

·基础理论研究·

含氮配体对气相氧化羰化合成碳酸二甲酯的影响

李 瑞^{a*}, 赵天生^b

(宁夏大学 a 研究生部; b 能源化工重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘 要:研究不同含氮配体对气相氧化羰化合成碳酸二甲酯负载铜催化剂性能的影响, 筛选出催化性能好、稳定性高的含氮配体. 实验结果表明, 吡啶的催化剂效果最好. 从 30 h 稳定性实验结果看: 甲醇的转化率为 28.3%、DMC 选择性 97.3%、时空收率为 165.3 g/(kg·h); 催化剂反应 10 h 达到活性最高, 较以前 8 h 有明显改善; 催化活性开始下降的时间也由 15 h 延长到 18 h

关键词:含氮配体; 碳酸二甲酯; 负载铜催化剂; 催化性能

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-0972(2008)04-0515-04

Effects of Nitrogen Ligands on Supported Copper Catalysts for Direct Vapor Phase Oxycarbonylation of Methanol

LI Rui^{a*}, ZHAO Tian-sheng^b

(a Graduate Department; b Key Laboratory of Energy Resources and Chemical Engineering of Ningxia, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: The effects of the nitrogen ligands, such as pyridine, methylpyridine, 2, 2'-bipyridine and ethylenediamine, on the activity and stability of the copper catalyst were investigated. The catalytic activities prepared by nitrogen ligand pretreatment decreased compared with the unpretreated support catalysts. This probably related to the disfavored effect of the coordination on the catalysts in a gas-solid reaction manner. The catalysts made by pyridine pretreatment and pore modified supports were superior to the catalysts of unmodified CBAC. Methanol conversion, DMC selectivity and the space-time-yield of DMC of the catalysts by HCl, pyridine pretreatment and pore modification were 28.3%, 97.3% and 165.3 g/(kg·h), respectively. Activity test of 30 h showed that pyridine pretreatment can prevent the loss of the active component and enhance the stability of the catalysts.

Key words: nitrogen ligands; DMC; loaded Cu catalyst; activity improvement

0 引言

碳酸二甲酯(DMC)的合成方法主要有液相法和气相法. 气相法以其便于工业化连续生产、催化剂可以重复使用等优点仍然是国内外研究的热点, 但制约气相法工业化的瓶颈仍然是负载铜催化剂的稳定性没有得到有效改善. 针对这一问题, 目前国内外研究单位主要采用的方法: 选择分子筛载体、含氯有机物预处理煤基活性炭(CBAC)载体和有机高分子改性 CBAC 载体, 但效果有限^[1-3]. 本课题组以氨水为浸渍溶液制备的 CuCl/AC 催化剂具

有较高的催化活性, 但 8 h 后活性会下降^[4]. 结合含氮配体中的 N 与 Cu 具有良好的配位作用, 且在液相氧化羰化反应中取得的较好效果^[5-7], 我们设计了两种方案将一系列含氮配体引入到固载催化剂的制备中, 并考察含氮配体对催化剂活性和稳定性的影响. 第一种方案: 通过含氮配体浸泡 CBAC 将含氮配体引入到载体中期望与 CuCl 形成配位键; 第二种方案: 将 CuCl 与含氮配体直接形成配合物, 然后浸渍到 CBAC 上制备催化剂, 并考察它们的催化活性.

收稿日期: 2008-03-03; 修订日期: 2008-05-21; * 通讯联系人, li_rui@nxu.edu.cn

基金项目: 宁夏回族自治区科技攻关项目(2000); 宁夏大学青年项目(QN20609)

作者简介: 李 瑞(1977-), 男, 宁夏吴忠人, 讲师, 硕士研究生, 主要从事 C1 化学研究.

1 实验部分

1.1 试剂

咪唑 (M)、2,2-联吡啶 (bipy)、吡啶 (Py), AR 级,上海化学试剂厂;乙二胺,北京化学试剂公司;

甲基吡啶,上海化学试剂厂;甲醇,天津化学试剂有限公司;CuCl₂市售分析纯.高压瓶装 CO、Air 气体的纯度均大于 99.9%.

1.2 配合物制备

乙二胺配合物的制备:称取一定量 CuCl₂(0.84 mol/L 盐酸处理)置于烧杯中,再加入乙二胺(分析纯)8 mL,摇匀,得到 [Cu(en)₂]²⁺ 配离子溶液;咪唑配合物的制备:分别称取一定量咪唑和 CuCl₂加入到 8 mL 无水乙醇中充分振荡;2,2-联吡啶配合物的制备:分别称取一定量 2,2-联吡啶和 CuCl₂(0.84 mol/L 盐酸处理)加入到 8 mL 无水乙醇中充分振荡得到配离子.

1.3 CBAC 载体预处理及孔修饰

称取一定量 CBAC 加入到吡啶、甲基吡啶、咪唑(乙醇)、2,2-联吡啶(乙醇)中常温浸泡 48 h,再将 CBAC 与液体分离并在 120 °C 条件下干燥 12 h 备用. CBAC 孔修饰条件:称取一定量 CuCl₂ 溶解在蒸馏水中,加入 CBAC,干燥 12 h,后在 800 °C 下通入 CO₂ 反应 2 h,冷却至室温,再用蒸馏水洗涤,120 °C 真空干燥 12 h 备用.

1.4 催化剂制备

用蒸馏水将盐酸稀释至一定浓度(0.84 mol/L),反复洗涤 CuCl₂(部分氧化),除去被氧化的氯化物,抽滤,分离后称量一定质量白色的 CuCl₂,加入一定体积的浓氨水,待完全溶解后等体积浸渍于预处理好的活性炭(CBAC)载体上,然后置于真空干燥器中,常温真空(真空度为 0.085 MPa)干燥 2 h,取出后在 120 °C 干燥箱中 12 h 烘干备用.

1.5 催化活性评价及产物分析

催化剂活性评价实验在连续流动固定床反应器中进行.气相产物用上海海欣生产的 GC2920 型气相色谱仪在线分析,TCD 检测器,采用 5A 分子筛柱(6 m)分离检测 CO、O₂ 和 N₂,采用 TDX-01 柱(1 m)分离检测 CO₂,归一化法定量.液相产物用 Shimadzu GC-16A 型气相色谱仪分析,TCD 检测器,色谱柱为 GDX2203(2 m),产物选择性基于甲醇计算.所有液相产物经 Shimadzu GCMS2QP2010 型色质联用仪定性分析,DB2WAX 毛细管柱,相对分子质量检测范围 33~200.

2 结果与讨论

2.1 含氮配体预处理 CBAC 对催化性能的影响

按照第一种方案,由表 1 可知:CBAC 经吡啶浸泡后制备的催化剂反应指标最高,CH₃OH 转化率(X_{CH_3OH})为 19.5%、DMC 选择性(S_{DMC})为 90.6%、时空收率(Y_{DMC})为 111.6 g/(kg·h);其次是咪唑溶液浸泡 CBAC 后制备的催化剂;甲基吡啶浸泡 CBAC 制备的催化剂反应指标最低.实验结果表明:在含氮溶剂浸泡过程中,载体 CBAC 表面由于吸附了溶剂分子,其孔和孔容可能会变小,造成后续活性组分 CuCl₂浸渍的时候,不能在 CBAC 的内表面有效分散,从而引起活性下降,催化剂评价中前 3 h 的液收为浅蓝色间接印证了这一点.

表 1 含氮配体预处理 CBAC 对催化活性的影响

Tab 1 Effects of CBAC treated by nitrogen compound on the catalytic activity

Ligands	X_{CH_3OH} /%	X_{O_2} /%	X_{CO} /%	S_{DMC} /%	Y_{DMC} /(g·(kg·h) ⁻¹)	S_{MF} /%	S_{DMM} /%	X_{CO_2} /%	m_{H_2O} /%
No impregnation	22.5	19.8	6.2	92.3	131.2	3.7	4.0	2.1	10.1
咪唑	16.2	10.3	6.5	89.7	91.9	7.0	3.3	1.2	10.6
吡啶	19.5	27.7	13.9	90.6	111.6	6.4	3.0	2.4	13.2
甲基吡啶	10.9	3.5	3.5	92.7	64.2	3.8	3.4	0.5	5.9
2,2-联吡啶	12.0	22.0	3.0	90.0	68.0	7.1	3.1	1.9	10.9

注: X 为转化率; S 为选择性; Y 为时空收率; m 为质量百分数;MF为甲酸甲酯;DMM为二甲氧基甲烷.

2.2 含氮配合物对催化活性的影响

按照第二种方案,由表 2 可知:乙二胺溶解 CuCl₂制备的负载型催化剂,CH₃OH 转化率只有 3.8%,DMC 选择性为 89.9%,时空收率为 21.6 g/(kg·h).文献报道乙二胺与 CuCl₂形成配合物的配位数为 2,稳定常数为 10.8,NH₃·H₂O 与 CuCl₂形成的配合物的配位数为 2,稳定常数为 6.8,表明乙二胺与 CuCl₂的配位能力大于 NH₃·H₂O 与 CuCl₂的配位能力,由于配体对活性组分的束缚作用,反而造成甲醇氧化羧化反应活性的下降.用咪唑(乙醇)溶解 CuCl₂制备的催化剂,CH₃OH 转化率为 10.8%,DMC 的选择性为 97.6%,时空收率为 65.5 g/(kg·h).其中 DMC 选择性,与前期催化剂性能相比,有较大幅度提高,转化率却明显下降,这与李光兴^[8]的实验结果相一致.李光兴考察咪唑类化合物与 CuCl₂络合催化剂对甲醇氧化羧化反应影响时发现,反应体系加入咪唑后 DMC 选择性可达 97%以上,但甲醇转化率只有 7.7%.他认为由于 CuCl₂与咪唑配位络合所形成的咪唑铜络合物

[Cu(m)₄]⁺不易解离,不利于 CO 和甲氧基的插入,所以催化活性明显降低。

表 2 含氮配合物对催化活性的影响

Tab 2 Effects of nitrogen complex on the catalytic activity Ligands X CH₃OH

Ligands	X _{CH₃OH} /%	X _{O₂} /%	X _{CO} /%	S _{DMC} /%·g·(kg·h) ⁻¹	Y _{DMC} /%	S _{MF} /%	S _{DMM} /%	X _{CO₂} /%	m _{H₂O} /%
乙二胺	3.8	4.6	3.8	89.9	21.6	10.1	0	0.2	3.8
咪唑·乙醇	10.8	13.8	2.9	97.6	65.5	1.1	3.3	4.3	0.3
2,2-联吡啶	10.3	15.1	3.7	88.5	57.5	7.2	4.3	1.0	7.6

2.3 CBAC孔修饰对含氮化合物催化剂的影响

由图 1、图 2 可知,吡啶浸泡孔修饰后的 CBAC 制备的催化剂,甲醇转化率、DMC 的选择性、时空收率均高于未孔修饰的 CBAC 制备的催化剂。这说明:CBAC 载体通过扩孔后,孔道结构发生了明显变化,有利于提高含氮化合物催化剂的催化性能。

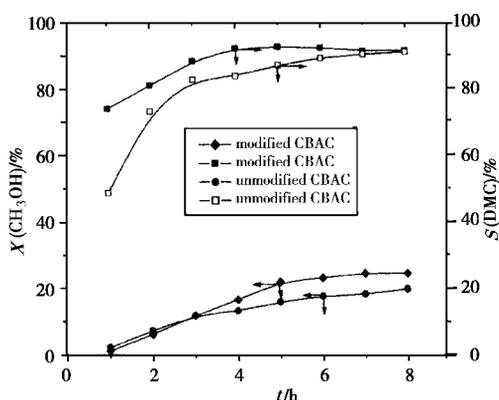


图 1 CBAC 孔修饰对铜基催化剂活性的影响
Fig 1 Effects of CBAC pore modification on the catalytic activity

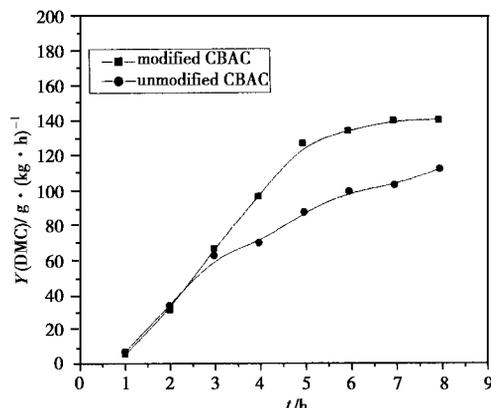


图 2 CBAC 孔修饰对 DMC 时空收率的影响
Fig 2 Effects of CBAC pore modification on yield of DMC

2.4 催化剂稳定性测试

催化剂稳定性实验结果如图 3、图 4、图 5 所示。反应 10 h 时活性达到最高,甲醇的转化率、

DMC 选择性、时空收率分别为 28.3%、97.3% 和 165.3 g/(kg·h)。反应 18 h 后,催化剂活性开始下降。在反应进行的 30 h 内,DMC 的选择性稳定在 95%; O₂ 和 CO 的转化率分别稳定在约 20% 和 5%。值得注意的是,本次催化剂活性下降较为缓慢,18 h 后才开始下降。较前期本课题组宋军超^[4]所做的 15 h 有一定的提高。催化剂的红外表征结果如表 3、图 6 所示。催化剂的特征吸收峰与吡啶相比, C—C、C—N 键的 2 个伸缩振动出现了明显的红移,分别由 1 482 cm⁻¹ 变为 1 491 cm⁻¹, 1 439 cm⁻¹ 变为 1 450 cm⁻¹, 表明在催化剂中出现了其他的化学键。通过稳定性试验催化剂反应前后的红外谱图对比,可以看出 30 h 后,催化剂的红外特征吸收峰仍然存在,但是峰强度发生了变化。这也可以证明,催化剂稳定性提高的主要原因是吡啶与铜形成的配合物,减少了活性组分与氯离子的流失速率,提高了催化剂的寿命。研究结果也与王公应^[9]的相一致。王公应认为在液相反应中加入吡啶类含氮配体,可提高 CuCl 催化剂的稳定性和减少氯离子对反应器的腐蚀。

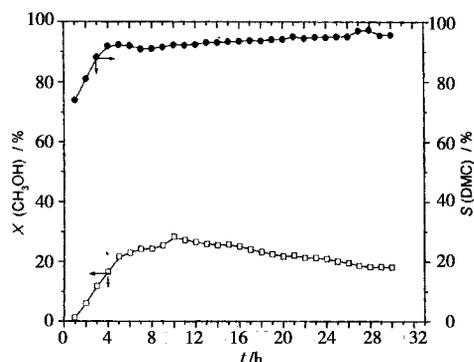


图 3 氧化羰化活性随反应时间的变化
Fig 3 Oxycarbonylation activity as time-on-stream

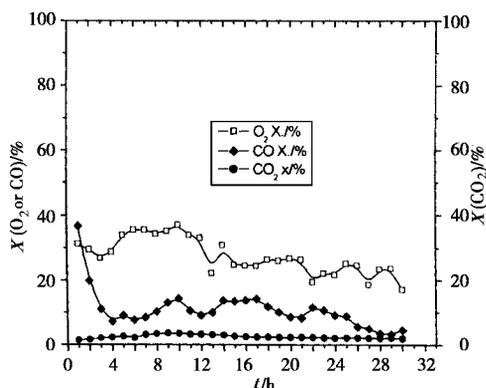


图 4 氧化羰化活性随反应时间的变化
Fig 4 Oxycarbonylation activity as time-on-stream

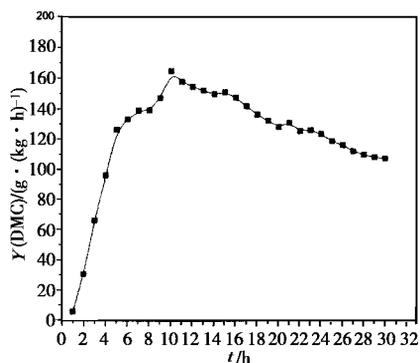


图 5 氧化羰化活性随反应时间的变化

Fig 5 Oxycarbonylation activity as time-on-stream

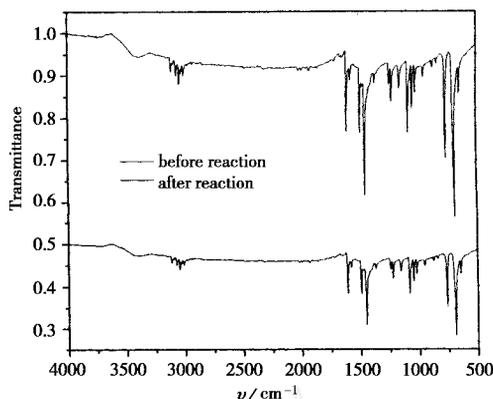


图 6 稳定性试验反应前后催化剂红外表征

Fig 6 IR spectra of catalysts

3 结论

在选定的含氮配体中, CBAC 经吡啶预处理后制备的负载铜催化剂具有较高的催化活性; Cu 配合物的种类及配位能力对催化剂活性有较大影

响, 配位能力强的配体对 Cu 的束缚作用大, 造成甲醇氧化羰化反应活性下降; 在 HCl 扩孔及吡啶预处理 CBAC 后制备的负载铜催化剂, 催化活性和稳定性得到提高。

参考文献:

- [1] 郭锐华, 方奕文, 王文进. 甲醇氧化羰化合成碳酸二甲酯铜基催化剂的研究进展 [J]. 工业催化, 2006, 14 (6): 23-27.
- [2] 房鼎业, 曹发海, 刘殿华, 等. AC 载体对氧化羰化反应的影响 [J]. 高校化学工程学报, 1997, 11 (2): 212.
- [3] 姜瑞霞, 王延吉, 赵新强, 等. 甲醇气相氧化羰化合成碳酸二甲酯的研究. 催化剂的失活再生 [J]. 燃料化学学报, 2000, 28 (5): 478-485.
- [4] 宋军超, 赵天生, 杜彦忠. 用于甲醇直接气相氧化羰基化的负载铜催化剂 [J]. 工业催化, 2006, 27 (5): 386-390.
- [5] 莫婉玲, 熊辉, 李光兴. Schiff 碱助剂对 CuCl 催化反应性能的影响 [J]. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2002, 30 (7): 101-103.
- [6] 莫婉玲, 熊辉, 李光兴. 甲醇氧化羰化反应中含氮配体助剂的作用 [J]. 燃料化学学报, 2001, 29 (2): 165-168.
- [7] 莫婉玲, 熊辉, 李光兴. 甲醇羰基化催化剂的合成、表征及溶解性研究 [J]. 燃料化学学报, 2001, 29 (2): 169-172.
- [8] 莫婉玲, 李光兴, 朱永强. 咪唑类化合物-CuCl 络合催化剂在甲醇氧化羰化反应中的催化性能 [J]. 燃料化学学报, 2003, 2 (31): 124-127.
- [9] Wang G, Huang T, Liu M. Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate over Copper Complex Catalysts [J]. J Natural Gas Chemistry (S1003-9953), 2000, 9 (1): 8-12.

责任编辑: 张建合