

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА (Обзор)

© 2017 г. Э. А. Волнина, М. А. Кипнис*, С. Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 18.05.2016 г.

В обзоре рассмотрены гетерогенные каталитические реакции диметилового эфира (ДМЭ) с различными соединениями (алкены, ароматические соединения, СО и т.д.). Анализ литературы позволяет сделать вывод, что в образовании продуктов реакции, как правило, участвуют поверхностные интермедиаты, появляющиеся при взаимодействии ДМЭ с бренстедовскими кислотными центрами (БКЦ). При этом не происходит образования воды, что позволяет говорить в ряде случаев о предпочтительности использования ДМЭ вместо метанола. С помощью ИК-, УФ-спектроскопии, твердотельной ЯМР-спектроскопии высокого разрешения *in situ* идентифицированы поверхностные интермедиаты CH_3^* , связанные ковалентной связью с атомами кислорода решетки цеолита (метокси-ды) и при повышении температуры до 473 К сохраняющие реакционную способность. Опираясь на данные о состоянии интермедиатов, образующихся из ДМЭ на поверхности гетерогенных катализаторов, рассмотрен ряд каталитических реакций с участием ДМЭ: метилирование алкенов и ароматических соединений, карбонилирование, синтез этанола, парциальное окисление с получением ряда соединений. Ряд реакций: карбонилирование ДМЭ с синтез-газом, синтез этанола, синтез диметоксиметана и полиоксиметилендиметилового эфира представляют промышленный интерес.

Ключевые слова: диметиловый эфир, цеолит, метоксид, карбонилирование, этанол.

DOI: 10.7868/S0028242117030133

Диметиловый эфир рассматривается, как промежуточный агент/конечный продукт в технологии переработки различного нефтяного сырья (природный и попутный нефтяной газ, продукты газификации углеродсодержащего сырья, древесина, бытовые отходы, биомасса, уголь) [1–3]. Из ДМЭ возможно получение различных синтетических углеводородов (УВ) [4–8], водорода [9–11].

ДМЭ обладает высоким цетановым числом (55–60) и является экологически чистым топливом. Так, он характеризуется низкой температурой кипения (-25°C), что ускоряет процессы смесеобразования и сгорания и обеспечивает хороший пуск дизельных двигателей при любых температурах, а также, благодаря наличию кислорода, обладает более высокой, чем у классического топлива, окисляющей способностью. В 2014 г. в США выпущен соответствующий стандарт ASTM D7901, предусматривающий использование ДМЭ в качестве топлива.

В последние годы достигнут значительный прогресс в исследовании реакций, протекающих с участием ДМЭ, в частности в определении природы взаимодействия ДМЭ с БКЦ гетерогенных катализаторов. Этот прогресс обусловлен прямой идентификацией поверхностных интермедиатов, образующихся при взаимодействии ДМЭ с БКЦ цеолитов, методами ИК-, УФ-спектроскопии, твердотельной ЯМР-спектроскопии высокого разрешения *in situ*.

В настоящем обзоре, опираясь на данные о состоянии интермедиатов на поверхности гетерогенных катализаторов, рассмотрен ряд реакций с участием ДМЭ: метилирование алкенов и ароматических соединений, гомологизация, карбонилирование, синтез этанола, парциальное окисление с получением ряда соединений. Реакции образования из ДМЭ УВ (олефинов, бензина, ароматических соединений и триптана) в обзоре не затрагиваются, так как они подробно описаны в обзорах [4, 7, 8, 12].

ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР КАК МЕТИЛИРУЮЩИЙ АГЕНТ

Ключевую роль в реакционной способности ДМЭ как метилирующего агента играет его взаимодействие с активными центрами кислотных катализаторов. В работе [13] показано, что ДМЭ при адсорбции на цеолите HZSM-5 протонируется с образованием стабильного интермедиата, наблюдающегося в ИК-спектрах в интервале температур 373–473 К. Выше 473 К протонированный ДМЭ распадается, как и метанол, с образованием метоксида. Метоксиды были идентифицированы *in situ* методами ИК-Фурье- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии [13, 14], УФ-спектроскопии и *ex situ* с помощью ^{13}C MAS ЯМР-спектроскопии [15–24].

Помимо спектроскопических и расчетных работ, доказывающих наличие поверхностных метоксидов, существуют и другие данные, указывающие на образование метоксидов при взаимодействии ДМЭ

с цеолитами. Так, Иглесиа с соавторами [25, 26] показали, что при введении импульса ДМЭ в проточный реактор с неподвижным слоем катализатора количество адсорбированного ДМЭ коррелирует с содержанием Al в цеолитах H-ZSM-5, H-ферьерите, H-мордените и пропорционально образованию метоксидов и воды, детектируемой на выходе из слоя цеолитного катализатора.

По данным [13, 27, 28] поверхностные метоксиды, образовавшиеся при взаимодействии метанола и ДМЭ с цеолитом (схема 1), при комнатных температурах являются долгоживущими частицами, сохраняющими, как установлено в [13, 23], свою реакционную способность даже после продувки инертным газом при 473 К. Метильная группа метоксидов при этом, вероятнее всего, связана ковалентной связью с кислородом цеолита и проявляет высокую реакционную способность в разнообразных реакциях.

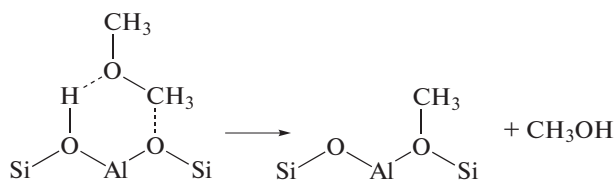


Схема 1. Образование метоксидов при взаимодействии ДМЭ с брэнстедовскими кислотными центрами (БКЦ) цеолитов.

Реакции электрофильного присоединения метокси-частиц. В [24] исследована реакционная способность метоксидов на цеолитных катализаторах в отношении нуклеофилов, таких, как: метанол, вода, аммиак, алкилгалогениды, оксид углерода и ацетонитрил в области температур 298–493 К. Варианты взаимодействия метоксидов с различными молекулами представлены на схеме 2:

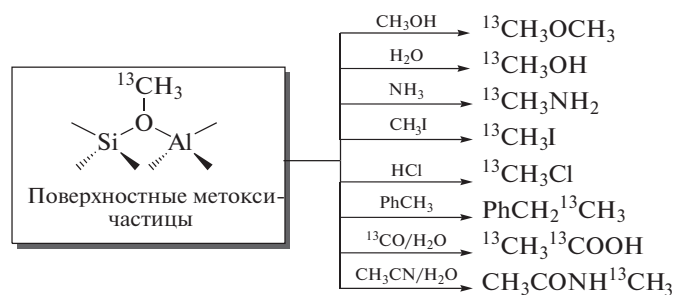


Схема 2. Реакции поверхностных метоксидов с различными соединениями [24].

В работах [17, 29–31] отмечено, что реакции протекают за счет разрыва C–O-связи в метоксиде и показано, что при комнатной температуре метоксиды взаимодействуют только с водой, образуя метанол, тогда как остальные реакции происходят при повышенных температурах. Метоксиды также взаимодействуют с метанолом с образованием ДМЭ. Методом MAS ЯМР-спектроскопии [30, 31] при исследовании превра-

щения метанола на HZSM-5 показано, что в интервале температур 423–523 К первичным и единственным продуктом превращения метанола является ДМЭ. Образование обогащенного ^{13}C -ДМЭ наблюдали в [24] в качестве основного продукта при температуре 433 К при взаимодействии метанола с предварительно изолированным дейтерированным метоксидом (схема 3):

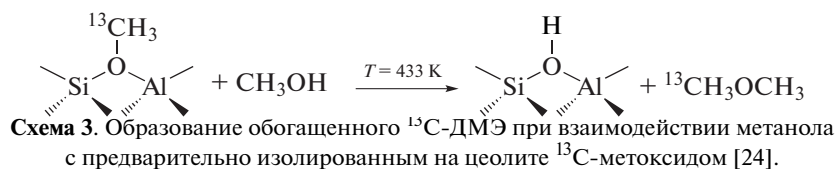


Схема 3. Образование обогащенного ^{13}C -ДМЭ при взаимодействии метанола с предварительно изолированным на цеолите ^{13}C -метоксидом [24].

Существование переходных нестабильных ацилий-катионов в реакции метокси-частицы с CO на цеолите H-Y было доказано на основании

экспериментов по его перехвату водой и аммиаком, в результате которых наблюдалось образование уксусной кислоты и ацетамида (схема 4):

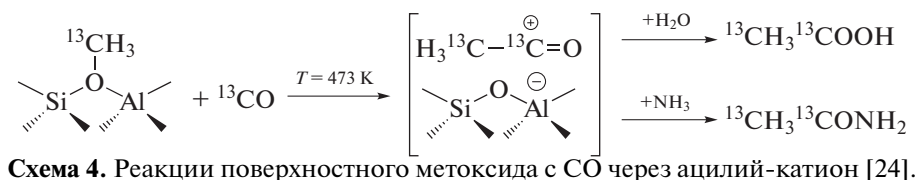


Схема 4. Реакции поверхностного метоксида с CO через ацилий-катион [24].

Реакции метилирования алкенов. Реакции метилирования алкенов метанолом/ДМЭ явились объектом многочисленных исследований. Были предприняты усилия [14] для выяснения предпочтительности протекания метилирования по прямому (метоксидному) или согласованному (соадсорбционному) механизму (схема 5). В согласованном механизме метанол и олефин адсорбируются на одном кислотном центре и взаимодействуют с образованием аддукта и восстановлением активного центра. В случае прямого механизма метанол или ДМЭ дегидратируются, образуя метокси-частицы, участвующие в реакции с олефинами.

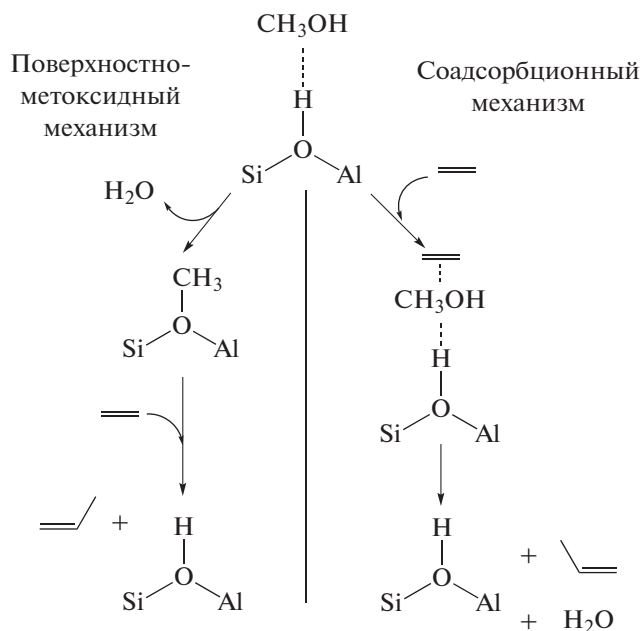


Схема 5. Механизм метилирования алкенов: слева — с участием поверхностного метоксида, справа — согласованный механизм с образованием аддукта [14].

Для определения механизма взаимодействия алкена с метанолом Свелле и др. [14, 32, 33] была изучена кинетика метилирования олефинов ^{13}C -метанолом на HZSM-5. Хилл и др. [34, 35] в качестве метилирующего агента на цеолитах H-ZSM-5, H-BEA, H-FER и H-MOR использовали ДМЭ. Исследователи пришли к выводу, что реакция метилирования в интервале температур 320–713 К имеет первый порядок по олефинам и нулевой порядок по метилирующему агенту (метанол или ДМЭ).

Сравнение скоростей метилирования всех четырех изомеров бутена в отсутствие C_4 -изомеризации на H-ZSM-5 и H-BEA [34] показало, что реакционная способность олефинов в реакции метилирования зависит от количества заместителей у двойной связи олефина, стабилизирующих промежуточные карбокатионы за счет индуктивного эффекта. Расчетные данные, выполненные методом DFT на фрагменте цеолитной структуры (46T-кластер) подтвердили, что метилирование олефинов C_2 – C_4 протекает по прямому механизму.

При этом кажущаяся энергия активации уменьшается с ростом размера олефина, а константа скорости увеличивается [36, 37].

На основании изучения взаимодействия олефинов с ^{13}C -метанолом в кинетических экспериментах, DFT-вычислений и микрокинетического моделирования [38] установлено, что на цеолитах HZSM-22 при температурах выше 600 К и общем давлении ниже 0.1 МПа преобладает прямой механизм, а при низких температурах (или высоких давлениях) согласованный.

Следует отметить, что в силу высокой реакционной способности метоксидов активационный барьер для реакций с алкенами /аренами относительно невысок [39–42]. Используя 4T-кластер (один атом Al и три атома Si) Вос и др. [39] сравнили два механизма, по которым может протекать метилирование бензола: диссоциативный (через метоксид) и ассоциативный (соадсорбционный комплекс) и пришли к выводу о преимущественном протекании реакции по первому механизму. Эти выводы согласуются с [40], где показано, что энергия активации диссоциативного механизма метилирования этилена на 50 кДж /моль ниже энергии активации по ассоциативному механизму.

Проведены теоретические оценки эффективности метилирования олефинов ДМЭ и метанолом: на основании расчета 4T-кластера показано, что ДМЭ по сравнению с метанолом более эффективен при метилировании пропилена [39, 41], но менее эффективен в случае этилена [40].

Недавние расчеты метилирования этилена поверхностным интермедиатом (метоксидом) на цеолитах H-ZSM-5, H-FER, H-BEA, H-MOR и H-SHA, проведенные методом DFT, показали, что взаимодействие метоксида с этиленом на цеолите протекает, вероятно, через два переходных состояния [43]. Одно из состояний — циклопропановое кольцо, другое — первичный карбокатион, образующийся после раскрытия циклопропанового кольца и стабилизирующийся внутри 8-членных каналов цеолита.

Реакции метилирования ароматических соединений (электрофильное замещение). В реакции алкилирования ароматических соединений ДМЭ, как метилирующий агент, по сравнению с метанолом, является более активным [39, 41, 44]. По данным [45] алкилирование бензола с ДМЭ на катализаторе ZSM-5 при температуре 350°C приводит к образованию ароматических соединений состава C_7 – C_9 . Известно, что добавление Zn к цеолиту ZSM-5 в значительной степени промотирует образование различных ароматических соединений таких, как: толуол, ксилол и ароматические углеводороды C_9 в ароматизации метанола и ДМЭ [46].

В [47] исследовали влияние добавок цинка к цеолитам HZSM-5 и HZSM-11 на алкилирование бензола ДМЭ в реакторе с неподвижным слоем

Таблица 1. Алкилирование бензола ДМЭ на катализаторах 6Zn/ZSM-5 (обр. 1) и 6Zn/ZSM-11 (обр. 2) по данным [47]*

К-р	Конверсия, %		Селективность, %			Селективность по жидким продуктам, %							
	ДМЭ	бензол	СГ	СУГ	жидк.	толуол	ксилол	ЭБ	ЭТ	ТМБ	ДЭБ	C ₁₀ A	C ₅ -C ₆
1	100	40.88	0.55	1.34	98.01	43.69	22.48	7.91	5.23	5.17	0.82	6.55	1.19
2	100	46.04	0.39	0.92	98.89	43.60	27.97	5.91	4.22	7.42	0.45	6.02	0.67

* Условия реакции: 350°C, 0.1 МПа, весовая нагрузка по ДМЭ 1 ч⁻¹, расход N₂ 50 мл/мин, бензол/ДМЭ 2 моль/1 моль. Время работы 4 ч; СГ – сухой газ, СУГ – сжиженный углеводородный газ, ЭБ – этилбензол; ПБ – пропилбензол; ЭТ – этилтолуол; ТМБ – триметилбензол, ДЭБ – диэтилбензол; А – ароматика; C₅-C₆ – парафины.

катализатора. Перед опытом катализатор активировали при 500°C в токе азота, а после охлаждения до 350°C в реактор вводили ДМЭ и бензол. В реакции метилирования бензола ДМЭ катализатор на основе ZSM-11 показал большую активность и стабильность, по сравнению с катализатором на основе ZSM-5, особенно в отношении селективности по ксилолу и триметилбензолу. Как видно из представленных авторами данных (табл. 1), основным продуктом является толуол. Среди ксилолов основным является *m*-ксилол, который может быть получен либо непосредственно при взаимодействии бензола с промежуточным поверхностным метоксидом, образующимся при контакте ДМЭ с кислотным центром цеолита [45], либо при метатезисе толуола. Авторы предполагают, что ксилол легче выходит из микропор ZSM-11, чем из микропор ZSM-5, с чем и связан рост селективности в случае ZSM-11. Отмечено, что ароматизация ДМЭ на 6Zn/ZSM-5 приводит к образованию ароматических соединений (ксилол является основным продуктом с выходом 37.8%) [47].

Карбонилирование ДМЭ. Жидкофазные реакции карбонилирования метанола или ДМЭ оксидом углерода с получением уксусной кислоты и метилацетата, протекающие в присутствии растворимых карбонильных комплексов родия или иридия, изучены подробно в [48–50]. В промышленности более 50% всей производимой уксусной кислоты получают карбонилированием метанола в присутствии растворимых карбонильных комплексов родия или иридия и иодидных промоторов при давлении 3–4 МПа (процесс Монсанто).

Фуджимото с сотр. [51] впервые сообщил о карбонилировании метанола в уксусную кислоту на цеолитах и высказал предположение об участии в реакции промежуточных поверхностных метоксидов. В [51–55] показано, что карбонилирование метанола и ДМЭ СО протекает на кислотных цеолитах и кластерах полиоксиметаллатов, но при этом отмечалась дезактивация и протекание побочных реакций с образованием углеводов.

В [56, 57] изучали получение уксусной кислоты из синтез-газа на катализаторе Rh/NaY при температуре 523 К, давлении 1 МПа. Селектив-

ность по уксусной кислоте составляла 56% при соотношении СО/Н₂ равном 1 и 67% при соотношении СО/Н₂ равном 3, но конверсия при этом не превышала 1–2%.

В работах Иглесиа с сотр. [58] описаны реакции карбонилирования ДМЭ в метилацетат в интервале температур 423–463 К на цеолитах с различными силикатными модулями (отношение Si/Al): H-MOR (10 : 1 и 45 : 1), HFER (33.5 : 1), H-ZSM5 (12.5 : 1). Максимальная скорость образования метилацетата достигается на катализаторе H-MOR (10 : 1) при селективности 99% (парциальные давления реагентов, кПа: 0.93 СО, 20 ДМЭ, 50 Ar). На рис. 1 приведены временные зависимости скорости образования метилацетата и метанола на цеолите H-MOR при 438 К в реакции карбонилирования ДМЭ при различной предобработке [25].

Как видно из рисунка, если цеолит предварительно не обрабатывали ДМЭ, наблюдается индукционный период. Это позволило авторам сделать вывод о взаимодействии ДМЭ с БКЦ цеолита с образованием метанола и поверхностных метильных групп при предобработке цеолита ДМЭ. Таким образом, после предобработки поверхность цеолита оказывается насыщенной метоксидами. Образовавшийся при карбонилировании метанол может провзаимодействовать с другими БКЦ цеолита, давая также метильную группу и Н₂O. При стационарном протекании реакции карбонилирования часть молекул метанола покидает реактор прежде, чем они прореагируют с БКЦ цеолита.

Влияние добавления воды к смеси ДМЭ/СО показано на рис. 2: при введении воды уменьшается скорость образования метилацетата, но увеличивается скорость образования метанола. При этом, как с добавлением воды, так и без него, ни уксусной кислоты, ни других продуктов обнаружено не было. После прекращения подачи воды скорости синтеза метилацетата и метанола в течение 4 ч возвращаются к первоначальным значениям. Причины эффекта обсуждены ниже.

Так, методом ИК-спектроскопии исследована адсорбция ДМЭ и СО на цеолите H-MOR и установлено присутствие на поверхности проме-

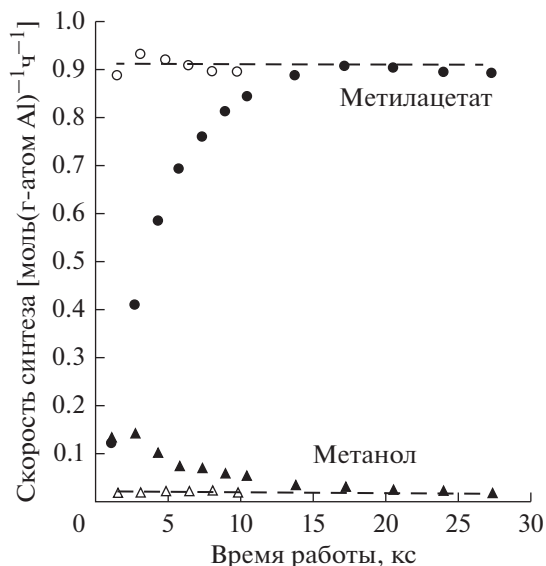


Рис. 1. Скорости образования метилацетата (●, ○) и метанола (▲, △) на цеолите H-MOR, 438 К в реакции карбонилирования ДМЭ. Эксперименты без предобработки цеолита ДМЭ – темные символы, с предобработкой и последующей продувкой 2 ч He – светлые символы. Парциальные давления реагентов, кПа: 93 CO, 20 ДМЭ, 50 Ar. Согласно [25].

жуточных интермедиатов таких, как SiOCH_3^- , COCH_3^- -группы, а также льюисовских кислотных центров двух типов [25].

Скорость образования метилацетата при карбонилировании ДМЭ линейно растет с ростом давления CO и не зависит от давления ДМЭ (рис. 3). Как видно, в присутствии 0.5 кПа воды, скорость образования метилацетата резко падает. Таким образом, молекулы ДМЭ и воды конкурируют за активные центры на поверхности цеолита и вода

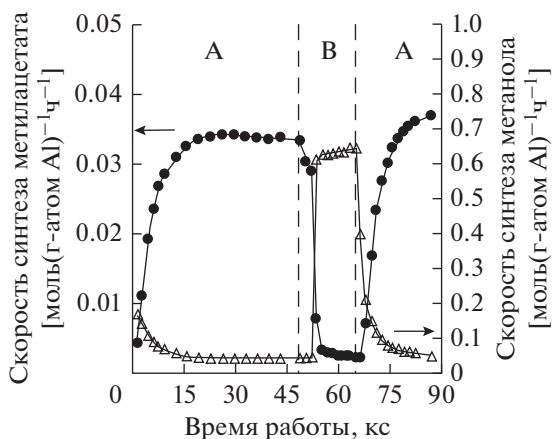


Рис. 2. Скорости синтеза метилацетата (●) и метанола (△) в реакции карбонилирования ДМЭ (26 кПа ДМЭ, 123 кПа CO) до (А) и после добавки 1.1 кПа H_2O (В). Цеолит H-MOR, 423 К. Согласно [25].

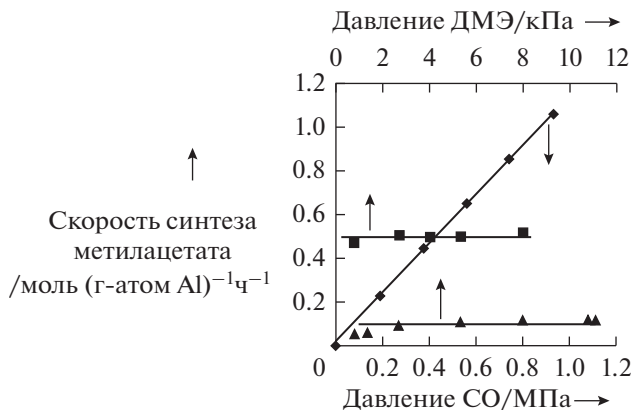


Рис. 3. Влияние парциальных давлений ДМЭ при 0.5 МПа CO, 438 К (квадраты – 0 кПа H_2O ; треугольники: 0.5 кПа H_2O) и CO (ромбы – 2–16 кПа ДМЭ, 438 К) на скорость образования метилацетата. Цеолит H-MOR (Si/Al равно 10 : 1). Согласно [26].

ингибирует БКЦ, что и является причиной влияния воды (рис. 2).

Скорость синтеза метилацетата пропорциональна давлению CO и не изменяется при вариации давления ДМЭ, как в отсутствие воды, так и в ее присутствии (0.5 кПа воды) [26]. То есть, небольшая часть активных центров в выбранных условиях в присутствии воды сохраняет поверхностные CH_3^- -группы, не изменяясь количественно при вариации давления ДМЭ. Первый порядок по CO означает, что взаимодействие поверхностных метокси-частиц, образовавшихся из ДМЭ, протекает с участием молекул CO либо из

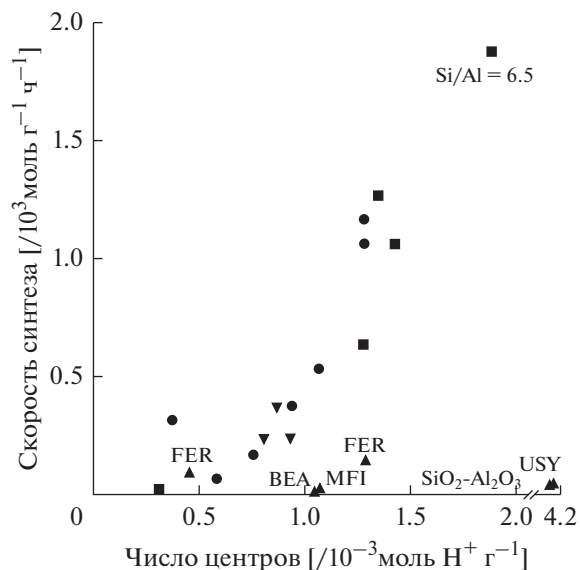


Рис. 4. Зависимость скорости карбонилирования ДМЭ (скорости синтеза метилацетата) от общего количества центров H^+ (БКЦ) для ряда цеолитов согласно [58].

газовой фазы, либо слабо адсорбированных на поверхности. Нулевой порядок по ДМЭ связан с тем, что соответствующие активные центры полностью заняты метоксидами.

Следовательно, вода может ингибировать скорость синтеза метилацетата вследствие конкурен-

ции с СО за активные центры или за счет уменьшения реакционной способности поверхностных метоксидов по отношению к СО. Последовательность элементарных шагов процесса карбонилирования ДМЭ на кислотных цеолитах, предложенная в [25], представлена на схеме 6:

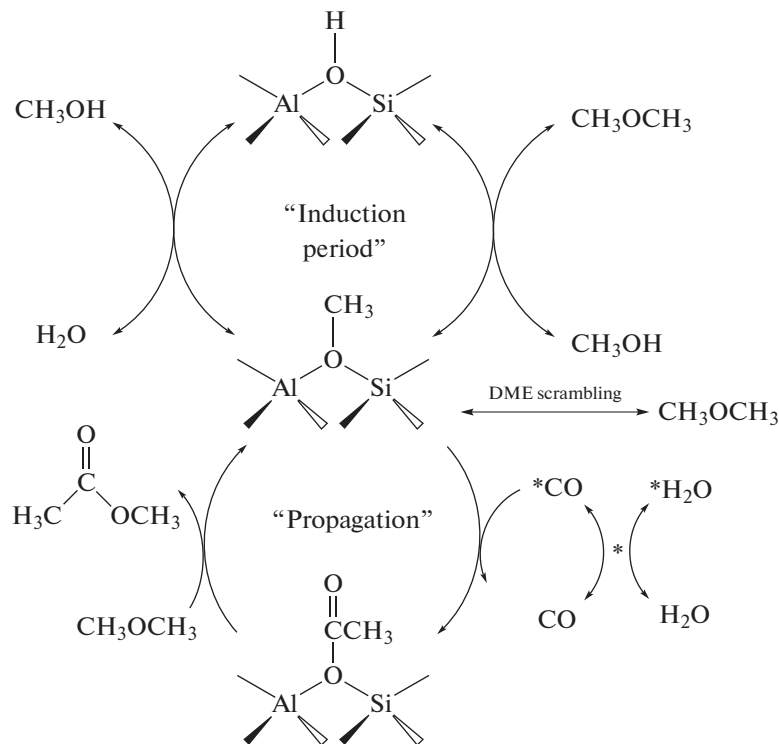


Схема 6. Предполагаемые элементарные стадии карбонилирования ДМЭ на кислотных цеолитах [25].

Приведенный авторами механизм карбонилирования ДМЭ (схема 6) отражает взаимодействие ДМЭ с БКЦ цеолита с образованием промежуточных поверхностных метоксидов (стадия “induction period”). В экспериментах с изотопными исследованиями авторы показали, что происходит обмен между адсорбированными метильными частицами и метильными группами ДМЭ (стадия “DME scrambling”). Последующая реакция поверхностных метоксидов с СО приводит к образованию промежуточных поверхностных ацилий-катионов (стадия “propagation”), которые последовательно реагируют с ДМЭ, давая метилацетат и регенерируя метильные интермедиа-ты. Стадия образования ацильных катионов является лимитирующей. При взаимодействии ацильного катиона с водой образуется уксусная кислота. Предложенный в [25] механизм карбонилирования ДМЭ подтверждается теоретическими расчетами на основе кластеров [59].

Согласно приведенному механизму, в реакции карбонилирования ДМЭ принимают участие два типа центров цеолита. Первый тип – центры, стабилизирующие протоны, метильные и ацильные группы, и второй тип – СО-связывающие цен-

тры, на которых могут адсорбироваться, как СО, так и ДМЭ.

Авторы [58] нашли, что активность катализаторов коррелирует с их кислотностью. Скорость образования метилацетата увеличивается с увеличением количества БКЦ (рис. 4).

Синтез метилацетата карбонилированием ДМЭ на различных цеолитах рассматривался также в [60–62]. Карбонилирование ДМЭ изучали на Н-формах феррьерита (FER) с различным отношением Si/Al [60]. Реакцию проводили при 220°C, давлении 0.1 МПа, объемной скорости 2000 л/(кг_{кат}/ч) в течение 30 ч, используя смесь, содержащую, об. %: 5 ДМЭ/45 СО/50 N₂. Анализ метанола, ДМЭ, МА, УВ выполняли хроматографически с использованием пламенно-ионизационного детектора. Конверсию ДМЭ и распределение продуктов рассчитывали, исходя из баланса по углероду. В табл. 2 приведен выход и селективность образования метилацетата при карбонилировании ДМЭ на феррьеритах с различным отношением Si/Al: 8.2, 11.4, 14.1, 15.5 в описанных выше условиях.

Временные зависимости производительности по МА представлены на рис. 5.

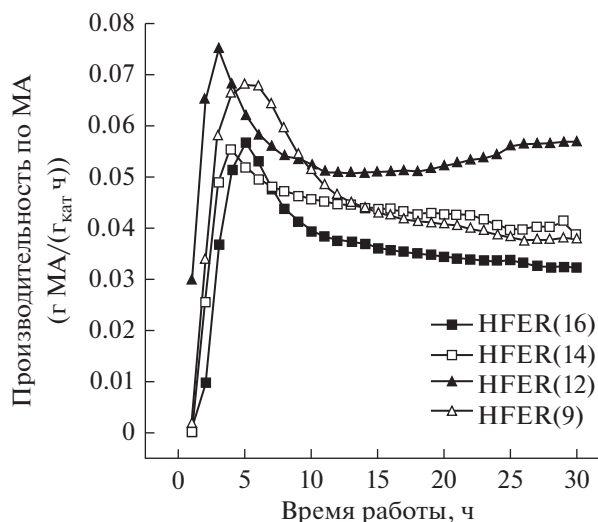


Рис. 5. Производительность по МА для различных Н-феррьеритов согласно [60].

Как видно из приведенной табл. 2, максимальную конверсию и селективность в синтезе метилацетата из ДМЭ показывает цеолит с модулем 11.4 (12). Этот цеолит (рис. 5) после начального периода работает достаточно стабильно. Наличие начального участка разработки у всех катализаторов связано, по нашему мнению, с процессом насыщения поверхности цеолита метокси-частицами, образующимися из ДМЭ.

Согласно [61], метилацетат в качестве основного продукта наблюдался на Н-мордените (Н-MOR) при карбонилировании ДМЭ. На рис. 6 приведены соответствующие температурные зависимости конверсии ДМЭ и выхода метилацетата.

Как видно из рис. 6а, конверсия ДМЭ увеличивается с ростом температуры, достигая 100% при ~513 К. Производительность по метилацетату максимальна при 493 К – 1020.4 ммоль (кг кат)⁻¹ ч⁻¹, но при дальнейшем повышении температуры падает, поскольку падает селективность (рис. 6б). Среди продуктов карбонилирования ДМЭ в интервале температур 453–493 К присутствует незначительное количество CO₂. Селективность по CO₂ значительно возрастает выше 513 К, при этом появляется метан, и, согласно [63], появляются УВ. Кроме того, при этих температурах на кис-

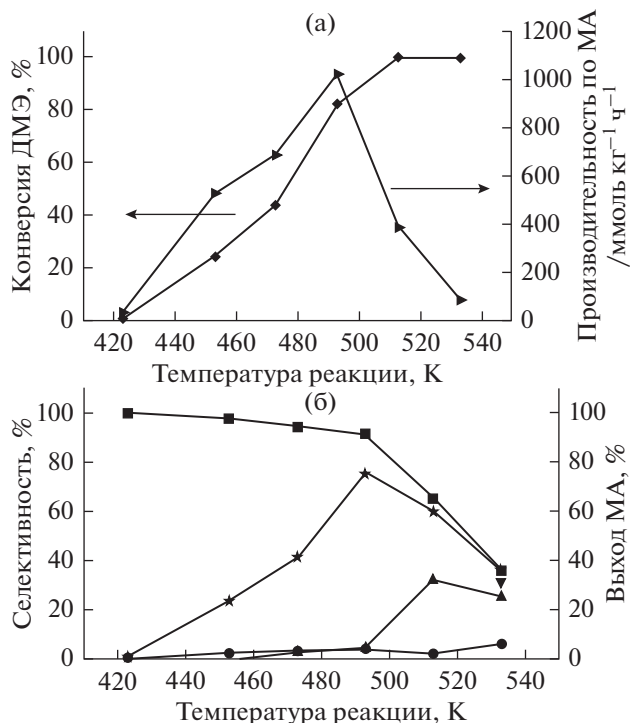


Рис. 6. Влияние температуры карбонилирования ДМЭ: а) конверсия ДМЭ (◆), выход метилацетата (▲); б) селективность образования метилацетата (■), этилацетата (●), CH₄ (▼), CO₂ (▲) и выход метилацетата (★). Условия реакции: навеска цеолита Н-MOR – 0.5 г; состав исходного газа, об. %: ДМЭ/CO/Ar/He (1/47.4/1.6/50); расход 40 мл мин⁻¹; давление 1.5 МПа. Согласно [61].

лотных центрах цеолита ДМЭ может распадаться на CO, H₂ и CH₄ [64, 65]. В продуктах карбонилирования ДМЭ наблюдалось присутствие в незначительных количествах этилацетата (рис. 6б), образование которого возможно при взаимодействии метилацетата и поверхностного метила.

В [62] карбонилирование ДМЭ проводили на цеолите HZSM-35 при температуре 473 К, используя смесь (об. %) ДМЭ/CO/N₂/He (5/50/2.5/42.5), расход 12.5 мл/мин. При этом в течение 5 ч наблюдалась разработка катализатора с ростом конверсии ДМЭ от 4 до 10% и ростом селективности по метилацетату с 61 до 94%. HZSM-35 показывает большую стабильность и селектив-

Таблица 2. Каталитическая активность Н-феррьеритов с различным отношением Si/Al в карбонилировании ДМЭ

Отношение Si/Al, (маркировка)	Конверсия ДМЭ в начальный период, %	Выход МА, %	Селективность образования, мол. %		
			CH ₄	метанол	МА
8.2 (9)	12.6	11.8	1.1	5.6	93.3
11.4 (12)	17.6	16.7	1.6	3.7	94.7
14.1 (14)	13.4	12.3	1.2	6.7	92.1
15.5 (16)	11.3	10.1	2.9	6.5	90.6

ность по метилацетату по сравнению с Н-морденином.

На скорость карбонилирования сильно влияет топология цеолита, плотность ОН-групп в цеолите и присутствие воды, ингибирующей активные центры цеолитов [58]. Показано, что 8-MR каналы цеолита предпочтительнее для реакции карбонилирования ДМЭ, по сравнению с каналами 10-MR (FER) и 12-MR (MOR). По мнению авторов [58], по-видимому, это связано со стабилизацией ацетилподобных переходных состояний в узких каналах цеолитов, а по мнению авторов [33] — с протеканием реакций коксова-

ния и образования ароматики в более широких каналах цеолитов. Теоретический анализ показал, что каталитические свойства 8-MR-каналов зависят не только от размера пор, в которых локализованы активные центры, но и от ориентации метокси-частицы в канале пор [59].

Механизм карбонилирования ДМЭ, рассмотренный выше (схема. 4), был подтвержден методом твердотельной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{13}C для твердых солей гетерополикислот (ГПК), промотированных Ir, Rh, Pd, Mn, Co, Ni, Fe и нанесенных на SiO_2 [66–70]. Реакция начинается с образования поверхностного метоксида (схема 7).

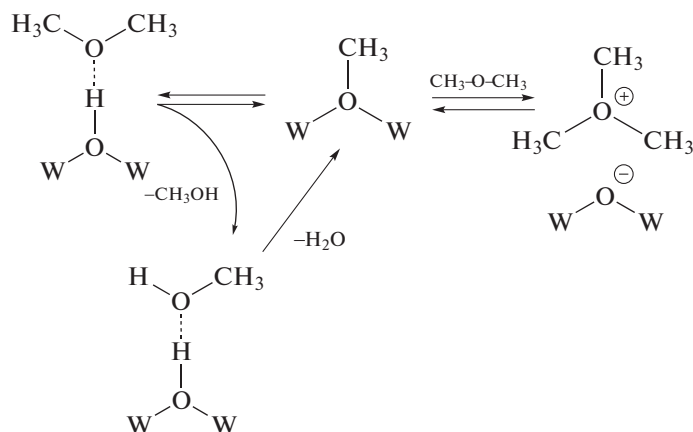


Схема 7. Механизм образования метоксидов из ДМЭ на поверхности вольфрамсодержащих ГПК при 293–423 К [69].

Важно отметить, что промотирование ГПК родием или платиной не оказывает заметного влияния на процесс конверсии диметилового эфира. Активация связи С–О в ДМЭ осуществляется на БКЦ ГПК с образованием поверхностных метоксидов, связанных с анионом Кеггина ($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) [71–73].

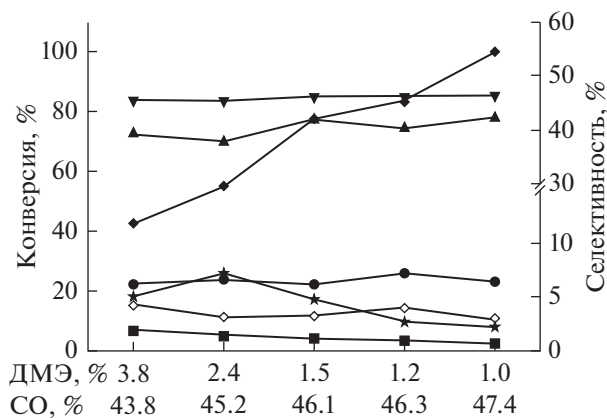


Рис. 7. Влияние состава реакционного газа на конверсию СО (■) и ДМЭ (♦) и селективность образования метанола (▼), этанола (▲), МА (★), этилацетата (◇), CO_2 (●). Согласно [90].

В процессе карбонилирования на $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ до 400 К СО и ДМЭ превращаются, независимо друг от друга в карбонилы родия и метоксиды. Начиная с 400 К происходит постепенное взаимодействие карбонил родия и метоксидов с образованием ацетатных фрагментов и небольшого количества уксусной кислоты [74, 75]. Необходимо отметить, что в ЯМР-экспериментах не наблюдается превращение поверхностного ацетата в целевой продукт карбонилирования — метилацетат ($\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_3$), который селективно образуется в реальном каталитическом эксперименте в проточном реакторе. Это обусловлено особенностями проведения ЯМР-эксперимента (запаянная стеклянная ампула для регистрации спектров и отсутствие в системе свободного ДМЭ, который мог бы при взаимодействии с поверхностным ацетатом давать метилацетат, регенерируя при этом метоксиды).

Взаимодействие между поверхностным ацетатом и ДМЭ на катализаторе $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ со структурой Кеггина является конечной стадией карбонилирования ДМЭ, в результате которой образуется целевой продукт (метилацетат) и восстанавливается интермедиат реакции (метокси-частица) (схема 8).

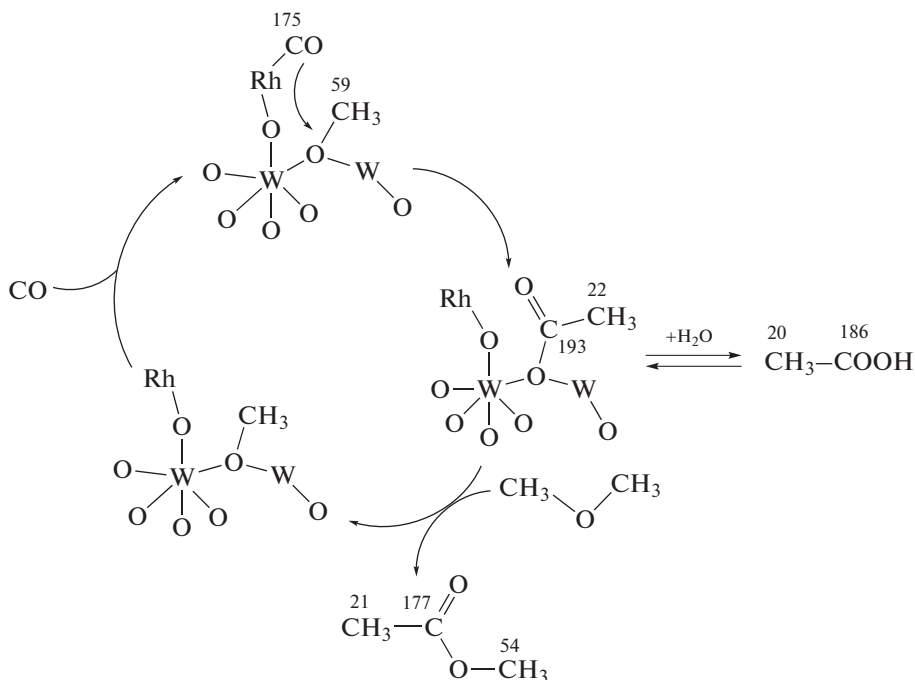


Схема 8. Взаимодействие карбониллов родия с поверхностными метоксидами – ключевая стадия механизма карбонилирования ДМЭ на ГПК Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ со структурой Кеггина [70]. Цифрами обозначены химические сдвиги частот соответствующих связей в миллионных долях (м.д.).

Важно отметить, что для изученной гетерополиоксиды со структурой Кеггина взаимодействии между метоксидами и карбонилами металлов протекает при температурах ≥ 423 К, в то время как их образование, а также реакция поверхностных ацетатов с ДМЭ идут при более низких температурах – 293–423 К. Вероятнее всего, внедрение СО по связи С–О в метоксиде является лимитирующей стадией процесса карбонилирования.

Активация С–О-связи в ДМЭ протекает на сильных БКЦ ГПК с образованием поверхностных метоксидов, тогда как в ходе химической адсорбции СО образуются металл-карбонильные комплексы. Родий (или платина) не участвуют в активации ДМЭ. Роль металла в этих каталитических системах состоит в захвате СО из газовой фазы и переносе его к центру активации ДМЭ – кислотной ОН-группе ГПК. В свою очередь, структу-

ра ГПК Cs₂HPW₁₂O₄₀ позволяет расположить эти два различных центра в непосредственной близости друг от друга, например на двух соседних атомах кислорода аниона Кеггина (мостиковом и терминальном), что облегчает взаимодействие между интермедиатами реакции – карбонилем металла и метоксидом.

В присутствии промотора CH₃I температура карбонилирования ДМЭ снижается с 423–473 до 373–423 К и авторы [69] связывают это с изменением механизма реакции. В отсутствие CH₃I при карбонилировании ДМЭ на ГПК лимитирующей стадией реакции является взаимодействие между карбонилем родия и метоксидом. Эти интермедиаты образуются на разных центрах: БКЦ и родии. Добавление же CH₃I к реакционным продуктам открывает новые пути реакции (схема 9):

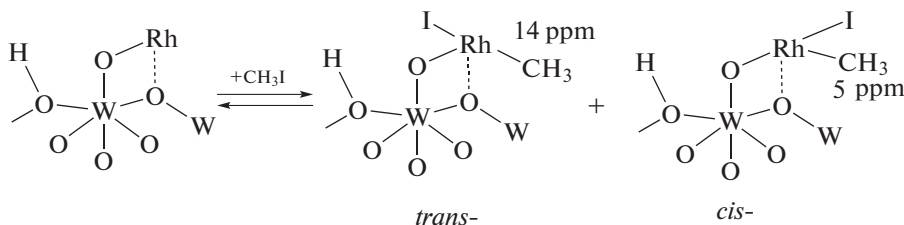


Схема 9. Активация иодистого метана на Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀ [69]. Цифрами обозначены химические сдвиги частот соответствующих связей.

Взаимодействие промежуточного реакционного комплекса метилиод-родия с CO приводит к образованию промежуточного комплекса $\text{CH}_3\text{-Rh-CO}$, который перегруппировывается с образованием Rh-ацетила. Быстрая

миграция ацетильной группы от родия к ОН-группам Rh на ГПК дает начало образованию ацетатной группы, прикрепленной к структуре $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, одновременно с генерацией HI (схема 10).

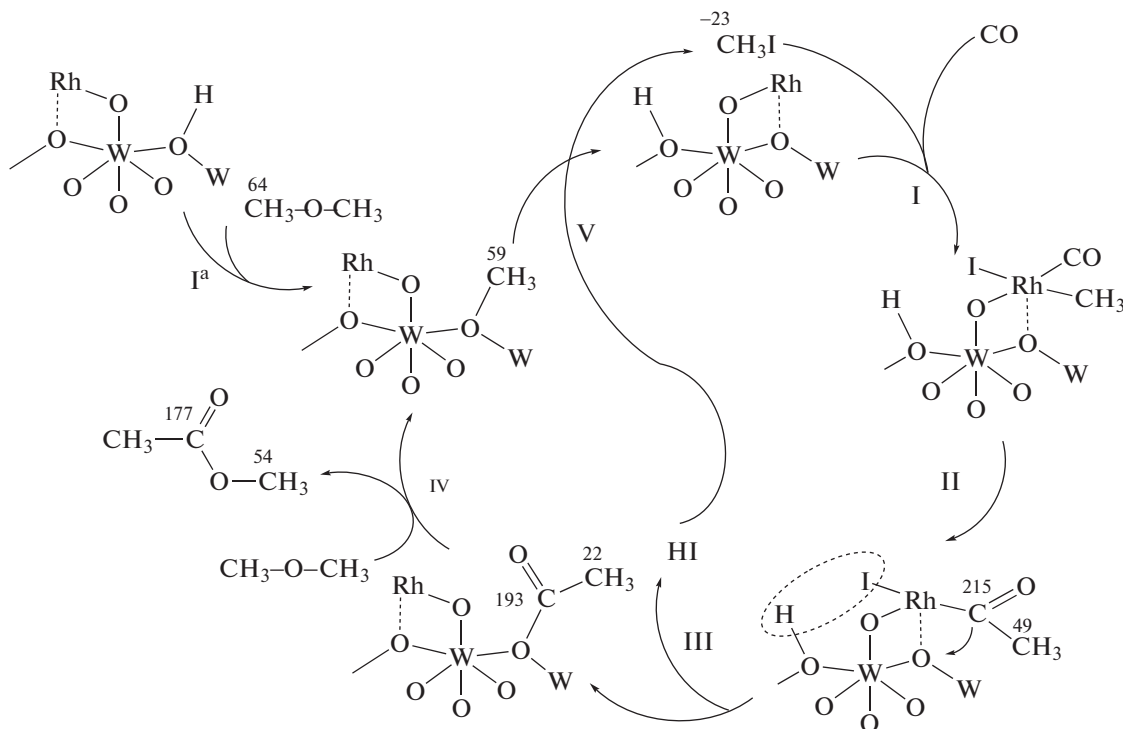


Схема 10. Механизм карбонилирования диметилового эфира на $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ в присутствии промотора метилиодида [69]. Цифрами обозначены химические сдвиги частот соответствующих связей.

СИНТЕЗ ЭТАНОЛА ИЗ ДМЭ

В настоящее время этанол, широко применяющийся в качестве растворителя, промышленного сырья, топлива или присадок к топливу [76], получают в основном двумя способами: брожением кукурузы или других пищевых продуктов и каталитическим гидрированием этилена, получаемого, как правило, из нефти [77, 78]. В связи с нехваткой продовольствия и снижением запасов нефти важной задачей является разработка синтеза этанола из других источников. Получение этанола из синтез-газа по реакции $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ было бы наиболее желаемым методом.

Прямой синтез этанола из синтез-газа пытались осуществить на модифицированных Fe или Co-катализаторах синтеза Фишера–Тропша [79, 80], модифицированных медных катализаторах [81–83], сульфидных Mo- [84, 85] и Rh-катализаторах [86, 87]. Однако до настоящего времени в указанных исследованиях не достигнута высокая селективность образования этанола.

В литературе имеются сведения о синтезе этанола из ДМЭ и синтез-газа [61, 88–92]. Так, впервые синтез этанола из ДМЭ и синтез-газа был разработан и осуществлен в [92]. Для синтеза использовали двухреакторную реакционную систему. На первой стадии на H-MOR-цеолите осуществляли карбонилирование ДМЭ в метилацетат (МА). Продукты реакции, полученные на первой стадии (в том числе МА), подвергались гидрированию на Cu/Zn оксидном катализаторе во втором реакторе. Влияние температуры на гидрирование метилацетата на Cu/Zn оксидном катализаторе показано в табл. 3. Как видно, на первой стадии на мордените достигается практически полная конверсия ДМЭ, а на второй стадии при 453 К селективность образования этанола достигает максимального значения.

Отношение метанола к этанолу при 453 К соответствует стехиометрии реакции гидрирования метилацетата (1 : 1). С ростом температуры это отношение превышает 1, что говорит о появлении дополнительной реакции образования метанола. Так, образование метанола из синтез-газа уже при относительно невысоких температурах (423–443 К)

Таблица 3. Влияние температуры реактора гидрирования МА в двухреакторной схеме синтеза этанола из ДМЭ и синтез-газа* [92]

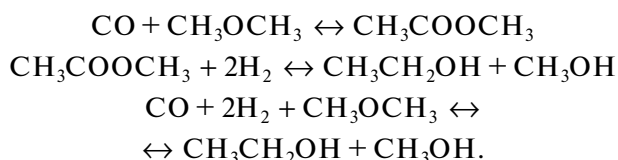
Температура, К	Конверсия ДМЭ, %	Селективность образования, %				
		МА	CO ₂	CH ₄	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
413	99.6	80.9	3.1	0	6.7	9.3
453	98.5	7.3	8.9	0	41.9	41.9
493	99.5	3.3	9.6	0	53.6	33.3
533	99.5	1.2	14.5	0.3	52.3	31.1
573	99.5	0.4	41.6	14.1	37.2	6.7

* Условия проведения процесса. Реактор 1: 1.5 МПа, 493 К, нагрузка 20 мл/мин, отношение СО/ДМЭ 46.7, навеска морденита 0.5 г. Реактор 2: 1.5 МПа, подача Н₂ 20 мл/мин, навеска Cu/Zn оксидного катализатора 0.5 г.

протекает, согласно [93, 94], на Cu/ZnO катализаторах. Подъем температуры до 573 К приводит к распаду спиртов с образованием CO₂ и CH₄.

Согласно [95], на Cu/Al₂O₃/ZnO-катализаторе при 200°С, низком давлении и малом времени контакта этанол дегидрируется и основным продуктом является ацетальдегид. При повышении давления до 2–3 МПа получается главным образом этилацетат, селективность образования которого достигает 80% при конверсии этанола 65%.

В [90] предложено технологическое решение синтеза этанола из ДМЭ и синтез-газа, в котором два процесса, рассмотренных в [92], объединены в одном реакторе. Полная реакция может быть описана следующими уравнениями:



В [90] обсуждаются варианты двухслойной и смешанной загрузок катализаторов (Н-морденита и Cu/ZnO) для синтеза этанола из ДМЭ и синтез-газа. В случае двухслойной загрузки в реактор сначала загружали Cu/ZnO-катализатор, располагая выше, первым по ходу сырья, морденит. При оптимальной температуре процесса 493 К конверсия ДМЭ достигла 100%, в то время как на смешанной загрузке при различных весовых соотношениях (0.5, 1 и 2) катализаторов НМОР/(Cu/ZnO) конверсия ДМЭ находилась в пределах 6–7%. В условиях двухслойной загрузки катализатора были найдены наиболее оптимальные условия карбонилирования ДМЭ в метилацетат и гидрирования образовавшегося метилацетата в этанол: температура 493К, навеска Н-МОР 0.5 г; навеска Cu/ZnO 0.5 г; состав подаваемой смеси ДМЭ/СО/Аг/Н₂ (1.0 : 47.4 : 1.6 : : 50.0); давление 1.5 МПа; общая скорость потока 40 мл мин⁻¹. В продуктах реакции содержание метанола и этанола составило 46.3 и 42.2% соответственно. При этом в небольших количествах

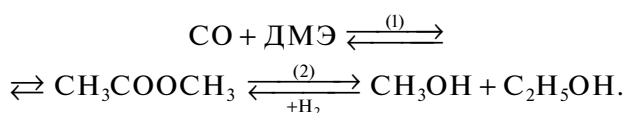
наблюдалось образование метилацетата, этилацетата и CO₂.

На конверсию ДМЭ влияет содержание ДМЭ в реакционной смеси [90]: когда содержание ДМЭ увеличивается с 1 до 3.8 об. %, конверсия ДМЭ падает с 100 до 42.5% (рис. 7). По мнению авторов [90], изменение конверсии ДМЭ связано с изменением отношения СО/ДМЭ.

Как видно из рисунка, селективности по этанолу и метанолу близки и не зависят от концентрации ДМЭ. На рис. 8. приведены данные по влиянию давления на карбонилирование ДМЭ в двухстадийной схеме.

С увеличением давления от 1.5 до 5.0 МПа наблюдается рост конверсии ДМЭ (с 31.7 до 54.6%), что отражает влияние роста давления СО на скорость синтеза МА. Снижение селективности образования МА (с 3.4 до 0.7%) с ростом давления указывает на то, что высокое парциальное давление Н₂ в реакционной смеси ускоряет гидрирование МА.

Образование спиртов можно представить, по мнению авторов, первоначальным карбонилированием ДМЭ в слое Н-МОР-катализатора с образованием метилацетата, последующее гидрирование которого в слое Cu/ZnO-катализатора приводит к образованию метанола и этанола, как представлено ниже:



Метанол может быть потенциальным источником этанола. Не превратившийся метанол может быть легко отделен от этанола и подвергнут дегидратации в ДМЭ на кислотных центрах цеолита.

В случае физически смешанного катализатора (Н-МОР и Cu/ZnO) основным продуктом реакции в тех же условиях является метанол, причем конверсия ДМЭ около 6%. В реакционном газе ввиду высокой концентрации синтез-газа, СО гидрируется в метанол на катализаторе Cu/ZnO.

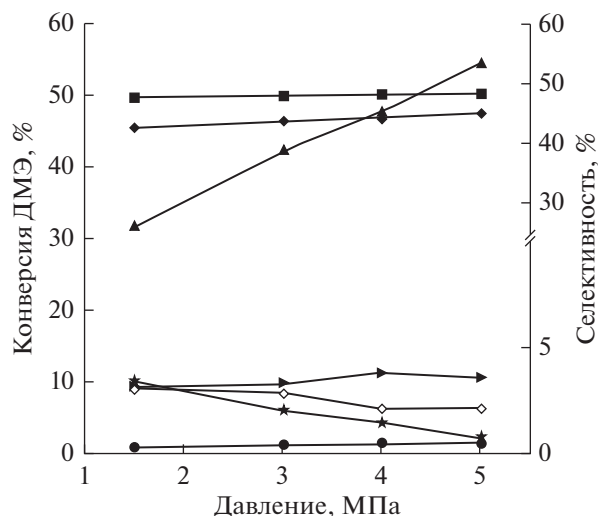


Рис. 8. Влияние давления на конверсию СО (●) и ДМЭ (▲) и селективность образования метанола (■), этанола (◆), МА (★), этилацетата (◇), СО₂ (►). Условия реакции: температура 493 К; навеска Н-MOR 0.5 г; навеска Cu/ZnO катализатора 0.5 г, состав подаваемой смеси ДМЭ/СО/Аг/Н₂ (1.0/47.4/1.6/50.0); общая скорость потока 160 мл/мин. Согласно [90].

Конкурентная адсорбция между метанолом и ДМЭ за кислотные центры цеолита препятствует в этом случае протеканию карбонилирования ДМЭ.

В [96] изучено получение этанола гидрированием метилацетата на Cu/ZnO-катализаторе и в варианте двухслойной загрузки (морденит : Cu/Zn-оксидный катализатор) в карбонилировании ДМЭ СО из синтез-газа. Оптимальная температура карбонилирования ДМЭ составила 493 К. В табл. 4 приведены данные по конверсии ДМЭ и селективности по продуктам. В отсутствие синтез-газа конверсия ДМЭ составила 1.2%; при этом гл. обр. получают такие УВ, как СН₄, С₂Н₄ и С₃Н₈, обычно образующиеся в процессе превращения ДМЭ в олефины на цеолитах типа Н-MOR [97]. После ввода синтез-газа конверсия ДМЭ увеличилась до 21.5% и почти с 100% селективностью образовался метилацетат.

При этом в продуктах реакции не наблюдается образования СН₄, С₂Н₄ и С₃Н₈, что указывает на предпочтительность протекания в выбранных условиях карбонилирования ДМЭ по сравнению с процессом превращения его в олефины. При загрузке в реактор второго слоя – Cu–Zn-катализатора, конверсия ДМЭ увеличивается, но зависит от мольного соотношения выбранного Cu–Zn-катализатора (оптимально Cu/Zn 48.8/51.2).

В [98] для синтеза этанола из ДМЭ и синтез-газа использовали цеолит Н-MOR, промотированный металлами (Pt, Pd или Ru) и катализатор Cu/ZnO. Синтез этанола осуществляли в реакторе, описанном в [96]. Авторы предполагали, что

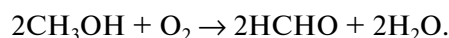
промотирование цеолита металлом увеличит адсорбцию СО на центрах металла и, тем самым, увеличит скорость реакции. Как известно, обязательной стадией реакции карбонилирования является атака СО метильных частиц, образовавшихся на БКЦ цеолита из ДМЭ [26]. СО может быть активирован на металлических центрах, расположенных по соседству. Следовательно, конверсия ДМЭ должна была бы увеличиваться за счет увеличения скорости внедрения СО. Но в случае пропитки цеолита Н-MOR солями Ru и Pd селективность по этанолу уменьшается с 31.6 до 24.4 и 24.8%, соответственно (см. табл. 5) по сравнению с исходной двухслойной загрузкой Н-MOR и Cu/ZnO.

С другой стороны, пропитка Pt цеолита Н-MOR увеличивает конверсию ДМЭ по сравнению с исходным цеолитом Н-MOR. В табл. 6 приведены данные по влиянию содержания платины в цеолите на конверсию ДМЭ и селективность по продуктам в случае двухслойной загрузки.

Как видно, увеличение в Н-MOR содержания платины до 0.4 мас.% повышает конверсию ДМЭ, не влияя на селективность образования спиртов. Дальнейшее увеличение содержания платины на цеолите приводит к уменьшению содержания этанола в продуктах реакции.

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДМЭ

Получение формальдегида из ДМЭ. Основной промышленный метод получения формальдегида – окисление метанола по реакции:



Реакция проводится при атмосферном давлении на серебросодержащем катализаторе при температуре 650°C. Это хорошо освоенный технологический процесс и 80% формальдегида получается именно этим методом. Более перспективен способ, основанный на использовании железомолибдатных катализаторов. Реакция проводится при 300°C, при этом степень превращения метанола составляет 99% [99, 100].

В [101–106] исследована каталитическая конверсия ДМЭ в формальдегид на нанесенных оксидах MoO_x и VO_x. Хорошо диспергированные оксиды металлов присутствуют на носителе преимущественно в виде двумерных структур. В [103] реакцию окисления проводили в кварцевом микрореакторе с неподвижным слоем катализатора (0.3 г), разбавленного кварцевым порошком (1 г) в интервале температур 500–550 К. Парциальное давление компонентов реакционной смеси, кПа: 80 ДМЭ, 18 O₂ и 2 N₂. Показано, что ДМЭ превращается с высокой селективностью в формальдегид при 500 К на катализаторах MoO_x–ZrO₂ и увеличение покрытия ZrO₂ оксидом молибдена приводит к росту селективности образования формальдегида.

Таблица 4. Влияние типа катализатора на синтез этанола из ДМЭ и синтез-газа* [96]

Катализатор	Конверсия ДМЭ, %	Селективность образования, мол. %				
		CH ₃ OH	EtOH	MeOAc	EtOAc	газ
HMOR ^a	1.2	0	0	0	0	100 ^a
HMOR ^b	21.5	0	0	100	0	0 ^b
HMOR + Cu-Zn-с ^b	27.9	47.7	31.5	3.2	1.7	15.9 ^b
HMOR + Cu _{0.4} -Zn _{0.6} ^b	49.7	49.6	37	4.4	2.2	6.8 ^b

* Условия реакции: навеска H-MOR 0.5 г, время реакции 2 ч, температура 493 К;

а) давление 0.1 МПа; реакционный газ, об. %: 95 N₂/5 ДМЭ, нагрузка по реакционному газу – 89 мл/мин, газ^a: CH₄, C₂H₄, C₃H₈ и т.д.; б) давление 1.5 МПа; навеска Cu-Zn-содержащего катализатора 0.5 г; состав реакционного газа, об. %: Ar 1.42/ДМЭ 2.83/CO 45.75 /H₂ 50. Газ^b: CO₂; MeOAc – метилацетат; EtOAc – этилацетат; EtOH – этанол.

Таблица 5. Синтез этанола на катализаторах H-MOR и Cu/ZnO* [98]

Катализатор	Конверсия ДМЭ, %	Селективность образования, мол. %				
		CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CO ₂	MA	этилацетат
H-MOR и Cu/ZnO	21	48.7	31.6	15.9	2.2	1.7
Ru/H-MOR и Cu/ZnO	23.7	57	24.4	15.6	1.9	1.2
Pd/H-MOR и Cu/ZnO	23.6	55.4	24.8	16.1	2	1.7
Pt/H-MOR и Cu/ZnO	32.7	51	28.7	17.3	1.8	1.3

* Условия реакции: 493 К, 1.5 МПа; навеска H-MOR 0.5 г, навеска Cu/ZnO 0.5 г, состав синтез-газа (об. %) Ar/ДМЭ/CO/H₂ равен 1.55/2.35/46.1/50.

Исследовано влияние парциального давления ДМЭ, O₂ и H₂O на скорость превращения ДМЭ и селективность на различных образцах MoO_x/ZrO₂ со структурами MoO_x или ZrMo₂O₈. Наблюдаемые кинетические закономерности для всех образцов практически не отличались.

С увеличением времени контакта скорость превращения ДМЭ снижается слабо, но уменьшается селективность образования формальдегида и метанола, увеличивается селективность по

метилформиату (MF) и оксидам углерода (CO_x), тогда как диметоксиметан (DMM) присутствует в следовых количествах во всем интервале времен контакта (рис. 9).

Экстраполяция же селективностей по CH₃OH, HCHO, MF, CO_x к нулевому времени контакта показывает, что начальные селективности отличны от нуля и это свидетельствует об образовании этих продуктов непосредственно из ДМЭ. С увеличением времени контакта формальдегид, явля-

Таблица 6. Влияние содержания платины в цеолите на конверсию ДМЭ и селективность по продуктам* [98].

Содержание платины, вес. %	Конверсия ДМЭ, %	Селективность образования, мол. %				
		MeOH	EtOH	CO ₂	MA	EA
0	21.0	47.7	31.6	13.2	3.2	4.4
0.2	30.0	48.7	32.1	12.8	3.2	3.3
0.4	35.2	50.8	32.6	11.8	3.1	1.6
0.6	35.5	52.3	27.8	14.9	3.2	1.7
0.8	36.4	52.8	27.21	15.9	2.7	1.5
1.0	32.7	32.7	28.7	17.3	1.8	1.3

* Условия реакции: 493 К, 1.5 МПа; навеска Pt/H-MOR 0.5 г, навеска Cu/ZnO 0.5 г, состав синтез-газа (об. %) Ar/ДМЭ/CO/H₂ равен 1.55/2.35/46.1/50.

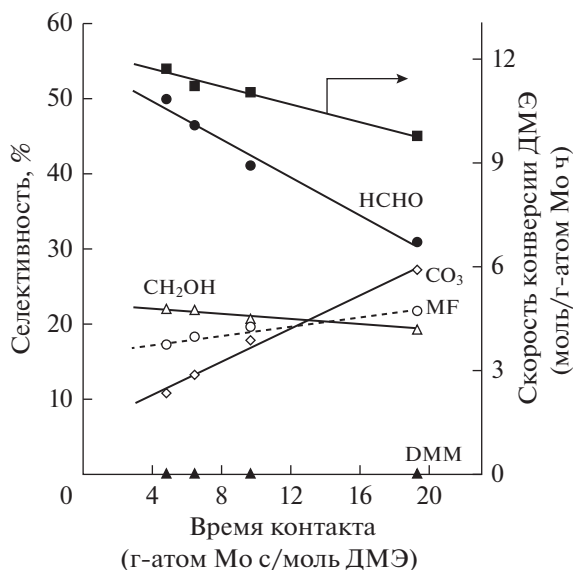


Рис. 9. Влияние времени контакта на превращение ДМЭ и селективность по продуктам. Парциальное окисление ДМЭ при 513 К на катализаторе $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$, предварительно обработанном при 773 К смесью, кПа: 80 ДМЭ, 18 O_2 , 2 N_2 . Согласно [103].

ющийся первичным продуктом, принимает участие во вторичных реакциях: увеличивается селективность по метилформиату и CO_x . Изменение времени контакта мало влияет на селективность выхода метанола, что указывает на его меньшую, по сравнению с формальдегидом, реакционную способность во вторичных реакциях. Образование метанола, по мнению авторов, можно представить, как реакцию переноса водорода между двумя адсорбированными CH_3O^* -частицами с образованием молекул метанола и формальдегида.

Общая схема реакций, протекающих при парциальном окислении ДМЭ на нанесенных оксидах MoO_x , приведена на схеме 11.

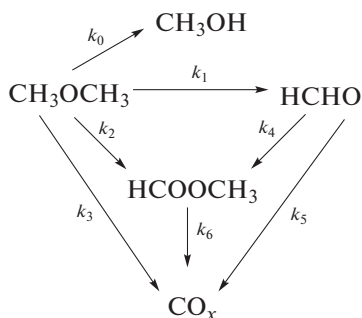


Схема 11. Первичные и вторичные реакции при окислительной конверсии ДМЭ на нанесенных оксидах MoO_x [101].

Схема отражает первичные реакции превращения ДМЭ в CH_3OH , НСНО , МФ и CO_x и вторичные реакции превращения формальдегида в метилформиат, CO_x . Скорость превращения ДМЭ

увеличивается с увеличением в определенном диапазоне поверхностной плотности оксидов молибдена MoO_x . Порядок скорости реакции по O_2 близок к нулевому, тогда как для ДМЭ изменяется от первого при низких давлениях (<40 кПа) до нулевого при высоких давлениях (>60 кПа).

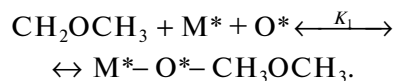
Для исследования механизма реакции окисления ДМЭ в формальдегид на $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ авторы [105], кроме исследования кинетики использовали еще кинетический изотопный обмен и изотопные маркировку/обмен в сочетании с ИК-спектроскопией *in situ*. При изучении продуктов окисления ДМЭ на $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ методом ИК-спектроскопии *in situ* на поверхности при низких давлениях зафиксированы метоксиды и физически адсорбированный ДМЭ. Повышение давления благоприятствует увеличению скорости конверсии ДМЭ и увеличению интенсивности полос, принадлежащих метоксидам.

На рис. 10 приведено влияние парциального давления ДМЭ на начальные скорости образования НСНО и CH_3OH при 513 К. Значения начальных скоростей получены путем экстраполяции измеренных скоростей к нулевому времени контакта. Как видно, скорости образования НСНО и CH_3OH при давлениях выше 150 кПа изменяются слабо.

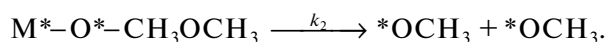
Влияние парциального давления O_2 (5–75 кПа) на выход НСНО показано на рис. 22 для двух парциальных давлений ДМЭ (20 и 150 кПа). При 20 кПа ДМЭ скорость образования НСНО практически нулевого порядка по O_2 и увеличивается с увеличением давления ДМЭ (рис. 11.)

Предполагаемая схема окисления ДМЭ в формальдегид [105] дана ниже. В ней O^* и M^* представляют решеточный кислород и металлический центр (Mo), связанный с кислородом решетки, $^*\text{OCH}_3$ – промежуточный метоксид, $^*\text{OH}$ – гидроксильную группу и * – кислородную вакансию решетки (восстановленный Mo – катион металла), соответственно.

1. На первой стадии протекает недиссоциативная хемосорбция ДМЭ:



2. Вторая стадия – необратимая диссоциация ДМЭ за счет его согласованного взаимодействия с решеточным кислородом и металлическим центром с образованием двух поверхностных $^*\text{OCH}_3$ групп:



3. Третья стадия – необратимая реакция отрыва водорода от поверхностной $^*\text{OCH}_3$ -группы соседним атомом кислорода с образованием кислородной вакансии (катиона металла), $^*\text{OH}$ -группы и формальдегида:

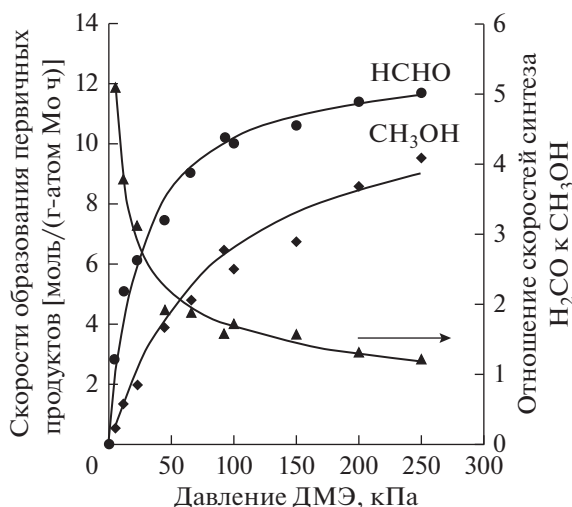
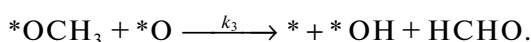
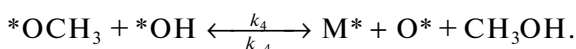


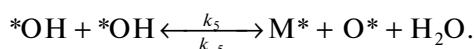
Рис. 10. Влияние парциального давления ДМЭ на скорость синтеза формальдегида и метанола на катализаторе 15.6 вес. % $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (7 ат. Мо/нм²). 18 кПа O_2 , 513 К. Согласно [105].



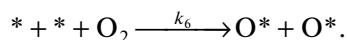
4. Четвертая стадия – обратимая реакция взаимодействия групп $*\text{OCH}_3$ и $*\text{OH}$ с образованием метанола:



5. Пятая стадия – обратимая реакция взаимодействия двух адсорбированных $*\text{OH}$ групп с образованием воды:



6. Шестая стадия – необратимое повторное окисление восстановленных центров Мо за счет хемосорбции O_2 :



Таким образом, образовавшиеся метокси-частицы могут реагировать либо с решеточным кислородом с образованием формальдегида, либо с поверхностной гидроксильной группой, образовавшейся при активации С–Н-связи метоксида, с образованием метанола.

При замене оксида Мо на оксид V наблюдаются высокие скорости окисления ДМЭ без изменения селективности выхода формальдегида [101].

Механизм реакции, предложенный для окисления ДМЭ, и полученные кинетические данные согласуются со спектроскопическими исследованиями, наблюдаемыми зависимостями давлений реагентов и изотопными исследованиями.

В отличие от [105], согласно [106], селективное окисление ДМЭ в формальдегид протекает по псевдонулевому порядку, как по ДМЭ, так и по

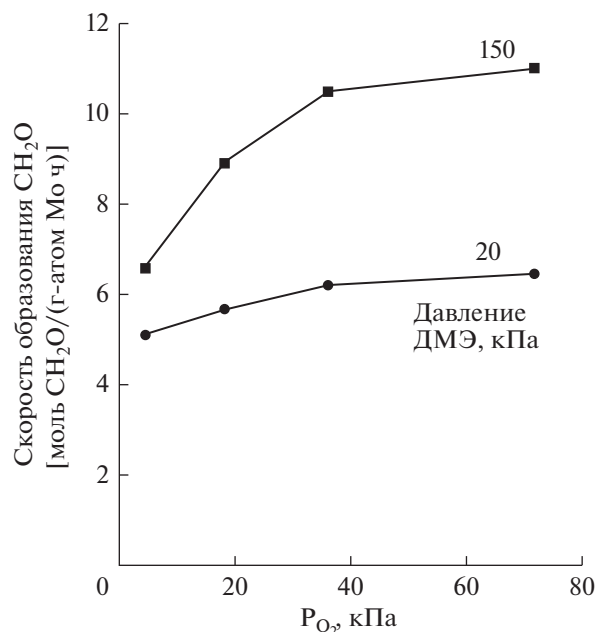


Рис. 11. Влияние парциального давления O_2 на скорость синтеза формальдегида на катализаторе 15.6 вес. % $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (7 ат. Мо/нм²). 513 К. Согласно [105].

кислороду на $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах.

Парциальное окисление ДМЭ изучено также на различных металлнанесенных катализаторах (носитель Al_2O_3) [107]. Конверсия ДМЭ увеличивалась в ряду $\text{Ni} > \text{Rh} > \text{Co} \gg \text{Ru} > \text{Fe} > \text{Pt} \gg \text{Ag}$. В то же время, селективность выхода формальдегида существенна только для серебросодержащего катализатора (46%).

Окисление ДМЭ в метилформиат. В промышленности метилформиат получают из метанола и оксида углерода в присутствии метилата натрия: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOOCH}_3$.

Низкотемпературное окисление ДМЭ в метилформиат с высокой селективностью было осуществлено в проточном реакторе с неподвижным слоем катализаторов $\text{MoO}_3\text{--SnO}_2$ с соотношением $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$ равным 1/1 [108]. В табл. 7 приведены данные по селективности продуктов каталитического окисления ДМЭ на $\text{MoO}_3\text{--SnO}_2$ -катализаторах, полученных различными методами.

Из табл. 7 видно, что катализатор, полученный методом соосаждения–пропитки, показал наибольшую селективность по метилформиату – 94.1%. На катализаторе, полученном методом соосаждения, селективность по метилформиату составила 72.7%, а на катализаторе, полученному механической смесью оксидов, – 18.7% (основным продуктом являлся метанол). Следует отметить, что конверсия ДМЭ на первом типе катализа-

Таблица 7. Влияние метода получения катализатора $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ на селективность образования метилформиата* [108]

Метод получения	Конверсия ДМЭ, %	Селективность образования, %						
		СО	CH_4	CO_2	ФА	метанол	МФ	ДММ
Механическая смесь	13.5	0.0	0.0	0.0	8.1	73.2	18.7	0.0
Соосаждение	10.8	0.0	0.0	0.0	16	9.6	72.7	1.7
Соосаждение-пропитка	33.9	0.0	0.0	0.0	3.2	0.7	94.1	2.1

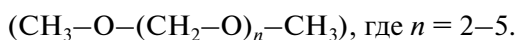
* Условия реакции: 160°C , атмосферное давление, отношение ДМЭ/ O_2 равно 1/1, объемная скорость 480 ч^{-1} , отношение $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$ равно 1/1. ФА – НСНО; МФ – НСOOCCH_3 ; ДММ – $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$.

тора, максимальна (33.9%) и в продуктах реакции отмечено полное отсутствие оксидов углерода.

В окислении ДМЭ в метилформиат участвуют несколько типов центров: кислотные, окислительно-восстановительные и основные. Кислотные и окислительно-восстановительные центры вовлечены в активацию и окисление молекулы ДМЭ, в то время как основные центры ответственны за образование метилформиата.

Таким образом, при участии активных центров из одной молекулы ДМЭ могут образоваться две поверхностные $^*\text{OCH}_3$ -группы: одна – непосредственно из молекулы ДМЭ, а вторая при взаимодействии метильной группы ДМЭ с решеточным кислородом катализатора [105]. Образовавшиеся $^*\text{OCH}_3$ -группы окисляются в формальдегид, а затем на основных центрах димеризуются в метилформиат.

Получение диметоксиметана окислением ДМЭ. В качестве присадок к топливам для снижения образования сажи необходимы кислородсодержащие соединения с низким давлением паров и относительно высокой вязкостью. В качестве таких могут быть использованы диметоксиметан (ДММ) и полиоксиметилен диметилвые эфиры



ДММ может быть получен ацетализацией смеси метанола и формальдегида на гетерогенных катализаторах [109]. Кроме того, существуют и другие пути синтеза ДММ такие, как прямой синтез из синтез-газа через гидрирование СО на Cu , Pd -цеолитных катализаторах [110], селективное окисление метанола [111–113], а также прямое окисление ДМЭ кислородом [113, 114] на ГПК со структурой Кеггина.

Для окисления ДМЭ в ДММ необходимы два типа центров: окислительно-восстановительные и кислотные. Окислительно-восстановительные центры с активными решеточными атомами кислорода катализируют окислительное дегидрирование ДМЭ в НСНО, в то время как кислотные центры H^+ принимают участие в ацетализации

НСНО и CH_3OH с образованием ДММ. Низкий выход ДММ из ДМЭ обусловлен прежде всего низкой концентрацией образующегося из ДМЭ на поверхности катализатора метанола. В этой связи целесообразен двухступенчатый синтез диметоксиметана из ДМЭ – конверсия ДМЭ в метанол и его превращение в ДММ, или использование непосредственно метанола.

Получение полиоксиметилендиметилового эфира. Полиоксиметилендиметилвый эфир (ПОМДМЭ) – серия соединений с общей формулой $\text{CH}_3\text{O(CH}_2\text{O)}_n\text{CH}_3$, как правило, с $1 \leq n \leq 8$, характеризуется высоким содержанием кислорода (от 42 до 51 мас. %) и высоким цетановым числом. Цетановое число для ПОМДМЭ с n , равным 3–8, выше 76. ПОМДМЭ синтезируют из метанола и формальдегида, параформальдегида или оксидопентана в присутствии следов серной или соляной кислоты в качестве катализатора. В [115] синтез ПОМДМЭ ($n = 3\text{--}8$) был осуществлен при 333–413 К, давлении 0.5–4 МПа из метанола и триоксиметилена в гомогенной реакции с использованием в качестве катализатора ионной жидкости, содержащей, например, катион имидазолия и сульфат в качестве аниона. Выход ПОМДМЭ был около 50%, а селективность составила 70–80%. Однако, процесс не реализован из-за дороговизны катализатора и трудности его отделения от продуктов.

Специалистами BASF осуществлен синтез ПОМДМЭ из метанола, ДММ, триоксиметилена и полиформальдегида в присутствии H_2SO_4 или $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ в качестве катализаторов, однако конверсия и селективность по ПОМДМЭ невысоки [116].

Существует ряд патентов по синтезу ПОМДМЭ, в которых ДМЭ использован в качестве источника формальдегида, но при этом выход ПОМДМЭ не превышает 10 мас. % [117, 118]. В патенте [119] приводятся данные о получении ПОМДМЭ из ДМЭ, триоксана в присутствии кислотного катализатора с добавкой небольшого количества воды (ок. 1 мас. % из расчета на реакционную смесь).

В случае серной кислоты выход продуктов составил 18%, а продукты представляли собой смесь олигомеров следующего состава: 58 мас. % с $n = 2$, еще 16 мас. % с $n = 3$, а остальное – олигомеры с $n \geq 4$. В случае использования в качестве катализатора ионообменной смолы Amberlite® IR 120 полученный продукт имел следующее распределение по составу ПОМДМЭ (мас. %): 19 ($n = 2$), 64 ($n = 3$), 1 ($n = 4$) и остальные ($n > 4$). Как видно из приведенных значений, замена серной кислоты на ионообменную смолу приводит к уменьшению ПОМДМЭ с $n = 4$. Это, по-видимому, связа-

но с более низким содержанием в ионообменной смоле кислотных центров (H^+), необходимых для протекания реакции олигомеризации.

Согласно [120], триоксан и параформальдегид на кислотных центрах диссоциируют на мономеры формальдегида, которые реагируют с метанолом с образованием ПОМДМЭ. Во время этого процесса на кислотных центрах может образоваться ДМЭ, что говорит о возможности использования ДМЭ вместо метанола в качестве исходного сырья.

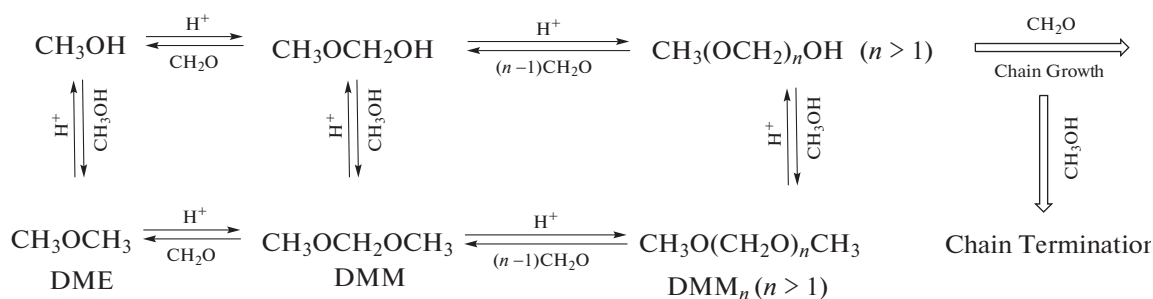


Схема 12. Предполагаемые пути синтеза ПОМДМЭ конденсацией метанола и триоксана [120].

Предполагаемые пути синтеза ПОМДМЭ конденсацией метанола и триоксана на сульфатированном оксиде железа приведены на схеме 12, из которой следует, что рост углеводородной цепи происходит во время реакции конденсации полуацеталей ($CH_3(OCH_2)_nOH$) с CH_2O с образованием $CH_3(OCH_2)_{n+1}OH$; в то время, как обрыв цепи происходит по реакции $CH_3(OCH_2)_nOH$ с CH_3OH с образованием ПОМДМЭ.

Таким образом, для синтеза ПОМДМЭ необходимо два типа соединений: первый – группа соединений, содержащая CH_2O в сегменте цепи (напр., 1,3,5-триоксан, параформальдегид или формальдегид) и другой тип соединений, представляющий CH_3 -группу (метанол, ДМЭ и ДММ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С учетом вышеизложенного, нами суммированы каталитические реакции взаимодействия различных реагентов с интермедиатами, генерируемыми из ДМЭ, представленные на общей схеме образования возможных продуктов из ДМЭ (схема 13).

При контакте ДМЭ с БКЦ образуются поверхностные промежуточные частицы CH_3^* , связанные ковалентной связью с атомами кислорода

решетки цеолита (метоксиды). Стабильность и активность этих интермедиатов определяются температурой и кислотностью катализатора. При комнатной температуре они являются долгоживущими устойчивыми частицами и сохраняют свою реакционную способность при повышении температуры до 473 К, оставаясь на поверхности цеолита даже при продувке инертным газом. При температурах выше 523 К в метоксидах H_3CO^* происходит удлинение связи С–О и они переходят в карбениевые ионы – чрезвычайно реакционноспособные интермедиаты, существующие, в основном, в виде переходных состояний в кислотно-катализируемых реакциях.

Реакции, показанные на схеме 13, условно можно разделить на две части. Реакции, представленные в верхней части схемы, предполагают взаимодействие поверхностного метоксида с различными нуклеофилами, а реакции, представленные в нижней части схемы, протекают с участием $*OCH_3$ -групп.

Поверхностные метоксиды, образовавшиеся при контакте с цеолитами из ДМЭ, могут взаимодействовать с такими реагентами, как алкены, ароматические соединения, СО и т.д. с образованием различных аддуктов. При этом реакции протекают за счет разрыва связи С–О в метоксиде.

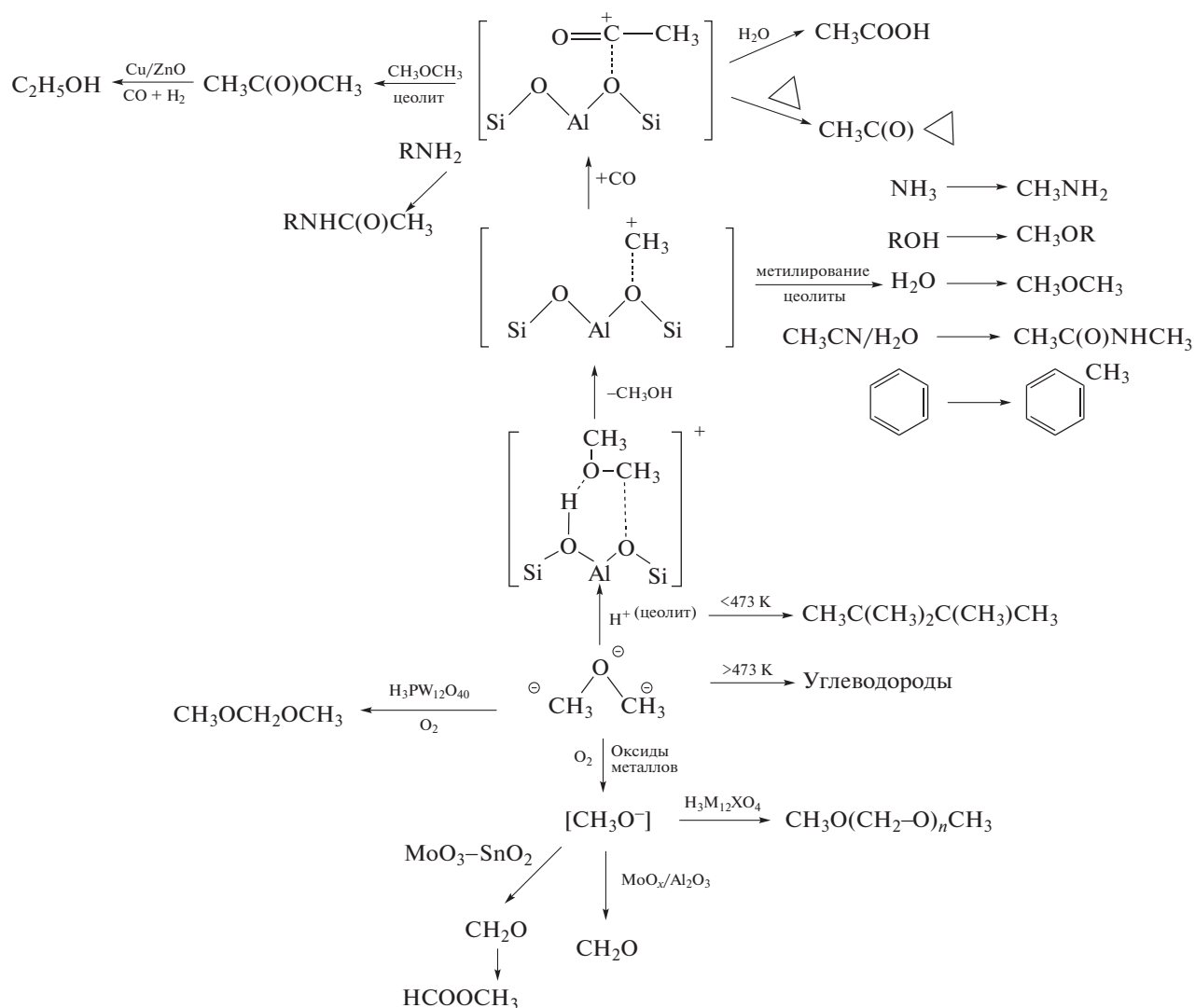


Схема 13. Схема образования возможных продуктов при взаимодействии ДМЭ с различными молекулами на кислотных гетерогенных катализаторах.

Среди реакций, для которых предполагается взаимодействие поверхностного метоксида с различными нуклеофилами, наиболее подробно изучена реакция карбонилирования ДМЭ. Участие промежуточных поверхностных ацилий-катионов и метоксидов и элементарные стадии реакции карбонилирования ДМЭ были постулированы Иглесиа [25], а прямое наблюдение интермедиатов CH_3^* и CH_3CO^* в условиях карбонилирования ДМЭ осуществлено в [121]. Показано, что высокие давления (0.5–3.0 МПа) и соответствующие температуры промотируют образование ацилий-катионов, в то время как низкие давления и высокие температуры благоприятствуют образованию олефинов и кокса. Вероятнее всего, в условиях реакции карбонилирования образовавшиеся ацилий-катионы могут участвовать в реакциях ацилирования алкенов с получением ненасыщенных кетонов, циклопропанов, фенолов и др., что и отражено на схеме 13.

Вторая группа реакций (нижняя часть схемы) связана с окислением ДМЭ на оксидах металлов и протекает с участием $^*\text{OCH}_3$ -групп. Образование метокси-групп, в этом случае, по-видимому, возможно, как из молекулы ДМЭ, так и при взаимодействии решетчатого кислорода катализатора с группой CH_3^* . Образовавшиеся $^*\text{OCH}_3$ -группы окисляются кислородом в формальдегид, димеризующийся затем на основных центрах в метилформиат.

Хотя и были предприняты попытки получения диметоксиметана и полиоксиметилэндиметилового эфира окислением ДМЭ на твердых солях гетерополикислот, но они до настоящего времени не получили развития из-за низкого выхода продуктов реакции. Вероятно, это обусловлено низкой концентрацией метанола, образующегося из ДМЭ на поверхности катализатора, и в этой реакции более рационально прямое применение метанола.

Во многих случаях метанол, как и ДМЭ, может служить источником получения поверхностных метоксидов, поскольку при его взаимодействии с кислотными центрами цеолитов также образуются промежуточные поверхностные метоксиды. Однако, при этом выделяется вода, ингибирующая кислотные центры гетерогенных катализаторов, в частности цеолитов, что делает для реакций с участием поверхностных метоксидов предпочтительным использование ДМЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haro P., Trippe F., Stahl R., Henrich E. // *Appl. Energy*. 2013. V. 108. P. 54.
2. Fornell R., Berntsson T., Åsblad A. // *Energy*. 2013. V. 50. P. 83.
3. Bhattacharya S., Kabir K.B., Hein K. // *Progr. Energy Combustion Sci.* 2013. V. 39. P. 577.
4. Khadzhiev S.N., Magomedova M.V., Peresyphina E.G. // *Petroleum Chemistry*. 2015. V. 55. P. 7.
5. Tian P., Wei Y., Ye M., Li Z. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 1922.
6. Hemelsoet K., Van der Mynsbrugge J., De Wispelaere K., Waroquier M., Van Speybroeck V. // *ChemPhysChem*. 2013. V. 14. P. 1526.
7. Ilias S., Bhan A. // *ACS Catal.* 2013. V. 3. P. 18.
8. Mokrani T., Scurrall M. // *Catal. Rev.* 2009. V. 51. P. 1.
9. Ramos E., Davin L., Angurell I., Ledesma C., Llorca J. // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. P. 2179.
10. Yang M., Men Y., Li S., Chen G. // *Appl. Catal. A*. 2012. V. 433–434. P. 26.
11. Lü J., Zhou S., Ma K., Meng M., Tian Y. // *Chinese J. Catal.* 2015. V. 36. P. 1295.
12. Khadzhiev S.N., Magomedova M.V., Peresyphina E.G. // *Petroleum Chemistry*. 2016. V. 56. P. 181.
13. Forester T.R., Howe R.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 5076.
14. Svelle S., Visur M., Olsbye U., Saepurahman V.M., Bjørgen M. // *Top. Catal.* 2011. V. 54. P. 897.
15. Ono Y., Mori T. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. 1981. V. 77. P. 2209.
16. Wang W., Jiang Y., Hunger M. // *Catal. Today*. 2006. V. 113. P. 102.
17. Wang W., Seiler M., Hunger M. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. P. 12553.
18. Wang W., Buchholz A., Arnold A., Xu M., Hunger M. // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 370. P. 88.
19. Wang W., Buchholz A., Seiler M., Hunger M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 15260.
20. Bosacek V. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 10732.
21. Bosacek V. // *Z. Phys. Chem.* 1995. V. 189. P. 241.
22. Bosacek V., Ernst H., Freude D., Mildner T. // *Zeolites*. 1997. V. 18. P. 196.
23. Jiang Y., Wang W., Marthala V.R.R., Huang J., Sulikowski B., Hunger M. // *J. Catal.* 2006. V. 238. P. 21.
24. Wang W., Hunger M. // *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. P. 895.
25. Cheung P., Bhan A., Sunley G.J., Law D.J., Iglesia E. // *J. Catal.* 2007. V. 245. P. 110.
26. Cheung P., Bhan A., Sunley G.J., Iglesia E. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 1617.
27. Jiang Y., Hunger M., Wang W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 11679.
28. Степанов А.Г. // *Успехи химии*. 1999. Т. 68. С. 619.
29. Treacy M.M.J., Marcus B.K., Bisher M.E., Higgins J.B. (Eds.) *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*. Materials Research Society: Warrendale PA. 1999. P. 2601.
30. Anderson M.W., Klinowski J. // *Nature*. 1989. V. 339. P. 200.
31. Anderson M.W., Klinowski J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 10.
32. Rønning P.O., Olsbye U., Kolboe S. // *J. Catal.* 2005. V. 234. P. 385.
33. Svelle S., Rønning P.O., Kolboe S. // *J. Catal.* 2004. V. 224. P. 115.
34. Hill I.M., Ng Y.S., Bhan A. // *ACS Catal.* 2012. V. 2. P. 1742.
35. Hill I.M., Hashimi S.A., Bhan A. // *J. Catal.* 2012. V. 291. P. 155.
36. Van Speybroeck V., Van der Mynsbrugge J., Vandichel M., Hemelsoet K., Lesthaeghe D., Ghysels A., Marin G.B., Waroquier M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 888.
37. Svelle S., Tuma C., Rozanska X., Kerber T., Sauer J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 816.
38. Brogaard R.Y., Henry R., Schuurman Y., Medford A.J., Moses P.G., Beato P., Svelle S., Norskov J.K., Olsbye U. // *J. Catal.* 2014. V. 314. P. 159.
39. Vos A.M., Nulens K.H.L., De Proft F., Schoonheydt R.A., Geerlings P. // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 2026.
40. Maihom T., Boefka B., Sirijaraensre J., Nanok T., Probst M., Limtrakul J. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 6654.
41. Svelle S., Kolboe S., Swang O., Olsbye U. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 12874.
42. Svelle S., Kolboe S., Olsbye U., Swang O. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. P. 5251.
43. Mazar M.N., Al-Hashimi S., Bhan A., Cococcioni M. // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. P. 19385.
44. Hill I. PhD Dissertation. Minnesota: University of Minnesota, 2013.
45. Széchenyi A., Solymosi F. // *Catal. Lett.* 2009. V. 127. P. 13.
46. Fang Y.W., Tang J., Huang X.C., Shen W.B., Song Y.B., Sun C.Y. // *Chinese J. Catal.* 2010. V. 31. P. 264.
47. Liu H., Wei H., Xin W., Song C., Xie S., Liu Z., Liu S., Xu L. // *J. Energy Chem.* 2014. V. 23. P. 617.
48. Li B., Xu J., Han B., Wang X., Qi G., Zhang Z., Wang C., Deng F. // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 5840.
49. Wu X.F., Neumann H. // *ChemCatChem*. 2012. V. 4. P. 447.
50. Li F., Chen B., Huang Z., Lu T., Yuan Y., Yuan G. // *Green Chem.* 2013. V. 15. P. 1600.
51. Fujimoto K., Shikada T., Omata K., Tominaga H. // *Chem. Lett.* 1984. V. 13. P. 2047.
52. Ellis B., Howard M.J., Joyner R.W., Reddy K.N., Padley M.B., Smith W.J. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1996. V. 101. P. 771.
53. Smith W.J. // *Pat. US 5420345*. 1995.
54. Stepanov A.G., Luzgin M.V., Romannikov V.N., Sidelnikov V.N., Zamaraev K.I. // *J. Catal.* 1996. V. 164. P. 411.
55. Xu Q., Inoue S., Tsumori N., Mori H., Kameda M., Tanaka M., Fujiwara M., Souma Y. // *J. Mol. Catal. A*. 2001. V. 170. P. 147.
56. Kuba S., Lukinskas P., Grasselli R.K., Gates B.C., Knozinger H. // *J. Catal.* 2003. V. 216. P. 353.
57. Martinez A., Prieto G., Arribas M.A., Concepcion P. // *Appl. Catal. A*. 2006. V. 309. P. 224.

58. *Bhan A., Allian A.D., Sunley G.J., Law D.J., Iglesia E.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 4919.
59. *Boronat M., Martinez-Sanchez C., Law D., Corma A.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 16316.
60. *Park S.Y., Shin C., Bae J.* // Catal. Comm. 2016. V. 75. P. 28.
61. *Li X., San X., Zhang Y., Ichii T., Meng M., Tan Y., Tsubaki N.* // ChemSusChem. 2010. V. 3. P. 1192.
62. *Liu J., Xue H., Huang X., Li Y., Shen W.* // Catal. Lett. 2010. V. 139. P. 33.
63. *Ki-Arvela P.M., Kubickova I., Snare M., Eranen K., Murzin D.Y.* // Energy Fuels. 2007. V. 21. P. 30.
64. *Faungnawakij K., Tanaka Y., Shimoda N., Fukunaga T., Kawashima S., Kikuchi R., Eguchi K.* // Appl. Catal. A. 2006. V. 304. P. 40.
65. *Semelsberger T.A., Ott K.C., Borup R.L., Greene H.L.* // Appl. Catal. B. 2005. V. 61. P. 281.
66. *Wegman R.W.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 947.
67. *Sardesai A., Lee S., Tartamella T.* // Energy Sources. 2002. V. 24. P. 301.
68. *Volkova G.G., Phyasova L.M., Salanov A.N., Kustova G.N., Yurieva T.M., Likhobolov V.A.* // Catal. Lett. 2002. V. 80. P. 175.
69. *Kazantsev M.S., Luzgin M.V., Volkova G.G., Stepanov A.G.* // J. Catal. 2012. V. 291. P. 9.
70. *Luzgin M.V., Kazantsev M.S., Volkova G.G., Wang W., Stepanov A.G.* // J. Catal. 2011. V. 277. P. 72.
71. *Ueda T., Tatsumi T., Eguchi T., Nakamura N.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 5391.
72. *Yang J., Janik M.J., Ma D., Zheng A.M., Zhang M.J., Neurock M., Davis R.J., Ye C.H., Deng F.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 18274.
73. *Zhang H.L., Zheng A.M., Yu H.G., Li S.H., Lu X., Deng F.* // J. Phys. Chem. C. 2008. 112. P. 15765.
74. *Luzgin M.V., Kazantsev M.S., Wang W., Stepanov A.G.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 19639.
75. *Luzgin M.V., Rogov V.A., Shmachkova V.P., Kotsarenko N.S., Stepanov A.G.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 10624.
76. *Pan X.L., Bao X.H.* // Chem. Commun. 2008. V. 47. P. 6271.
77. *Spivey J.J., Egbibi A.* // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 1514.
78. *Subramani V., Gangwal S.K.* // Energy Fuel. 2008. V. 22. P. 814.
79. *Pijolat M., Perrichon V.* // Appl. Catal. 1985. V. 13. P. 321.
80. *Okabe K., Yamada H., Hanaoka T., Matsuzaki T., Arakawa H., Abe Y.* // Chem. Lett. 2001. V. 30. P. 904.
81. *Sun X., Robert R.G.* // Appl. Catal. A. 2003. V. 247. P. 133.
82. *Liu Y., Murata K., Inaba M., Takahara I., Okabe K.* // J. Jpn. Petroleum Inst. 2010. V. 53. P. 15318.
83. *Liu Y., Murata K., Inaba M., Takahara I., Okabe K.* // Fuel. 2013. V. 104. P. 62.
84. *Bao J., Sun Z., Fu Y., Bian G., Zhang Y., Tsubaki N.* // Top. Catal. 2009. V. 52. P. 789.
85. *Xiang M., Li D., Qi H., Li W., Zhong B., Sun Y.* // Fuel. 2007. V. 86. P. 1298.
86. *Liu Y., Murata K., Inaba M., Takahara I., Okabe K.* // Catal. Today. 2011. V. 164. P. 308.
87. *Wang J., Zhang Q., Wang Y.* // Catal. Today. 2011. V. 171. P. 257.
88. *San X., Zhang Y., Shen W., Tsubaki N.* // Energy Fuel. 2009. V. 23. P. 2843.
89. *Zhang Y., San X., Tsubaki N., Tan Y., Chen J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 5485.
90. *Li X., San X., Zhang Y., Ichii T., Meng M., Tan Y.* // ChemSusChem. 2010. V. 3. P. 1192.
91. *Yang G., San X., Jiang N., Tanaka Y., Li X., Jin Q.* // Catal. Today. 2011. V. 164. P. 425.
92. *San X., Yang G., Zhang Y., Lu X., Tsubaki N.* // J. Jpn. Petroleum Inst. 2009. V. 52. P. 357.
93. *Tsubaki N., Ito M., Fujimoto K.* // J. Catal. 2001. V. 197. P. 224.
94. *Zhang Y., Yang R.Q., Tsubaki N.* // Catal. Today. 2008. V. 132. P. 93.
95. *Gao D., Feng Y., Yin H., Wang A., Jiang T.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 233. P. 349.
96. *Wang D., Yang G., Ma Q., Yoneyama Y., Tan Y., Han Y., Tsubaki N.* // Fuel. 2013. V. 109. P. 54.
97. *Zhao T.-S., Takemoto T., Tsubaki N.* // Catal. Commun. 2006. V. 7. P. 647.
98. *Lu P., Yang G., Tanaka Y., Tsubaki N.* // Catal. Today. 2014. V. 232. P. 22.
99. *Lefferts L., van Ommen J.G., Ross J. R.H.* // Appl. Catal. 1986. V. 23. P. 385.
100. *Tatibouet J.M.* // Appl. Catal. A. 1997. V. 148. P. 213.
101. *Liu H.C., Cheung P., Iglesia E.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 3795.
102. *Liu H.C., Cheung P., Iglesia E.* // J. Catal. 2003. V. 217. P. 222.
103. *Liu H.C., Cheung P., Iglesia E.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 4118.
104. *Liu H.C., Iglesia E.* // J. Catal. 2002. V. 208. P. 1.
105. *Cheung P., Liu H., Iglesia E.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 18650.
106. *Huang X., Li Y., Xu Y., Shen W.* // Catal. Lett. 2004. V. 97. P. 185.
107. *Wang S., Ishihara T., Takita Y.* // Appl. Catal. A. 2002. V. 228. P. 167.
108. *Liu G., Zhang Q., Han Y., Tsubaki N., Tan Y.* // J. Fuel Chem. Technol. 2013. V. 41. P. 223.
109. *Павленко Н.В., Кочкин Ю.Н., Власенко Н.В., Хоменко К.Н., Брей В.В.* // Теорет. и эксперим. химия. 2000. Т. 36. С. 111.
110. *Власенко Н.В., Кочкин Ю.Н.* // Ж. Прикл. Химии. 2003. Т. 76. С. 1658.
111. *Yuan Y.Z., Liu H.C., Imoto H., Shido T., Iwasawa Y.* // J. Catal. 2000. V. 195. P. 51.
112. *Yuan Y.Z., Iwasawa Y.J.* // Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 4441.
113. *Liu H.C., Iglesia E.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 10840.
114. *Zhang Q., Tan Y., Yang C., Han Y.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 263. P. 149.
115. *Cheng J., Tang Z., Xia C., Zhang X., Li Z.* Pat. China 101182367. 2008. Pat. US 7560599.
116. *Schelling H., Stroefel E., Pinkos R., Hauer A., Tebben G.-D., Hasse H., Blagov S.* // Pat. China 101048357. 2007.
117. *Hagen G.P., Spangler M.J.* // Pat. US 5959156. 1999.
118. *Hagen G.P., Spangler M.J.* // Pat. US 6392102. 2002.
119. *Stroefel E., Schelling H., Hasse H.* // Pat. DE 102005027690. 2006.
120. *Li H., Song H., Chen L., Xia C.* // Appl. Catal. B. 2015. V. 165. P. 466.
121. *Zhou H., Zhu W., Shi L., Liu H., Liu S., Ni Y., Liu Y., He Y., Xu Sh., Li L., Liu Z.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 417. P. 1.