. 4) випливає, що відновлення хлориду міді в складі бінарного каталізатора характеризує пік з максимумом при 415°C , натомість як нікельвмісного компонента – плече в області $460\text{--}485^\circ\text{C}$.

Утворення водню при температурах вище 350°C обумовлено розкладанням метанолу, водночас як метану – перебігом реакції метанування ($\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$), зважаючи на високу активність мідно-нікелевих каталізаторів щодо цих реакцій [23–26].

Карбонілювання метанолу на каталізаторах $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{кордієрит}$.

Згідно представлених на рис. 2 даних, вихід метилацетату в присутності зразка $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{кордієрит}$ досягає 15 % ($S_{\text{MeOAc}} = 30\%$, $X_{\text{MeOH}} = 51\%$, 360°C). Введення оксиду алюмінію як підкладанки для збільшення питомої поверхні ($S_{\text{корд}} = 0.45 \text{ м}^2/\text{г}$) каталізатора $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ призводить до зниження показників карбонілювання: значення Y_{MeOAc} не перевищують 1.5 % ($S_{\text{MeOAc}} = 3.5\%$, $X_{\text{MeOH}} = 41\%$, 255°C), при цьому серед продуктів реєстрували переважно водень і метан. Інгібуючий ефект вторинного носія Al_2O_3 може бути обумовлений тим, що оксид алюмінію не забезпечує асоціативну адсорбцію CO на поверхні каталізатора, що, як зазначено вище, є важливою умовою перебігу процесу КМ [6].

Співмірні показники реакції КМ на зразках $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{кордієрит}$ і $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{AC}$ досягнуто практично в однакових температурних умовах, що може бути обумовлено перевагами систем стільникової структури [27], які забезпечують більш ефективні масоперенесення і тепловідведення порівняно з високопористим каталізатором в екзотермічному процесі карбонілювання метанолу.

Перебіг карбонілювання метанолу на композиціях $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2(\text{Sn})/\text{AC}$.

В присутності зразка $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-Sn/AC}$ вихід метилацетату не перевищує 7 % ($S_{\text{MeOAc}} = 12\%$, $X_{\text{MeOH}} = 59\%$, 350°C , рис. 2), натомість як основним продуктом є диметилловий етер. Водночас, модифікування оловом нікельхлоридної композиції NiCl_2/AC , для якої $Y_{\text{MeOAc}} \sim 2\%$ [22], забезпечує

підвищення показників виходу метилацетату до 11 % ($Y_{\text{MeOAc}} = 19\%$, $X_{\text{MeOH}} = 58\%$, 380°C) – 11 % $\text{NiCl}_2\text{-5\%Sn/AC}$. На зразку 5 % Sn/AC вихід цільового продукту складав не більше 1–2 % ($300\text{--}350^\circ\text{C}$).

Для з'ясування можливої причини протуючого впливу олова представляють інтерес дані РФА зразка $\text{NiCl}_2\text{-Sn/AC}$ після витримання в реакційній суміші (400°C), рис. 3. Як видно, на рентгенограмі крім рефлексів Sn^0 ($2\theta = 30.7^\circ, 43.2^\circ, 44.1^\circ, 63.9^\circ, 73.2^\circ$), присутні дифракційні піки ($2\theta = 39.3^\circ, 42.1^\circ, 44.9^\circ, 59.3^\circ, 71.2^\circ$) інтерметалічної фази Ni_3Sn гексагональної сингонії, формування якої може бути обумовлено взаємною дифузиею частинок Sn і Ni (гало в області $20\text{--}30^\circ$ відповідає вуглецевому носію). Останні можуть формуватися внаслідок відновлення частинок хлориду нікелю, можливість якого при температурах близько 400°C і вище ілюструє крива ТПВ- H_2 зразка NiCl_2/AC (рис. 4). Оскільки на композиціях NiCl_2/AC і Sn/AC вихід цільового продукту не перевищував 1–2 %, а також зважаючи на активність нікельхлоридної складової насамперед стосовно конверсії метанолу [14], логічно припустити, що утворення частинок Ni_3Sn сприяє формуванню центрів адсорбції/активації молекул CO як агента карбонілювання з утворенням карбонільних комплексів. Таке припущення узгоджується з результатами роботи [13], згідно яких протуючий ефект модифікування оловом композицій Ni/AC пов'язують з підвищенням кількості та енергії зв'язку з поверхнею адсорбованого на каталізаторі монооксиду вуглецю, в тому числі внаслідок формування інтерметалічних частинок Ni_3Sn .

ВИСНОВКИ

За результатами досліджень впливу вуглецевих носіїв мідно-нікелевих хлоридних композицій на перебіг парофазного карбонілювання метанолу показано, що в присутності каталізатора на активованому вугіллі марки БАУ-А (AC) вихід метилацетату 18 % істотно перевищує показники Y_{MeOAc} 3 і 7 % для композицій $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2$ на СКТ і СУГС, відповідно. Утворенню цільового продукту в присутності $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{AC}$ сприяє оптимальне поєднання характеристик пористої структури (наявність мезопор із середнім діаметром ~ 7 нм) і кислотності поверхні зазначеного зразка, що обумовлює активацію молекул реагентів для подальшого перебігу процесу КМ.

Досягнення виходу метилацетату 15 % в присутності композицій $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2$ на керамічних носіях стільникової структури (синтетичний кордієрит) з питомою поверхнею ~ 0.5 м²/г, співмірного при температурах $355\text{--}360^\circ\text{C}$ з величиною Y_{MeOAc} для $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{AC}$, забезпечує більш ефективні масоперенесення і тепловідведення в екзотермічній реакції карбонілювання метанолу порівняно з високопористими каталізаторами.

Модифікування зразка NiCl_2/AC добавками олова сприяє підвищенню виходу цільового продукту з 2 до 11 %, що може бути обумовлено формуванням в умовах каталізу кристалітів інтерметалічної фази Ni_3Sn (ідентифікованої за допомогою РФА в складі $\text{NiCl}_2\text{-Sn/AC}$) – центрів адсорбції/активації молекул CO .

Vapor-phase carbonylation of methanol on $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2(\text{Sn})/\text{AC}$ (cordierite) catalysts

A.Yu. Kapran, V.I. Chedryk, L.M. Alekseenko, P.S. Yaremov

L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
31 pr. Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine, ayukapran@ukr.net

Methanol carbonylation (MC) to produce acetic acid is a strategically important large-scale process (Monsanto and BP Chemicals CativaTM), which is carried out under high pressure in the liquid phase using Rh(Ir) catalysts and extremely toxic halide cocatalysts/promoters. In addition to acetic acid, methyl acetate is also an industrially important product of MC. The halogen-free heterogeneous-catalytic process of methanol carbonylation in the vapor phase using catalysts containing no noble metal, in particular Ni-based on carbon supports, provides a number of advantages over homogeneous systems, including the possibility of multifold use of catalytic compositions. Important

factors that cause the formation of acetyls are the textural, acidic properties of the catalysts, the presence of modifying/promoting additives in their composition. Nickel and copper chlorides supported on activated carbon were shown in [Catal. Today. 2004. 93–95:451] to catalyze the vapor-phase MC process producing methyl acetate at ambient pressure in the absence of alkyl halides in the gas reaction mixture.

This paper presents the results of the studying the effect of supports (activated carbon of BAU-A (AC), SKT, SUGS grades; structured – cordierite, Al_2O_3 /cordierite) of copper-nickel chloride catalysts, characterized by the low-temperature ad/desorption, XRD, TPD- NH_3 , TPR- H_2 techniques; modifying additives of tin on the production of methyl acetate in the halide-free vapor-phase methanol carbonylation under ambient pressure. It is shown that the yield 18 % of the target product in the presence of a catalyst on activated carbon of the BAU-A grade significantly exceeds the Y_{MeOAc} 3 and 7 % indices for $NiCl_2-CuCl_2$ compositions on SKT and SUGS, respectively. The formation of methyl acetate on $NiCl_2-CuCl_2/AC$ is facilitated by the optimal combination of the porous structure characteristics (the presence of mesopores with an average diameter of ~ 7 nm) and the surface acidity of the specified catalyst, which are favorable for the activation of reagent molecules of the MC process. Methyl acetate yield of 15 % in the presence of $NiCl_2-CuCl_2$ compositions on ceramic honeycomb supports (synthetic cordierite) with a specific surface area ~ 0.5 m²/g, commensurate at 355–360 °C with Y_{MeOAc} for $NiCl_2-CuCl_2/AC$, is achieved due to more efficient mass transfer and heat removal in the exothermic reaction of methanol carbonylation compared to highly porous catalysts. The conclusion is substantiated that the modification of the $NiCl_2/AC$ sample with tin additives provides an increase in the yield of the target product from 2 to 11 %, which may be caused by the formation of intermetallic phase crystallites Ni_3Sn within $NiCl_2-Sn/AC$ (identified by XRD) under conditions of catalysis – adsorption/activation sites of CO molecules.

Keywords: methanol, vapor-phase carbonylation, methyl acetate, copper and nickel chlorides, activated carbon, cordierite, modifying with tin

Парофазное карбонилирование метанола на катализаторах $NiCl_2-CuCl_2(Sn)/AC$ (кордиерит)

А.Ю. Капран, В.И. Чедрик, Л.М. Алексеенко, П.С. Яремов

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского Национальной академии наук Украины
пр. Науки, 31, Киев, 03028, Украина, ayukapran@ukr.net

Карбонилирование метанола (КМ) с получением уксусной кислоты – стратегически важный крупнотоннажный процесс (Monsanto и BP Chemicals CativaTM), который осуществляют под высоким давлением в жидкой фазе с использованием $Rh(Ir)$ катализаторов и высокотоксичных галогидных сокатализаторов/промоторов, вызывающих коррозию оборудования. Помимо уксусной кислоты, промышленно важным продуктом КМ является метилацетат. Безгалогидный гетерогенно-каталитический процесс карбонилирования метанола в паровой фазе с использованием катализаторов, не содержащих благородные металлы, в частности Ni -содержащих на углеродных носителях, обеспечивает ряд преимуществ перед гомогенными системами, включая возможность многократного использования каталитических композиций. Важными факторами, обуславливающими образование ацетилов, являются текстурные, кислотные свойства катализаторов, наличие в их составе модифицирующих/промотирующих добавок. В [Catal. Today. 2004. 93-95:451] показано, что композиции хлоридов никеля и меди на активированном угле проявляют каталитическую активность в парофазном процессе КМ с получением метилацетата при атмосферном давлении в отсутствие алкилгалогенидов в газовой реакционной смеси.

В работе представлены результаты сравнительного исследования влияния носителей (углеродных марки БАУ-А (AC), SKT, СУГС; структурированных – кордиерит, Al_2O_3 /кордиерит) медно-никелевых хлоридных композиций, охарактеризованных методами низкотемпературной ад/десорбции азота, РФА, ТПД- NH_3 , ТПВ- H_2 ; модифицирующих добавок олова на продуцирование метилацетата в процессе безгалогидного парофазного карбонилирования метанола при атмосферном давлении. Показано, что выход метилацетата 18 % в присутствии катализатора на активированном угле марки БАУ-А существенно превышает показатели Y_{MeOAc} 3 и 7 % для композиций $NiCl_2-CuCl_2$ на SKT и СУГС, соответственно. Образованию метилацетата на $NiCl_2-CuCl_2/AC$ способствует оптимальное сочетание характеристик пористой структуры (наличие мезопор со средним диаметром ~ 7 нм) и кислотности поверхности указанного образца – благоприятных для активации молекул реагентов процесса КМ. Достигнутый выход

метиляцетата 15 % в присутствии композиций NiCl₂-CuCl₂ на керамических носителях сотовой структуры (синтетический кордиерит) с удельной поверхностью ~ 0.5 м²/г, соизмеримый при 355–360 °С с величиной Y_{MeOAc} для NiCl₂-CuCl₂/AC, обеспечивается более эффективным массопереносом и теплоотводом в экзотермической реакции карбонилирования метанола по сравнению с высокопористыми катализаторами. Обоснован вывод о том, что модифицирование образца NiCl₂/AC добавками олова обеспечивает повышение выхода целевого продукта с 2 до 11 %, что может быть обусловлено формированием в условиях катализа кристаллитов интерметаллической фазы Ni₃Sn в составе NiCl₂-Sn/AC (идентифицированных посредством РФА) – центров адсорбции/активации молекул СО.

Ключевые слова: метанол, парофазное карбонилирование, метилацетат, хлориды меди и никеля, активированный уголь, кордиерит, модифицирование оловом

ЛІТЕРАТУРА

1. Larrañaga M.D., Lewis R.J., Lewis R.A. (Eds.) Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 16th Edn. – Wiley, 2016. – 1568 p.
2. Химическая энциклопедия. Т. 3. – Москва: Советская энциклопедия, 1992. – 639 с.
3. Haynes A. Catalytic methanol carbonylation // Adv. Catal. – 2010. – V. 53. – P. 1–45.
4. Yoneda N., Kusano S., Yasui M. et al. Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid // Appl. Catal. A. – 2001. – V. 221, N 1–2. – P. 253–265.
5. Sunley G.J., Watson D.J. High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium The Cativa™ process for the manufacture of acetic acid // Catal. Today. – 2000. – V. 58, N 4. – P. 293–307.
6. Omata K., Fujimoto K., Shikada T., Tominaga H. Vapor-phase carbonylation of organic compounds over supported transition-metal catalyst. 6. On the character of nickel/active carbon as methanol carbonylation catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. – 1988. – V. 27, N 12. – P. 2211–2213.
7. Bischoff S., Maneck H.-E., Preiss H., Fujimoto K. Influences of the surface modification of carbon supports on the nickel-catalyzed vapor phase carbonylation of methanol // Appl. Catal. – 1991. – V. 75, N 1. – P. 45–56.
8. Li F., Huang J., Zou J. et al. Polymer-derived carbon-supported group VIII metals catalysts for vapor phase carbonylation of methanol // Appl. Catal. A. – 2003. – V. 251, N 2. – P. 295–304.
9. Ren Z., Lyu Y., Song X., Ding Y. Review of heterogeneous methanol carbonylation to acetyl species // Appl. Catal. A. – 2020. – V. 595. – P. 117488.
10. Ellis B., Howard M.J., Joyner R.W. et al. Heterogeneous catalysts for the direct, halide-free carbonylation of methanol // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1996. – V. 101. – P. 771–779.
11. Peng F. A novel sulfided Mo/C catalyst for direct vapor phase carbonylation of methanol at atmospheric pressure // J. Nat. Gas Chem. – 2003. – V. 12, N 1. – P. 31–36.
12. Blasco T., Boronat M., Concepción P. et al. Carbonylation of methanol on metal–acid zeolites: evidence for a mechanism involving a multisite active center // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – V. 46, N 21. – P. 3938–3941.
13. Liu T.-C., Chiu S.-J. Kinetics of primary reactions of vapor-phase methanol carbonylation on Sn-Ni/C catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. – 1994. – V. 33, N 7. – P. 1674–1679.
14. Peng F., Xiao-Bao F. Direct vapor-phase carbonylation of methanol at atmospheric pressure on activated carbon-supported NiCl₂-CuCl₂ catalysts // Catal. Today. – 2004. – V. 93–95. – P. 451–455.
15. Орлик С.Н., Соловьев С.А., Капран А.Ю. и др. Структурно-функциональный дизайн наноконструктивных катализаторов для процессов продуцирующего и экологического катализа // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – Т. 6, № 3. – С. 273–304.
16. Horvath G., Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore distribution in molecular sieve carbon // J. Chem. Eng. Jpn. – 1983. – V. 16, N 6. – P. 470–475.
17. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73, N 1. – P. 373–380.
18. Gregg S.G., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. – New York: Academic press, 1982. – 94 p.
19. Капран А.Ю., Чедрик В.И., Алексеенко Л.М. и др. Получение метилацетата из метанола в парофазном тандем-процессе на медно-никелевых нанесенных катализаторах // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 234–240.
20. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. Диаметры кинетические атомов и молекул. <https://chem21.info/info/133332/>

21. Merenov A.S., Nelson A., Abraham M.A. Support effects of nickel on activated carbon as a catalyst for vapor phase methanol carbonylation // *Catal. Today*. – 2000. – V. 55, N 1–2. – P. 91–101.
22. Капран А.Ю., Борисевич В.С., Алексеенко Л.М. и др. Влияние диоксида церия в составе композиций NiCl₂-CuCl₂, нанесенных на активированный уголь, на их каталитические свойства в процессе парофазного карбонилирования метанола // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2016. – V. 52, № 4. – С. 233–238.
23. Xi J., Wang Z., Lu G. Improvement of Cu/Zn-based catalysts by nickel additive in methanol decomposition // *Appl. Catal. A*. – 2002. – V. 225, N 1–2. – P. 77–86.
24. Капран А.Ю., Орлык С.Н., Соловьев С.О. Decomposition of methanol on ZnO(CeO₂, La₂O₃)-CuO-NiO-based monoliths // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2015. – V. 114, N 1. – P. 135–145.
25. Wind T.L., Falsig H., Sehested J. et al. Comparison of mechanistic understanding and experiments for CO methanation over nickel // *J. Catal.* – 2016. – V. 342. – P. 105–116.
26. Italiano C., Llorca J., Pino L. et al. CO and CO₂ methanation over Ni catalysts supported on CeO₂, Al₂O₃ and Y₂O₃ oxides // *Appl Catal B*. – 2020. – V. 264. – P. 118494.
27. Gulati S.T. *Structured catalysts and reactors*. – London, New York: Boca Raton, CRC press, 2006.

REFERENCES

1. Larrañaga M.D., Lewis R.J., Lewis R.A. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. 16th Edn. (Wiley, 2016).
2. *Chemical encyclopedia* (Moscow: Sovietskaya encyklopediya, 1992). [in Russian].
3. Haynes A. Catalytic methanol carbonylation. *Adv. Catal.* 2010. **53**: 1.
4. Yoneda N., Kusano S., Yasui M., Pujado P., Wilcher S. Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid. *Appl. Catal. A*. 2001. **221**(1): 253.
5. Sunley G.J., Watson D.J. High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium The Cativa™ process for the manufacture of acetic acid. *Catal. Today*. 2000. **58**(4): 293.
6. Omata K., Fujimoto K., Shikada T., Tominaga H. Vapor-phase carbonylation of organic compounds over supported transition-metal catalyst. 6. On the character of nickel/active carbon as methanol carbonylation catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988. **27**(12): 2211.
7. Bischoff S., Maneck H.-E., Preiss H., Fujimoto K. Influences of the surface modification of carbon supports on the nickel-catalyzed vapor phase carbonylation of methanol. *Appl. Catal.* 1991. **75**(1):45.
8. Li F., Huang J., Zou J., Pan P., Yuan G. Polymer-derived carbon-supported group VIII metals catalysts for vapor phase carbonylation of methanol. *Appl. Catal. A*. 2003. **251**(2): 295.
9. Ren Z., Lyu Y., Song X., Ding Y. Review of heterogeneous methanol carbonylation to acetyl species. *Appl. Catal. A*. 2020. **595**: 117488.
10. Ellis B., Howard M.J., Joyner R.W., Reddy N.K., Padley M.B., Smith W.J. Heterogeneous catalysts for the direct, halide-free carbonylation of methanol. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1996. **101**: 771.
11. Peng F. A novel sulfided Mo/C catalyst for direct vapor phase carbonylation of methanol at atmospheric pressure. *J. Nat. Gas Chem.* 2003. **12**(1): 31.
12. Blasco T., Boronat M., Concepción P., Corma A., Law D., Vidal-Moya J.A. Carbonylation of methanol on metal–acid zeolites: evidence for a mechanism involving a multisite active center. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. **46**(21): 3938.
13. Liu T.-C., Chiu S.-J. Kinetics of primary reactions of vapor-phase methanol carbonylation on Sn-Ni/C catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994. **33**(7): 1674.
14. Peng F., Xiao-Bao F. Direct vapor-phase carbonylation of methanol at atmospheric pressure on activated carbon-supported NiCl₂-CuCl₂ catalysts. *Catal. Today*. 2004. **93–95**: 451.
15. Orlyk S.M., Soloviev S.O., Kapran A.Yu., Kantserova M.R., Kyriienko P.I., Gubareni E.V. Structurally-functional design of nanocomposite catalysts for producing and environmental catalysis. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2015. **6**(3): 273. [in Russian].
16. Horvath G., Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1983. **16**(6): 470.
17. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 1951. **73**(1): 373.
18. Gregg S.G., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. (New York: Academic Press, 1982).

19. Kapran A.Yu., Chedryk V.I., Alekseenko L.M., Yaremov P.S., Orlyk S.M. Production of methyl acetate from methanol in vapor-phase tandem reactions on supported copper-nickel catalysts. *Theor. Exp. Chem.* 2019. **55**(4): 258.
20. Chemist's Handbook 21. Chemistry and Chemical Technology. Kinetic Diameters of Atoms and Molecules. <https://chem21.info/info/133332/>. [in Russian].
21. Merenov A.S., Nelson A., Abraham M.A. Support effects of nickel on activated carbon as a catalyst for vapor phase methanol carbonylation. *Catal. Today.* 2000. **55**(1–2): 91.
22. 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. *Theor. Exp. Chem.* 2016. **52**(4): 233.
23. Xi J., Wang Z., Lu G. Improvement of Cu/Zn-based catalysts by nickel additive in methanol decomposition. *Appl. Catal. A.* 2002. **225**(1–2): 77.
24. Kapran A.Yu., Orlyk S.N., Soloviev S.O. Decomposition of methanol on ZnO(CeO₂, La₂O₃)-CuO-NiO-based monoliths. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* 2015. **114**(1): 135.
25. Wind T.L., Falsig H., Sehested J., Moses P.G., Nguyen T.T.M. Comparison of mechanistic understanding and experiments for CO methanation over nickel. *J. Catal.* 2016. **342**: 105.
26. Italiano C., Llorca J., Pino L., Ferraro M., Antonucci V., Vita A. CO and CO₂ methanation over Ni catalysts supported on CeO₂, Al₂O₃ and Y₂O₃ oxides. *Appl Catal B.* 2020. 264: 118494.
27. Gulati S.T. *Structured catalysts and reactors.* (London; New York: CRC press, Boca Raton, 2006).

Надійшла 01.04.2020, прийнята 27.08.2020