

УДК 544.478.01:544.478.02: 544.43:544.47

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРНО-ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ (ОБЗОР)

© 2024 г. В. А. Остроумова^{1,*}, А. Л. Максимов^{1, 2}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva РАН,
Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, 119991 Россия

*E-mail: ostroumova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 26 октября 2024 г.

После доработки 16 декабря 2024 г.

Принята к публикации 26 декабря 2024 г.

В обзоре проведен анализ реакции карбонилирования диметилового эфира (ДМЭ) с использованием катализаторов на основе фосфорно-вольфрамовой кислоты и ее солей. Методом ¹³C MAS ЯМР проанализированы и сравнены механизм и кинетика карбонилирования ДМЭ на образцах $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Pt/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Ag/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$. В гетерогенном карбонилировании ДМЭ рассмотрены катализаторы, представляющие собой цезиевые соли фосфорно-вольфрамовой кислоты, а также ее родиевые и иридиевые соли, нанесенные на алюмосиликатные и силикатные носители.

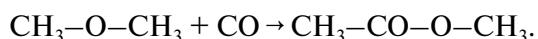
Ключевые слова: карбонилирование, диметиловый эфир, фосфорно-вольфрамовая кислота, гетерополикислота, механизм реакции

DOI: 10.31857/S0028242124060041, **EDN:** MFJBIO

Карбонилирование метанола — один из основных промышленных методов получения уксусной кислоты, которая используется в синтезе винилацетата и поливинилацетата, а также применяется в пищевой промышленности для получения крупнотоннажных растворителей — этилацетата, бутилацетата и т.д. Более чем 50% производимой в мире уксусной кислоты получают карбонилированием метанола по процессу Monsanto, разработанному в начале 70-х гг. XX в. с использованием гомогенных карбонильных комплексов Rh, промотированных метилйодидом [1–5]. Процесс проводят в достаточно жестких условиях (423–473 К, 2.5–4.5 МПа. Он является высокоселективным, конверсия метанола составляет более 99%) [6, 7]. С экономической точки зрения целесообразнее проводить карбонилирование ДМЭ, поскольку его получение из синтез-газа является более эффектив-

ным [8]. Схожий процесс карбонилирования метилацетата с получением уксусного ангидрида был запатентован компанией Halcon в 1973 г. (жидкофазное карбонилирование при температурах 433–463 К и давлениях монооксида углерода 2–5 МПа) [9].

Безгалогеновое карбонилирование ДМЭ до метилацетата протекает согласно схеме:



Основные побочные продукты — уксусная кислота и метиловый спирт [10].

Разработка безгалогеновых гетерогенных катализических систем, способных катализировать карбонилирование метанола или ДМЭ с высокими селективностью и выходом, более

предпочтительна по сравнению с галоген-промотированными системами. Действительно, наличие иодида в катализической среде оказывает коррозионное влияние на реактор, а также отравляет многие типы катализаторов и таким образом может ограничить дальнейшее превращение продукта карбонилирования. Кроме этого, существуют определенные трудности в отделении продуктов и катализатора [11]. Недавно было показано, что безгалогеновое карбонилирование метанола и ДМЭ может быть реализовано в присутствии кислых форм цеолитов (H-MOR, H-BEA, H-ZSM-5, H-Y) [12–15], твердой фосфорно-вольфрамовой кислоты $H_3PW_{12}O_{40}$ (гетерополикислоты, далее ГПК) и ее цезиевых солей, $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ [10, 11, 16]. Кроме этого, известно об использовании в качестве катализаторов карбонилирования ДМЭ родиевых и иридьевых солей фосфорно-вольфрамовой кислоты, нанесенных на различные типы носителей (оксид кремния, мезопористые силикаты) [15]. Такие катализитические системы обладают хорошей селективностью, но относительно низкой активностью [10]. Благодаря большой площади поверхности ($40\text{--}150\text{ m}^2/\text{г}$) и высокой кислотности [16–19] промотированые родием цезиевые соли фосфорно-вольфрамовой кислоты состава $Cs_2.0\text{--}Cs_2.5$ являются новыми и эффективными твердыми катализаторами безгалогенового карбонилирования ДМЭ [10, 15]. Основной особенностью здесь является то, что ДМЭ может быть превращен с высокой селективностью по продукту (более 95%) при атмосферном давлении и температуре 498 К без использования галогенового промотора. К сожалению, конверсия ДМЭ при этом остается относительно невысокой [20].

Также известно об использовании в процессе карбонилирования ДМЭ в качестве катализаторов суперкислот, например $BF_3\text{--}HF$, SO_4/ZrO_2 , WO_x/ZrO_2 [21]. Суперкислотные системы эффективны в жестких условиях (при температурах выше 503 К и давлении 19 МПа). В таком случае конверсия ДМЭ достигает 99% и уксусная кислота является единственным продуктом после 6 ч эксперимента [19]. Тем не менее дизайн гетерогенных катализаторов для реакции безгалогенового карбонилирования остается до сих пор острой проблемой.

В данном обзоре представлен анализ реакции карбонилирования ДМЭ монооксидом углерода с использованием катализаторов на основе фосфорно-вольфрамовой кислоты и ее солей.

Строение фосфорно-вольфрамовой кислоты

Фосфорно-вольфрамовая кислота, $H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$, обладает наибольшей кислотностью по сравнению с другими гетерополикислотами (ГПК) структуры Коха [22–24]. Безводная ГПК является суперкислотой, ее сила, измеряемая индикатором Гамметта (pK_a), составляет менее -13.16 [25, 26].

Первичная структура ГПК устойчива, в ней центральный атом Р окружен 12 октаэдрами металл-кислород (WO_6) [27]. Анион ГПК несет отрицательный заряд 3^- , который создается гидроксильными группами, расположенными на поверхности структуры. В структуре молекулы ГПК имеется четыре типа атомов кислорода: 4 центральных атома кислорода (O_a), 12 атомов кислорода, соединяющих между собой два атома вольфрама, связанных в свою очередь с центральным атомом кислорода (O_c с общим ребром), 12 атомов кислорода, соединяющих между собой атомы вольфрама, не связанные с центральным атомом кислорода (O_b), и 12 терминальных атомов кислорода (O_d), связанных с одним атомом вольфрама (рис. 1).

Молекулы Кеггина могут кристаллизоваться вместе с молекулами воды, образуя вторичную структуру. Наиболее стабильная вторичная

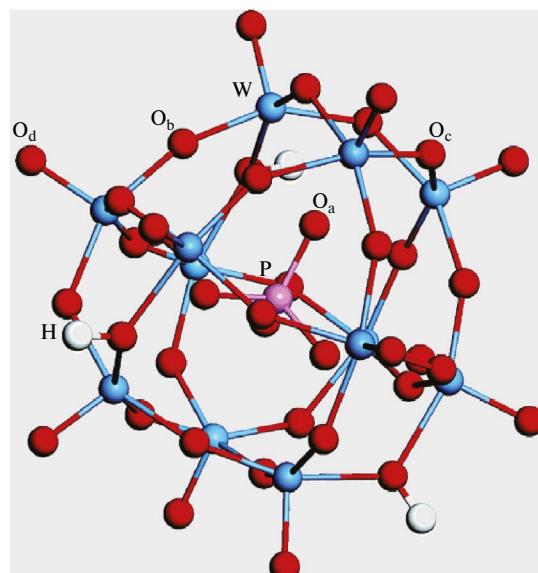


Рис. 1. Структура Кеггина $H_3PW_{12}O_{40}$ (три типа внешних атомов кислорода: O_b , O_c , O_d в структуре молекулы, O_a — центральный атом кислорода) (по [28]).

структура в условиях окружающей среды содержит 6 молекул воды на одну молекулу кислоты [29, 30], где полианионы ГПК соединены анионами воды вдоль кубических граней в узлах объемноцентрированной кубической (*bcc*) решетки [31]. Молекулы кристаллизационной воды десорбируются при нагревании, однако структура Кеггина сохраняется при температурах менее 573 К. На промежуточной стадии гидратации кислые протоны находятся в гидратированном либо негидратированном виде [28].

Механизм гетерогенного карбонилирования ДМЭmonoоксидом углерода на фосфорно-вольфрамовой кислоте и ее солях

Для гетерогенной реакции карбонилирования ДМЭ [7, 12–15, 31–37] был предложен механизм Коха [25] (рис. 2), который предполагает захват алкилкарбенийиона, образующего из ДМЭ monoоксидом углерода с образованием ацилийкатаиона. Далее ацилийкатаион взаимодействует со второй молекулой простого эфира (или воды) с образованием сложного эфира (или уксусной кислоты) [26, 38]. Кроме этого, карбений- и ацилийкатаионы могут существовать на твердокислотном катализаторе в связанном состоянии в виде поверхностных алcoxи- и ацетатных групп соответственно. Механизм карбонилирования ДМЭ на твердой ГПК, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, был доказан методом твердотельного ЯМР [16].

Следует упомянуть о негативном воздействии образующейся в ходе реакции воды, обладающей выщелачивающим действием по отношению к растворимой в ней ГПК [6].

Скорость-определяющей стадией в реакции карбонилирования ДМЭ по механизму Коха является образование метоксигрупп на поверхности твердокислотного катализатора. В ряде работ Лузгина М. В., Казанцева М. С. и др. [16, 37] был изучен механизм реакции карбонилирования ДМЭ на твердокислотных катализаторах на основе фосфорно-вольфрамовой кислоты с использованием метода твердотельного ЯМР. Изучение механизма твердофазного карбонилирования ДМЭ CO на фосфорно-вольфрамовой кислоте и ее солях позволило изучить роль катионов щелочного и благородного металлов.

Цезиевые соли фосфорно-вольфрамовой кислоты, промотированные металлом (Rh, Pt, Ag, Ir), готовят добавлением стехиометрических количеств водного раствора нитрата цезия к смеси раствора $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и соли соответствующего металла в необходимой пропорции. Конечная суспензия интенсивно перемешивается в течение суток и выпаривается (при 353–373 К) до твердого состояния [16, 37].

На рис. 3 представлены ^{13}C CP/MAS ЯМР-спектры, записанные для ДМЭ с ^{13}C в обеих ме-

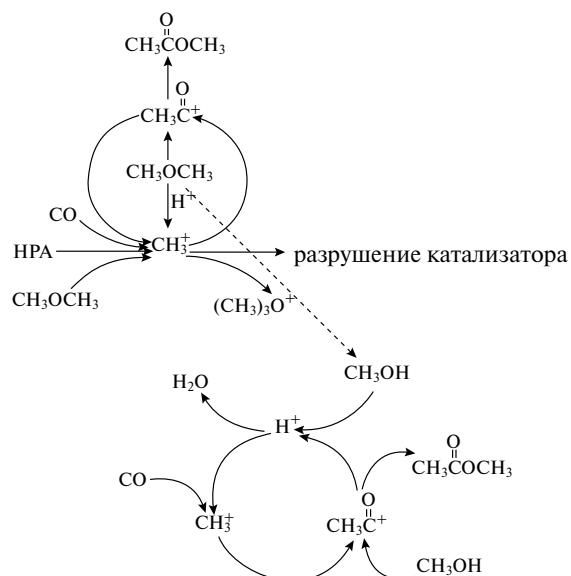
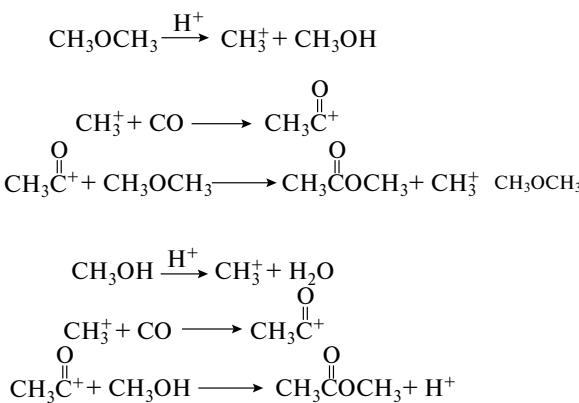


Рис. 2. Получение метилацетата из диметилового эфира по механизму Коха (по [6]).

тильных группах, адсорбированных на твердых $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{M/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ (где $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ag}, \text{Pt}$). Непрореагировавшему ДМЭ соответствуют два сдвиги: сдвиг при 64(63) м.д. и сдвиг при 67 м.д., определяемый в виде левого плеча по отношению к более интенсивному сдвигу при 64(63) м.д. (рис. 3). Эти два сдвига соответствуют ДМЭ, адсорбированному на бренстедовских кислотных центрах, образованных на терминальных и мостиковых атомах кислорода структуры Кеггина соответственно [25, 26, 28, 39].

Для ГПК, ее немодифицированной и модифицированных солей при комнатной температуре в спектрах наблюдается сдвиг при 80 м.д. (рис. 3). Такой сигнал характерен для катиона триметилоксония в суперкислых средах [40, 41] и адсорбированному на цеолитах [40, 42]. Таким образом, при комнатной температуре ДМЭ частично превращается в ион триметилоксония. Поскольку такая ситуация схожа для всех типов рассмотренных катализаторов, то следует заключить, что бренстедовские кислотные группы $-\text{OH}$ ответственны за образование катиона триметилоксония.

Согласно стехиометрии реакции, также при превращении ДМЭ в катион триметилоксония должен образовываться либо метанол, либо метоксигруппа, связанная с поверхностью катализатора. Сдвиг при 53–55 м.д., соответствующий метанолу, адсорбированному на поверхности катализатора [16, 26], в спектрах образцов не обнаруживается (рис. 3). Это связано с тем, что обра-

зующийся из ДМЭ метанол сразу же подвергается дегидратации, давая дополнительное количество поверхностных метоксигрупп. Метоксигруппа, связанная с поверхностью структуры ГПК, характеризуется сдвигом при 59 м.д. [16, 26], однако этот сдвиг глушился интенсивным сдвигом при 64(63) м.д. Действительно, нагрев образцов до температур более 373 К приводит к появлению в спектрах сдвигов при 59 м.д. от метоксигруппы и при 80 м.д. от иона триметилоксония (рис. 3б, в, д, е).

Следует отметить изменение интенсивностей сдвигов в спектрах образцов $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ при увеличении температуры обработки катализаторов ДМЭ (до 423 К — температуры реакции карбонилирования). В данном случае увеличивается интенсивность сдвига от поверхностной метоксигруппы, а интенсивность сдвига катиона триметилоксония снижается (рис. 3б, в). Обращает на себя внимание увеличение интенсивности сигнала при 76 м.д., наблюдаемого в спектрах цезиевых солей ГПК, немодифицированной и модифицированной родием (рис. 3в). В спектре образца $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ такой сдвиг отсутствует (рис. 3в) [37]. Очевидно, что появление данного сдвига происходит за счет наличия катионов цезия [41]: в данном случае метоксигруппа включает терминальный кислород структуры Кеггина, образующий связь с катионом цезия. В спектрах образцов $\text{Ag/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{Pt/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ сдвиг при 76 м.д. также присутствует, однако его интенсивность ниже (рис. 3д, е).

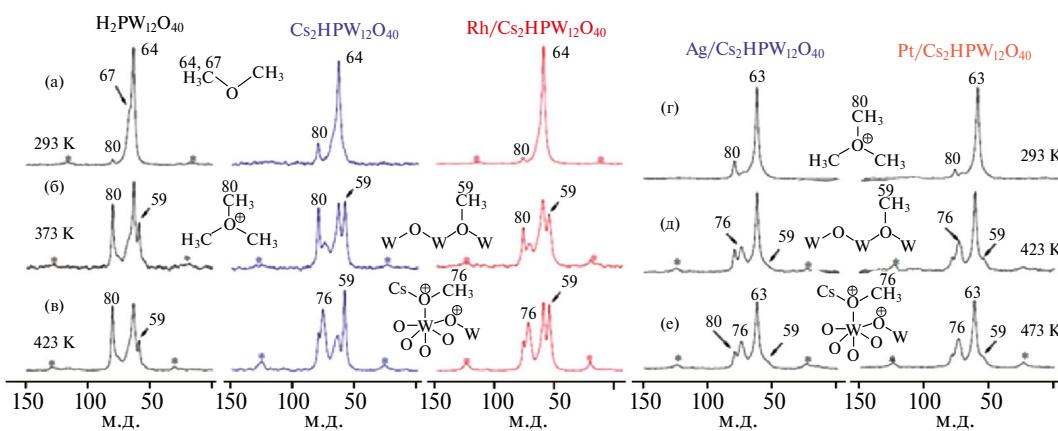


Рис. 3. CP/MAS ^{13}C спектры комплексов, образующихся при адсорбции ДМЭ на $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ при: а) 293 К, 30 мин; б) 373 К, 30 мин; в) 423 К, 30 мин); а также на $\text{Ag/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{Pt/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ при: г) 293 К; д) 423 К; е) 473 К). Скорость вращения составила 5,0 кГц. Звездочки (*) обозначают боковые полосы вращения (по [37, 38]).

Следует подчеркнуть, что промотирование Cs-соли $H_3PW_{12}O_{40}$ родием не оказывает какого-либо влияния на адсорбцию ДМЭ на поверхности ГПК. В СР/MAS ЯМР ^{13}C спектре не наблюдается сдвигов в области 1—6 м.д., типичных для групп Rh—CH₃ [42, 43]. Активация связи C—O в ДМЭ на бренстедовских кислотных центрах $H_3PW_{12}O_{40}$ и ее солей приводит к образованию поверхностной метоксигруппы, связанной с поверхностью ГПК.

Адсорбция ДМЭ на Ag- и Pt-содержащих ГПК происходит схожим образом [37, 38, 44]. Однако следует отметить, что концентрация метоксигрупп для образцов Ag- и Pt/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ более низкая по сравнению с их концентрацией для катализатора Rh/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ даже при самой высокой температуре реакции, что оказывает существенное влияние на эффективность реакции карбонилирования [38].

На рис. 4 представлены СР/MAS ЯМР ^{13}C спектры, записанные для ^{13}CO , адсорбированном на катализаторах M/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ (M = Rh, Pt, Ag) при 293—423 К. В спектре образца Rh/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$, снятого при комнатной температуре, присутствуют сдвиги при 175 м.д. и 184 м.д. от газообразного ^{13}CO [16]. Сдвиг в области 169—180 м.д. характерен для линейных родиевых карбонильных комплексов Rh—CO, для родиевых комплексов в растворах [42, 43, 45] и родаия, нанесенного на оксид алюминия, кремния и цеолиты [46—53]. Моноксид углерода, адсорбируясь на металле при комнатной температуре, образует на поверхности катализатора мультикарбонильные родиевые комплексы Rh(CO)_n ($n = 2, 3$) [48, 49, 52].

При нагревании катализатора до 423 К сдвиг от свободного CO не наблюдается в спектрах. Однако при 423 К моноксид углерода на поверхности образца Rh/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ представлен в виде монокарбонила Rh—CO [48, 49, 52]. Полное разложение Rh-кластеров в мономерные Rh-комpleksы происходит при 300 К [38]. Сдвиг низкой интенсивности при 126 м.д. соответствует диоксиду углерода. CO₂ образуется в результате окисления CO остаточными комплексами Rh(III). Таким образом, адсорбция моноксида углерода на Rh/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ приводит к образованию мультикарбонильных родиевых комплексов, которые при более высокой температуре превращаются в монокарбонильные.

В спектре образца Ag/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ сдвиг при 178 м.д. также наблюдается при комнатной температуре (рис. 4в). Схожие сигналы были обнаружены для Ag-карбонильных комплексов в растворе [54, 55].

При адсорбции моноксида углерода на поверхности образца Pt/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ при комнатной температуре образуются поверхностные Pt-карбонильные комплексы, для которых сдвиг характерен при 188 м.д. [56] (рис. 4б). Нагревание образцов до 373—473 К не вызывает каких-либо изменений в спектрах Ag- и Pt-карбонилов. Для образцов Ag/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ и Pt/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ в условиях одинаковых концентраций металла и адсорбированного CO при комнатной температуре приблизительно 60% CO превращается в комплекс металл—карбонил. В то же время на образце Rh/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ происходит почти количественное превращение CO в комплексы Rh—CO [37]. Поверхностные комплексы Ag—CO и Pt—CO существуют только в атмосфере моноксида углерода, вакуумирование образцов приводит к полному исчезновению сдвигов в спектрах [37]. Для образцов Rh- и Pt-ГПК, активированных в токе водорода, характерно нуль-валентное состояние металла [57]. Химический сдвиг Rh—CO 175 м.д. типичен для Rh(I) карбонильных комплексов [42, 45—48, 58], что указывает на превращение Rh(0)- в Rh(I)-карбонильные комплексы [59—62]. Сдвиг 188 м.д. для комплексов Pt—CO указывает на наличие металла в виде высоко-

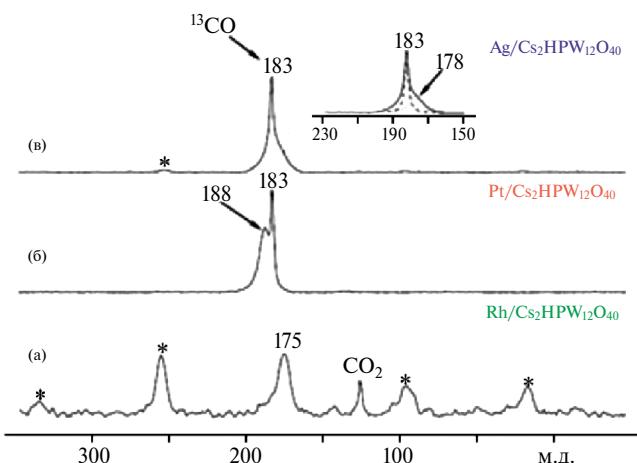


Рис. 4. СР/MAS ЯМР ^{13}C спектры частиц, образованных ^{13}CO при 293—423 К на поверхности: а) Rh/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$; б) Pt/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$, в) Ag/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$. Скорость вращения магнитного поля составила 8.0 кГц; звездочки (*) обозначают боковые полосы вращения (по [38]).

дисперсных комплексов Pt(0) [56]. Для образца Ag/ГПК в ^{13}C CP/MAS ЯМР спектрах Ag представлен в виде комплексов Ag(I) [54, 55].

Реакция карбонилирования ДМЭ была исследована методом ^{13}C MAS ЯМР на образцах Rh/ $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, Pt/ $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ и Ag/ $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ (рис. 5).

Для образца Rh/ $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ при температурах менее 400 К СО и ДМЭ превращаются в Rh-карбонилы и метоксигруппы соответственно (рис. 5а). При комнатной температуре сдвиг при 64 м.д. соответствует непрореагировавшему ДМЭ, при 174 м.д. — родиевому карбонилу; кроме этого, образуется небольшое количество иона триметилоксония. Нагрев образца до 423 К в течение 30 мин приводит к практически полному поглощению ДМЭ и уменьшению интенсивности сдвига от Rh-карбонилов (рис. 5в). Вместо ДМЭ наиболее интенсивный сдвиг при 59 м.д. от поверхности метоксигруппы представлен в алифатической области спектра, а также сдвиг от метоксида и катиона цезия, связанного с атомом кислорода (76 м.д., рис. 5в). Сдвиги при 22 и 193 м.д. соответствуют продуктам карбонилирования — метильной и карбоксильной от аце-

тата группам соответственно. Кроме этого, образуется незначительное количество уксусной кислоты (186 м.д. ($-\text{COOH}$) и 20 м.д. (CH_3 -групп) [16, 63]) из ацетата и воды [38].

На образцах Ag/ $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ и Pt/ $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ реакция не протекает до 423 К, небольшая конверсия имеет место быть на платиновом катализаторе (рис. 5е). Реакция начинает протекать при 423 К, и метилацетат является единственным продуктом, идентифицируемым типичными сдвигами при 22 (CH_3), 54 ($\text{CH}_3\text{-O}$) и 179 м.д. ($=\text{C=O}$) [39, 62]. Сдвиги низкой интенсивности при 193 и 22 м.д. указывают на образование ацетата, связанного с поверхностью катализатора (ацетат Кеггина) [65]. Ацетат образуется за счет внедрения CO в связь O— CH_3 поверхности метоксидной группы. Для образца Rh/ $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ наблюдается непосредственное превращение карбонил-родия во фрагмент $>\text{C=O}$ ацетата, поэтому свободный CO в газовой фазе отсутствует. На Ag- и Pt-содержащем катализаторе комплексы карбонил-металл находятся в равновесии с газообразным монооксидом углерода. Таким образом, ацетат Кеггина может образоваться либо из фрагмента карбонил-металл или непосредственно из газообразного

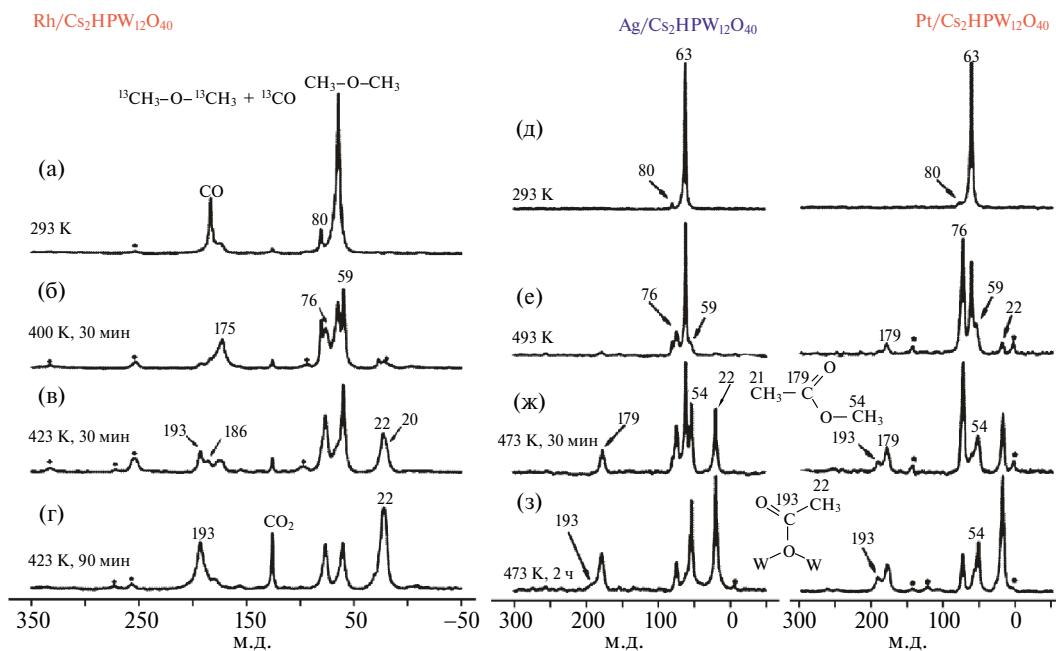


Рис. 5. CP/MAS ^{13}C спектры продуктов, полученных при взаимодействии ДМЭ- ^{13}C и ^{13}CO на Rh/ $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$: а) при комнатной температуре; б) при 400 К в течение 30 мин, в) при 423 К в течение 30 мин, г) при 423 К в течение 90 мин; и на Ag/ $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ и Pt/ $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ при д) 293 К, е) 423 К в течение 60 мин, ж) 473 К в течение 30 мин, з) 473 К в течение 2 ч. Звездочки обозначают боковые полосы вращения (по [37, 38]).

CO, что характерно для Ag/Cs₂HPW₁₂O₄₀ и Pt/Cs₂HPW₁₂O₄₀ (рис. 5ж, з).

Метилацетат образуется из ацетата Кеггина в реакции с молекулой ДМЭ. При использовании Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ ацетат Кеггина является основным продуктом карбонилирования ДМЭ, что является следствием низкой концентрации непрореагировавшего эфира. На образце Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ метилацетат образуется только при адсорбции дополнительного количества ДМЭ [38]. Карбонилирование ДМЭ на Ag/Cs₂HPW₁₂O₄₀ и Pt/Cs₂HPW₁₂O₄₀ происходит при более высокой температуре, чем при использовании катализатора Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ [38].

В отличие от Rh-промотированного катализатора для немодифицированного Cs₂HPW₁₂O₄₀ образование продукта карбонилирования не происходит вплоть до 473 K (рис. 6а, б). При 473 K в CP/MAS ЯМР ¹³C-спектре обнаружен поверхностный ацетат (рис. 6в). Конверсия в ацетат на образце Cs₂HPW₁₂O₄₀ при 473 K (60 мин) менее выражена по сравнению с Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ при 423 K (30 мин) (рис. 5в и 6в), в то же время сигналы от любых поверхностных CO не наблюдаются (рис. 6в). Таким образом, эффект промотирования родием очевиден и состоит в существенном снижении температуры, требуемой для протекания реакции. Этот эффект объясняется способностью родия образовывать Rh-карбонилы и таким образом обеспечивать доставкуmonoоксида углерода к центрам активации ДМЭ на поверхности ГПК, что способствует взаимодействию между поверхностными интермедиатами.

Взаимодействие метоксигрупп с карбонилами родия происходит при температуре более 423 K, в то время как образование поверхностных ацетатов с ДМЭ наблюдается при температурах 293–423 K. Таким образом, внедрение CO в связь C—O метоксида является скорость-определяющей стадией реакции карбонилирования. По сравнению с галоген-промотированным катализатором образцы M/Cs₂HPW₁₂O₄₀ проявляют себя как бифункциональные катализаторы. Активация связи C—O ДМЭ происходит на сильных бренстедовских кислотных центрах ГПК с формированием поверхностной метоксигруппы, а химическая адсорбция monoоксида углерода приводит к образованию родиевых карбонильных комплексов. Родиевые комплексы не участвуют в активации ДМЭ. Роль родия в каталитической системе состоит в улавливании monoоксида углерода из га-

зовой фазы и переносе CO к центру активации ДМЭ — кислой OH-группе ГПК. Наоборот, решетка Cs₂HPW₁₂O₄₀ способна локализовать эти два различных активных центра в непосредственной близости, т.е. на двух соседних атомах кислорода — терминальном и мостиковом, таким образом содействуя взаимодействию между интермедиатами — Rh-карбонилом и метоксигруппой [37].

Кинетика гетерогенного карбонилирования ДМЭ monoоксидом углерода на фосфорно-вольфрамовой кислоте и ее солях

Для исследования кинетики реакции карбонилирования ДМЭ использовали метод ¹H MAS ЯМР [38, 66]. На рис. 7 представлены ¹H MAS ЯМР-спектры ДМЭ, взаимодействующего с CO на H₃PW₁₂O₄₀, Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ и Ag/Cs₂HPW₁₂O₄₀ как функцию времени реакции (рис. 7).

Сдвиги при 4.6 и 4.0 м.д., интенсивность которых снижается с течением времени, соответствуют группам CH₃—O [41, 67–69]. Сдвиг при 4.0 м.д. соответствует адсорбированному ДМЭ, широкий сигнал, центрированный при 4.6 м.д., — смеси метоксигруппы, протонирован-

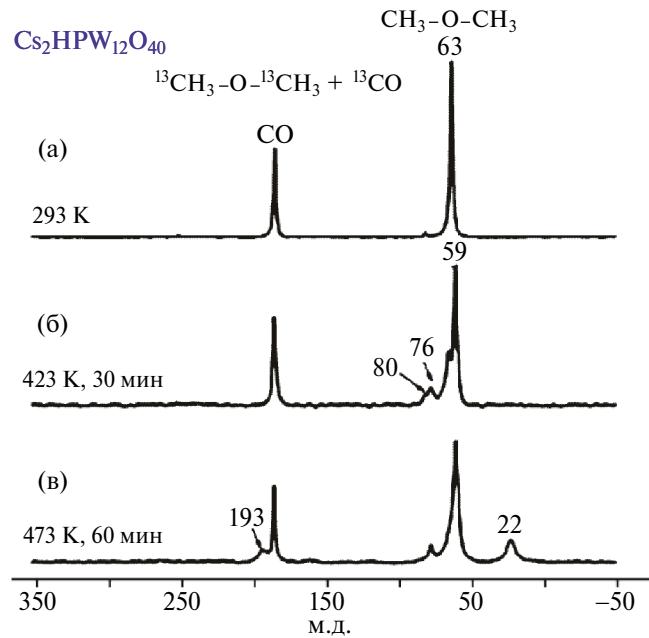


Рис. 6. CP/MAS ЯМР ¹³C спектры продуктов карбонилирования ДМЭ-¹³C ¹³CO на Cs₂HPW₁₂O₄₀: а) при комнатной температуре; б) при 423 K в течение 30 мин, в) при 473 K в течение 60 мин.

ного эфира и катиона триметилоксония [41, 67, 68]. Сдвиги при 2.9 и 2.5 м.д., интенсивность которых возрастает со временем, относятся к метильным группам ацетата Кеггина и уксусной кислоте соответственно [69]. Сдвиг, соответствующий образованию уксусной кислоты, достигает максимального значения через 1 ч после начала реакции, далее его интенсивность практически не изменяется, в то время как интенсивность сигнала от ацетата Кеггина существенно возрастает с течением времени. Образование уксусной кислоты происходит в результате взаимодействия воды с ацетатом Кеггина до полного ее исчезновения [66]. Сдвиг при 8.8 м.д. описывает кислые гидроксильные группы ГПК [70–73], связанные через водород с соседними анионами Кеггина [74]. Данный сдвиг типичен и для других твердых ГПК [73, 74].

В спектре образца $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, помимо сдвигов 8.8, 4.0 и 2.5 м.д., присутствует сдвиг при 5.0 м.д., соответствующий кислым OH группам ГПК. Однако в отличие от 8.8 м.д., обладающего низкой интенсивностью, сдвиг при 5.0 м.д. соответствует менее кислым “свободным” (как в цеолите) OH группам [75], т.е. без водородного связывания. Сдвиг относится к OH-группам изолированных анионов Кеггина или их малым кластерам, в которых отсутствует водородное связывание между анионами [41, 72]. $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ обладает существенно большими пористостью и площадью поверхности, около $100 \text{ m}^2/\text{г}$, по сравнению с $5–10 \text{ m}^2/\text{г}$ для $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Таким образом, цезиевая соль может содержать больше протонов, не связанных через водород

с атомами кислорода соседних анионов Кеггина. Интенсивность сигнала водород-связанных OH-групп возрастает и смещается по ходу реакции к 9.8 м.д. Это становится возможным за счет воды, образованной при превращении ДМЭ в метоксигруппы. Молекулы воды связаны с кислыми OH-группами ГПК с образованием катиона $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$ ($n = 1, 2$) [73], что приводит к дополнительному смещению сигнала в слабое поле к 8.8 м.д. Происходит практически количественное превращение ДМЭ в продукты карбонилирования [66].

Для образца $\text{Ag/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ сдвиг при 3.2 м.д., наблюдаемый в начале реакции и относящийся к ДМЭ в газовой фазе, быстро исчезает по ходу реакции. Сдвиг при 5.4 м.д. относится к кислым OH-группам при влиянии серебра [66].

Для приготовленных образцов была оценена температурная зависимость начальной скорости реакции ($W_0^{\text{ДМЭ}}$) для определения энергии активации (рис. 8).

Образец $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ более активен по сравнению с образцами $\text{Pt/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{Ag/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ (рис. 8). Для непромотированного $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ скорость реакции существенно ниже по сравнению со скоростями для $\text{M/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ (табл. 1). Это свидетельствует о том, что эффективность металл-содержащей соли ГПК определяется двумя типами центров на поверхности катализатора: бренстедовскими кислотными и металлическими центрами. Образование метоксигруппы из ДМЭ происходит

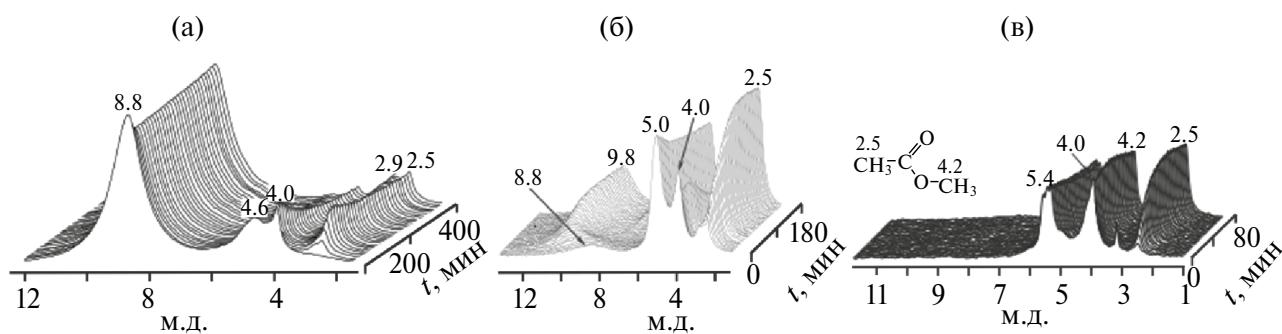


Рис. 7. Стековый график ^1H MAS ЯМР спектров: а) при 453 К ДМЭ, адсорбированного на $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и реагирующего с CO. Начальный спектр записан через 5 мин после достижения температуры 453 К, конечный спектр записан после 400 мин реакции; б) при 449 К ДМЭ, адсорбированного на $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ и реагирующего с CO. Начальный спектр записан через 5 мин после достижения температуры 449 К, и конечный спектр записан после 180 мин реакции; в) при 482 К ДМЭ, адсорбированного на $\text{Ag/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ и реагирующего с CO. Начальный спектр записан через 2 мин после достижения температуры 482 К, и конечный спектр записан после 80 мин реакции (по [38, 66]).

на бренстедовских кислотных центрах, в то время как металлические центры обеспечивают доставку монооксида углерода к центрам активации ДМЭ. Для внедрения монооксида углерода из комплекса M–CO в связь CH₃–O метоксигруппы необходимо расщепление связи M–CO комплекса, в котором электронная плотность на атоме углерода ниже по сравнению с электронной плотностью на атоме углерода в свободном CO [66].

Различие в активностях катализаторов M/Cs₂HPW₁₂O₄₀ может быть объяснено в рамках относительных концентраций промежуточных комплексов, образующихся на поверхности этих катализаторов. Скорость-определяющей стадией реакции карбонилирования на Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ является взаимодействие Rh-карбонила с поверхностным метоксидом [37]. Для Pt- и Ag-содержащих катализаторов ситуация схожа. Действительно, интермедиаты реакции — метоксигруппа и комплекс металл-карбонил — образуются при температурах 293–423 K, в то время как взаимодействие между этими частицами и образование продуктов карбонилирования происходит при температурах более 453 K. Скорость такого взаимодействия пропорциональна концентрациям промежуточной метоксигруппы и металл-карбонила: $W_{\text{ДМЭ}}^0 \sim [\text{CH}_3\text{—O—W}] \times [\text{M—CO}]$. Родиевый катализатор обеспечивает более высокую концентрацию как метоксиинтермедиата, так и карбонильного комплекса, что объясняет более высокую скорость реакции на образце Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ [66].

Что касается метоксигрупп, возможными факторами, определяющими их концентрацию на поверхности ГПК, являются природа и кислотность OH групп ГПК. Согласно данным ¹H MAS ЯМР-спектра, все катализаторы содержат

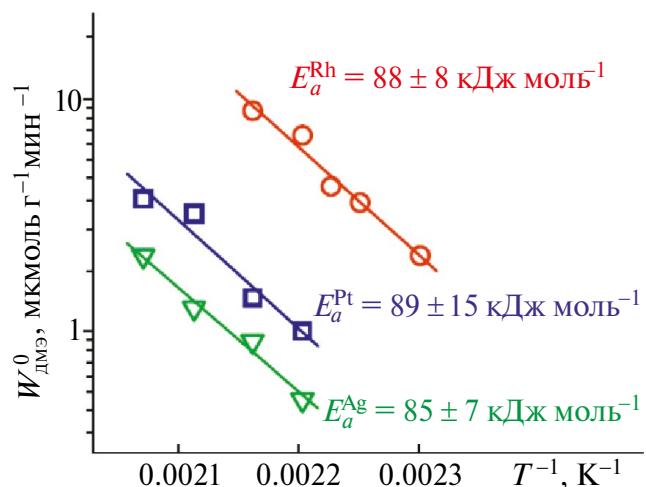


Рис. 8. Кривые Аррениуса для исходной скорости, W_0^{DMET} , карбонилирования ДМЭ на: (○) — Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀; (□) — Pt/Cs₂HPW₁₂O₄₀; (▽) — Ag/Cs₂HPW₁₂O₄₀ (по [66]).

приблизительно одинаковую концентрацию OH-групп (примерно 340 мкмоль г⁻¹), однако Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ имеет более высокую концентрацию кислых OH-групп со сдвигом при 8.8 м.д., в то время как образцы Ag- и Pt/Cs₂HPW₁₂O₄₀ содержат предположительно меньшее количество кислых OH-групп со сдвигами при 5.0–5.4 м.д. Для непромотированной соли ГПК, Cs₂HPW₁₂O₄₀, характерно схожее распределение OH-групп, как и для Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀, что сказывается в их схожем поведении в активации ДМЭ [16, 37, 73–78]. Активация ДМЭ на более кислых группах OH Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ может быть причиной увеличения концентрации метоксигруппы [66]. Кроме этого, концентрация поверхностных карбонильных комплексов для Ag/Cs₂HPW₁₂O₄₀ и Pt/Cs₂HPW₁₂O₄₀ ниже, чем для Rh-катализатора. Это сказывается на более высокой скорости реакции, достигаемой для Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀.

Таблица 1. Начальные скорости карбонилирования ДМЭ (W_0^{DMET} , мкмоль г⁻¹ мин⁻¹) на катализаторах M/Cs₂HPW₁₂O₄₀ (M = Ag, Pt, и Rh) [66]

T, K	Ag/Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	Pt/Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	Rh/Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀
434	—	—	21 ± 0.1	—
444	—	—	3.6 ± 0.2	—
449	—	—	4.2 ± 0.3	—
454	0.51 ± 0.03	1.0 ± 0.06	6.9 ± 0.4	—
462	0.90 ± 0.06	1.38 ± 0.07	8.8 ± 0.4	—
473	1.25 ± 0.05	3.2 ± 0.2	—	—
482	2.1 ± 0.2	3.7 ± 0.2	—	≤ 1.0

Таблица 2. Кислотность катализаторов по ИК-спектрам адсорбции пиридина [10, 21]

Образцы	Бренстедовские кислотные центры		Льюисовские кислотные центры N , мкмоль г ⁻¹
	N , мкмоль г ⁻¹	PA , кДж моль ⁻¹	
Rh/Cs ₁ H ₂ PW ₁₂ O ₄₀	139	1120	25
Rh/Cs _{1.5} H _{1.5} PW ₁₂ O ₄₀	128	1120	32
Rh/Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	118	1150	57
Rh/Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	48	1150	63

Причина разницы в концентрациях может быть разумно объяснена в рамках стабильности карбонильных интермедиатов. Более высокая стабильность Rh-карбонилов обеспечивает их более высокую концентрацию в реакции с родиевым катализатором. Более высокая энергия связывания, характерная для Rh-карбонилов, влияет на увеличение энергии активации для такого катализатора. На энергию активации влияние оказывает также энタルпия образования метоксигруппы. Более низкая энталпия образования метоксигруппы для Rh-катализатора компенсирует более высокую энергию связывания [66].

Таким образом, следует различать два принципиальных фактора, определяющих активность металлсодержащих солей ГПК. Они отражают бифункциональный характер этих катализаторов. Сначала сильнокислые OH-группы обеспечивают активацию ДМЭ и образование промежуточных метоксигрупп. Второй фактор определяется выбором металлического модификатора. Модификатор может быть способен захватить монооксид углерода из газовой фазы для переноса CO в центр активации ДМЭ в виде карбонила [38].

Гетерогенное карбонилирование ДМЭmonoоксидом углерода с использованием катализаторов на основе фосфорно-вольфрамовой кислоты и ее солей

Используя метод твердотельного ЯМР ¹³C, карбонилирование ДМЭ было изучено на Rh-промотированном твердокислотном катализаторе, цезиевой соли фосфорно-вольфрамовой кислоты. Содержание родия на всех приготовленных образцах составляло 1 мас.%. В ИК-спектрах адсорбированного пиридина кислых цезиевых солей H₃PW₁₂O₄₀ присутствуют полосы, характерные как для льюисовских (1450 см⁻¹), так и бренстедовских (1540 см⁻¹) кислотных центров. В табл. 2 представлены данные по кислот-

ности, вычисленные из ИК-спектров адсорбции пиридина. Максимум бренстедовских кислотных центров (139–118 мкмоль г⁻¹) достигается на образцах Rh/Cs₁H₂PW₁₂O₄₀, Rh/Cs_{1.5}H_{1.5}PW₁₂O₄₀ и Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀.

Было показано, что кислотность исходной ГПК, вычисленная Бардиным ($PA = 1088$ кДж моль⁻¹) [24] и Максимовым [79] ($PA = 1070$ кДж моль⁻¹), выше кислотности ее солей Cs₁H₂PW₁₂O₄₀ и Cs_{1.5}H_{1.5}PW₁₂O₄₀ ($PA = 1120$ кДж моль⁻¹) (табл. 2).

Результаты карбонилирования ДМЭ представлены в табл. 3. Наиболее активным катализатором является образец Rh/Cs_{1.5}H_{1.5}PW₁₂O₄₀ (активность по метилацетату составляет 180 г л⁻¹ ч⁻¹), что на порядок выше активности родиевых солей той же кислоты, нанесенных на оксид кремния [20]. Активность образцов возрастает с увеличением содержания цезия. Rh/Cs_{1.5}H_{1.5}PW₁₂O₄₀ и Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ являются наиболее активными, активность Rh/Cs₁H₂PW₁₂O₄₀ и Rh/Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ в 3–5 раз ниже.

С увеличением содержания цезия в образцах селективности по метилацетату для образцов снижаются. Льюисовские кислотные центры инициируют крекинг молекулы ДМЭ, что приводит к образованию побочных продуктов. Образцы с самым высоким и самым низким содержанием цезия относительно неактивны в реакции карбонилирования ДМЭ. Это может быть связано с двумя факторами: площадью поверхности и бренстедовской кислотностью. Катализатор Rh/Cs₁H₂PW₁₂O₄₀ имеет относительно низкую площадь поверхности, Rh/Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ обладает более низкой плотностью бренстедовских кислотных центров. Таким образом, катализаторы Rh/Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (1.5 ≤ x ≤ 2) наиболее эффективны в реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат по сравнению с другими твердыми суперкислотами bla-

Таблица 3. Площадь поверхности и катализические свойства образцов в реакции карбонилирования диметилового эфира (ДМЭ) при 473 К и 1 МПа после 120 мин в потоке [10, 21]

Образцы	S_{BET} , м ² /г	Конверсия ДМЭ, %	Скорость образования метилацетата			Селективность, %
			г л ⁻¹ ч ⁻¹	10 ⁻⁸ моль г ⁻¹ с ⁻¹	10 ⁻⁸ моль м ⁻² с ⁻¹	
Rh/Cs ₁ H ₂ PW ₁₂ O ₄₀	37	11.5	60	15	0.40	91
Rh/Cs _{1.5} H _{1.5} PW ₁₂ O ₄₀	57	33.0	180	45	0.78	94
Rh/Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	103	31.2	170	43	0.42	95
Rh/Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	216	6.4	35	9	0.042	96

годаря высокой плотности сильных бренстедовских кислотных центров [10, 17].

В работе [80] изучалось карбонилирование ДМЭ на ГПК, нанесенных на мезопористый алюмосиликат — SBA-15 [81]. Фосфорно-вольфрамовая кислота была диспергирована на материале SBA-15 с использованием метода влагопоглощения.

Текстурные и морфологические свойства катализаторов и подложки представлены в табл. 4.

Как следует из табл. 4, при увеличении содержания ГПК на подложке наблюдается существенное снижение ее площади поверхности и объема пор. Это связано с локализацией ГПК в мезопорах материала SBA-15 при ее низких концентрациях [81]. При содержании ГПК более 35 мас.% определенные агломераты структуры Кеггина блокируют входы в каналы, что приводит к резкому снижению площади поверхности и объема пор. Тем не менее подложка в виде мезопористого материала обеспечивает высокую площадь поверхности катализатора [80].

На дифрактограммах образцов ГПК/SBA-15 присутствует широкий рефлекс в области 13°–35°

(кроме образца 75 мас.% ГПК/SBA-15), соответствующий структуре подложки SBA-15 (рис. 9). При низком содержании ГПК (< 25 мас.%) для образцов характерны рефлексы исходной подложки, что свидетельствует о высокой дисперсии ГПК на носителе. При содержании ГПК выше 25 мас.% на дифрактограммах образцов присутствуют рефлексы при 10°, 20°, 27° и 35°, относящиеся к структуре ГПК в гидратированной форме ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [82]. Появление характерных рефлексов предположительно обусловлено совокупностью отдельных структур Кеггина, чьи интенсивности рефлексов возрастают, а их ширина уменьшается с ростом содержания ГПК на мезопористом материале [80].

Методом ТЭМ было показано, что диспергированные и изолированные кластеры ГПК (~1.5 нм) характерны для образца 25 мас.% ГПК/SBA-15. Для катализатора 75 мас.% ГПК/SBA-15 высокое содержание ГПК обеспечивает образование ее крупных агломератов на SBA-15 со средним размером частиц 21.7 нм (рис. 10) [80].

Количество доступных бренстедовских кислотных центров демонстрирует почти пропорциональную зависимость от содержания ГПК, возрастающего от 0 до 35 мас.%. Далее при уве-

Таблица 4. Состав, текстурные свойства и количество кислотных центров в % мас.% образцах ГПК/SBA-15 [80]

Образец	Содержание ГПК, мас.%	Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Количество бренстедовских кислотных центров, мкмоль/г	Количество льюисовских кислотных центров, мкмоль/г
SBA-15	0	702.0	0.99	—	—
15 мас.% ГПК/SBA-15	12.2	588.2	0.70	127.7	23.8
25 мас.% ГПК/SBA-15	19.5	485.5	0.59	215.0	21.7
35 мас.% ГПК/SBA-15	24.2	461.5	0.56	259.1	23.5
50 мас.% ГПК/SBA-15	38.3	344.5	0.40	372.5	10.9
75 мас.% ГПК/SBA-15	63.2	117.9	0.06	269.2	2.9

личении содержания ГПК на подложке количество бренстедовских кислотных центров снижается. Это происходит за счет агломерации ГПК внутри мезопор SBA-15, которые блокируют мезопористые каналы и бренстедовские кислотные центры (табл. 4) [80].

Для различных образцов χ мас.% ГПК/SBA-15 выход по продукту — метилацетату — возрастает с увеличением бренстедовских кислотных центров, но их рост становится намного ниже, когда содержание ГПК достигает 25 мас.% на подложке (рис. 11а). Это означает, что эффективность

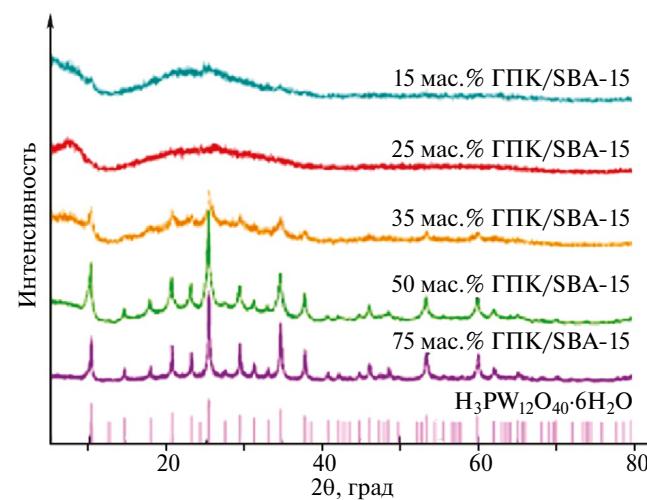


Рис. 9. Дифрактограммы образцов χ мас.% ГПК/SBA-15 (по [80]).

активных центров ГПК постепенно снижается. Таким образом, выход метилацетата монотонно снижается с увеличением содержания на подложке ГПК (рис. 11б). Чем больше содержание нанесенной ГПК, тем ниже реакционная способность катализатора.

Резкое уменьшение площади поверхности и объема пор наряду с низкой дисперсией ГПК на подложке приводит к резкому снижению активности катализаторов. Селективность по метилацетату (рис. 12) возрастает с увеличением содержания ГПК, в то время как селективность по побочным продуктам (в т.ч. метанолу, метилформиату и уксусной кислоте) постепенно снижается. Таким образом, бренстедовские кислотные центры также активны в катализе метилацетата, в то время как льюисовские кислотные центры приводят к образованию побочных продуктов [80].

Кроме вышеописанного активного металла Rh, карбонилирование ДМЭ проводится с использованием катализаторов на основе фосфорно-вольфрамовой кислоты с нанесенными металлами VIII группы — иридием (Ir) и рутением (Ru). В качестве носителя использовали силика-гель марки Aldrich класс 12 (меш размер 28–200, площадь поверхности $777 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер пор 4 \AA) [6].

На рис. 13 представлены профили конверсии и состава продуктов при использовании образцов

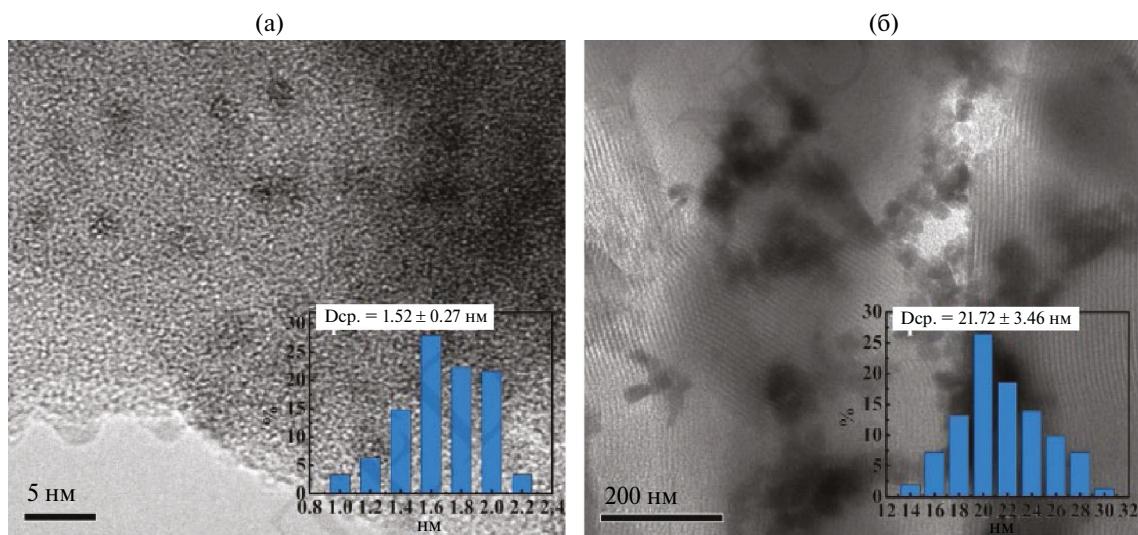


Рис. 10. Образцы ТЭМ: а) 25 мас.% ГПК/SBA-15 и б) 75 мас.% ГПК/SBA-15 (по [80]).

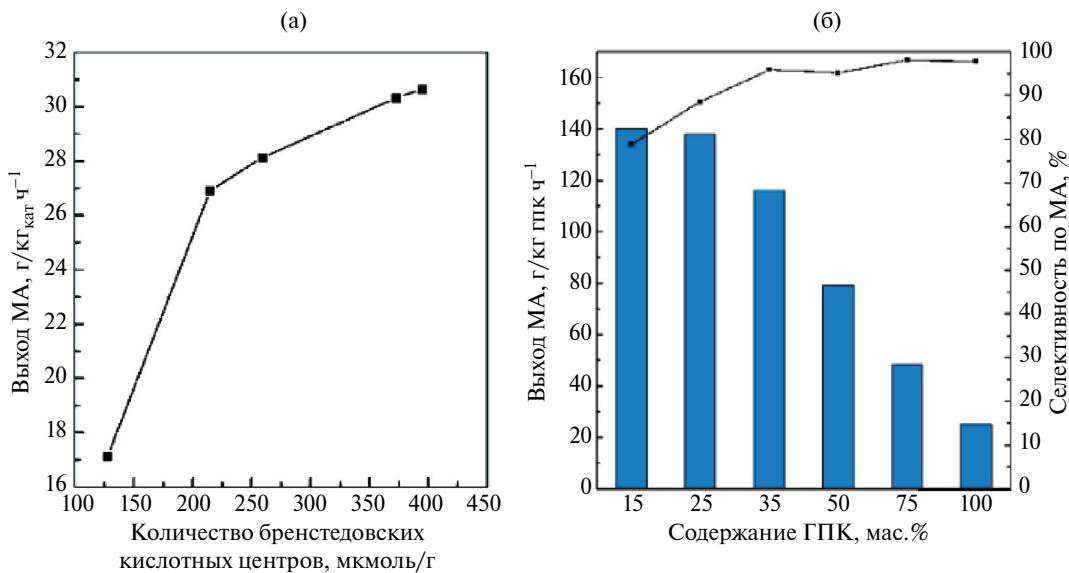


Рис. 11. Зависимость: а) выхода метилацетата от времени потока; б) селективности по метилацетату на различных образцах χ мас.% ГПК/SBA-15. Условия реакции: масса катализатора = 1 г, соотношение ДМЭ/СО (1 : 49), температура 473 К, давление 1.5 МПа, общая скорость потока = 30 мл/мин, время в потока = 1.5 ч (по [80]).

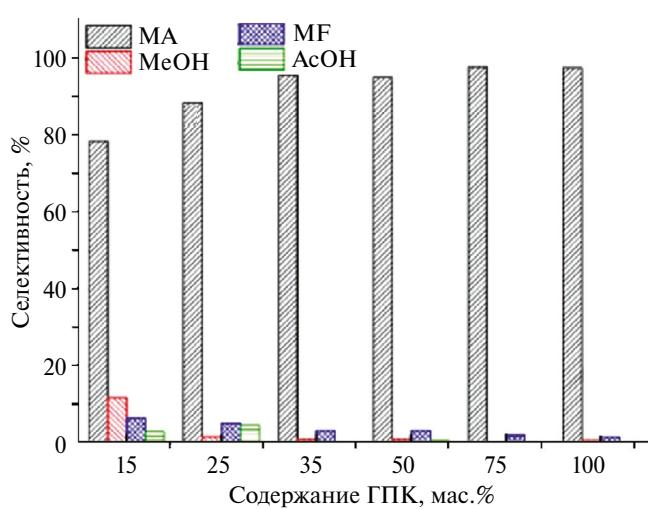


Рис. 12. Селективность по метилацетату и побочным продуктам (метанол: MeOH, метилформиат MF, уксусная кислота AcOH) на образцах χ мас.% ГПК/SBA-15. Условия реакции: масса катализатора = 1 г, соотношение ДМЭ/СО (1 : 49), температура 473 К, давление 1.5 МПа, общая скорость потока = 30 мл/мин, время потока = 1.5 ч (по [80]).

58 мас.% RhPW₁₂O₄₀/SiO₂ и 58 мас.% IrPW₁₂O₄₀/SiO₂. На рис. 14 представлены профили селективности по метилацетату на данных образцах.

Важным каталитическим свойством, которым обладает Ir-содержащий образец, является более высокая конверсия CO. В данном случае значение конверсии CO составляет 10%, которая далее неуклонно снижается со временем (примерно до 2% в течение 5.5 ч). Исходное значение селективности по метилацетату составляет 80%, далее быстро падает в течение 5.5 ч. Катализатор на основе Ir-замещенной фосфорно-вольфрамовой кислоты является более эффективным в карбонилировании ДМЭ по сравнению с его родиевым аналогом [78].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффективный процесс безгалогенового гетерогенного карбонилирования ДМЭ является актуальной задачей, позволяющей решить проблему коррозии металлического оборудования и энергоемкого разделения жидких продуктов и катализатора, имеющих место при гомогенном карбонилировании. В качестве гетерогенного катализатора было предложено использовать системы на основе ГПК (фосфорно-вольфрамовой кислоты) и их солей с нанесенными

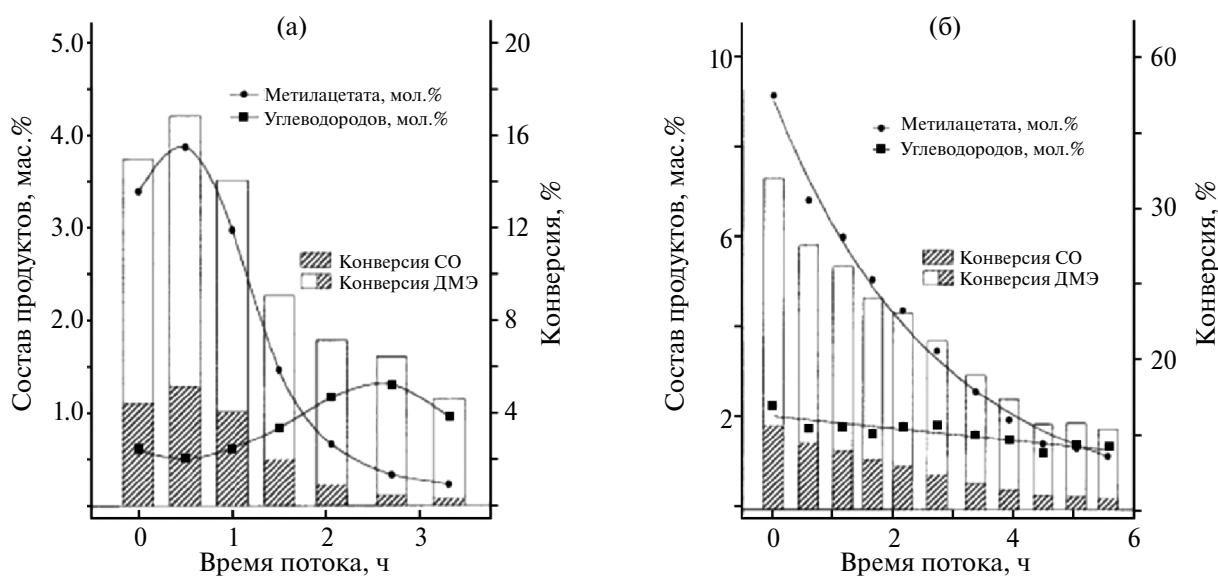


Рис. 13. Профили конверсии и состава продуктов при использовании: а) 58 мас.% $\text{RhPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$; б) 58 мас.% $\text{IrPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$. Условия потока: 3 : 1 (мольное) CO : ДМЭ, $WHSV = 0.15 \text{ ч}^{-1}$; носитель: Aldrich класс 12, 28–200 меш; условия эксплуатации: 498 К, 10 МПа (по [6]).

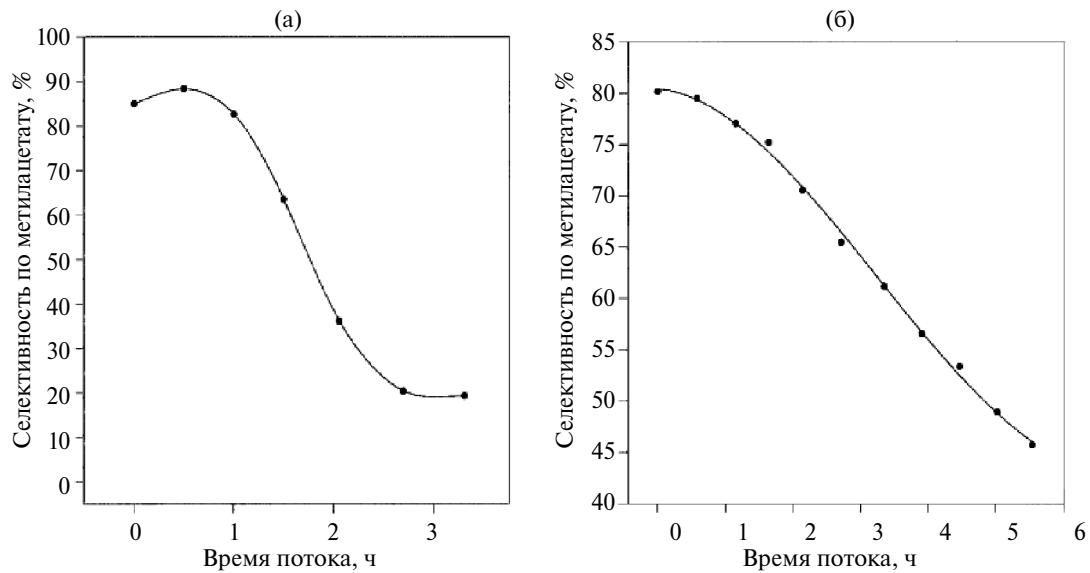


Рис. 14. Профили селективности по метилацетату при использовании: а) 58 мас.% $\text{RhPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$; б) 58 мас.% $\text{IrPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$. Условия потока: 3 : 1 (мольное) CO : ДМЭ, $WHSV = 0.15 \text{ ч}^{-1}$; носитель: Aldrich класс 12, 28–200 меш; условия эксплуатации: 498 К, 10 МПа (по [6]).

металлами (Rh, Ag, Pt, Ir). Показано, что для создания высокоэффективного гетерогенного катализатора необходимо обеспечить необходимую бренстедовскую кислотность, а также наличие благородного металла, способного создавать с монооксидом углерода реакционноспособные карбонильные комплексы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором журнала “Нефтехимия”, остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Остроумова Вера Александровна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2870-6534>

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Paulik F.E., Roth J.F.* Novel catalysts for the low-pressure carbonylation of methanol to acetic acid // Chem. Commun. 1968. P. 1578a.
<https://doi.org/10.1039/C1968001578A>
2. *Roth J.F., Craddock J.H., Hershman. Roth F.E.* Low-pressure process for acetic acid via carbonylation // Chem. Technol. 1971. V. 1. P. 600–605.
3. *Schultz R.G., Montgomery P.D.* Vapor phase carbonylation of methanol to acetic acid // J. Catal. 1969. V. 13(1). P. 105–106.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(69\)90377-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(69)90377-7)
4. *Shultz R.G.* Пат. 371770 США. 1973. // to Monsanto Company.
5. *Howard M.J., Jones M.D., Roberts M.S., Taylor S.A.* C₁ to acetyls: catalysis and process // Catal. Today 1993. V. 18(4). P. 325–354.
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80060-E](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80060-E)
6. *Sardesai A., Lee S., Tartamella T.* Synthesis of methyl acetate from dimethyl ether using group VIII metal salts of phosphotungstic acid // Energ. Sourc. 2002. V. 24. P. 301–317.
<https://doi.org/10.1080/00908310252888682>
7. *Mortreux A., Petit F.* Industrial applications of homogeneous catalysts. D. Reidel Publishing Co.: Dordrecht, Holland.
8. *Shikada T., Ohno Y., Ogawa T., Ono M., Mizuguchi M., Tomura K., Fugimoto K.* Direct Synthesis of dimethyl ether form synthesis gas // Stud. Surf. Sci. Catal. 1998. V. 119. P. 515–520.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80483-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80483-7)
9. *El-Zeftawy A.M.* Focus on the chemical value of methanol // J. King Saud Univ. 1995. V. 7. P. 209–256.
[https://doi.org/10.1016/S1018-3639\(18\)31058-4](https://doi.org/10.1016/S1018-3639(18)31058-4)
10. *Volkova G.G., Plyasova L.M., Salanov A.N., Kustova G.N., Yurieva T.M., Likholobov V.A.* Heterogeneous catalysts for halide-free carbonylation of dimethyl ether // Catal. Lett. 2002. V. 80(3–4). P. 175–179.
<https://doi.org/10.1023/A:1015420828251>
11. *Foster D.* Kinetic and spectroscopic studies of the carbonylation of methanol with an iodide-promoted iridium catalyst // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. P. 1639–1645.
<https://doi.org/10.1039/DT9790001639>
12. *Fujimoto K., Shikada T., Omata K., Tominaga H.* Vapor phase carbonylation of methanol with solid acid catalysts // 1984. V. 13(12). P. 2047–2050.
<https://doi.org/10.1246/cl.1984.2047>
13. *Ellis B., Howard M.J., Joyner R.W., Reddy K.N., Padley M.B., Smith W.J.* Heterogeneous catalysts for the direct, halide-free carbonylation of methanol // Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. V. 101. P. 771–779.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(96\)80288-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(96)80288-6)
14. *Cheung P., Bhan A., Sunley G.J., Iglesia E.* Selective Carbonylation of Dimethyl Ether to Methyl Acetate Catalyzed by Acidic Zeolites // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 1617–1620.
<https://doi.org/10.1002/anie.200503898>
15. *Cheung P., Bhan A., Sunley G.J., Lawb D.J., Iglesia E.* Site requirements and elementary steps in dimethyl ether carbonylation catalyzed by acidic zeolites // J. Catal. 2007. V. 245(1). P. 110–123.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.020>
16. *Luzgin M.V., Kazantsev M.S., Wang W., Stepanov A.G.* Reactivity of methoxy species toward CO on Keggin 12-H₃PW₁₂O₄₀: a study with solid state NMR // J. Phys. Chem. C2009. V. 113(45). P. 19639–19644.
<https://doi.org/10.1021/jp906888m>
17. *Guisnet M., Bichon P., Gnepp N.S., Essayem N.* Transformation of propane, n-butane and n-hexane over H₃PW₁₂O₄₀ and cesium salts. Comparison to sulfated zirconia and mordenite catalysts // Topic. Catal. 2000. V. 11–12(1–4). P. 247–254.
<https://doi.org/10.1023/A:1027229915673>
18. *Essayem N., Coudurier G., Fournier M., Védrine J.C.* Acidic and catalytic properties of Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ heteropolyacid compounds // Catal. Lett. 1995. V. 34. P. 223–235.
<https://doi.org/10.1007/BF00808337>

19. Okuhara T., Nishimura T., Misono M. Novel microporous solid "Superacids": $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($2 \leq x \leq 3$) // Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. V. 101. P. 581–590.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(96\)80269-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(96)80269-2)
20. Wegman W.R. European Patent 0353 722 (1989).
21. Volkova G.G., Plyasova L.M., Shkuratova L.N., Budneva A.A., Paukshits E.A., Timofeeva M.N., Likhobov V.A. Solid superacids for halide-free carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. V. 147. P. 403–408.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80085-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80085-5)
22. Kozhevnikov I.V. Advances in catalysis by heteropolyacids // Russ. Chem. Rev. 1987. V. 56 (9). P. 811–825.
<https://doi.org/10.1070/RC1987v056n09ABEH003304>
23. Okuhara T., Mizuno N., Misono M. Catalytic chemistry of heteropolycompounds // Adv. Catal. 1996. V. 41. P. 113–252.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60041-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60041-3)
24. Bardin B.B., Bordawekar S.V., Neurock M., Davis R.J. Acidity of Keggin-type heteropolycompounds evaluated by catalytic probe reactions, sorption microcalorimetry, and density functional quantum chemical calculations // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 10817–10825.
<https://doi.org/10.1021/jp982345y>
25. Ueda T., Tatsumi T., Eguchi T., Nakamura N. Structure and properties of acidic protons in anhydrous dodecatungstophosphoric acid, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. As studied by solid-state ^1H , ^{2}H NMR, and ^1H - ^{31}P Sedor NMR // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105 (23). P. 5391–5396.
<https://doi.org/10.1021/jp003439m>
26. Zhang H.I., Zheng A.M., Yu H.G., Li S.H., Lu X., Deng F. Formation, location, and photocatalytic reactivity of methoxy species on Keggin 12- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: a joint solid-state NMR spectroscopy and DFT calculation Study // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112(40). P. 15765–15770.
<https://doi.org/10.1021/jp806588q>
27. Pope M.T., Müller A. Polyoxometalate chemistry – an old field with new dimensions in several disciplines // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991. V. 30. P. 34–48.
<https://doi.org/10.1002/anie.199100341>
28. Yang J., Janik M.J., Ma D., Zheng A., Zhang M., Neurock M., Davis R.J., Ye Ch., Deng F. Location, acid strength, and mobility of the acidic protons in Keggin 12- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: a combined solid-state NMR spectroscopy and DFT quantum chemical calculation study // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127(51). P. 18274–18280.
<https://doi.org/10.1021/ja055925z>
29. Nakamura O., Ogino I., Kodama T. The water content and humidity ranges of dodecamolybdophosphoric acid and dodecatungstophosphoric acid crystals // Mater. Reas. Bull. 1980. V. 15(8). P. 1049–1054.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90064-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90064-1)
30. Nakamura O., Ogino I., Kodama T. Temperature and humidity ranges of some hydrates of high-proton-conductive dodecamolybdophosphoric acid and dodecatungstophosphoric acid crystals under an atmosphere of hydrogen or either oxygen or air // Sol. State Ion. 1981. V. 3–4. P. 347–341.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90111-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90111-9)
31. Brown G.M., Noe-Spirlet M.-R., Busing W.R., Levy H.A. Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate, $(\text{H}_5\text{O}_2^+)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-})$. The true structure of Keggin's 'pentahydrate' from single-crystal X-ray and neutron diffraction data // Acta Crystallogr. 1977. V. B33. P. 1038–1046.
<https://doi.org/10.1107/S0567740877005330>
32. Keggin J.F. Structure of the Molecule of 12-Phosphotungstic Acid // Nature. 1933. V. 131. P. 908–909.
<https://doi.org/10.1038/131908b0>
33. Spirlet M.-R., Busing W.R. Dodecatungstophosphoric acid-21-water by neutron diffraction // Acta Cryst. B1978. V. 34. P. 907–910.
<https://doi.org/10.1107/S0567740878004306>
34. Bradley A.J., Illingsworth J.W. The crystal of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ // Proc. R. Soc. (London). 1936. V. 157(890). P. 113–131.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1936.0183>
35. Fournier M., Feumi-Jantou Ch., Rabia Ch., Herve G., Launay S. Polyoxometalates catalyst materials: X-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids $\text{H}_{3+x}\text{PM}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40} \cdot 13-14\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo, W}; x = 0-1$) // J. Mater. Chem. 1992. V. 2. P. 971–978.
<https://doi.org/10.1039/JM9920200971>
36. Lee K.Y., Mizuno N., Okuhara T., Misono M. Catalysis by heteropoly compounds. XIII. An infrared study of ethanol and diethyl ether in the pseudoliquid phase of 12-tungstophosphoric acid // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989. V. 62. P. 1731–1739.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.62.1731>
37. Luzgin M.V., Kazantsev M.S., Volkova G.G., Wang W., Stepanov A.G. Carbonylation of dimethyl ether on solid Rh-promoted Cs-salt of Keggin 1- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: a solid-state NMR study of the reaction mechanism // J. Catal. 2011. V. 277. P. 72–79.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.10.015>
38. Luzgin M.V., Kazantsev M.S., Volkova G.G., Stepanov A.G. Solid-state NMR study of the kinetics and mechanism of dimethyl ether carbonylation on cesium salt of 12-tungstophosphoric acid modified with Ag, Pt, and Rh // J. Catal. 2013. V. 308. P. 250–257.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.08.024>
39. Kazantsev M.S., Luzgin M.V., Volkova G.G., Stepanov A.G. Carbonylation of dimethyl ether on Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀: solid-state NMR study of the mechanism of reaction in the presence of a methyl iodide promoter // J. Catal. 2012. V. 291. P. 9–16.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.03.024>

40. Breitmaier E., Voelter W. ^{13}C NMR spectroscopy, methods and applications in organic chemistry. VCH, Weinheim. 1978.
41. Olah G.A., Doggweiler H., Felberg J.D., Fronlich S. Onium ions. 33. (Trimethylsilyl)- and [(trimethylsilyl) methyl]oxonium and halonium ions // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 4847–4851.
<https://doi.org/10.1021/jo00224a039>
42. Haynes A., Mann B.E., Gulliver D.J., Morris G.E., Maitlis P.M. Direct observation of $\text{MeRh}(\text{CO})_2\text{I}_3^-$, the key intermediate in rhodium-catalyzed methanol carbonylation // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113(22). P. 8567–8569.
<https://doi.org/10.1021/ja00022a079>
43. Haynes A., Mann B.E., Morris G.E., Maitlis P.M. Mechanistic studies on rhodium-catalyzed carbonylation reactions: spectroscopic detection and reactivity of a key intermediate, $[\text{MeRh}(\text{CO})_2\text{I}_3^-]$ // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115(10). P. 4093–4100.
<https://doi.org/10.1021/ja00063a030>
44. Munson E.J., Haw J.F. NMR observation of trimethyloxonium formation from dimethyl ether on zeolite HZSM-5 // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113(16). P. 6303–6305.
<https://doi.org/10.1021/ja00016a075>
45. Xu Q., Nakatani H., Souma Y. A new rhodium catalyst: formation of $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ in concentrated sulfuric acid and its application to carbonylation of olefins // J. Org. Chem. 2000. V. 65(5). P. 1540–1543.
<https://doi.org/10.1021/jo991659u>
46. Duncan T.M., Yates J.T., Vaughan R.W. ^{13}C NMR of CO chemisorbed on Rh dispersed on Al_2O_3 // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 3129–3130.
<https://doi.org/10.1063/1.438669>
47. Duncan T.M., Yates J.T., Vaughan R.W. A ^{13}C NMR study of the adsorbed states of CO on Rh dispersed on Al_2O_3 // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 975–985.
<https://doi.org/10.1063/1.440746>
48. Duncan T.M., Root T.W. Adsorbed states of CO on dispersed metals: quantitative analysis with ^{13}C NMR spectroscopy // J. Phys. Chem. 1988. V. 92(15). P. 4426–4432.
<https://doi.org/10.1021/j100326a036>
49. Duncan T.M., Zilm K.W., Hamilton D.M., Root T.W. Adsorbed states of carbon monoxide on dispersed metals: a high-resolution solid-state NMR study // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 2583–2590.
<https://doi.org/10.1021/j100343a067>
50. Gleeson J.W., Vaughan R.W. ^{13}C NMR chemical shift tensors of metal carbonyls // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 5384–5392.
<https://doi.org/10.1063/1.445465>
51. Molitor P.F., Shoemaker R.K., Apple T.M. Detection and structural characterization of rhodium dicarbonyls adsorbed in Y zeolites // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 2891–2893.
<https://doi.org/10.1021/j100345a010>
52. Gay I.D., Hu B., Sheng T.C. Two-dimensional ^{31}P exchange NMR study of adsorbed phosphine layers // Langmuir. 1999. V. 15. P. 6132–6134.
<https://doi.org/10.1021/la990302i>
53. Rao L.F., Pruski M., King T.S. Structure and stability of rhodium clusters in NaY studied by NMR and FTIR // J. Phys. Chem. 1997. V. 101(29). P. 5717–5724.
<https://doi.org/10.1021/jp970971+>
54. Hurlburt P.K., Rack J.J., Luck J.S., Dec S.F., Webb J.D., Anderson O.P., Strauss S.H. Nonclassical metal carbonyls: $[\text{Ag}(\text{CO})]^+$ and $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$ // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 10003–10014.
<https://doi.org/10.1021/ja00101a021>
55. Souma Y., Kawasaki H. Synthesis of tert.-Alkanoic acid catalyzed by $\text{Cu}(\text{CO})_n^+$ and $\text{Ag}(\text{CO})_2^+$ under atmospheric pressure // Catal. Today. 1997. V. 36. P. 91–97.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00201-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00201-5)
56. Bradley J.S., Millar J.M., Hill E.W., Behal S. Surface chemistry on transition metal colloids — an infrared and NMR study of carbon monoxide adsorption on colloidal platinum // J. Catal. 1991. V. 129. P. 530–539.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90056-A](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90056-A)
57. Newkirk A.E., McKee D.W. Thermal decomposition of rhodium, iridium, and ruthenium chlorides // J. Catal. 1968. V. 11. P. 370–377.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(68\)90061-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(68)90061-4)
58. Gay I.D. Observation of bridging carbon monoxide on rhodium/silica carbon-13 MAS NMR // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 1207–1209.
<https://doi.org/10.1021/j100367a001>
59. Rica C.A., Worley S.D., Curtis C.W., Guin C.W., Guin J.A., Tarrer A.R. The oxidation state of dispersed Rh on Al_2O_3 // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 6487–6497.
<https://doi.org/10.1063/1.440987>
60. Cavanagh R.R., Yates J.T. Site distribution studies of Rh supported on Al_2O_3 — An infrared study of chemisorbed CO // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 4150–4155.
<https://doi.org/10.1063/1.441544>
61. Van't Blik H.F.J., Van Zon J.B.A.D., Huizinga T., Vis J.C., Koningsberger D.C., Prim R. Structure of rhodium in an ultradispersed rhodium/alumina catalyst as studied by EXAFS and other techniques // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3139–3147.
<https://doi.org/10.1021/ja00297a020>
62. Basu P., Panayotov D., Yates J. Spectroscopic evidence for the involvement of hydroxyl groups in the formation of dicarbonylrhodium(I) on metal oxide supports // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 3133–3136.
<https://doi.org/10.1021/j100296a007>
63. Luzgin M.V., Rogov V.A., Shmachkova V.P., Kotsarenko N.S., Stepanov A.G. Methane Carbonylation with CO on Sulfated Zirconia: Evidence from Solid-

- State NMR for the Selective Formation of Acetic Acid // *J. Phys. Chem. C* 2007. V. 111. P. 10624–10629. <https://doi.org/10.1021/jp0728757>
64. *Dortman D.E., Bauer D., Roberts J.D.* Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Carbon-13 chemical and carbon-13 proton couplings in some esters and ethers // *J. Org. Chem.* 1975. V. 40. P. 3729–3735. <https://doi.org/10.1021/jo00913a024>
65. *Luzgin M.V., Rogov V.A., Arzumanov S.S., Toktariev A.V., Stepanov A.G., Parmon V.N.* Understanding methane aromatization on a Zn-modified high-silica zeolite // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 4559–4562. <https://doi.org/10.1002/anie.200800317>
66. *Kazantsev M.S., Luzgin M.V., Stepanov A.G.* Carbonylation of dimethyl ether with CO on solid 12-tungstophosphoric acid: in situ magic angle spinning NMR monitoring of the reaction kinetics // *J. Phys. Chem.* 2013. V. 117(21). P. 11168–11175. <https://doi.org/10.1021/jp401604r>
67. *Lacey M.J., Macdonald C.G., Pross A.* Geminal proton coupling constants in some methyl derivatives // *Aust. J. Chem.* 1970. V. 23. P. 1421–1429. <https://doi.org/10.1071/CH9701421>
68. *Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman A.* NMR chemical of common laboratory solvents as trace impurities // *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. P. 7512–7515. <https://doi.org/10.1021/jo971176v>
69. *Olah G., O'Brien D.* Stable Carbonium Ions. XXXVI. ^{1a}Protonated aliphatic ethers and their cleavage to carbonium ions // *J. Am. Chem.* 1967. V. 89. P. 1725–1728. <https://doi.org/10.1021/ja00983a033>
70. *Kanda Y., Lee k.Y., Nakata Sh., Asaoka S., Misono M.* Solid-State NMR of $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ and $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6C_2H_5OH$ // *Chem. Lett.* 1988. V. 17(1). P. 139–142. <https://doi.org/10.1246/cl.1988.139>
71. *Mastikhin V.M., Kulikov S.M., Nosov A.V., Kozhevnikov I.V., Mudrakovskiy I.L., Timofeeva M.N.* ¹H and ³¹P MAS NMR studies of solid heteropolyacids and $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on SiO_2 // *J. Mol. Catal.* 1990. V. 60(1). P. 65–70. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(90\)85068-S](https://doi.org/10.1016/0304-5102(90)85068-S)
72. *Mastikhin V.M., Terskikh V.V., Timofeeva M.N., Krivoruchko O.P.* ¹H, ³¹P NMR MAS, infrared and catalytic studies of heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on MgF_2 // *J. Mol. Catal. A* 1995. V. 95(2). P. 135–140. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(94\)00003-4](https://doi.org/10.1016/1381-1169(94)00003-4)
73. *Filek U., Bressel A., Sulikowski B., Hunger M.* Structural Stability and Brønsted Acidity of Thermally Treated $AlPW_{12}O_{40}$ in Comparison with $H_3PW_{12}O_{40}$ // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112(49). P. 19470–19476. <https://doi.org/10.1021/jp807947v>
74. *Misono M., Sakata K., Yoneda Y., Lee W.Y.* Acid-redox bifunctional properties of heteropoly compounds of molybdenum and tungsten correlated with catalytic activity for oxidation of methacrolein. Elsevier, Kodansha, Tokyo. 1980. ID1047.
75. *Hunger M.* Bronsted Acid Sites in Zeolites Characterized by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1997. V. 39. P. 345–393. <https://doi.org/10.1080/01614949708007100>
76. *McMurry J.* Fundamentals of organic chemistry. Cengage learning. Stamford. 2011.
77. *Jiang Y., Hunger M., Wang W.* On the reactivity of surface methoxy species in acidic zeolites // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 11679–11692. <https://doi.org/10.1021/ja061018y>
78. *Bhan A., Allian A.D., Sunley G.J., Law D.J., Iglesia E.* Specificity of Sites within Eight-Membered Ring Zeolite Channels for Carbonylation of Methyls to Acetyls // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 129(16). P. 4919–4924. <https://doi.org/10.1021/ja070094d>
79. *Maksimov G.M., Paukshis E.A., Budneva A.A., Maksimovskay R.I., Likhobolov B.A.* // Acidity of heteropoly acids with various structures and compositions studied by IR spectroscopy of the pyridinium salts // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2001. V. 20. P. 584–590. <https://doi.org/10.1023/A:1011384005996>
80. *Shen H., Li Y., Huang Sh., Cai K., Cheng Z., Lv J., Ma X.* The carbonylation of dimethyl ether catalyzed by supported heteropoly acids: the role of Bronsted acid properties // *Catal. Today* 2019. V. 330. P. 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.001>
81. *Khder A.E.R.S., Hassan H.M.A., El-Shall M.S.* Acid catalyzed organic transformations by heteropoly tungstophosphoric acid supported on MCM-41 // *Appl. Catal. A Gen.* 2012. V. 411–412. P. 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.024>
82. *Sushkevich V.L., Ordomsky V.V., Ivanova I.I.* Isoprene synthesis from formaldehyde and isobutene over Keggin-type heteropolyacids supported on silica // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 6354–6364. <https://doi.org/10.1039/C6CY00761A>