文章编号：0253-2409(2012)10-1212-10

Cuβ 催化剂上氧化羰基合成碳酸二甲酯的原位漫反射红外光谱研究

王增竹，黄守莹，申勇立，王胜平，马新宾
（天津大学化工学院 绿色合成与转化教育部重点实验室，天津 300072）

摘 要：采用原位漫反射红外光谱法研究了 Cuβ 催化剂上氧化羰基合成碳酸二甲酯(DMC)的反应机理，考察了甲醇、一氧化碳和 DMC 的单独吸附及混合气吸附。结果表明，Cuβ 催化剂上只存在一种活性位，位于六元环中；氧气能够氧化吸附态的甲醇产生甲氧基和水；DMC 吸附在 Cuβ 催化剂上时，以羰基中的氧原子吸附在活性位上更加稳定；反应存在生成单甲氧基物种和双甲氧基物种两条路径，单甲氧基物种与 CO 反应生成单甲基碳酸盐物种(MMC)，MMC 再与甲氧基反应生成 DMC；CO 插入双甲氧基物种也可以得到 DMC。在 Cuβ 催化剂上更倾向于进行 CO 插入双甲氧基物种这一路径。

关键词：Cuβ；氧化羰基；碳酸二甲酯；反应机理；原位漫反射红外光谱
中图分类号：TQ032.4 **文献标识码**：A

In situ DRIFTS study on the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cuβ catalyst

WANG Zeng-zhu, HUANG Shou-ying, SHEN Yong-li, WANG Sheng-ping, MA Xin-bin
(*Key Lab for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin* 300072, *China*)

Abstract: The mechanism of oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC) over Cuβ catalyst was investigated by using in situ DRIFTS; the adsorption of single methanol, carbon monoxide and DMC as well as their mixtures on the Cuβ catalyst were considered. The results indicated that methoxide species are formed when methanol is adsorbed on the catalyst due to presence of CuO_x. Only one type of active sites that are located in the six-membered ring of β zeolite is found, over which adsorbed methanol can be oxidized to methoxide and water. DMC is adsorbed on the catalyst through the contact of the oxygen atom in carbonyl group with the active sites. There were two pathways for the oxidative carbonylation: by the mono-methoxide pathway, carbon monoxide can react with mono-methoxide species to form monomethyl carbonate (MMC) and MMC then reacts with methoxide to form DMC, or by the di-methoxide pathway, DMC is formed through inserting of carbon monoxide in the di-methoxide species; latter one is more favorable over the Cuβ catalyst.

Key words: Cuβ; oxidative carbonylation; DMC; mechanism; in situ DRIFTS

碳酸二甲酯(DMC)是一种重要的化工原料，可以用来合成许多化学和医药中间体，还可以作为溶剂和添加剂等。氧化羰基合成碳酸二甲酯是一种绿色的生产工艺，条件温和、副产物为水、环境友好，有良好的应用前景。研究氧化羰基反应机理，能够从微观上了解反应过程，为催化剂的研究和开发提供依据和指导，具有重要的理论和实践意义[1~3]。氧化羰基合成碳酸二甲酯的催化剂主要分为含氯型催化剂和无氯型催化剂。前者主要为以活性炭为载体的 Wacker 型催化剂，活性较好，但反应中氯组分容易流失导致催化活性下降和设备腐蚀。无氯型催化剂主要是用离子交换法制备的分子筛催化剂，从根本上避免了氯流失，成为近年来研究的热点[4,5]。

目前，对于氧化羰基的机理研究已经取得一定进展。Anderson[6] 采用原位红外结合反应的方法，对 CuX 催化剂催化甲醇氧化羰基化反应的动力学进行了研究，发现碳酸二甲酯、二甲氧基甲烷和甲酸甲酯的生成遵循 Langmuirian 反应机理，CO 插入甲氧基物种为速率控制步骤；King[7] 采用原位红外对 CuY 催化氧化羰基反应的机理进行了研究，提出反应第一步为甲氧基的形成，CO 与甲氧基反应生成的甲酯基物种为中间体，甲醇和氧气再与之反应可以得到碳酸酯；Zhang 等[8] 采用动态响应法研究了基于 CuY 催化剂的反应机理，认为反应存在两条路径，中间体单甲基碳酸盐物种(MMC)与甲醇反应生成碳酸酯，而 CO 插入双甲氧基物种也可以得到碳

收稿日期：2012-03-27；**修回日期**：2012-05-25。
基金项目：国家自然科学基金(20876112，20936003)；高等学校博士学科点专项科研基金(20090032110021)；高等学校学科创新引智计划(B06006)。
联系作者：王胜平，Tel：022-87401818，Fax：022-87401818，E-mail：spwang@tju.edu.cn
本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813)。

酸酯，且 CO 的插入为速率控制步骤；Engeldinger 等[9,10]通过制备不同负载量的 CuY 催化剂，研究了铜在反应中的作用，并通过同位素实验证明晶格氧的氧化作用。

Cu 与不同的分子筛结合后，其在氧化羰基反应中的催化性能不同。Zhang 等[11]比较了 CuY、CuZSM-5 和 CuMOR 分子筛催化剂在甲醇氧化羰基反应中的活性，结果表明，CuY 的活性和选择性最好，在 CuZSM-5 和 CuMOR 催化剂上主要产物是二甲氧基甲烷。作者前期研究了 Cuβ 催化剂在乙醇氧化羰基反应中的催化性能[12,13]，发现碳酸二乙酯的选择性为 78.4%，没有副产物二乙氧基乙烷和乙酸乙酯产生，另外，氨水处理能够有效脱除 β 分子筛孔道内的非骨架硅，有效提高催化剂的活性。

研究 Cuβ 催化剂上的氧化羰基反应，有利于拓展和丰富氧化羰基反应的机理，更深入理解氧化羰基反应过程，进一步指导催化剂的合成和改性。目前，在氧化羰基化反应的机理研究中，Cuβ 催化剂上机理研究的报道还较少。

本实验基于 Cuβ 催化剂，采用原位漫反射傅里叶变换红外光谱法对氧化羰基反应进行研究，考察了单物质吸附和混合吸附的情况，提出了 Cuβ 催化剂上氧化羰基合成 DMC 的反应机理。

1　实验部分

1.1　实验试剂

Naβ 分子筛，硅铝物质的量比（SiO_2/Al_2O_3）为 10，南开大学催化剂厂；硝酸铵，分析纯，天津市化学试剂批发公司；氯化亚铜，分析纯，天津市光复试剂厂；氦气、氧气、一氧化碳均为高纯气；甲醇，光谱纯，德国 Merck 公司；变色硅胶，乳山市太阳干燥剂公司；脱氧管，大连凯特利催化工程有限公司 401 型。

1.2　催化剂的制备、表征及活性评价

采用固体离子交换法制备 Cuβ 催化剂。称取 6 g Naβ 分子筛，加入 60 mL 0.5 mol/L 的 NH_4NO_3 溶液，60 ℃搅拌 6 h，减压过滤，120 ℃真空干燥 4 h，再次加入 NH_4NO_3 交换 6 h，然后真空干燥 4 h，放入马弗炉中 2 ℃/min 升至 500 ℃焙烧 3 h。将提纯后的氯化亚铜按照分子筛和氯化亚铜质量比为 1.00∶0.35混合，以 2 ℃/min 的速率升至 550 ℃，固体离子交换 6 h，制得 Cuβ 催化剂，真空干燥储存备用。

采用 Rigaku D/Max-2500v/pc 型 X 射线衍射仪（日本理学公司）对催化剂的体相性质进行分析，Cu Kα 特征衍射辐射，扫描速率 8 °/min，扫描 3° ~ 90°。采用 PHI-1600 型 X 射线光电子能谱仪（美国 PE 公司）测定催化剂表面元素价态，以 Al Kα 靶（1486.6eV）为 X 光源。元素分析采用电感耦合等离子体发射光谱仪 VISTA-MPX（美国瓦里安公司）测定。

活性评价在固定床反应器上进行，反应压力为常压，反应温度为 140 ℃。甲醇为氮气鼓泡带入，鼓泡温度为 16 ℃，氮气流量为 30 mL/min，一氧化碳流量为 10 mL/min，氧气流量为 2 mL/min。采用北分 SP2100 气相色谱对反应后有机产物进行在线分析，FID 检测器，填充色谱柱为 Propack T，长 2 m。

1.3　原位漫反射红外光谱实验

对制得的催化剂进行原位漫反射红外光谱实验。采用美国 Thermo Fisher 公司的 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪和仪器自带的漫反射原位池（型号 0030-103）。检测器为液氮冷却的 MCT 检测器，窗片材料为 ZnSe，扫谱 4 000 ~ 650 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}，背景文件扫描 32 次，谱图文件扫描四次（吸附时连续扫描，吹扫时每分钟扫描 3 次）。催化剂粉末放置在氧化铝陶瓷的样品杯中，在氦气吹扫下升温到 400 ℃并保持 30 min，然后降至反应温度 140 ℃，扫描背景，通入气体进行常压吸附脱附实验。吸附时间为 20 min，吹扫脱附为30 min。实验中所用的氦气流量为 30 mL/min，甲醇为氦气鼓泡带入，鼓泡温度为 16 ℃，一氧化碳流量为 10 mL/min，氧气流量为 2 mL/min。甲醇经文献报道中的“Freeze-Pump-Thaw”方法脱氧[11]，氦气经过脱氧管脱氧，所有气体均经过变色硅胶脱水。

1.4　量子化学模拟计算

利用 Materials Studio 3.0 软件中的 DMol3 模块建立催化剂活性中心模型，在 GGA/PW91/DNP 水平下，对 CO 吸附和 DMC 吸附在势能面上的最稳定构型进行 DFT 模拟计算。能量、力和位移的收敛限分别设定为 5.44×10^{-4} eV、1.09 eV/nm 和 0.000 5 nm，自洽场密度的收敛阈值设定为 2.72×10^{-4} eV。

2　结果与讨论

2.1　催化剂的表征及活性评价

图 1 和图 2 分别为 Cuβ 和 Naβ 的 XRD 谱图及 Cuβ 的 XPS 谱图。由图 1 可知，Cuβ 催化剂较好地保持了 Naβ 的衍射峰，没有零价铜的特征衍射峰。图 2 中并没有出现二价铜的 $3d^9$ 峰（944.0 eV，是 $3d^{10}$的卫星峰）和 Cu $2p^3$ 峰（941.0 eV），证明催化

剂中 Cu 没有以二价形式存在。932.5 和 952.4 eV 处一价铜 $3d^{10}$ 的特征峰存在,说明催化剂中含有一价铜。由图 1 和图 2 可知,Cuβ 催化剂中的 Cu 以一价形式存在。经过元素分析测定,Cuβ 催化剂中 Cu 的质量分数为 23.1%。

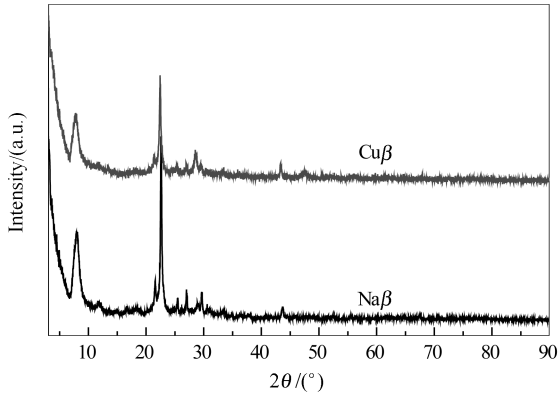

图 1 Cuβ 和 Naβ 的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of Cuβ and Naβ

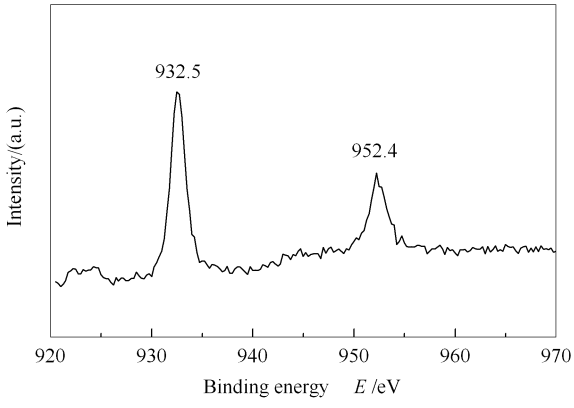

图 2 Cuβ 催化剂的 XPS 谱图

Figure 2 XPS spectrum of Cuβ catalyst

将Cuβ催化剂用于甲醇氧化羰基化生成碳酸二甲酯的反应,原料转化率为 2.8%,产物碳酸二甲酯的选择性为 51.7%,甲酸甲酯的选择性为 8.3%,二甲氧基甲烷的选择性为 40.0%。

2.2 CH_3OH 吸附

图 3 为 Cuβ 催化剂上甲醇的吸附与吹扫谱图。图 3 中灰色的线代表第一条线(下同)。由图 3 可知,在甲醇吸附时,2 952、2 934、2 845、2 829 和 1 468 cm^{-1} 处的峰强度随着吸附的进行而逐渐增强。其中,2 952 和 2 845 cm^{-1} 处的峰归属为化学吸附的甲醇中的C–H反对称振动和对称振动峰;2 934 和 2 829 cm^{-1} 处的峰归属为吸附在 Cu 上的甲氧基中 C–H反对称振动和对称振动峰;1 468 cm^{-1} 处的峰归属为甲基中 C–H 的反对称变角振动峰[7]。吹扫后,这些峰的强度降低。同时,2 934 和 2 829 cm^{-1} 处甲氧基的峰更加明显,这是由于甲醇对催化剂有较强的吸附作用,吸附时由于有物理吸附甲醇峰的掩盖,吹扫过程后会有更多的甲氧基显露。在无氧条件下甲醇吸附形成甲氧基,是由于分子筛在制备过程中出现的少量 CuO_x 氧化物产生氧空穴,因而具备一定的氧化能力从而将甲醇氧化为甲氧基[9]。图 4 为 Cuβ 催化剂上 CO 的吸附与吹扫谱图。由图 4 可见,2 112 cm^{-1} 处的吸附峰证明了 CuO_x 的存在。由图 3 还可知,在吹扫过程中,1 681、1 658、1 582 cm^{-1} 处峰出现,1 681 cm^{-1} 为 DMC 的特征振动峰,1 658 cm^{-1} 为中间体单甲基碳酸盐物种 MMC 的振动峰(结构式见图 6),1 582 cm^{-1} 为甲酸盐物种的振动峰[8]。Engeldinger 等[10] 的研究中报道了吸附甲醇就产生 MMC 的情况,吸附甲醇吹扫之后出现 DMC 和 MMC 的特征峰,表明甲醇吸附在 Cuβ 催化剂上时,比较容易发生分解。

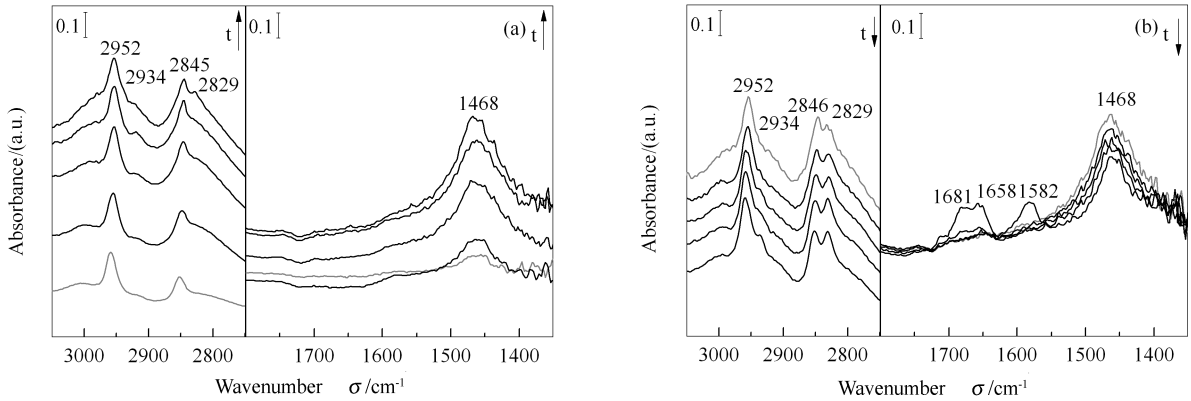

图 3 Cuβ 催化剂上 CH_3OH 吸附与吹扫谱图

Figure 3 FT-IR spectra of Cuβ catalyst exposed to methanol

(a): adsorption; (b): He flush

2.3　CO 吸附

图 4 是 Cuβ 催化剂上 CO 吸附与吹扫谱图。由图 4 可知，2 173 和 2 152 cm^{-1} 为物理吸附在桥羟基和硅羟基上 CO 的 C≡O 振动峰，2 135 cm^{-1} 为气相 CO 的 C≡O 振动峰[14,15]，这三个峰在吹扫之后均消失。吹扫之后，2 157 cm^{-1} 为 Cuβ 中化学吸附在 Cu^+ 上 CO 的 C≡O 振动峰，在 2 112 cm^{-1} 处的弱峰为吸附在分子筛中的 CuO_x 上 CO 的 C≡O 振动峰[9,16,17]。β 分子筛为十二元环孔道结构[18]，在固体离子交换后，Cu 的可能存在位置有三种，分别为四元环、五元环和六元环。CO 可以作为探针分子检测催化剂中活性位的情况。由图 4(b)可知，只在 2 157 cm^{-1} 处存在一个有关 Cu^+ 上吸附 CO 的红外吸收峰，说明在 Cuβ 上只存在一种活性位[19]。作者的分子模拟计算工作发现，Cu 在四元环位置上不能稳定存在；Cu 在六元环上存在三种位置，以其中能量最低位置的能量为零点，另外两种位置的 Cu 在 β 分子筛孔道中的扩散能分别为 0.35、0.55 eV；Cu 在五元环上存在四种位置，同样以六元环中的能量最低位置的能量为零点，它们的扩散能分别为0.90、0.82、0.85、1.13 eV。因而 Cu 在六元环上更加稳定，这与实验结果是一致的。

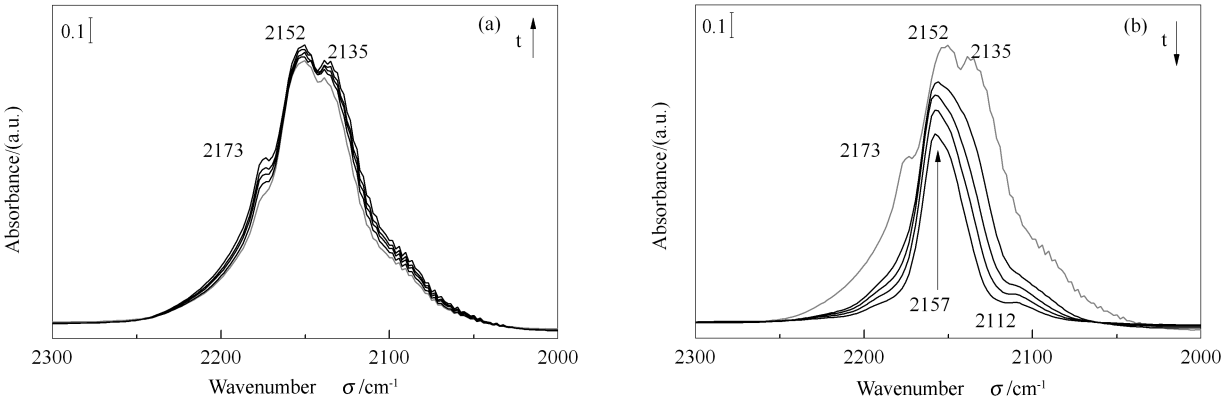

图 4　Cuβ 催化剂上 CO 吸附与吹扫谱图

Figure 4　FT-IR spectra of Cuβ catalyst exposed to carbon monoxide

(a)：adsorption；(b)：He flush

2.4　DMC 吸附

图 5 为 Cuβ 催化剂上 DMC 的吸附与吹扫谱图。由图 5 可知，2 961 和 2 852 cm^{-1} 处的峰为 DMC 的 C-H 反对称和对称伸缩振动，2 878 cm^{-1} 由C-H 振动的费米共振产生，2 830 cm^{-1} 为甲氧基中 C-H 的对称伸缩振动峰，吹扫后，该峰逐渐明显，但相比 2 961 cm^{-1} 处 C-H 伸缩振动峰，甲氧基的峰并不明显。这表明化学吸附状态下的 DMC 对2 830 cm^{-1} 处甲氧基峰的贡献并不显著。1 765 cm^{-1} 为物理吸附的 DMC 分子中 C=O 振动峰，在吹扫后该峰偏移至 1 749 cm^{-1} 处。

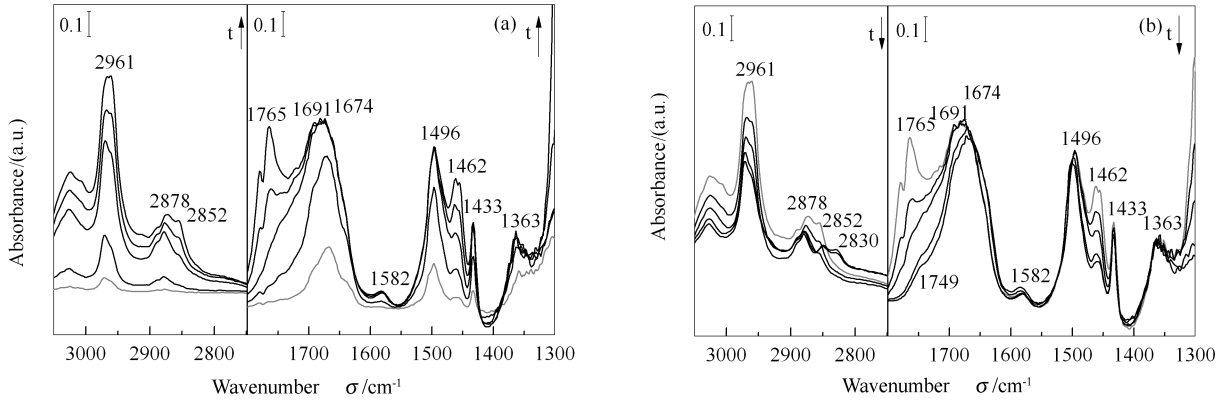

图 5　Cuβ 催化剂上 DMC 的吸附与吹扫谱图

Figure 5　FT-IR spectra of Cuβ catalyst exposed to DMC

(a)：adsorption；(b)：He flush

DMC 在 NaX 上可发生两种吸附,图 6 为 Cuβ 催化剂上 DMC 的两种吸附形式和中间体 MMC 的吸附示意图。

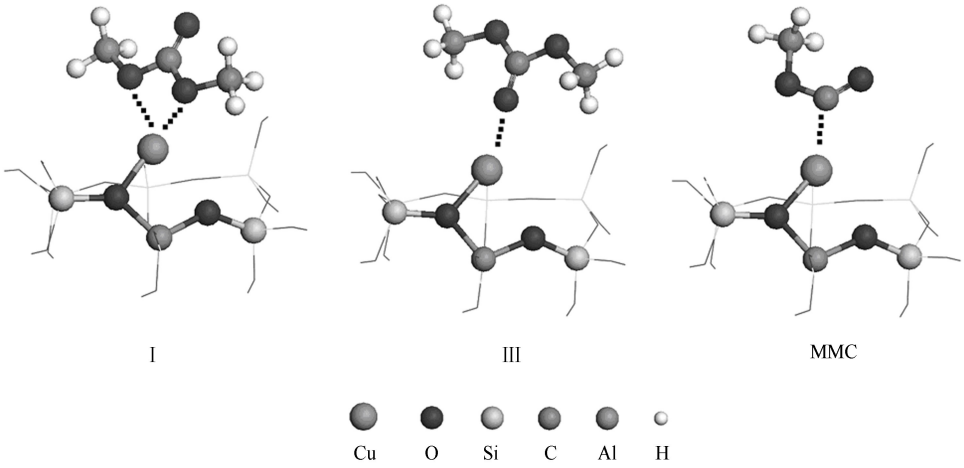

图 6 Cuβ 催化剂上 DMC 的两种吸附形式和中间体 MMC 的吸附示意图

Figure 6 Two adsorption modes of DMC and the structure of MMC adsorbed on Cuβ catalyst

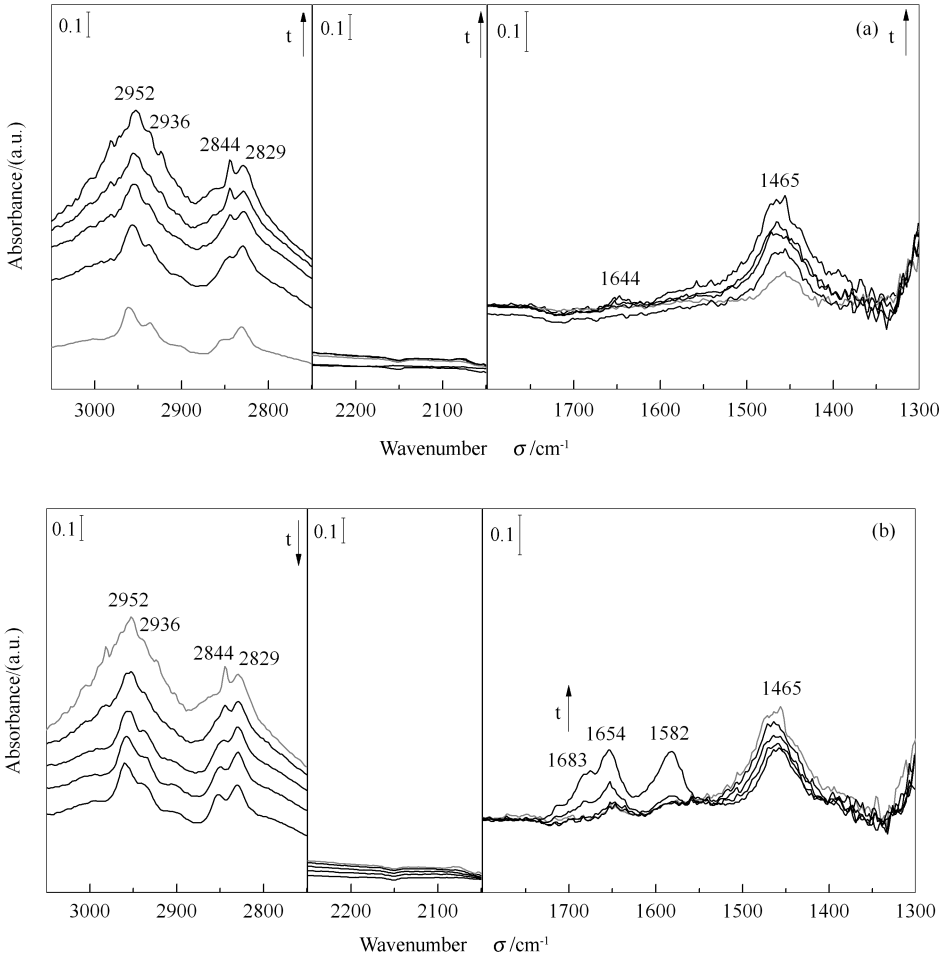

图 7 Cuβ 催化剂上 CH_3OH/O_2 共吸附与吹扫谱图

Figure 7 FT-IR spectra of Cuβ catalyst exposed to CH_3OH/O_2

(a): adsorption; (b): He flush

由图 6 可知，图 5 中 1 765 cm^{-1} 处代表Ⅰ式吸附，1 749 cm^{-1} 为Ⅱ式吸附[20]，实验表明，Ⅰ式吸附更容易脱附。对 DMC 在 Cuβ 上的吸附进行了量子化学模拟计算，结果表明，Ⅰ式吸附的脱附能为 87.2 kJ/mol，Ⅱ式吸附的脱附能为 107.3 kJ/mol，因而Ⅰ式吸附在惰性气氛吹扫下更容易脱附，与实验结果相吻合。1 691、1 462 cm^{-1} 为化学吸附的 DMC 中 C=O 伸缩振动峰和 C-H 反对称变角振动峰，1 674、1 496、1 433 cm^{-1} 为化学吸附的单甲基碳酸盐物种 MMC 中的 C=O 振动峰和 C-H 振动峰。1 582 cm^{-1} 为甲酸盐物种的峰[21]。1 363 cm^{-1} 为甲基中 C-H 的对称变角振动。结果表明，在分子筛上吸附 DMC 时，DMC 可分解产生 MMC[20]。

2.5　反应机理研究

图 7 为 Cuβ 催化剂上 CH_3OH/O_2 的共吸附与吹扫谱图。由图 7 可知，2 952 和 2 844 cm^{-1} 处的峰归属为化学吸附的甲醇中的 C-H 反对称振动和对称振动峰，2 936 和 2 829 cm^{-1} 处的峰归属为吸附在 Cu 上的甲氧基中 C-H 反对称振动和对称振动峰，1 465 cm^{-1} 处的峰归属为甲基中 C-H 的反对称变角振动峰。1 683、1 654 和 1 582 cm^{-1} 处分别为 DMC、MMC 和甲酸盐的特征峰。1 644 cm^{-1} 处为水的-OH 变角振动，在吸附时有微弱的吸附峰出现，在吹扫时水峰被 MMC 的峰掩盖。与图 3 中单独吸附甲醇相比，无论是吸附还是吹扫，甲氧基的峰更加明显，并且在吸附时就能够大量产生，证明氧气能够促进甲氧基和水的生成。甲氧基可以单独吸附在一个活性位上，也可以两个共吸附在一个活性位上形成双甲氧基物种，但在红外谱图上无法区分这两种物质。红外谱图结果表明，此步生成甲氧基的反应为：

$$* \xrightarrow{+CH_3OH/O_2} * OCH_3 + H_2O \qquad (1)$$

（* 代表活性位）

图 8 为吸附 CH_3OH/O_2 吹扫后，再通入 CO 的吸附与吹扫谱图。

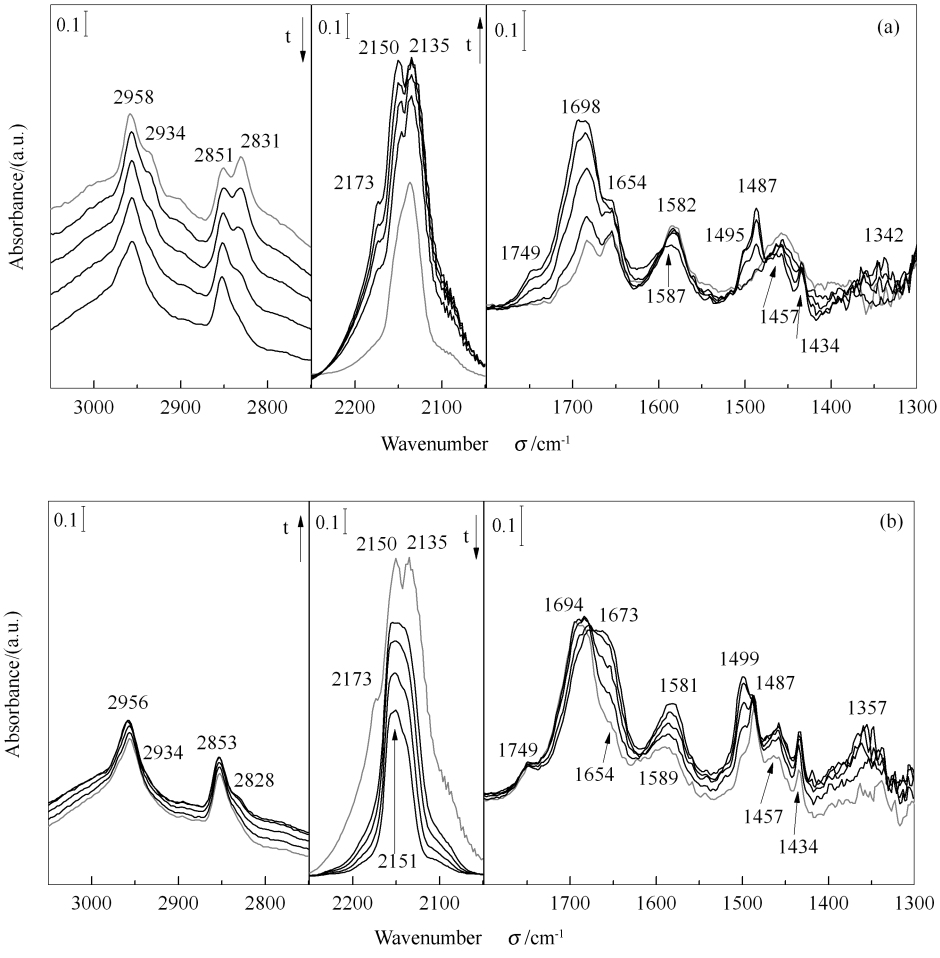

图 8　Cuβ 催化剂上吸附 CH_3OH/O_2 并吹扫后，再通 CO 吸附与吹扫谱图

Figure 8　FT-IR spectra of Cuβ catalyst exposed to CO after previous step

(a): adsorption; (b): He flush

由图8可知,通入CO后,2 934和2 831 cm^{-1}处甲氧基的峰强度降低至很弱,由于CO是过量的,因而表面吸附的甲氧基被大量消耗。随着CO的通入,DMC的振动峰(1 749、1 698、1 487 cm^{-1})和MMC的振动峰(1 654、1 495、1 434 cm^{-1})逐渐增强。其中,DMC中的C=O振动峰(1 698 cm^{-1})和C-H振动峰(1 487 cm^{-1})均比MMC的相应峰(1 654、1 495 cm^{-1})强,谱图与Cuβ催化剂上单独吸附DMC时的谱图明显不同。此时的MMC来源有两部分,一部分来源于生成DMC的分解;另一部分来源于CO与单甲氧基物种的反应(见式(2))。DMC的产生间接表明,在上一步甲醇氧吸附时会产生Cu上连接双甲氧基的物种,CO直接插入该双甲氧基物种而生成DMC(见式(3)),产生的DMC再脱附(见式4)。DMC的相应振动峰比MMC强,说明在通入CO后产生的DMC量较多,表明CO通过与Cu上连接双甲氧基物种反应产生的DMC量更多。单甲氧基物种和双甲氧基物种的比例可能与CH_3OH与O_2的比例有关,在此次实验中,CH_3OH与O_2物质的量比为1.76:1.00。由于一个O_2分子可以氧化4个CH_3OH,故将CH_3OH与O_2比例提高到6:1进行重复实验,仍得到与上述实验相同的结果。这就排除了CH_3OH与O_2比例的干扰,说明在Cuβ催化剂上更有利于形成双甲氧基吸附结构,因而更倾向于进行CO与双甲氧基物种生成DMC的反应。在吹扫后,DMC的峰强度减弱,MMC峰强度增强,表明DMC比MMC更容易从分子筛活性位上脱附。吹扫后的CO吸附峰位于2 151 cm^{-1}处,表明活性位上产生DMC后脱附,CO又吸附在活性位上(见式(4)、式(5))。

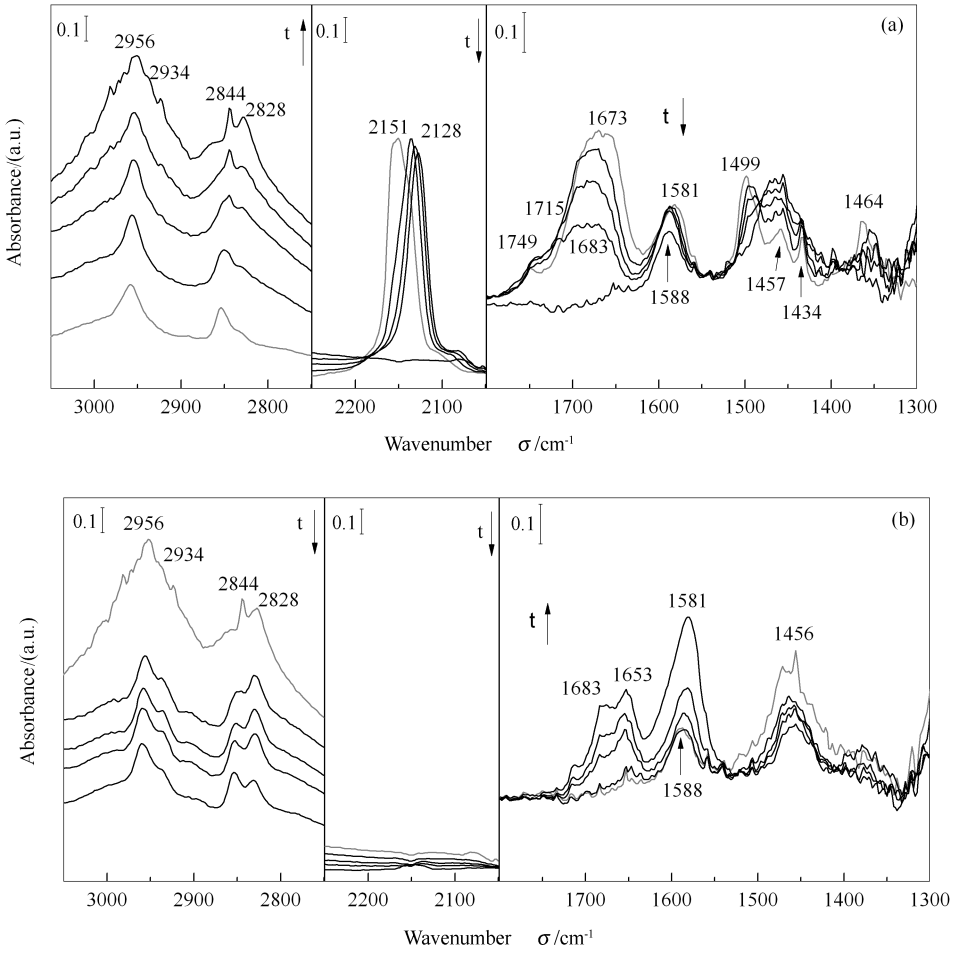

图9 Cuβ催化剂吸附CH_3OH/O_2并吹扫,通CO并吹扫后,再通CH_3OH/O_2吸附与吹扫谱图

Figure 9 FT-IR spectra of Cuβ catalyst exposed to CH_3OH/O_2 after previous step

(a): adsorption; (b): He flush

此步进行的反应为:

$$*OCH_3 \xrightarrow{+CO} *OCH_3(CO) \quad (2)$$

$$*(OCH_3)_2 \xrightarrow{+CO} *(OCH_3)_2(CO) \quad (3)$$

$$*(OCH_3)_2(CO) \xrightarrow{-DMC} * \quad (4)$$

$$* \xrightarrow{+CO} *CO \quad (5)$$

在上一步中，双甲氧基物种与 CO 反应生成 DMC，产生的 DMC 再脱附，这样就完成了一个反应循环。但此时活性位上仍有吸附的 MMC，为了进一步研究 MMC 的转化路径，在吸附 CO 吹扫后，再通入 CH_3OH/O_2，结果见图 9。

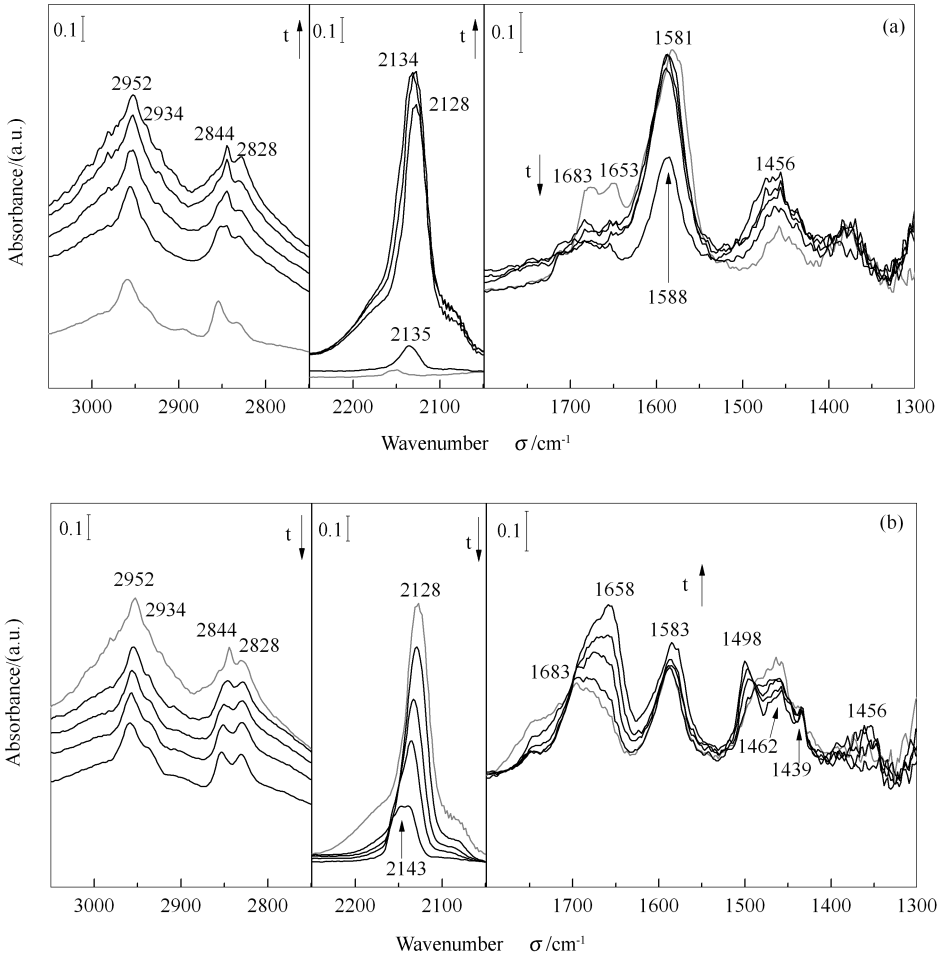

图 10　Cuβ 催化剂吸附 CH_3OH/O_2 并吹扫，通 CO 并吹扫，通 CH_3OH/O_2 并吹扫后，再通 $CH_3OH/CO/O_2$ 吸附与吹扫谱图

Figure 10　FT-IR spectra of Cuβ catalyst exposed to $CH_3OH/CO/O_2$ after previous step

(a)：adsorption；(b)：He flush

由图 9 可知，再通入 CH_3OH/O_2 后，CO 峰先从 2 151 cm^{-1} 处偏移至 2 128 cm^{-1} 处，然后再逐渐减弱，其中，2 128 cm^{-1} 处的峰认为是甲氧基与 CO 共吸附的峰[11]，因而在该过程中发生 CO 与甲氧基共吸附，共吸附之后峰逐渐减弱至消失。这是由于甲氧基与 CO 是竞争吸附的关系，但甲氧基的吸附比 CO 更强，甲氧基的吸附造成 CO 脱附，所以 CO 吸附峰逐渐减弱。在 1 749 cm^{-1} 处 DMC 的峰先增高后降低，MMC 的峰逐渐降低。DMC 的生成是由于 MMC 可以与甲氧基反应（见式(6)），生成的 DMC 可脱附进入气氛中（见式(7)），由于催化剂上吸附有一定量的 MMC，最开始产生 DMC 的速率大于 DMC 的脱附速率，DMC 的峰逐渐升高；随着 MMC 中间体的不断消耗，产生 DMC 的速率小于脱附速率，DMC 的峰又逐渐降低，所以 DMC 的峰出现先增高后降低的趋势。与上一步中 1 749 cm^{-1} 处 DMC 的峰高相比，通入 CH_3OH/O_2 后 DMC 的峰增高的幅度并不明显，表明上一步中经 CO 插入双甲氧基物种产生的 DMC 的量，明显大于此步中 MMC 与甲氧基反应产生的 DMC 的量，这也进一步证明了在 Cuβ 催化剂上更有利于形成双甲氧基吸附结构，因而更倾向于进行 CO 与双甲氧基物种生成 DMC 的反应。在 MMC 全部消耗完后，反应完成一个循环，催化剂活性中心得以空缺，在 CH_3OH/O_2 气氛

下重新吸附甲氧基(见式(8)),回到图7(a)的状态。在吹扫后,可以看到DMC、MMC和甲酸盐物种的特征峰,这与图7(b)是一致的。

此步进行的反应为:

$$*OCH_3(CO) \xrightarrow{+CH_3OH/O_2} *(OCH_3)_2(CO) \quad (6)$$

$$*(OCH_3)_2(CO) \xrightarrow{-DMC} * \quad (7)$$

$$*CH_3OH \xrightarrow{+O_2} *OCH_3+H_2O \quad (8)$$

图10为吸附CH_3OH/O_2吹扫后,再通入$CH_3OH/CO/O_2$的吸附与吹扫谱图。由图10可知,在$CH_3OH/CO/O_2$吸附时,并没有DMC、MMC物种出现,而在吹扫之后,DMC、MMC物种的峰出现。三种气体通入时,活性位上产生DMC并又迅速脱附,如此循环,见式(9)和(10)所示。吸附时检测不到DMC和MMC,一方面,是由于量比较少[22];另一方面,是甲醇对催化剂的吸附作用强,催化剂表面被大量的甲醇分子覆盖,将DMC和MMC掩盖从而检测不到。当吹扫掉表面的甲醇分子后,DMC和MMC的峰得以显露。实验结果同文献报道是一致的[8,9]。

$$* \xrightarrow{+CH_3OH/O_2/CO} *(OCH_3)_2(CO) \quad (9)$$

$$*(OCH_3)_2(CO) \xrightarrow{-DMC} * \quad (10)$$

综上所述,通过原位红外实验发现,Cuβ催化剂上氧化羰基合成DMC存在单甲氧基路线和双甲氧基路线,单甲氧基物种与CO反应生成MMC,MMC再与甲氧基反应生成DMC;CO直接插入双甲氧基物种也产生DMC。在Cuβ催化剂上更倾向于进行CO与双甲氧基物种的反应。具体反应机理如下所示(*代表活性位)。

单甲氧基路线:

$$* \xrightarrow{+CH_3OH/O_2} *OCH_3+H_2O \quad (11)$$

$$*OCH_3 \xrightarrow{+CO} *OCH_3(CO) \quad (12)$$

$$*OCH_3(CO) \xrightarrow{+CH_3OH/O_2} *(OCH_3)_2(CO) \quad (13)$$

$$*(OCH_3)_2(CO) \xrightarrow{-DMC} * \quad (14)$$

双甲氧基路线:

$$* \xrightarrow{+CH_3OH/O_2} *(OCH_3)_2+H_2O \quad (15)$$

$$*(OCH_3)_2 \xrightarrow{+CO} *(OCH_3)_2(CO) \quad (16)$$

$$*(OCH_3)_2(CO) \xrightarrow{-DMC} * \quad (17)$$

3 结 论

甲醇吸附在Cuβ催化剂上能发生分解形成甲氧基;在Cuβ催化剂上,只存在六元环上的Cu这一种活性位;氧气能够氧化Cuβ催化剂上吸附的甲醇生成甲氧基和水;DMC吸附在Cuβ催化剂上,以羰基中的氧原子吸附在活性位上更加稳定;Cuβ催化剂上氧化羰基合成DMC时,反应存在单甲氧基物种和双甲氧基物种两条路径,单甲氧基物种与CO反应生成MMC,MMC再与甲氧基反应生成DMC;CO直接插入双甲氧基物种可产生DMC;反应更倾向于进行CO与双甲氧基物种的反应。

参考文献

[1] PACHECO M A, MARSHALL C L. Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive[J]. Energy Fuels, 1997, **11**(1): 2-29.

[2] KELLER N, REBMANN G, KELLER V. Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis[J]. J Mol Catal A, 2010, **317**(1/2): 1-18.

[3] DELLEDONNE D, RIVETTI F, ROMANO U. Developments in the production and application of dimethylcarbonate[J]. Appl Catal A, 2001, **221**(1/2): 241-251.

[4] 马新宾, 黄守莹, 王胜平, 张萍波. 氧化羰基化法合成有机碳酸酯的研究进展[J]. 石油化工, 2010, **9**(7): 697-705.
(MA Xin-bin, HUANG Shou-ying, WANG Sheng-ping, ZHANG Ping-bo. Advance in synthesis of organic carbonate by oxidative carbonylation[J]. Petrochemical Technology, 2010, **39**(7): 697-705.)

[5] 李其明, 李芳. 碳酸二甲酯合成的研究进展[J]. 化学试剂, 2011, **33**(4): 321-324.
(LI Qi-ming, LI Fang. Research progress on synthesis of dimethyl carbonate[J]. Chemical Reagent, 2011, **33**(4): 321-324.)

[6] ANDERSON S. Kinetic studies of carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cu+X zeolite catalyst[J]. J Catal, 2003, **217**(2): 396-405.

[7] KING S T. Reaction mechanism of oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate in Cu-Y zeolite[J]. J Catal, 1996, **161**(2): 530-538.

[8] ZHANG Y, BELL A T. The mechanism of dimethyl carbonate synthesis on Cu-exchanged zeolite Y[J]. J Catal, 2008, **255**(2): 153-161.

[9] ENGELDINGER J, DOMKE C, RICHTER M, BENTRUP U. Elucidating the role of Cu species in the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on CuY: An in situ spectroscopic and catalytic study[J]. Appl Catal A, 2010, **382**(2): 303-311.

[10] ENGELDINGER J, RICHTER M, BENTRUP U. Mechanistic investigations on dimethyl carbonate formation by oxidative carbonylation of methanol over a CuY zeolite: An operando SSITKA/DRIFTS/MS study[J]. Phys Chem Chem Phys, 2012, **14**(7): 2183

[11] ZHANG Y, BRIGGS D N, de SMIT E, BELL A T. Effects of zeolite structure and composition on the synthesis of dimethyl carbonate by

oxidative carbonylation of methanol on Cu-exchanged Y, ZSM-5, and Mordenite[J]. J Catal, 2007, **251**(2): 443-452.

[12] ZHANG P, HUANG S, YANG Y, MENG Q, WANG S, MA X. Effect of SSIE structure of Cu-exchanged β and Y on the selectivity for synthesis of diethyl carbonate by oxidative carbonylation of ethanol: A comparative investigation[J]. Catal Today, 2010, **149**(1/2): 202-206.

[13] ZHANG P, HUANG S, WANG S, MA X. Effect of extra-framework silicon on the catalytic activity of Cuβ zeolite catalyst for synthesis of diethyl carbonate by oxidative carbonylation of ethanol[J]. Chem Eng J, 2011, **172**(1): 526-530.

[14] GRUVER V, PANOV A, FRIPIAT J J. Infrared study of CO chemisorbed on Brönsted and Lewis sites in dealuminated acid Y and ZSM-5 zeolites[J]. Langmuir, 1996, **2**(10): 2505-2513.

[15] MINTOVA S, VALTCHEV V, ONFROY T, MARICHAL C, KNÖZINGER H, BEIN T. Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2006, **90**(1/3): 237-245.

[16] DAVYDOV A A, BUDNEVA A A. IR spectra of CO and NO adsorbed on CuO[J]. React Kinet Catal Lett, 1984, **25**(1/2): 121-124.

[17] BUSCA G. FT-IR study of the surface of copper oxide[J]. J Mol Catal, 1987, **43**(2): 225-236.

[18] NEWSAM J M, TREACY M M J, KOETSIER W T, de GRUYTER C B. Structural characterization of zeolite beta[J]. Proceedings of The Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences, 1988, **420**(1859): 375-405.

[19] LI P, XIANG Y, GRASSIAN V H, LARSEN S C. CO adsorption as a probe of acid sites and the electric field in alkaline earth exchanged zeolite beta using FT-IR and ab Initio quantum calculations[J]. J Phys Chem B, 1999, **103**(24): 5058-5062.

[20] BEUTEL T. Spectroscopic and kinetic study of the alkylation of phenol with dimethyl carbonate over NaX zeolite[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1998, **94**(7): 985-993.

[21] KUKULSKA-ZAJAC E, DATKA J. Transformations of formaldehyde molecules in Cu-ZSM-5 zeolites[J]. J Phys Chem C, 2007, **111**(8): 3471-3475.

[22] 余运波, 贺泓. Ag/Al_2O_3 选择性催化丙烯还原氮氧化物表面反应机理的原位红外光谱研究[J]. 催化学报, 2003, **24**(5): 385-390. (YU Yun-bo, HE Hong. Mechanistic study of lean NO reduction with propene over Ag/Al_2O_3 by *in situ* DRIFTS[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, **24**(5): 385-390.)

如何写好中英文摘要

1. 文摘应包含正文的要点。一般来说,文摘应包含研究对象(目的),研究方法(所用的设备、材料),结果与结论。
2. 文摘要尽量简短,尽可能删掉课题研究的背景信息。
3. 文摘中出现的数据应该是最重要、最关键的数据。
4. 不需要自己标榜自己的研究成果。
5. 二次文献信息应脱离原文而独立存在,因此文摘中不能出现图表参数。
6. 文摘中的内容应在正文中出现,文摘不能对原文进行补充和修改。
7. 文摘中的缩写名称在第一次出现时要有全称。
8. 文摘句子应尽量简短。

——摘自“2004 年中国地区美国工程信息公司数据库工作会议资料”