

助剂对合成碳酸二甲酯用活性炭负载 Wacker 催化剂结构和性能的影响

杨 平^{1,2}, 曹 勇², 包信和³, 戴维林², 范康年²

(1 华东师范大学化学系, 上海 200062; 2 复旦大学化学系, 上海 200433;

3 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023)

摘要: 以碱金属或碱土金属的盐或氢氧化物为助剂修饰活性炭(AC)负载的 Wacker 催化剂 PdCl₂-CuCl₂. 甲醇气相氧化羰基化合成碳酸二甲酯(DMC)的反应活性评价结果表明, 以乙酸钾(KOAc)为助剂的效果最好. 在 KOAc/CuCl₂ 摩尔比为 1.0 的条件下制备的催化剂用于该合成反应时, DMC 的时空产率提高了 5 倍. XRD, SEM 及 EPR 表征结果显示, 在催化剂中加入适量的 KOAc 有利于 Cu₂Cl(OH)₃ 物相在载体表面的形成和分散, 从而加快了催化剂活性物种 Cu 和 Pd 的氧化还原循环速度.

关键词: Wacker 催化剂, 氯化钯, 氯化铜, 碳酸二甲酯, 乙酸钾, 甲醇, 氧化羰基化

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of Promoters on Structure and Performance of Activated Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts for Synthesis of Dimethyl Carbonate

YANG Ping^{1,2*}, CAO Yong^{2*}, BAO Xinhe³, DAI Weilin², FAN Kangnian²

(1 Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China; 2 Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China; 3 State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: Activated carbon-supported Wacker-type catalysts (PdCl₂-CuCl₂) were prepared by using salts and hydrates of alkali and alkaline earth metals as promoters. It is revealed that the catalyst modified by KOAc exhibited the best catalytic performance in dimethyl carbonate (DMC) synthesis by oxidative carbonylation of methanol. The space-time yield (STY) of DMC over the catalyst with KOAc/CuCl₂ = 1.0 was six times the STY over the unmodified catalyst. The results of XRD, SEM and EPR suggested that a proper amount of KOAc was in favor of the formation and dispersion of Cu₂Cl(OH)₃ species, and therefore the redox cycle of active Cu and Pd species was expedited.

Key words: Wacker-type catalyst, palladium chloride, copper chloride, dimethyl carbonate, potassium acetate, methanol, oxidative carbonylation

自 1959 年 Smidt 等^[1] 首次发现均相 PdCl₂-CuCl₂ 体系可高效率直接选择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. 为了解决 Wacker 催化剂腐蚀性强及催化剂与产物

难以分离等弊端, 将均相 Wacker 催化剂 (PdCl₂-CuCl₂) 固载化就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氧化低碳烯烃制醛和酮^[3,4], 还应用于 CO 深度氧化反应^[5~8].

收稿日期: 2004-03-25. 第一作者: 杨 平, 女, 1964 年生, 博士, 讲师.

联系人: 杨 平. Tel: (021)62452867; E-mail: pyang@chem.ecnu.edu.cn.

曹 勇. Tel: (021)65643792-5; E-mail: yongcao@fudan.edu.cn.

基金项目: 上海市青年科技启明星计划(02QA14006)和华东师范大学青年科研创新基金资助.

目前碳酸二甲酯(DMC)的合成与应用是绿色化学的前沿课题,吸引了国内外研究者的关注^[9~15]. 在诸多 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物易分离等优点而最具应用前景^[16]. 本文考察了助剂修饰的多相 Wacker 催化剂 PdCl₂-CuCl₂/AC 在常压气相甲醇氧化羰基化合成 DMC 反应中的催化性能,并采用 X 射线衍射(XRD),扫描电镜(SEM)和电子顺磁共振(EPR)等手段对该新型催化体系的表面活性相结构进行了详细研究.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

先将一定量的助剂溶于适量去离子水中配制成溶液,用该溶液等体积浸渍 40~60 目预先干燥过的活性炭(AC)载体,室温放置 2 h,然后在 120 °C 烘干. 再将经过修饰的载体,在 50 °C 恒温水浴中,以 PdCl₂ 和 CuCl₂(Pd/Cu 摩尔比为 1/12, Pd/载体比为 42.5 μmol/g)的乙醇溶液浸渍 2 h,室温下抽真空除去溶剂,于干燥箱中恒温 120 °C 保持 12 h,得到负载型 Wacker 催化剂.

1.2 催化剂活性评价及表征

活性评价在连续流动不锈钢管固定床微型反应器上进行. 反应器内径 10 mm,长 40 cm. 每次取 0.5 g 样品进行测试,气相反应物流速为 28 ml/min,甲醇进料速度为 4.8 ml/h.

反应后的混合物经气液分离器分离. 液相混合物称重后用 GC-122 型程序升温气相色谱仪(上海分析仪器厂)进行分析. 液相混合物中的甲醇(MeOH),碳酸二甲酯(DMC),甲酸甲酯(MF),二甲氧基甲烷(DMM)和二甲醚(DME)用涂有 RSL 160 液的 30 m 长毛细管柱分离,进入氢焰检测器(FID)进行定性和定量分析. 未冷凝的气体通过六通阀取样,进入气相色谱仪进行在线分析, O₂, CO 和 CO₂ 用 TDX-01 色谱柱分离,热导池检测器检测,载气为 H₂,柱前压 0.2 MPa,柱流速 30 ml/min,色谱层析室温度 70 °C,热导桥流 110 mA.

催化剂的 XRD 测试在 D8 型 X 射线衍射仪(Bruker 公司生产)上进行,使用 Cu K_α 辐射为射线源(λ=0.154 nm),石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 40~60 mA,扫描速率 4°/min.

载体及活性组分在催化剂表面的形貌采用 Philips XL 30 型扫描电子显微镜观察,工作电压 50 kV,测试前样品放在特制样品架上,喷金 5 min 以增加其导电性,同时采用与该仪器配套的 EDX 仪进行元素分析.

催化剂样品的 EPR 测试在 JEOL ES-ED3X 型 X-波段顺磁共振波谱仪(日本 JEOL 有限公司生产)上进行. 实验条件:室温,共振频率 9.44 GHz,微波功率 1 mW,扫描范围 800~5 800 Gs,样品质量 9 mg.

2 结果与讨论

2.1 助剂对催化剂活性的影响

众所周知,助剂往往是通过改变催化剂活性组分的结构性质及电子性质来影响催化剂的活性及选择性的. 根据文献报道,以氢氧化钾作为助剂,当添加量为 KOH/Cu=1.0 时,在 1 MPa 左右的压力条件下,对 CuCl₂ 体系催化剂气相合成碳酸二甲酯的活性有较大的促进作用^[13]. 因此我们选用不同的含钾化合物作为助剂,在助剂/Cu 摩尔比为 1.0 的比例下,与 PdCl₂ 和 CuCl₂(Wacker 催化剂的活性组分)一起负载在活性炭上制备催化剂并应用于碳酸二甲酯的合成反应. 实验结果表明,乙酸钾(KOAc)的效果最好. 在此基础上,我们又选择不同碱金属及碱土金属的乙酸盐作为助剂来制备催化剂,活性评价结果如表 1 所示. 没有添加助剂的催化剂用于甲醇常压气相氧化羰基化合成 DMC 时活性很差,甲醇的转化率仅为 1.2%,且 DMC 相对于一氧化碳的选择性也很差. 这个结果在意料之中,因为没有助剂修饰的 Wacker 催化剂(PdCl₂-CuCl₂/AC)是一氧化碳低温氧化反应的常用催化剂^[5~8]. 与没有添加助剂的催化剂相比,所有添加了助剂的催化剂在反应中的活性都有所提高. 其中,添加 KOAc 的催化剂性能最佳. 钾的化合物作为有效的电子助剂经常被添加到各种工业催化剂中^[17,18],然而钾的非乙酸盐助剂使得反应的选择性有所降低,甲醇的转化率也相对较低,这说明具有弱碱性的乙酸盐对催化剂的活性及选择性有一定的促进作用. 以碱土金属乙酸盐 Mg(OAc)₂ 为助剂的催化剂在反应中性能最差,时空产率仅为 98.6 g/(L·h),并且最佳反应温度(160 °C)较高. 这表明,作为助剂,碱土金属 Mg 的效果远不如碱金属好.

表 1 不同助剂对 PdCl₂-CuCl₂/AC 催化剂活性及 DMC 选择性的影响Table 1 Effect of different promoters on the activity and selectivity of the PdCl₂-CuCl₂/AC catalysts for the synthesis of dimethyl carbonate (DMC)

Promoter	$t_{\text{best}}^a / ^\circ\text{C}$	$X(\text{MeOH}) / \%$	STY ^b / (g / (L·h))	$S(\text{DMC} / \text{MeOH}) / \%$	$S(\text{DMC} / \text{CO}) / \%$
—	150	1.20	63.3	97.1	23.1
KCl	140	3.85	177.2	90.2	19.3
K ₂ C ₂ O ₄	140	5.77	269.8	89.9	24.0
KOH	130	5.46	262.7	90.1	20.0
KOAc	130	7.35	389.7	97.7	41.6
LiOAc	150	4.84	249.1	96.3	36.1
NaOAc	150	7.32	356.5	92.5	44.5
Mg(OAc) ₂	160	2.05	98.6	94.0	31.6
CsOAc	130	7.09	359.3	95.0	30.2

Catalyst: 40~60 mesh, $n(\text{Pd}) / n(\text{Cu}) = 1 / 12$. Reaction condition: $V(\text{CO}) : V(\text{O}_2) : V(\text{MeOH}) = 22 : 6 : 44$.^a Best reaction temperature within the range of 100~160 °C.^b STY — Space-time yield.表 2 乙酸钾的用量对 PdCl₂-CuCl₂/AC 催化剂活性的影响Table 2 Effect of the amount of KOAc on the catalytic activity of the PdCl₂-CuCl₂/AC catalysts

$n(\text{K})$ $n(\text{Cu})$	$t_{\text{best}} / ^\circ\text{C}$	$X(\text{MeOH}) / \%$	STY g / (L·h)	$S(\text{DMC} / \text{MeOH}) / \%$	$S(\text{DMC} / \text{CO}) / \%$
0	150	1.20	63.3	97.1	23.1
0.5	140	4.67	237.5	93.2	26.6
1.0	130	7.35	389.7	97.7	41.6
1.5	130	7.01	367.9	98.1	63.6
2.0	130	5.62	281.6	95.4	53.1

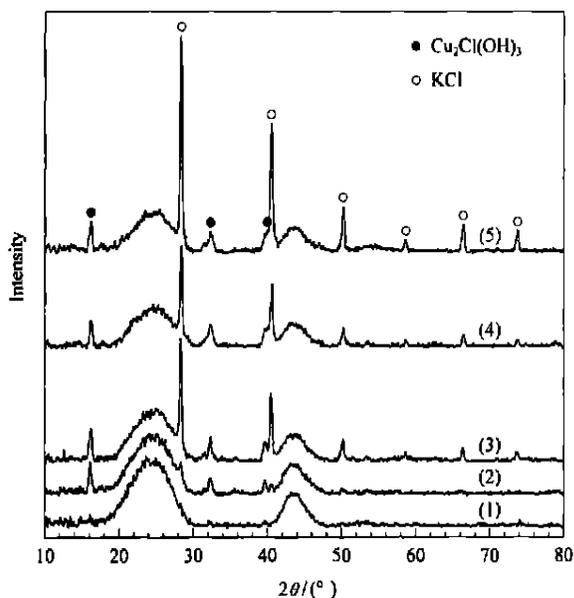
Reaction condition is the same as in Table 1.

2.2 助剂乙酸钾用量的优化

在助剂筛选的基础上,我们以乙酸钾为助剂对其用量进行了优化并对催化剂进行了各种表征.表 2 给出了乙酸钾用量对催化剂活性的影响.结果显示,当 $K/\text{Cu} \leq 1.0$ 时,随着乙酸钾用量的增加,最佳反应温度从 150 °C 逐渐下降到 130 °C,甲醇转化率及 DMC 的时空产率分别由 1.20% 和 63.3 g / (L·h) 上升到 7.35% 和 389.7 g / (L·h),足足提高了约 5 倍.继续增加乙酸钾的用量,最佳反应温度没有进一步的变化,同时甲醇转化率及 DMC 的时空产率都有所降低.产物相对于甲醇及 CO 的选择性也呈类似的变化趋势,特别是产物相对于 CO 的选择性有较大的提高,这说明乙酸钾的添加可以有效抑制副产物 CO₂ 的生成.为了进一步考察乙酸钾对催化剂的修饰作用,我们采用 XRD, SEM 及 EPR 等技术对催化剂的结构进行了研究.

2.3 XRD 表征结果

图 1 为乙酸钾添加量不同的 PdCl₂-CuCl₂/AC 催化剂的 XRD 谱.可以看出,除了活性炭自身的两个衍射宽包峰以外,在这五种催化剂的 XRD 谱中都没有发现氯化钯的晶相衍射峰;而 ICP 的实验结果

图 1 乙酸钾助剂添加量不同的 PdCl₂-CuCl₂/AC 催化剂的 XRD 谱Fig 1 XRD patterns of the PdCl₂-CuCl₂/AC catalysts promoted by KOAc with different K / Cu ratios

(1) 0, (2) 0.5, (3) 1.0, (4) 1.5, (5) 2.0

则表明,这几个催化剂上负载的钯和铜的含量基本相同.这说明,氯化钯在催化剂表面处于高度分散状态.未经乙酸钾修饰的催化剂的 XRD 谱中,没有出现氯化铜的晶相衍射峰.随着乙酸钾的加入,催化剂的 XRD 谱中出现了 Cu₂Cl(OH)₃ 物种的晶相衍射峰,该物种被认为是碳酸二甲酯合成反应中的活性物种或活性物种的前驱体^[15,19].当 $K/\text{Cu} > 0.5$ 时, KCl 物种的特征衍射峰也出现了,这说明在催化剂制备过程中,一部分乙酸钾与金属氯化物作用生成了 KCl.随着乙酸钾添加量的增加, Cu₂Cl(OH)₃ 物种的峰强度变化不大,而 KCl 的峰强度则

逐渐增大,这说明在催化剂表面有大量 KCl 生成.

2.4 SEM 表征结果

为了考察乙酸钾用量对催化剂活性组分在载体表面的形貌及分散度的影响,我们对催化剂进行了 SEM 表征,图 2 给出了五个催化剂 20 000 倍的扫描电镜图像.为了对比,图 2(f)还给出了活性炭载体放大 500 倍的扫描电镜图片. SEM 实验结果清楚地揭示了乙酸钾的添加及用量大小对催化剂活性组分在载体表面的形貌及分散状况的影响.活性炭载体表面光洁,并含有许多微孔.未经乙酸钾修饰的催化剂上,活性组分以膜状覆盖在活性炭的表面;添加乙酸钾助剂以后,活性组分以 100 nm 左右的小颗粒存在;当 $K/Cu = 1.0$ 时,活性组分颗粒变

小,大约为 60 ~ 80 nm,呈松散堆积状态;而当 $K/Cu > 1.0$ 时,催化剂表面的颗粒则聚集成块状,EDX 分析结果证实,在催化剂表面存在含有钨、铜、钾及氯的活性物质.对比 XRD 表征结果,我们认为,这些聚集在催化剂表面的大颗粒物质主要是 KCl.同催化剂在反应中表现出来的活性相关联,我们不难得出结论:乙酸钾的作用在于改变了活性组分在载体表面的结构、形貌及分散状态.添加乙酸钾使活性组分的存在状态由膜状变为小颗粒状,从而增加了活性组分的表面积,有利于提高催化剂的活性.但是当乙酸钾用量过多时,制备过程中生成大量 KCl,覆盖了一部分活性中心,阻碍反应物与催化剂活性中心接触,从而导致催化剂的活性下降.

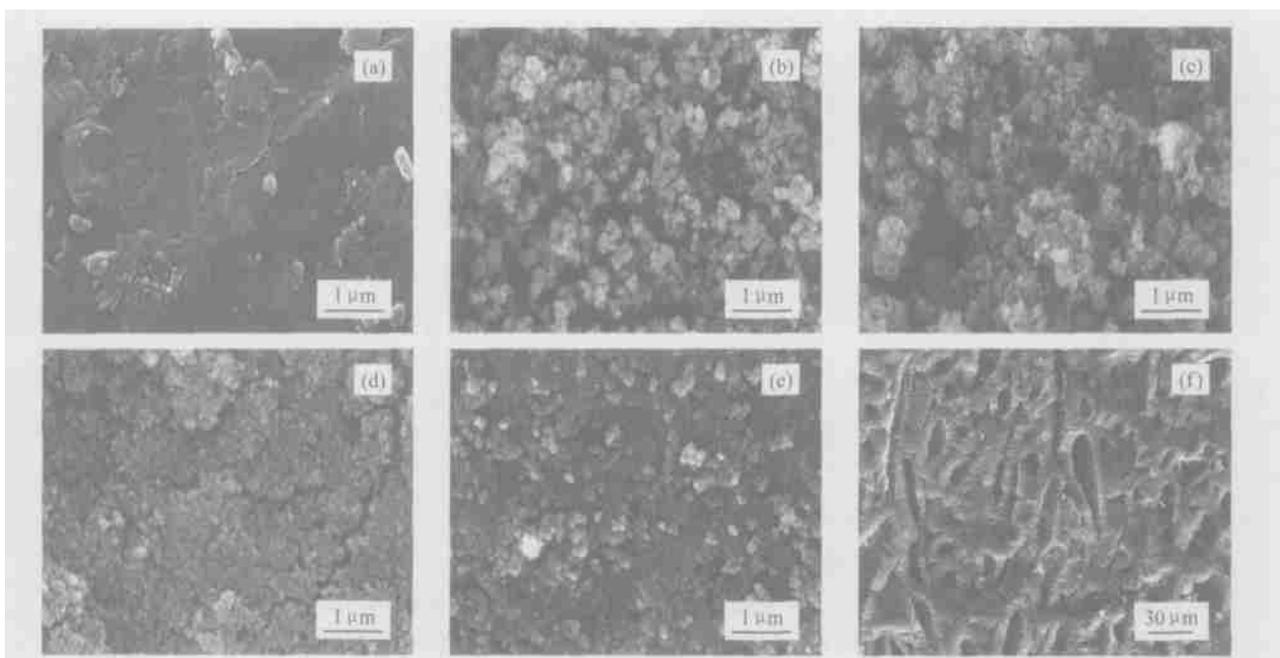


图 2 活性炭载体及添加乙酸钾助剂的 $PdCl_2-CuCl_2/AC$ 催化剂的 SEM 图片

Fig 2 SEM photographs of activated carbon and $PdCl_2-CuCl_2/AC$ catalysts promoted by KOAc with different K/Cu ratios

(a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 1.5, (e) 2.0, (f) AC

2.5 EPR 表征结果

EPR 测试结果如图 3 所示.我们发现随着助剂的加入,催化剂的 EPR 信号强度逐渐降低.在没有加入助剂的情况下,催化剂的 EPR 谱上显示了一个 $g = 2.134$ 的轴对称信号,这一信号被归属为 Cu^{2+} 物种.信号中没有出现由 g_{\perp} 的 $m_1 = -3/2$ 分量引起的超精细结构.这是由于 Cu^{2+} 离子之间相互作用太强,形成了 Cu^{2+} 团簇^[20, 21],屏蔽了电子-核之间相互作用的贡献.添加乙酸钾之后,催化剂的 EPR 信号强度降低,为 $g_{\parallel} = 2.341$, $g_{\perp} = 2.058$ 的

各相异性谱,在低场区出现四条由 $^{63}Cu (I=3/2)$ 核产生的超精细结构.这时催化剂的 EPR 谱表现的是孤立铜离子的特征 EPR 信号.在催化剂的 EPR 谱中并未发现 Pd^{+} 的信号,表明钨物种可能以 Pd^{2+} 或 Pd^0 的状态存在.由于活性炭表面具有一定的还原性,因此钨物种以 Pd^0 形式存在的可能性较大.Punnoose 等^[22]证实 $PdCl_2$ 在活性炭的表面可以被还原为 Pd 纳米颗粒.另外,二价铜的 $Cu_2Cl(OH)_3$ 物相是没有 EPR 信号的,五个催化剂样品的 EPR 谱中,二价铜的信号强度随助剂添加量的增加而逐

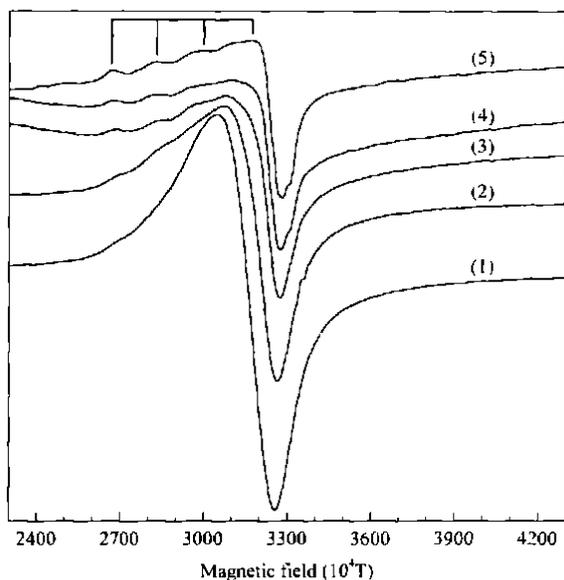


图 3 乙酸钾添加量不同的 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{AC}$ 催化剂的 EPR 谱
 Fig 3 EPR spectra of the $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{AC}$ catalysts promoted by KOAc with different K/Cu ratios
 (1) 0, (2) 0.5, (3) 1.0, (4) 1.5, (5) 2.0

渐降低,这也充分说明了乙酸钾的加入有利于 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 物相的形成,并有助于 Cu^{2+} 团簇的分散. XRD 的表征结果也支持这一结论. 由于 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 物相是所有二价铜物相中最容易被还原的一种物相^[23],因此这一物相的存在有利于 DM C 合成反应中催化剂活性组分 Cu 和 Pd 之间氧化还原循环的进行,从而大大提高了反应的转化率.

3 结论

KOAc 的添加使一部分 CuCl_2 转化成了 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 物种,并促进了活性 Cu 物种的分散;相互隔离的且与 PdCl_2 有较强相互作用的 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 物种是反应活性物种,有利于碳酸二甲酯的合成;而 Cu^{2+} 团簇物种的存在则会导致甲醇的深度氧化和一氧化碳的进一步氧化,从而使目标产物相对于甲醇及一氧化碳的选择性降低.

参 考 文 献

- 1 Smidt J, Hafner W, Jira R, Sedlmeier J, Sieber R, Rüttinger R, Kojer H. *Angew Chem*, 1959, **71**(2): 176
- 2 Evnin A B, Rabo J A, Kasai P H. *J Catal*, 1973, **30**(1): 109
- 3 Stobbe-Kreemers A W, Makkee M, Scholten J J F. *Appl*

Catal A, 1997, **156**(2): 219

- 4 Espeel P H, De Peuter G, Tielen M G, Jacobs P A. *J Phys Chem*, 1994, **98**(44): 11588
- 5 Choi K I, Vannice M A. *J Catal*, 1991, **127**(2): 465
- 6 Choi K I, Vannice M A. *J Catal*, 1991, **131**(1): 22
- 7 Park E D, Lee J S. *J Catal*, 2000, **193**(1): 5
- 8 Kim K D, Nam I S, Chung J S, Lee J S, Ryu S G, Yang Y S. *Appl Catal B*, 1994, **5**(1-2): 103
- 9 黎汉生, 钟顺和, 王建伟, 肖秀芬. 燃料化学学报(Li H Sh, Zhong Sh H, Wang J W, Xiao X F. *J Fuel Chem Technol*), 2001, **29**(6): 504
- 10 王少成, 曹勇, 杨平, 胡建国, 吴东, 孙予罕, 邓景发. 高等学校化学学报(Wang Sh Ch, Cao Y, Yang P, Hu J G, Wu D, Sun Y H, Deng J F. *Chem J Chin Univ*), 2002, **23**(12): 2363
- 11 陈兴权, 王丽琼, 赵天生, 鲍晓军. 石油化工(Chen X Q, Wang L Q, Zhao T Sh, Bao X J. *Petrochem Technol*), 2003, **32**(8): 654
- 12 魏彤, 王谋华, 魏伟, 孙予罕, 钟炳. 石油化工(Wei T, Wang M H, Wei W, Sun Y H, Zhong B. *Petrochem Technol*), 2002, **31**(12): 959
- 13 赵秀阁, 吕兴龙, 赵红钢, 朱毓群, 肖文德. 催化学报(Zhao X G, Lü X L, Zhao H G, Zhu Y Q, Xiao W D. *Chin J Catal*), 2004, **25**(2): 125
- 14 周炜清, 赵新强, 王延吉. 催化学报(Zhou W Q, Zhao X Q, Wang Y J. *Chin J Catal*), 2003, **24**(10): 760
- 15 Ma X B, Zhao R Zh, Xu G H, He F, Chen H F. *Catal Today*, 1996, **31**(1-3): 201
- 16 Pacheco M A, Marshall C L. *Energy Fuels* 1997, **11**(1): 2
- 17 Millar G J, Rochester C H, Waugh K C. *J Catal*, 1995, **155**(1): 52
- 18 Raje A P, O'Brien R J, Davis B H. *J Catal*, 1998, **180**(1): 36
- 19 Han M S, Lee B G, Suh I, Kim H S, Ahn B S, Hong S I. *J Mol Catal A*, 2001, **170**(1-2): 225
- 20 丛昱, 包信和, 张涛, 孙孝英, 梁东白, 田金忠, 黄宁表. 催化学报(Cong Y, Bao X H, Zhang T, Sun X Y, Liang D B, Tian J Zh, Huang N B. *Chin J Catal*), 2000, **21**(4): 314
- 21 Leofanti G, Padovan M, Garilli M, Carmello D, Zecchina A, Spoto G, Bordiga S, Palomino G T, Lamberti C. *J Catal*, 2000, **189**(1): 91
- 22 Punnoose A, Seehra M S, Dunn B C, Eyring E M. *Energy Fuels*, 2002, **16**(1): 182
- 23 Rouco A J. *J Catal*, 1995, **157**(2): 380

(Ed LHM)