

[研究简报]

TBAB 修饰的负载型Wacker 催化剂 催化甲醇羰基化合成碳酸二甲酯

王少成¹, 曹勇¹, 杨平¹, 胡建国¹, 吴东¹, 孙予罕², **邓景发¹**

(1. 复旦大学化学系, 上海 200433;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

关键词 多相Wacker 催化剂; 正四丁基溴化铵修饰; 氧化羰基化; 碳酸二甲酯(DMC)

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)12-2363-03

自1959年Smidt等^[1]发现均相PdCl₂-CuCl₂体系可高效率直接选择性氧化乙烯制乙醛以来, Wacker催化过程已成为乙醛工业生产的主要方法。为解决Wacker催化体系腐蚀性强及催化体系与产物难以分离等弊端, 将均相Wacker(PdCl₂-CuCl₂)催化剂固载化成为备受关注的研究课题^[2]。多相Wacker催化剂不仅成功地应用于选择性氧化低碳烯烃制醛和酮^[3,4], 还用于CO深度氧化^[5-7]。碳酸二甲酯(DMC)的合成与应用研究是目前绿色化学前沿课题。在众多的DMC合成方法中, 常压气相法因其工艺简单、对设备无腐蚀以及产品易分离等优点而最具应用前景^[8]。本文将季铵盐(TBAB)修饰的多相Wacker催化剂用于高选择性催化甲醇、CO和空气氧化羰基化合成DMC, 并用XRD和原位DRIFT(CO分子探针)等手段对该新型Wacker多相催化体系的表面活性相的结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备 以四丁基溴化铵(TBAB)、氯化钯(PdCl₂)和氯化铜(CuCl₂)为原料, 与适量去离子水及乙醇配制成催化活性组分为 $n(\text{Pd})/n(\text{Cu})/n(\text{TBAB})=1/20/12$ 的混合溶液。在60℃恒温水浴中, 用适量的该混合溶液等体积浸渍40~60目预先干燥过的载体 $[m(\text{Pd})/m(\text{载体})=1/200]$ 2h, 红外灯烘干, 于120℃烘箱中保持12h, 得负载型Wacker催化剂。

1.2 催化剂的活性评价与表征 催化剂的活性评价在连续流动固定床微型反应装置上进行。不锈钢反应管内径6mm, 催化剂用量1.0mL, 反应气组成为 $V(\text{CO})/V(\text{air})/V(\text{CH}_3\text{OH})=5/3/2$, 由CO经甲醇饱和器(30℃)将甲醇蒸气带出, 并在混合器中与空气混合, 混合气总流速20mL/min。产物由GC-122型气相色谱在线检测。XRD实验在BrukerD8AdvanceX射线粉末衍射仪上进行, CuK α ($\lambda=0.15064\text{nm}$)。漫反射红外光谱实验(CO分子探针)在BrukerVector22型红外光谱仪上完成。

2 结果与讨论

2.1 甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯(DMC)催化性能研究 无TBAB修饰的负载型Wacker催化剂上仅有痕量的目标产物(DMC)生成, 而经TBAB修饰后的催化剂对甲醇的氧化羰基化性能显著提高。图1是负载在不同载体上的TBAB-Wacker催化剂催化甲醇氧化羰基化直接合成DMC的反应活性结果。比较了SiO₂(346m²/g)、活性炭(1030m²/g)、Al₂O₃(142m²/g)、HY型分子筛(453m²/g)及HX型分子筛(284m²/g)等5种载体对DMC合成性能的影响。结果表明, TBAB-Wacker/SiO₂催化剂的活性最高, 甲醇转化率达到11%, 且DMC对CH₃OH的选择性(>99%)以及对CO的选择性(26%)也均远高于其它载体。活性炭负载的催化剂虽然也表现出很高的CH₃OH氧化羰基化选择性, 但CH₃OH转化率仅为1.5%。其它如Al₂O₃等载体负载的催化剂对CH₃OH氧化羰基化的选择性则为70%~80%, 主

收稿日期: 2002-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20203003)和煤转化国家重点实验室2002~2003年度开放基金资助

联系人简介: 曹勇(1973年出生), 男, 博士, 副教授, 从事多相催化研究。E-mail: yongcao@fudan.edu.cn



要副产物为甲酸甲酯(MF);对于表面酸性较强的载体如Y, X分子筛,还观察到产物中有少量的二甲醚(DME)。这种影响结果说明, TBAB-Wacker催化剂催化合成DMC的活性依赖于其负载物,载体的不同使活性组分的结构和分布改变较大,进而影响催化活性和产物的分布。需要指出的是,季铵盐TBAB的存在对多相Wacker催化体系的DMC合成性能起决定作用:无TBAB修饰的多相Wacker催化剂基本无氧化羰化催化活性,仅表现出较强的CO深度氧化的催化性能^[7];而加入适量TBAB抑制了催化剂CO深度氧化的反应性能,显著提高了多相Wacker催化体系的氧化羰化反应性能。

为进一步了解TBAB-Wacker/SiO₂催化剂的甲醇氧化羰化制DMC的反应行为,图2为反应温度对TBAB-Wacker/SiO₂催化剂催化合成DMC性能的影响。TBAB-Wacker/SiO₂催化剂在100~150范围内对甲醇氧化羰化反应表现出较显著的活性,在120~140范围内显示出最佳的反应效能,对甲醇的转化率达到最大。反应温度超过140后,甲醇转化率迅速下降。在整个实验温度范围内, TBAB-Wacker/SiO₂催化剂显示出极高的对CH₃OH氧化羰化反应的选择性。直到150,对CH₃OH氧化羰化反应的选择性才因甲酸甲酯等副产物的生成略有下降。与此不同的是,反应对CO的选择性较低,且对温度的依赖很强,随着温度的升高一直呈下降趋势。

2.2 催化剂的结构表征

有关Wacker催化体系与无机载体相互作用的研究结果认为^[6,7],活性炭、Al₂O₃及分子筛等存在较强载体间相互作用的载体负载的Wacker催化剂有利于PdCl₂-CuCl₂活性组分的高分散,使活性炭等载体负载的Wacker多相催化剂具有良好的CO深度氧化催化性能。本文报道的新型富铜[n(Cu)/n(Pd)=20/1]负载型TBAB-Wacker催化体系,在优化TBAB的添加量[n(TBAB)/n(Pd)=12/1]后,只在SiO₂载体上表现出较高的氧化羰化活性。从图3的XRD谱看出,仅在SiO₂负载的TBAB-Wacker催化剂上有明显的Cu₂Cl(OH)₃晶相生成,而Cu₂Cl(OH)₃物相被认为是催化CH₃OH与CO进行氧化羰化反应的活性前驱体^[6,7]。这一结果表明在本文报道的多相TBAB-Wacker催化体系中,只有与活性组分间相互作用较弱的SiO₂载体上才有利于Cu₂Cl(OH)₃活性物相的形成。另外,在没有季铵盐TBAB修饰的Wacker/SiO₂催化剂上仅观察到生成CuCl₂晶相,这清楚地表明,在SiO₂负载的多相Wacker催化体系中,弱碱性季铵盐TBAB的存在促进了催化剂上有利于CO活化的活性物相的形成。

为进一步确证季铵盐TBAB在TBAB-Wacker/SiO₂催化体系中的作用,用CO探针分子^[9,10]对SiO₂表面上TBAB与PdCl₂-CuCl₂的作用进行研究。DRIFT谱(图4)表明,在2165 cm⁻¹处出现的弱吸收峰归属于气相CO分子。Wacker催化剂未被TBAB修饰前,CO在催化剂表面上吸附的特征峰出现在2140 cm⁻¹,应归属于CO在Cu(II)上的物理吸附^[11,12]。经TBAB修饰后,谱峰面积显著增加,并红移至2126 cm⁻¹,归属为CO在Cu(I)上的化学吸附^[13]。这表明,在TBAB修饰的Wacker催化剂表面上形成了大量有利于甲醇选择性氧化羰化制DMC的活性Cu(I)表面物种^[14],这应是TBAB的存在促进催化剂表面Pd(II)/Pd与Cu(II)/Cu(I)之间的Wacker催化循环所致。

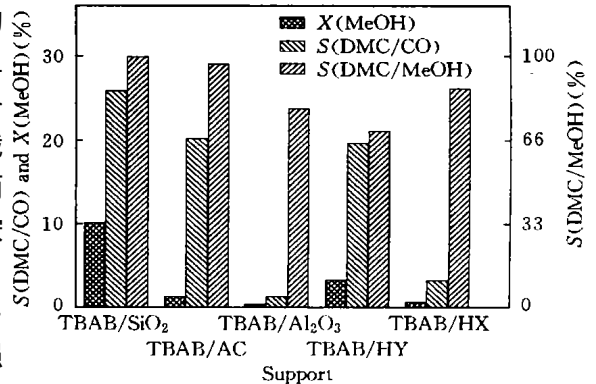


Fig. 1 Effects of supports on the catalytic performance of the TBAB modified supported Wacker catalysts

X and S represent conversion and selectivity, respectively. All data were steady state results obtained after 5 h on stream.

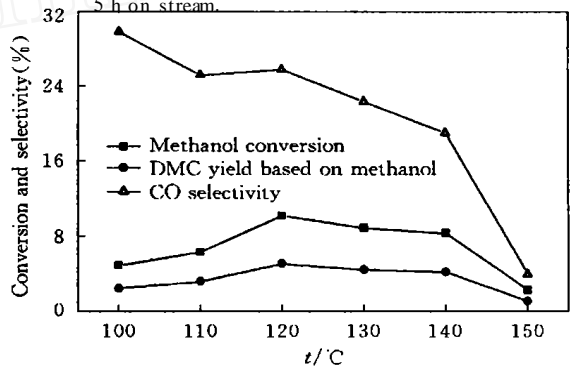


Fig. 2 Catalytic performance for DMC synthesis as a function of reaction temperature on the TBAB modified SiO₂ supported Wacker catalyst

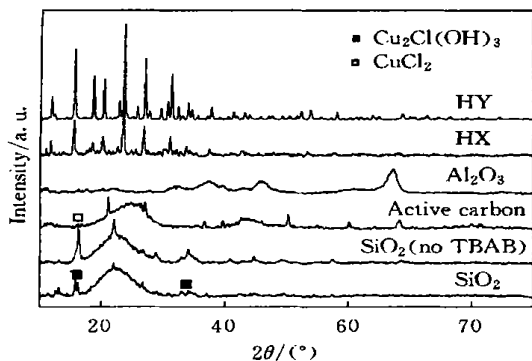


Fig. 3 XRD patterns of the TBAB modified Wacker catalysts supported on different supports

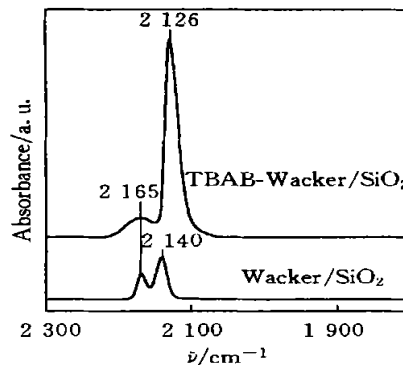


Fig. 4 IR spectra of CO adsorbed on SD_2 supported Wacker type catalysts

参 考 文 献

- [1] Smidt J. R., Hafner W., Jira R. *et al.* *Angew. Chem. [J]*, 1959, **71**: 176—178
- [2] Evin A. B., Rabo J. A., Kasai P. H. *J. Catal [J]*, 1973, **30**: 109—117
- [3] Stobbe-Kreemers A. W., Makkee M., Schoten J. J. F. *Appl Catal A [J]*, 1997, **156**: 219—238
- [4] Espeel P. H., Peuter G. De, Tielens M. C. *et al.* *J. Phys Chem. [J]*, 1994, **98**: 11 588—11 596
- [5] Choi K. I., Vannice M. A. *J. Catal [J]*, 1991, a **127**: 465—488; b **131**: 22—35
- [6] Eun D. P., Lee J. S. *J. Catal [J]*, 2000, **193**: 5—15
- [7] Kim K. D., Nam I. S., Chung J. S. *et al.* *Appl Catal B [J]*, 1994, (5): 103—115
- [8] Pacheco M. A., Marshall C. L. *Energy & Fuel [J]*, 1997, (11): 2—29
- [9] ZHOU Qun (周 群), DING Hong (丁 红), QIU ShiLun (裘式伦) *et al.* *Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J]*, 2000, **21**(3): 469—471
- [10] LIXiao-Hong (李晓红), YOU Xin (尤 欣), LIANG Chang-Hai (梁长海) *et al.* *Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J]*, 2000, **21**(12): 1 900—1 903
- [11] London J. W., Bell A. T. *J. Catal [J]*, 1973, **31**: 32—40
- [12] De Jong K. P., Geus J. W., Joziassse J. *J. Catal [J]*, 1980, **65**: 437—441
- [13] Hierl R., Knozinger H., Urbach H. P. *J. Catal [J]*, 1981, **69**: 475—486
- [14] King S. T. *Catal Today [J]*, 1997, **33**: 173—182

TBAB-modified Supported Wacker-type Catalysts for Highly Selective Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate

WANG Shao-Cheng¹, CAO Yong^{1*}, YANG Ping¹, HU Jian-Guo¹,
WU Dong¹, SUN Yu-Han², DENG Jing-Fa¹

(1. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry of Shanxi, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract A novel tetrabutyl ammonium bromide (TBAB) modified Wacker-type catalyst system supported on various supports has been investigated in the gas-phase oxidative carbonylation of methanol and CO for dimethyl carbonate (DMC) synthesis. It is demonstrated that the SiO_2 supported Wacker-type catalysts have shown the best catalytic performance for DMC synthesis in terms of the activity and selectivity.

Keywords Heterogeneous Wacker-type catalyst; Tetrabutyl ammonium bromide modification; Oxidative carbonylation; Dimethyl carbonate

(Ed : V, X)