

# 铜基络合催化剂液相羰基合成碳酸二甲酯

杨洋, 刘晓勤, 刘定华, 姚虎卿

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 制备了甲醇液相羰基化法合成碳酸二甲酯(DMC)的新型  $\text{CuBr}_3\text{L}_2$  络合催化剂, 该催化剂具有较高的催化活性与稳定性. XPS 和 EPR 表征发现添加配位剂四丁基溴化铵(简称 L)有助于表面活性物种  $\text{Cu(I)}$  的形成. 采用正交实验设计对工艺条件进行优化, 在温度 373~383 K、压力 3.0~3.5 MPa、时间 4~6 h、催化剂浓度(以甲醇的体积计) 0.15~0.20 g/mL 的工艺条件范围内, 甲醇转化率可达到 23%, DMC 选择性大于 95%. 动力学研究表明, 该反应是一个近似二级反应, 反应表观速率常数  $K_p$  与催化剂质量浓度和反应温度有关, 且  $K_p$  与催化剂浓度的平方成正比. 高温高压不利于主反应的进行, 导致目的产物选择性下降.

**关键词:** 碳酸二甲酯; 四丁基溴化铵; 甲醇; 氧化羰基; 液相; 动力学

**中图分类号:** TQ032.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)03-0476-07

## 1 前言

碳酸二甲酯(DMC)是一种符合现代清洁工艺要求的环保型化工原料<sup>[1,2]</sup>, 其生产方法有光气法、酯交换法、甲醇氧化羰基法、尿素醇解法<sup>[3]</sup>以及  $\text{CO}_2$  直接法<sup>[4]</sup>等. 前两种方法分别由于环境和经济问题存在一定的局限, 后两种方法是近年来研究的热点, 但其反应条件苛刻且 DMC 产率较低, 尚处于实验研究阶段. 甲醇氧化羰基法则是目前 DMC 生产领域优先使用的方法, 高效催化剂的开发是实现该工艺的关键. 其中铜系催化剂<sup>[5]</sup>, 尤其是  $\text{CuCl}$  催化剂<sup>[6]</sup>是一种活性和选择性较好的液相羰基合成 DMC 催化剂. 但  $\text{CuCl}$  与反应物之间形成气-液-固多相催化体系, 影响了反应效率, 且  $\text{Cl}^-$  的流失导致了催化剂活性的下降及设备的严重腐蚀.

针对此缺陷, 研究者们通过添加配位剂如咪唑<sup>[7,8]</sup>或 Schiff 碱<sup>[9]</sup>等对  $\text{CuCl}$  催化剂进行改善, 或采用在甲醇中溶解性较好的  $\text{Cu(II)}$  取代  $\text{Cu(I)}$ , 与可溶性高分子化合物<sup>[10-14]</sup>络合形成的催化剂, 如  $\text{CuCl}_2\text{-Poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl)}$ <sup>[10]</sup> 和  $\text{CuCl}_2\text{-PVP[poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)]}$ <sup>[14]</sup>等; Chong 等<sup>[15]</sup>则报道了 3 组分  $\text{PdCl}_2(\text{PPh})_3\text{-Cu(OMe)}_2\text{-Me}_4\text{NCl}$  均相催化剂. 这些催化剂对设备的腐蚀明显降低, 但在使用寿命和稳定性方面都存在不足.

本工作在前期研究<sup>[16,17]</sup>的基础上, 以同剂量下对金属腐蚀性较弱的  $\text{CuBr}_2$  为铜源, 采用四丁基溴化铵(简称 L)为配位剂, 络合制备了新型  $\text{CuBr}_3\text{L}_2$  催化剂, 对其催化甲醇液相羰基合成 DMC 的反应活性进行了评价, 设计正交实验对实验结果(甲醇转化率、DMC 选择性)进行统计分析, 优化反应条件, 进行动力学研究, 回归并确

定了动力学模型中的相关参数, 为今后中试装置及工业反应器的设计提供理论依据.

## 2 实验

### 2.1 原料

铜基络合催化剂, 自制;  $\text{CuBr}_2$ , 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;  $\text{CuCl}$ , 分析纯, 上海振兴试剂厂;  $\text{N}_2$  纯度  $\geq 99.5\%$ ,  $\text{O}_2$  纯度 99.9%, 南京电子管厂机动分厂;  $\text{CO}$  纯度 99.9%, 南京金陵特种气体有限公司; 甲醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司.

### 2.2 催化剂的制备、评价与回收

**制备:** 将 1 mol  $\text{CuBr}_2$  和 2 mol 配位剂四丁基溴化铵(L)共同溶于 323~353 K 的 600 mL 反应介质(乙醇或乙酸甲酯)中, 搅拌混合均匀后, 加热反应 1 h 左右, 冷却至室温, 过滤, 303~333 K 真空干燥, 制得粉末状  $\text{CuBr}_3\text{L}_2$  催化剂.

**活性评价**在威海新元 GSHA-1 型高压反应釜(5 L)中进行. 将 15 g 催化剂溶于 100 mL 甲醇, 加入反应釜, 搅拌使其充分混合, 密封反应釜, 用  $\text{CO}$  反复吹扫后,  $\text{CO}$  一次性过量加入至压力为 3.3 MPa(表压, 373 K), 加入  $\text{O}_2$  至反应釜压力为 3.5 MPa(表压), 反应过程中通过补充  $\text{O}_2$  维持反应压力, 并控制总压在(3.5 $\pm$ 0.2) MPa(表压)范围内. 采用温度程序控制仪控制反应温度在(373 $\pm$ 1) K, 搅拌下进行反应. 反应完毕后将产物移出, 冷却、过滤后, 对液相产物进行分析.

**回收:** 将液相产品进行蒸馏, 分离出的催化剂真空干燥处理, 对回收催化剂进行活性评价, 依次循环.

### 2.3 分析方法

气相产物采用山东瑞红仪器有限公司 SP-502 色谱

仪分析, 色谱柱为 TDX-01, 热导检测器, 操作条件为: 柱温 423 K, 汽化室温度 423 K, 检测器温度 433 K, 桥流 125 mA. 液相产物采用浙江福立分析仪器有限公司 9790 型气相色谱仪分析, 色谱柱内填充 402 有机担体, 热导检测器, 操作条件: 柱温 413 K, 汽化室温度 433 K, 检测器温度 433 K, 桥流 120 mA, 进样量 1  $\mu$ L. 产物分析采用面积归一化法定量.

## 2.4 催化剂表征

X 射线光电子能谱 (XPS) 分析采用英国 VG ESCALAB 公司 MKII 型能谱仪, Mg  $K\alpha$  (1253.6 eV) 为 X 射线源, 以  $C_{1s}$  的电子结合能 (284.6 eV) 为参比. 电子顺

磁共振 (EPR) 采用德国 Bruker 公司 EMX-10/12 顺磁共振波谱仪, 室温, 微波功率 19.970 mW, 频率 9.780 GHz.

## 3 结果与讨论

### 3.1 络合催化剂活性评价实验

比较了  $CuCl$ ,  $CuBr_2$  及  $CuBr_3L_2$  三类催化体系在相同反应条件下的催化活性, 结果见表 1.  $CuBr_3L_2$  催化剂与甲醇形成均相反应体系, 其催化性能高于  $CuBr_2$ , 且与  $CuCl$  活性相当, 甲醇单程转化率达到 23% 以上, DMC 选择性稳定在 96%~98% 范围内. 由于配位剂的添加, 络合催化剂对设备的腐蚀也大大减小, 可不用防腐内衬.

表 1 不同催化剂性能比较

Table 1 Comparison of catalytic activity with different catalysts

Catalyst	DMC in product (% $\omega$ )	DMC selectivity (%)	$CH_3OH$ conversion rate (%)	Byproduct
$CuCl$	25~30	>95	30	Dimethyl ether, methyl chloride
$CuBr_2$	<7	89~91	2	Methyl acetate
$CuBr_3L_2$	>26	96~98	>23	Methyl formate, methyl acetate (trace)

Note: Reaction conditions are concentration of catalyst in  $CH_3OH$  0.15~0.20 g/mL, 373~383 K, 3.0~3.5 MPa, and 4~6 h. L stands for tetrabutylammonium bromide.

图 1 为  $CuBr_3L_2$  络合催化剂的稳定性研究结果<sup>[17]</sup>. 催化剂除了回收过程中的微量损失外, 5 次循环的反应活性基本稳定在甲醇转化率 23%~25%, DMC 选择性 96%~98% 的范围内; 5 次后选择性开始有下降的趋势, 10 次循环后选择性低于 80%. 以下针对新鲜和 5 次循环后催化剂进行研究.

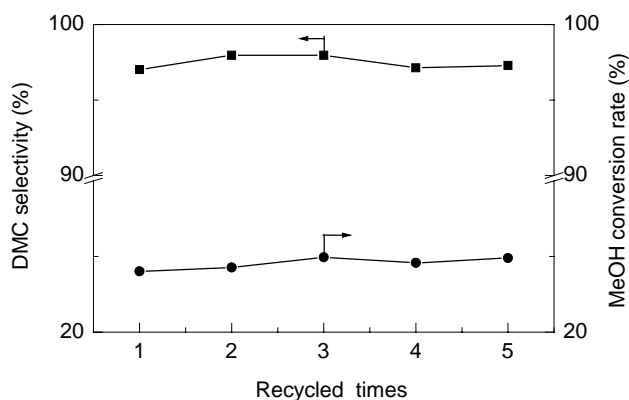


图 1 催化剂稳定性实验结果

Fig.1 Results of reproducibility of catalytic activity

## 3.2 络合催化剂的表征

### 3.2.1 电子能谱 (XPS)

表 2 为  $CuBr_2$ 、配位剂、新鲜及 5 次循环后催化剂中主要元素的 XPS 分析结果. 从表可知, 新鲜催化剂中  $Cu_{2p}$  的电子结合能为 932.05 eV, 比  $CuBr_2$  中  $Cu_{2p}$  的电子结合能 (933.85 eV) 低, 反而更接近于  $CuBr$  中  $Cu_{2p}$  的电子结合能 (932.1 eV)<sup>[18]</sup>; 而催化剂中  $Br_{3d}$  的电子结合能与  $CuBr_2$  相比降低了 1.25 eV, 与配位剂 L 相比则升

高了 0.80 eV;  $N_{1s}$  的结合能制备前后几乎没有太大的变化. 从 XPS 电子结构分析结果来看, 含氮配体与  $Cu$  离子之间通过  $Br^-$  形成配位键, 使  $Cu$  源受到较强的电荷修饰作用, 引起  $Cu$  离子价态的变化, 即配位剂的引入促使  $Cu(II)$  源被还原成活性物种  $Cu(I)$ <sup>[19]</sup>, 有利于甲醇选择性氧化羰基化合成 DMC.

表 2 催化剂中各元素的电子结合能

Table 2 Binding energy values of elements in catalysts

Sample	Binding energy (eV)		
	$Cu_{2p}$	$Br_{3d}$	$N_{1s}$
$CuBr_2$	933.85	68.80	—
Complex L	—	66.75	401.75
Fresh catalyst	932.05	67.55	401.40
Recovered catalyst after 5 recycles	932.40	67.80	401.45

5 次循环后催化剂中  $Cu_{2p}$  的电子结合能比新鲜催化剂升高了 0.35 eV. 采用电子顺磁共振 (EPR) 对  $Cu$  离子价态变化作进一步分析.

### 3.2.2 电子顺磁共振 (EPR)

对于  $Cu$  物种, 只有  $Cu(II)$  具有 EPR 活性,  $Cu(I)$ ,  $Cu(0)$  则没有顺磁信号.  $Cu$  元素的 EPR 分析结果见图 2. 新鲜催化剂在 2000~4500 G 扫场范围内未出现  $Cu(II)$  的 EPR 信号, 证实了 XPS 分析的准确性. 5 次循环后的催化剂则出现了微弱的  $Cu(II)$  信号; 随着循环次数的增加,  $Cu(II)$  信号增强, 同时催化剂的反应活性随  $Cu(II)$  含量的增加迅速下降. 由此推测, 催化剂多次循环后, 活性物种  $Cu(I)$  逐渐被氧化成  $Cu(II)$ , 导致了络合催化剂活性下降.

## 3.3 工艺条件的确定

### 3.3.1 搅拌转速的确定

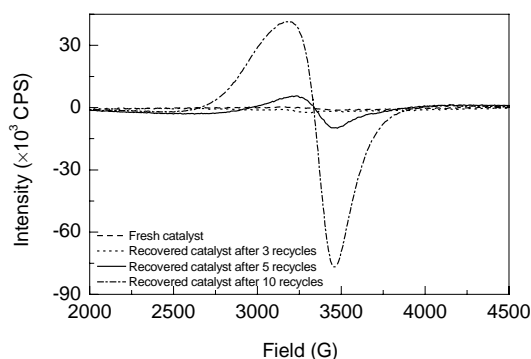


图2 催化剂的 EPR 谱图

Fig.2 EPR spectra of catalysts

该工艺属于气液相反应. 由于气液间存在一定的扩散阻力, 提高搅拌转速可增加气液相接触面积, 减少扩散阻力. 控制搅拌器转速分别为 250, 500, 750, 1000 r/min, 考察搅拌转速对反应的影响. 实验结果表明, 当搅拌器转速大于 750 r/min 时已基本消除了扩散的影响. 因此搅拌转速控制在 800 r/min.

### 3.3.2 正交实验设计

分别考察了反应温度、压力、时间和催化剂质量浓度 4 个因素对反应的影响, 设计 4 因素 3 水平的正交实验表  $L_9(3^4)$ , 实验结果见表 3.

表3 正交实验结果

Table 3 Results of orthogonal experiments

No.	Temperature (K)	Total pressure (gauge pressure, MPa)	Time (h)	Catalyst in CH <sub>3</sub> OH, C <sub>cat</sub> (g/mL)	CH <sub>3</sub> OH conversion rate (%)	DMC selectivity (%)
1	363	2.2	4	0.05	2.57	70.76
2	363	3.0	6	0.15	15.45	93.92
3	363	3.8	8	0.25	26.12	94.40
4	383	2.2	8	0.15	16.78	92.59
5	383	3.0	4	0.25	39.41	92.06
6	383	3.8	6	0.05	5.40	77.95
7	403	2.2	6	0.25	17.21	57.56
8	403	3.0	8	0.05	6.96	59.48
9	403	3.8	4	0.15	17.18	64.74

Note: CH<sub>3</sub>OH 100 mL, initial  $p_{CO}:p_{O_2}=16:1$ .

表4 极差分析结果

Table 4 Results of difference analysis

Item	CH <sub>3</sub> OH conversion (%)				DMC selectivity (%)			
	Temperature	Pressure	Time	C <sub>cat</sub>	Temperature	Pressure	Time	C <sub>cat</sub>
$k_1$	14.74	12.19	19.72	4.98	86.36	73.64	75.85	69.40
$k_2$	20.53	20.64	12.72	16.50	87.53	81.82	76.48	83.75
$k_3$	13.78	16.23	16.62	27.58	60.59	79.03	82.16	81.34
Difference	6.75	8.45	7.70	22.60	26.94	8.18	6.30	14.35

Note:  $k_1, k_2$  and  $k_3$  are the average values of first, second and third level results.

分别以甲醇转化率和 DMC 选择性为指标, 对表 3 中的实验数据进行极差分析, 结果见表 4. 由表可知, 对于甲醇转化率, 催化剂质量浓度的极差最大, 其他 3 个因素的极差都很小, 因此催化剂浓度是影响甲醇转化率的主因素. 对 DMC 选择性, 反应温度和催化剂浓度的极差较大, 即反应温度和催化剂浓度均是影响 DMC 选择性的主因素. 此外, 对选择性, 反应温度的水平 1 和 2 相当, 催化剂浓度的水平 2 和 3 相当, 说明这两个因素与 DMC 选择性的关系是非线性的.

### 3.3.3 中心响应曲面设计

为选取反应温度和催化剂浓度这 2 个主要影响因素的最佳值, 进行中心响应曲面<sup>[20]</sup>实验设计与分析. 采用两因素标准中心复合设计, 分两区组, 并在中心点设计重复实验, 目的是检验随机测量响应的可靠性. 实验结果见表 5.

对实验数据进行二次拟合, 得到 DMC 选择性与反

应温度、催化剂质量浓度的二次关联表达式:

$$y=95.79-9.86x_1-29.38x_1^2-1.75x_2-3.98x_2^2-10.54x_1x_2, \quad (1)$$

式中  $x_1$  和  $x_2$  分别代表反应温度和催化剂浓度的编码因素值( $\pm 1, 0$  或  $\alpha$ ,  $\alpha$  是绝对值为 0~1 的数值).

表5 中心响应曲面实验设计与结果

Table 5 Experiment design and results of central composite

Standard run	Block	Temp. (K)	C <sub>cat</sub> (g/mL)	DMC selectivity (%)
1	1	343	0.10	66.77
2	1	343	0.30	78.68
3	1	403	0.10	69.34
4	1	403	0.30	39.11
5 (C) <sup>1)</sup>	1	373	0.20	95.74
6 (C) <sup>1)</sup>	1	373	0.20	96.03
7	2	331	0.20	50.78
8	2	415	0.20	21.17
9	2	373	0.06	85.25
10	2	373	0.34	88.33
11 (C) <sup>1)</sup>	2	373	0.20	95.57
12 (C) <sup>1)</sup>	2	373	0.20	95.82

Note: Reaction time 4~6 h, pressure 3.0~3.5 MPa; 1) C, center value of factor.

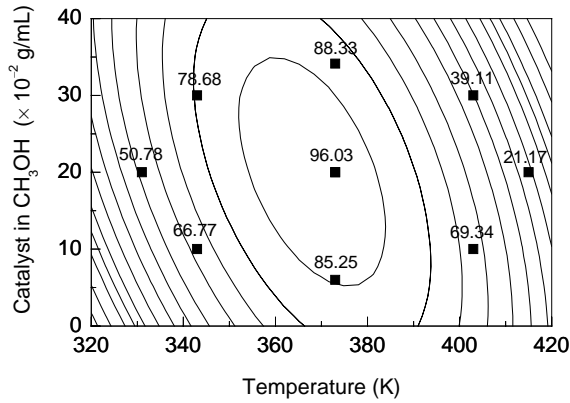


图 3 响应曲面  
Fig.3 Response surface chart

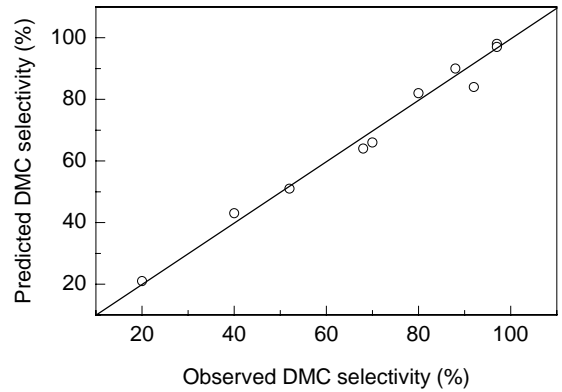


图 4 实验值与预测值的比较  
Fig.4 Comparison of observed and predicted values

由响应曲面图(图 3)可知, 随反应温度和催化剂浓度的变化, DMC 选择性会出现一最大值. 将方程式(1)的预测值与实验值进行比较, 结果见图 4. 由图看出, 两者吻合较好, 其拟合度达 0.9899.

由此得到较佳的工艺条件: 催化剂浓度 0.15~0.20 g/mL, 反应温度 373~383 K, 反应压力 3.0~3.5 MPa, 反应时间 4~6 h. 在此工艺条件下, DMC 选择性的预测值达到 95% 以上.

### 3.4 反应动力学

#### 3.4.1 气液相扩散阻力的消除

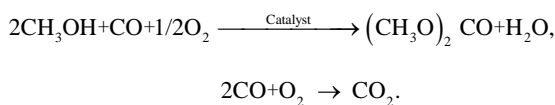
如 3.3.1 节所述, 当搅拌器转速大于 750 r/min 时已基本消除了扩散阻力的影响. 故在动力学研究中, 搅拌速度仍控制在 800 r/min.

#### 3.4.2 动力学实验

首先将 300 mL 甲醇和一定量的催化剂加入反应釜中, 搅拌使其充分混合. 按 2:1 的摩尔比通入 CO 和 O<sub>2</sub> 置换空气 3 次, 进气至设定的压力, 压力表的精度为 0.05 MPa. 加热, 待温度稳定在设定值(±1 K)左右时, 启动搅拌进行反应. 准确记录反应过程中不同时间的压力. 反应平衡后, 停止搅拌, 分析尾气中各组分的含量.

#### 3.4.3 动力学方程的推导

羰基合成 DMC 反应在恒温恒容下进行, CO 和 O<sub>2</sub> 可视为理想气体. 反应过程中甲醇既为反应物又是溶剂, 其总量变化很小, 故可近似认为其浓度不变. 液相产物中副产物甲酸甲酯、乙酸甲酯的质量总含量经分析一般均小于 1.5%, 其消耗的 CO 也可忽略不计. 整个反应体系中存在的主、副反应为



从上面 2 个反应式可以发现, 反应过程中所消耗的

CO 和 O<sub>2</sub> 摩尔比始终为 2:1, 与初始反应时 CO 和 O<sub>2</sub> 摩尔比相同, 即整个反应过程中任何时刻都有  $p_{\text{CO}} = 2p_{\text{O}_2}$ . 故反应体系压力的变化体现了反应的进程, 可用来描述表观反应速率.

采用幂函数型速率方程, 该反应的速率方程如下:

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_{\text{CO}}}{dt} = -\frac{1}{RT} \frac{dp_{\text{CO}}}{dt} = k' p_{\text{CO}}^\alpha p_{\text{O}_2}^\beta. \quad (2)$$

根据莫婉玲等<sup>[21]</sup>的研究, 假设发生反应的 CO 生成 CO<sub>2</sub> 的分数为  $a$ , 则  $t$  时刻 CO<sub>2</sub> 压力为

$$p_{t,\text{CO}_2} = a(p_{t_0,\text{CO}} - p_{t,\text{CO}}), \quad (3)$$

$t$  时刻反应体系的总压力为

$$p_t = p_{t,\text{CO}} + p_{t,\text{O}_2} + p_{t,\text{CO}_2} = p_{t,\text{CO}} + p_{t,\text{CO}}/2 + a(p_{t_0,\text{CO}} - p_{t,\text{CO}}) = p_{t,\text{CO}}(1.5 - a) + p_{t,\text{CO}_2}, \quad (4)$$

其中  $p_{t,\text{CO}} = ap_{t_0,\text{CO}}$ , 在一定的反应条件下, CO 氧化成 CO<sub>2</sub> 的量是一定的, 即  $p_{t,\text{CO}}$  为一常数项,  $a$  值的大小可通过反应结束后气相产物的定量分析计算得到.

将式(4)对时间求导, 得

$$dp_t/dt = (1.5 - a)(dp_{t,\text{CO}}/dt), \quad (5)$$

同时, 式(2)可简化为

$$-\frac{dp_{t,\text{CO}}}{dt} = k0.5^\beta p_{t,\text{CO}}^{\alpha+\beta} \quad (6)$$

并将式(4)和(6)代入式(5), 得

$$-\frac{dp_t}{dt} = -(1.5 - a) \frac{dp_{t,\text{CO}}}{dt} = k0.5^\beta (1.5 - a)^{1-\alpha-\beta} (p_t - p_{t,\text{CO}})^{\alpha+\beta}, \quad (7)$$

令  $n = \alpha + \beta$ ,  $K_p = k0.5^\beta (1.5 - a)^{1-n}$ , 则上式可简化为

$$-dp_t/dt = K_p(p_t - p_{t,\text{CO}})^n, \quad (8)$$

式中,  $K_p$  为反应表观速率常数,  $n$  为反应总级数,  $p_{t,\text{CO}}$  为

一常数项, 其值与 CO<sub>2</sub> 的浓度有关.

将式(7)积分, 得到体系总压与时间的关系式:

$$p_t = [(n - 1)K_p(t + t_c)]^{-1/(n-1)} + p_c \quad (9)$$

### 3.4.4 动力学方程参数的确定

#### (1) 催化剂浓度

在反应温度 373 K、起始压力 3.2 MPa、甲醇加入量 300 mL 及反应时间 6 h 条件下, 不同催化剂浓度下体系压力随时间的关系见图 5. 随着催化剂浓度的增大, 同一时刻反应体系的压降变大, 即体系的反应速率随催化剂浓度的增加而加快. 经图 6 计算得到, 在此实验条件范围内,  $a$  值约为 0.11. 采用 Levenberg-Marquardt 算法<sup>[20]</sup>对实验数据进行拟合计算, 得到不同催化剂浓度下的  $n$ ,  $K_p$  值(见图 7). 其中, 反应级数基本为一定值 2.11, 近似为二级反应.

在温度 373 K、催化剂浓度 0.05~0.25 g/mL 范围内, 反应表观速率常数  $K_p$  与催化剂浓度的关系如下:

$$K_p = K_{p,c}[\text{cat}]^2 = 0.057[\text{cat}]^2 \text{ (MPa}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}), \quad (10)$$

其中  $K_{p,c}$  为催化反应的速率常数, 它与催化剂浓度无关,

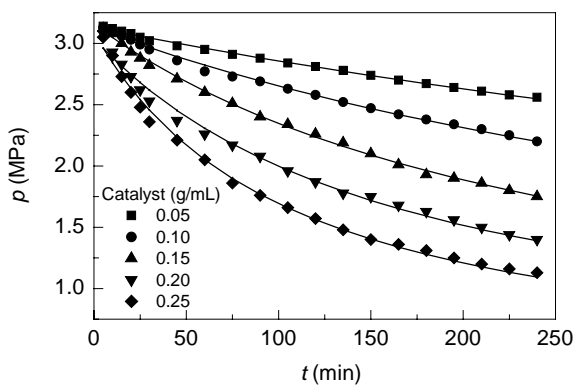


图 5 不同催化剂浓度下压力与时间的关系  
Fig.5 The relation of the reaction pressure and time under different concentrations of catalyst

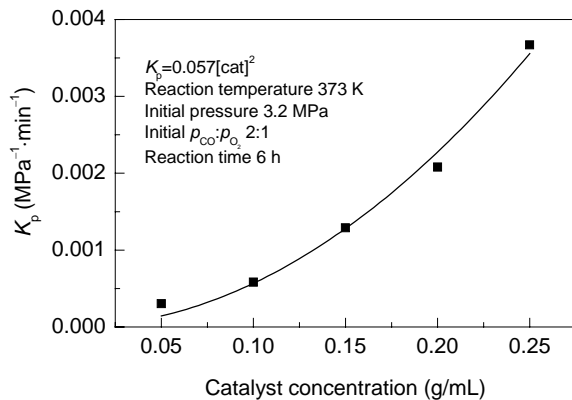


图 7 催化剂浓度与  $K_p$  关系图  
Fig.7 The relation of concentration of catalyst and  $K_p$

是由催化剂特性及温度确定的常数, [cat]为催化剂浓度.

#### (2) 反应温度

反应温度是影响化学反应速率的一个最敏感的因素, 通常反应速率总是随温度的升高而增加, 且呈强烈的非线性关系. 当催化剂浓度为 0.15 g/mL, 不同反应温度下压力随时间的变化如图 8 所示. 由图可知, 体系压降随温度变化不大. 气相产物 CO<sub>2</sub> 含量(见图 9)在 363~383 K 范围内, 与温度呈较好的线性关系; 当温度升高到 393 K 以上时, CO<sub>2</sub> 生成量陡增. 即随温度的升高, 副反应的反应速率急剧上升, 降低了目的产物的选择性. 经计算, 在 363~383 K 反应温度范围内,  $a \approx 0.11$ .

对实验数据进行拟合计算, 393 K 温度下拟合方程的计算值与实际值有所偏差, 故计算出 363~383 K 温度范围内的反应表观速率常数  $K_p$ , 并根据 Arrhenius 方程  $\ln k = -E_a/(RT) + \ln A$ , 以不同温度下的  $\ln K_p$  对  $T^{-1}$  作图, 结果见图 10, 由图中直线斜率即可求得反应活化能  $E_a$  为 60.65 kJ/mol, 这与文献[21]报道的 CuCl 催化体系的活化能  $E_a = 64.68$  kJ/mol 相比有所降低.

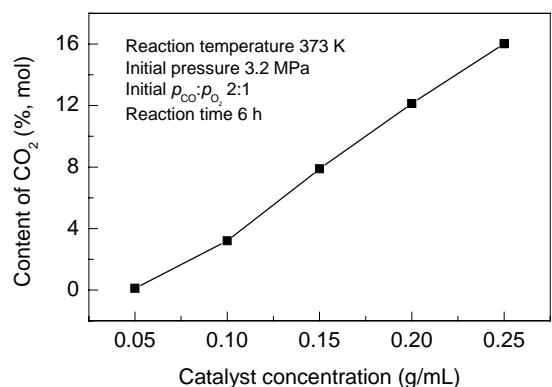


图 6 不同催化剂浓度下尾气中 CO<sub>2</sub> 含量  
Fig.6 CO<sub>2</sub> content of the off-gas under different concentrations of catalyst

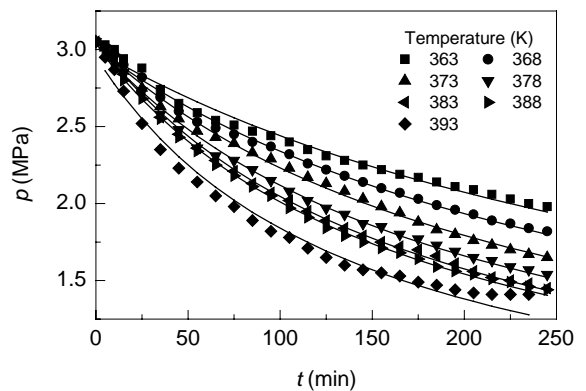


图 8 不同反应温度下压力与时间的关系  
Fig.8 The relation of the reaction pressure and time under different temperatures

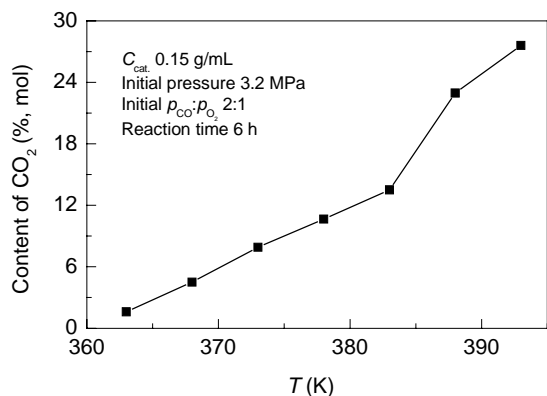


图 9 不同反应温度下尾气中 CO<sub>2</sub> 的含量  
Fig.9 CO<sub>2</sub> content of the off-gas under different temperatures

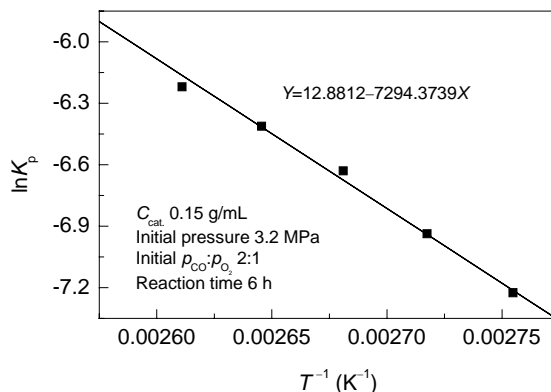


图 10 lnK<sub>p</sub> 与 T<sup>-1</sup> 的关系图  
Fig.10 The relation of lnK<sub>p</sub> and T<sup>-1</sup>

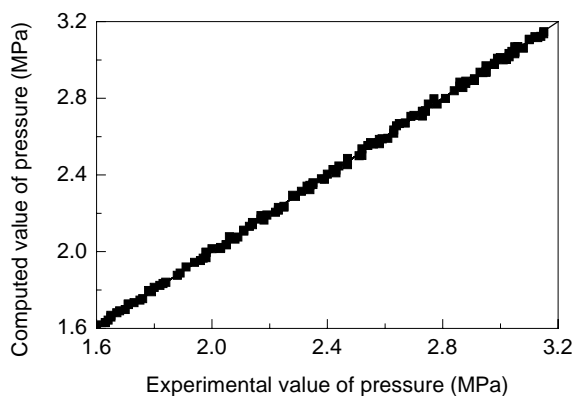


图 11 计算值与实验值的比较  
Fig.11 Comparison of predicted and experimental values

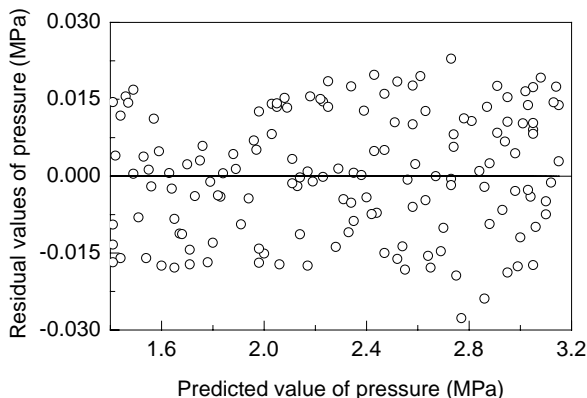


图 12 拟合残差分布图  
Fig.12 Regression residuals diagram

### (3) 方程参数的确定

由上述分析可知, 反应的动力学方程式(9)可简化为

$$-dp_r/dt = K_p(p_r - p_C)^n = (K_{p,c}[\text{cat}]^2)(p_r - p_C)^2 = \exp(-c_1/T + c_2)[\text{cat}]^2(p_r - p_C)^2, \quad (11)$$

其中,  $K_{p,c}$  为催化反应的速率常数, 它与催化剂浓度无关, 是由催化剂本性及温度确定的常数. 式(11)中的参数可通过参数估计的方式得到.

在催化剂浓度 0.10~0.20 g/mL、反应温度 363~383 K 条件下进行动力学实验, 得到不同条件下共 15 组反应速率常数  $K_p$ .

按照式(12)进行非线性拟合<sup>[12]</sup>:

$$K_p = \exp(-c_1/T + c_2)[\text{cat}]^2, \quad (12)$$

得到回归方程为

$$K_p = \exp[(-5301.01)/T + 11.29][\text{cat}]^2 \text{ (MPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}), \quad (13)$$

方程(13)的拟合度为 0.9897. 代入方程(11)后得到该反应体系的动力学方程为

$$-dp_r/dt = K_p(p_r - p_C)^n = (K_{p,c}[\text{cat}]^2)(p_r - p_C)^2 = \{\exp(-5301.01/T + 11.29)[\text{cat}]^2\}(p_r - p_C)^2 \text{ (MPa/min)}. \quad (14)$$

### (4) 动力学方程的检验

为验证动力学方程(14), 将方程积分得到压力计算值, 与实验值的对比结果绘于图 11. 由图可知, 体系压力的计算值与实验值基本符合, 且由方程的残差分布图(见图 12)可以看出, 其残差随机分布在 0 的正负两侧, 说明了动力学方程的准确性.

## 4 结论

(1) CuBr<sub>3</sub>L<sub>2</sub> 络合催化剂用于催化甲醇液相氧化羰基化合成 DMC 具有较好的催化活性, 性能稳定, 可多次循环使用. XPS 等表征发现, 配位剂四丁基溴化铵(L)与 CuBr<sub>2</sub> 络合形成活性物种 Cu(I), 促进了甲醇选择性氧化羰基化合成 DMC 的反应.

(2) 该催化反应较佳的工艺条件为: 催化剂浓度(以甲醇的体积计)0.15~0.20 g/mL, 反应温度 373~383 K, 压力 3.0~3.5 MPa, CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 初始压力比 16:1, 时间 4~6 h. 在此工艺条件下, 甲醇转化率可达 23%以上, DMC 选择性大于 95%. 通过统计分析及计算拟合, 得到了较好的描述 DMC 选择性与温度、催化剂浓度关系的二次关联表达式, 为 CuBr<sub>3</sub>L<sub>2</sub> 络合催化剂合成 DMC 的工艺条

件变化提供了量化计算的依据。

(3) 在 CO:O<sub>2</sub> 初始压力比为 2:1 的动力学实验条件下, CuBr<sub>3</sub>L<sub>2</sub> 络合催化剂作用下甲醇液相羰基合成 DMC 的反应是一近似二级反应, 其动力学方程为

$$-dp_i/dt = K_p(p_i - p_c)^n = (K_p[\text{cat}]^2)(p_i - p_c)^2 = \{\exp(-5301.01/T + 11.29)[\text{cat}]^2\}(p_i - p_c)^2 \text{ (MPa/min)}$$

由动力学方程可知, 表观反应速率常数  $K_p$  与催化剂浓度和反应温度有关,  $K_p$  与催化剂浓度的平方成正比。从副产物 CO<sub>2</sub> 生成量来看, 高温高压不利于主反应的进行, 导致目的产物选择性下降, 故须选择合适的操作压力和反应温度以提高 DMC 的最终产率。

#### 参考文献:

- [1] Rivetti F. The Role of Dimethyl Carbonate in the Replacement of Hazardous Chemicals [J]. Surf. Chem. Catal., 2000, 3: 497-503.
- [2] Delledonne D, Rivetti F, Romano U. Developments in the Production and Application of Dimethyl Carbonate [J]. Appl. Catal. A, 2001, 221: 241-251.
- [3] 于剑峰, 袁存光. 尿素甲醇均相催化合成碳酸二甲酯的新方法 [J]. 石油大学学报(自然科学版), 2005, 29(5): 122-126.
- [4] 黄正兵, 江琦. 碱性催化剂上由 CO 合成有机碳酸酯的研究进展 [J]. 工业催化, 2004, 12(5): 35-39.
- [5] 张小兵, 李忠, 卫有存. 甲醇液相氧化羰基合成碳酸二甲酯催化剂研究进展 [J]. 工业催化, 2004, 12(11): 19-23.
- [6] Romano U, Tesel R, Mauri M M, et al. Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol, Carbon Monoxide, and Oxygen Catalyzed by Copper Compounds [J]. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1980, 19: 396-403.
- [7] 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基化反应中的催化性能 [J]. 燃料化学学报, 2003, 31(2): 124-127.
- [8] Raab V, Merz M, Sundermeyer J. Ligand Effects in the Copper Catalyzed Aerobic Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate [J]. J. Mol. Catal. A: Chem., 2001, 175: 51-63.
- [9] 莫婉玲, 熊辉, 朱永强, 等. Schiff 碱在甲醇液相氧化羰基化反应中的双功能作用 [J]. 石油化工, 2003, 32(2): 89-92.
- [10] Sato Y, Kagotani M, Yamamoto T, et al. Novel Effective Poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl)-CuCl<sub>2</sub> Catalyst for Synthesis of DMC by Oxidative Carbonylation of Methanol [J]. Appl. Catal. A, 1999, 185: 219-226.
- [11] Sato Y, Kagotani M, Souma Y. Poly(pyridine-2,5-diyl)-CuCl<sub>2</sub> Catalyst for Synthesis of Dimethyl Carbonate by Oxidative Carbonylation of Methanol: Catalytic Activity and Corrosion Influence [J]. Catal. Lett., 2000, 65: 123-126.
- [12] Sato Y, Kagotani M, Souma Y. A New Type of Support 'Bipyridine Containing Aromatic Polyamide' to CuCl<sub>2</sub> for Synthesis of Dimethyl Carbonate (DMC) by Oxidative Carbonylation of Methanol [J]. J. Mol. Catal. A: Chem., 2000, 151: 79-85.
- [13] Sato Y, Souma Y. Novel Type of Heterogenized CuCl<sub>2</sub> Catalytic Systems for Oxidative [J]. Catalysis Surveys from Japan, 2000, 4: 65-74.
- [14] Hu J C, Cao Y, Yang P, et al. A Novel Homogeneous Catalyst Made of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-CuCl<sub>2</sub> Complex for the Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate [J]. J. Mol. Catal. A: Chem., 2002, 185: 1-9.
- [15] Chong S C, Dongchan S, Gyongshik W, et al. The Effects of Catalyst Composition on the Catalytic Production of Dimethyl Carbonate [J]. J. Mol. Catal. A: Chem., 2000, 160: 315-321.
- [16] 刘定华, 赵贤广, 王海善, 等. MX<sub>n</sub>L<sub>m</sub> 体系催化合成碳酸二甲酯 [J]. 化学工业与工程技术, 1998, 19(2): 6-8.
- [17] 杨洋, 刘晓勤, 刘定华, 等. 新型铜络合催化剂用于羰基合成碳酸二甲酯的工艺过程 [J]. 南京工业大学学报, 2006, 28(1): 75-79.
- [18] National Institute of Standards and Technology. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database [DB/OL]. <http://srdata.nist.gov/gateway/gateway>. 2006-07-18.
- [19] Yang P, Cao Y, Hu J C, et al. Mesoporous Bimetallic PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub> Catalysts for Dimethyl Carbonate Synthesis by Vapor Phase Oxidative Carbonylation of Methanol [J]. Appl. Catal. A, 2003, 241: 363-373.
- [20] 马正飞, 殷翔. 数学计算方法与软件的工程应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 219-223.
- [21] 莫婉玲, 熊辉, 李光兴. 甲醇液相氧化羰基合成碳酸二甲酯动力学研究 [J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2002, 30(6): 111-113.

## Dimethyl Carbonate Synthesis by Oxidative Carbonylation with CuBr<sub>3</sub>L<sub>2</sub> Catalyst

YANG Yang, LIU Xiao-qin, LIU Ding-hua, YAO Hu-qing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

**Abstract:** A new type of CuBr<sub>3</sub>L<sub>2</sub> complex catalyst for dimethyl carbonate (DMC) synthesis by oxidative carbonylation of methanol in liquid-phase was reported. The complex catalysts were characterized by means of XPS and EPR. The results showed that the introduction of complexing agent tetrabutylammonium bromide (L) can promote the substantial formation of Cu(I) species for DMC synthesis. With the method of orthogonal experiment, the process conditions (temperature, concentration of catalyst, pressure and reaction time, etc.) were examined. The results indicated that under the optimum conditions (temperature 373~383 K, pressure 3.0~3.5 MPa, reaction time 4~6 h, concentration of catalyst in methanol 0.15~0.20 g/mL), the conversion rate of methanol could reach 23% and the selectivity of DMC could exceed 95%. The reaction kinetics with CuBr<sub>3</sub>L<sub>2</sub> complex catalyst for DMC synthesis was investigated. The kinetic equation and parameters were obtained. The results showed that the reaction of methanol oxidative carbonylation to DMC by the catalyst was an second order reaction approximately. The reaction rate constant ( $K_p$ ) was related to reaction temperature and mass concentration of catalyst, and  $K_p$  was directly proportional to the square of mass concentration of catalyst. It was indicated that high temperature and pressure were unfavorable to the main reaction and caused the decrease of DMC selectivity.

**Key words:** dimethyl carbonate; tetrabutylammonium bromide; methanol; oxidative carbonylation; liquid phase; kinetics