

Cu(phen)Cl₂ 催化甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯

杜治平*, 周彬, 黄丽明, 黄晨, 吴元欣, 王存文, 孙炜

绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北武汉 430073

DU Zhiping*, ZHOU Bin, HUANG Liming, HUANG Chen, WU Yuanxin, WANG Chunwen, SUN Wei

Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, Hubei, China

- 摘要
- 参考文献
- 相关文章

Download: PDF (543KB) HTML (1KB) Export: BibTeX or EndNote (RIS) Supporting Info

摘要 以 CuCl₂ 和邻菲罗啉 (phen) 为原料, 在甲醇和乙醇混合溶剂中制备了 Cu(phen)Cl₂, 采用傅里叶红外光谱、热重分析和 H₂ 程序升温还原对其进行了表征, 并研究了其在甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯 (DMC) 反应中的催化性能. 结果表明, Cu(phen)Cl₂ 不仅具有较高的热稳定性, 而且因 phen 与 Cu(II) 间的 σ-π 配位作用而具有较高的催化活性. 在催化剂浓度 0.011 mol/L, 反应温度 150 °C, 反应压力 4.0 MPa 和 p(CO)/p(O₂) = 19 的条件下, 生成 DMC 的转化数 (TON) 可达 51.5. 研究还发现, 反应存在诱导期, 且 TON 随温度呈“M”形变化, 据此提出了新的羰氧化反应机理.

关键词: 碳酸二甲酯 甲醇 氧化羰基化 氯化铜 邻菲罗啉 配合物

Abstract: The copper coordination compound Cu(phen)Cl₂ was prepared by the reaction of 1,10-phenanthroline with cupric chloride in the mixed solution of methanol and ethanol and was characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and temperature-programmed reduction. Their catalytic performance for the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC) was investigated. **The results showed that Cu(phen)Cl₂ had the high thermal stability and exhibited the high catalytic performance due to the effect of the σ-π coordination bond between phen and Cu(II).** The turnover number (TON) could reach 51.5 mol of DMC per mol of Cu, under the conditions of reaction temperature 150 °C, total pressure 4.0 MPa, p(CO)/p(O₂) = 19 (below the explosion limit of CO) and the catalyst concentration in methanol 0.011 mol/L. It was also found that there was an induction period at the early reaction stage, and the change of TON was the “M” type with the increase of temperature. Further, a novel reaction mechanism was suggested.

Keywords: dimethyl carbonate, methanol, oxidative carbonylation, cupric chloride, phenanthroline, complex

收稿日期: 2011-11-30; 出版日期: 2012-03-02

引用本文:

杜治平, 周彬, 黄丽明等 .Cu(phen)Cl₂ 催化甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯[J] 催化学报, 2012,V33(4): 736-742

DU Zhi-Ping, ZHOU Bin, HUANG Li-Ming etc .Synthesis of Dimethyl Carbonate from Oxidative Carbonylation of Methanol Catalyzed by Cu(phen)Cl₂ [J] Chinese Journal of Catalysis, 2012,V33(4): 736-742

链接本文:

http://www.chxb.cn/CN/10.3724/SP.J.1088.2012.11121 或 http://www.chxb.cn/CN/Y2012/V33/I4/736

- [1] Delledonne D, Rivetti F, Romano U. Appl Catal A, 2001, 221: 241 
- [2] 孔令丽, 钟顺和, 柳荫. 催化学报 (Kong L L, Zhong Sh H, Liu Y. Chin J Catal), 2005, 26: 917
- [3] 王瑞玉, 李忠, 郑华艳, 谢克昌. 催化学报 (Wang R Y, Li Zh, Zheng H Y, Xie K Ch. Chin J Catal), 2009, 30: 1068
- [4] 杨洋, 刘晓勤, 刘定华, 姚虎卿. 化工进展 (Yang Y, Liu X Q, Liu D H, Yao H Q. Chem Ind Eng Progr), 2006, 25: 1166
- [5] Pacheco M A, Marshall C L. Energy Fuels, 1997, 11: 2 
- [6] Romano U, Tesel R, Mauri M M, Rebora P. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1980, 19: 396
- [7] Mo W L, Xiong H, Li T, Guo X C, Li G X. J Mol Catal A, 2006, 247: 227 
- [8] Wang G Y, Huang T, Liu M G, Steven S C C. J Nat Gas Chem, 2000, 9: 8
- [9] Mo W L, Liu H T, Xiong H, Li M, Li G X. Appl Catal A, 2007, 333: 172 
- [10] Raab V, Merz M, Sundermeyer J. J Mol Catal A, 2001, 175: 51 

Service

- ▶ 把本文推荐给朋友
- ▶ 加入我的书架
- ▶ 加入引用管理器
- ▶ Email Alert
- ▶ RSS

作者相关文章

- ▶ 杜治平
- ▶ 周彬
- ▶ 黄丽明
- ▶ 黄晨
- ▶ 吴元欣
- ▶ 王存文
- ▶ 孙炜

- [11] Louis B, Detoni C, Carvalho N M F, Aranda D A G, Louis B, Antunes O A C. Appl Catal A, 2009, 360: 218 
- [12] Detoni C, Carvalho N M F, Aranda D A G, Louis B, Antunes O A C. Appl Catal A, 2009, 365: 281 
- [13] Marcotrigino G, Menabue L, Pellacani G C. Inorg Chim Acta, 1976, 19: 133 
- [14] 孔祖萍, 郑岳青, 张飏, 金松林, 岳斌. 复旦学报 (自然科学版)(Kong Z P, Zheng Y Q, Zhang B, Jin S L, Yue B. J Fudan Univ (Natur Sci)), 2003, 42: 917
- [15] 刘定华, 姜志祥, 刘晓勤, 钟秦. 化工学报 (Liu D H, Jiang Zh X, Liu X Q, Zhong Q. CIESC J, 2009, 60: 1714
- [16] King A E, Huffman L M, Casitas A, Costas M, Ribas X, Stahl S S. J Am Chem Soc, 2010, 132: 12068 
- [1] 袁翠峪, 魏迎旭, 许磊, 李金哲, 徐舒涛, 周游, 陈景润, 王全义, 刘中民. 振荡天平结合微反研究程序升温条件下 SAPO-34 催化的甲醇转化[J]. 催化学报, 2012,33(5): 768-770
- [2] 郭荷芹, 李德宝, 陈从标, 范志宏, 孙予罕. V_2O_5/CeO_2 催化剂上甲醇氧化一步法合成二甲氧基甲烷[J]. 催化学报, 2012,33(5): 813-818
- [3] 代新, 高保娇, 雷海波. 交联聚苯乙烯微球固载的双齿席夫碱型氧钒 (IV) 配合物催化分子氧氧化苯甲醇[J]. 催化学报, 2012,33(5): 885-890
- [4] 张敏, 朱万春, 刘钢, 张秀艳, 祖艳红, 张文祥, 闫文付, 贾明君. 以原位形成的磷酸铝骨架为模板制备纳米孔炭[J]. 催化学报, 2012,33(3): 465-472
- [5] 张岩, 黄翠英, 王俊芳, 孙琪, 王长生. Ti/SiO_2 催化 H_2O_2 氧化苯甲醇制苯甲醛反应机理的理论研究[J]. 催化学报, 2012,33(2): 360-366
- [6] 袁翠峪, 魏迎旭, 李金哲, 徐舒涛, 陈景润, 周游, 王全义, 许磊, 刘中民. 程序升温条件下甲醇转化反应及流化床催化剂 SAPO-34 的积碳[J]. 催化学报, 2012,33(2): 367-374
- [7] 尹诗斌, 朱强强, 强颖怀, 罗林. 快速功能化碳纳米管载 Pt 催化剂的醇氧化性能研究[J]. 催化学报, 2012,33(2): 290-297
- [8] 张元华, 陈世萍, 袁成龙, 方维平, 杨意泉. 焙烧温度对甲硫醇催化剂 K_2WO_4/Al_2O_3 结构和性能的影响[J]. 催化学报, 2012,33(2): 317-322
- [9] 苏碧云, 拓宏兵, 张群正. 吡咯亚胺配体与过渡金属的反应性及其催化烯烃聚合[J]. 催化学报, 2011,32(9): 1439-1445
- [10] 王晟, 高艳龙, 王驹, 王栋良, 丁源维, 许学飞, 张晓龙, 江国华. 紫外光还原法制备铂填充硅钛复合纳米管及其光催化性能[J]. 催化学报, 2011,32(9): 1513-1518
- [11] 祝贞科, 谭蓉, 孙文庆, 银董红. 分子印迹聚合物负载纳米金催化剂的制备及其底物识别性能[J]. 催化学报, 2011,32(9): 1508-1512
- [12] 王丹君, 陶芙蓉, 赵华华, 宋焕玲, 丑凌军. CO_2 辅助老化制备的 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂上 CO_2 加氢制甲醇[J]. 催化学报, 2011,32(9): 1452-1456
- [13] 袁建超, 王学虎, 刘玉凤, 梅铜筒. 含吸电子基团配体的 α -二亚胺-Ni(II) 上乙烯聚合反应性能[J]. 催化学报, 2011,32(3): 490-494
- [14] 聂仁峰, 王军华, 费金华, 侯昭胤, 郑小明. 介孔氧化铝的制备及其在甲醇脱水制二甲醚反应中的应用[J]. 催化学报, 2011,32(2): 379-384
- [15] 李鹏, 张维萍, 韩秀文, 包信和. SSZ-13 和 RUB-50 分子筛上甲醇制烯烃的对比研究[J]. 催化学报, 2011,32(2): 293-298