

# 醇直接氧化羰基化合成碳酸二甲酯 催化剂的研究进展

邓志勇, 李文杰, 林慧博, 王馨雨, 刘 源

(成都信息工程大学 资源环境学院, 中-塞环境与能源“一带一路”联合实验室, 四川 成都 610225)

**摘要:** 碳酸二甲酯 (DMC) 是一种用途广泛的绿色化工原料。甲醇直接氧化羰基化法合成 DMC 具有生产成本低、反应条件温和等优点, 是合成 DMC 最重要的方法之一。综述了甲醇直接氧化羰基化合成 DMC 催化剂的研究进展, 包括含卤素铜基催化剂和无卤素铜基催化剂。重点讨论了活性炭、石墨烯和分子筛作为载体对无卤素铜基催化剂催化性能的影响。分析发现, 载体的介孔结构、缺陷位和表面基团能够调控 Cu 粒子的粒径和价态, 并抑制 Cu 物种的团聚和流失, 从而提高催化性能。最后, 对甲醇直接氧化羰基化合成 DMC 催化剂存在的问题及未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 碳酸二甲酯; 甲醇; 无卤素铜基催化剂; 介孔; 表面基团

中图分类号: TQ225.52; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 11-2196-07

## Research progress of catalysts for synthesis of dimethyl carbonate via direct oxidative carbonylation of methanol

DENG Zhiyong, LI Wenjie, LIN Huibo, WANG Xinyu, LIU Yuan

(China-Serbia "the Belt and Road" Joint Laboratory on Environment and Energy, College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, Sichuan, China)

**Abstract:** Dimethyl carbonate (DMC) is widely used as green raw material for chemical industry. And direct oxidative carbonylation of methanol for DMC synthesis is one of the most important methods due to its advantages of low cost and mild reaction conditions. Herein, the research progress of catalysts, including halogen-containing and halogen-free copper catalysts, for directive oxidative carbonylation of methanol to DMC was reviewed, with emphasis on the effects of catalyst supports, such as activated carbon, graphene and molecular sieve, on halogen-free catalyst. It was found that the mesoporous structure, defect sites and surface groups in the support could enhance the interaction between copper and the support, and inhibit the agglomeration and loss of copper as well, thus improving its catalytic performance. Finally, the existing problems and future development direction of catalysts for synthesis of DMC were prospected.

**Key words:** dimethyl carbonate; methanol; halogen-free copper catalyst; mesoporous; surface groups

碳酸二甲酯 (DMC) 是一种绿色、低毒、环保、性能优异、用途广泛的化工原料和有机合成中间体。DMC 可用作溶剂、燃料添加剂、锂电池电解液等<sup>[1-4]</sup>。此外, DMC 还是黏合剂, 杀虫剂, 抗菌药物和聚碳酸酯的合成中间体等<sup>[5-8]</sup>。2020 年, 中国 DMC 整体产能达到  $9.88 \times 10^5$  t/a, 占全球产能的 70% 以上。2021 年, 中国 DMC 整体产能达到  $1.038 \times 10^6$  t/a, 出现酯

交换法和氧化羰基化法等多工艺并存的局面。进入 2022 年后, DMC 投资热度不减。除了石大胜华 (泉州) 有限公司、湖北三宁化工股份有限公司在建装置外, 包括利华益维远化学股份有限公司、江苏索普化工股份有限公司在内的多家化工企业计划投资建设 DMC 项目。其中, 江苏索普化工股份有限公司旗下子公司计划建设  $2.0 \times 10^5$  t/a DMC 项目, 陕煤集

收稿日期: 2022-05-03; 定用日期: 2022-09-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220423

基金项目: 四川省科技计划资助 (2021YFG0225, 2021ZHZY0006); 成都信息工程大学科研基金资助成果 (KYTZ202118)

作者简介: 邓志勇 (1983—), 男, 教授, E-mail: dengzhiyong@cuit.edu.cn。

团榆林化学宇高新材料有限公司计划分两期建设  $5.0 \times 10^5$  t/a DMC 项目。

DMC 合成途径主要有: 光气法、尿素法、酯交换法、 $\text{CO}_2$  法和甲醇氧化羰基化法<sup>[1-4,9-13]</sup>, 如表 1 所示。其中, 光气法使用有毒的光气为反应物, 环境污染严重, 并且副产物氯化氢会腐蚀反应设备, 已逐渐被淘汰; 尿素法的副产物氨对反应的化学平衡有负面影响, 还处于中试阶段; 酯交换法技术成熟、生产安全性高、产品收率较高、是目前国内外 DMC 的主要生产方法, 但酯交换法的原料来源受石油行业的限制, 联产的乙二醇或丙二醇对产能有一

定的制约作用;  $\text{CO}_2$  和甲醇直接合成 DMC 反应中  $\text{CO}_2$  活化困难, 目前还处于实验室研究阶段。甲醇氧化羰基化法可分为直接法和间接法, 间接法是指甲醇、 $\text{O}_2$  和  $\text{NO}$  首先反应生成亚硝酸甲酯, 亚硝酸甲酯进一步和  $\text{CO}$  反应生成 DMC 和  $\text{NO}$ , 其采用贵金属  $\text{Pd}$  作为催化剂活性组分, 具有成本较高、亚硝酸甲酯和  $\text{NO}$  有毒、收率较低等缺点; 直接法是指甲醇、 $\text{O}_2$  和  $\text{CO}$  直接反应生成 DMC, 其采用铜基催化剂, 具有生产成本低、反应条件温和、DMC 选择性高、环境污染小等优点, 是合成 DMC 最有前途的方法之一, 已陆续有万吨级工业化生产的报道。

表 1 DMC 合成方法比较  
Table 1 Comparison of synthesis methods for DMC

合成方法	反应过程	优点	缺点	参考文献
光气法	$2\text{CH}_3\text{OH} + \text{COCl}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + 2\text{HCl}$	收率高	光气有毒、氯化氢会腐蚀设备	[1-4]
尿素法	$2\text{CH}_3\text{OH} + (\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + 2\text{NH}_3$	成本低、产物易分离、氨气可作为生产尿素的原料等	尿素与甲醇反应困难, 产生的氨气对反应有一定抑制作用等	[1-3,9]
酯交换法	环氧丙烷酯交换法 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + (\text{CH}_3\text{OH})_2\text{CH}_2$	环境友好、技术成熟、收率高	原料来源受石油行业的限制, 联产的乙二醇或丙二醇对产能有一定的制约作用等	[1-3,10]
	环氧乙烷酯交换法 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + (\text{CH}_2\text{OH})_2$			[1-3,11]
甲醇氧化羰基化法	直接法 $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	成本低、反应条件温和、环境污染小、收率高等	甲醇转化率低, 易形成甲醇-水-DMC 共沸物导致分离困难等	[1,3-4,12]
	间接法 $2\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{ONO} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CH}_3\text{ONO} + \text{CO} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + 2\text{NO}$	产物易分离、催化剂易再生等	催化剂成本高、亚硝酸甲酯和 $\text{NO}$ 有毒、收率较低等	[3,13]
$\text{CO}_2$ 法	$2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	环保、原料易得、减少温室气体排放等	$\text{CO}_2$ 活化困难、收率低等	[1,3-4]

甲醇直接氧化羰基化法合成 DMC 的催化剂为 Cu 基催化剂。早期以 Cu 的卤化物为催化剂, 但该类催化剂体系存在设备腐蚀、催化剂失活等问题。为了解决这些问题, 研究人员开展了一系列工作, 包括减缓卤离子的流失速率, 制备高活性的无卤素催化剂等。近年来, 研究主要集中在无卤素催化剂, 尤其是载体对催化性能的影响。本文对甲醇直接氧化羰基化合成 DMC 的催化剂进行了综述, 包括含卤素催化剂和无卤素催化剂, 主要探讨了不同载体的孔道结构、缺陷位和表面基团等对无卤素 Cu 基催化剂催化性能的影响。

## 1 含卤素 Cu 基催化剂

甲醇直接氧化羰基化合成 DMC 始于 20 世纪 80 年代, ROMANO 等<sup>[12,14]</sup>首先提出以  $\text{CuCl}$  为催化剂, 甲醇、 $\text{CO}$  和  $\text{O}_2$  为原料合成 DMC, 随后意大利 EniChem 公司将其工业化。但由于  $\text{Cl}^-$  的存在, 该催

化剂体系易腐蚀不锈钢设备, 随着  $\text{Cl}^-$  的流失, 催化剂也会逐渐失活。为缓解上述问题, 一种方法是通过铜与含 N 配体形成配合物催化剂体系, 从而减少  $\text{Cl}^-$  的流失, 结果表明, 咪唑型配体<sup>[15-16]</sup>、季铵盐型配体<sup>[16]</sup>或 1,10-菲罗啉<sup>[17-18]</sup>与  $\text{CuCl}$  形成的配位络合物能有效减缓设备腐蚀, 增加催化剂的寿命。另一种方法是利用离子液体作为反应介质来提高  $\text{CuCl}$  催化剂的活性和稳定性。如 DONG 等<sup>[19]</sup>研究了不同结构的离子液体作为反应介质对反应性能的影响, 其中, *N*-丁基吡啶四氟硼酸盐效果最佳, 甲醇转化率为 17.2%, DMC 的选择性为 97.8%。也有研究者尝试将  $\text{CuCl}_2$  固定在载体上, SATO 等<sup>[20-22]</sup>发现, 使用聚-2,5 取代-吡啶、聚-2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸胺等含 N 芳香族聚合物作为载体能有效抑制  $\text{Cl}^-$  流失, 但甲醇转化率较低, <3%。此外, DU 等<sup>[23]</sup>和 LIU 等<sup>[24]</sup>报道了一种以  $\text{CuBr}_2$  为活性组分, 1,10-菲罗啉或季铵盐为配体的配合物催化剂体系。相比

Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>稳定性更好<sup>[25]</sup>, 腐蚀性更弱, 用 Br<sup>-</sup>替换催化剂中的 Cl<sup>-</sup>能有效减缓对不锈钢设备的腐蚀。

含卤素催化剂催化甲醇氧化羰基化合成 DMC 的活性高, 其甲醇转化率大多在 20%左右甚至更高<sup>[15-19,23-24]</sup>。然而, 尽管研究人员采用了各种策略稳定 Cl<sup>-</sup>, 却仍没有克服设备腐蚀的缺点, 如 1,10-菲罗啉与 CuCl 形成的配合物催化剂体系仍会以 0.03 mg/h 的速度腐蚀 HC276 不锈钢<sup>[17]</sup>。以上方法在一定程度上缓解了设备腐蚀和催化剂失活的问题, 但没有从根本上解决问题, 因此, 需要开发新型无卤素 Cu 基催化剂。

## 2 无卤素 Cu 基催化剂

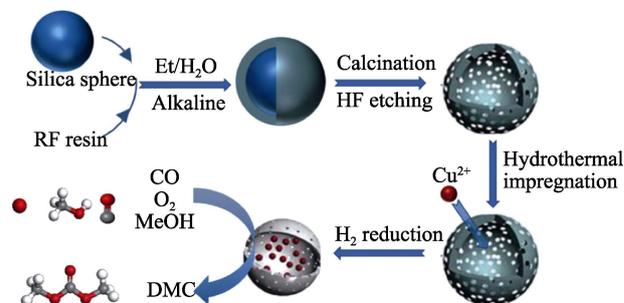
### 2.1 活性炭载体对催化剂性能的影响

#### 2.1.1 活性炭载体的孔道结构对催化剂性能的影响

将 Cu 粒子限域在介孔孔道内能调控 Cu 粒子的粒径和价态, 并抑制活性 Cu 物种的团聚和流失, 从而提高催化剂活性和稳定性。ZHANG 等<sup>[26]</sup>在研究活性炭负载 Cu 催化剂时发现, Cu 粒子的平均粒径高达 32 nm, 而活性炭孔径多在 2 nm 以下, 表明 Cu 粒子主要分布在活性炭的外表面。在催化过程中, 这些表面的 Cu 粒子容易发生团聚和流失, 在反应 120 h 后, DMC 的时空收率下降了 54%。近年来, 研究人员制备了多种富含介孔的活性炭材料, 如有序介孔碳<sup>[27-32]</sup>、碳微球<sup>[33-34]</sup>、活性炭气凝胶<sup>[35]</sup>和分层多孔碳纳米片<sup>[36-37]</sup>等。结果表明, 将 Cu 粒子限域在介孔内能获得超小粒径的 Cu 粒子, 从而暴露出更多的活性位点, 提高催化剂活性。同时, 限域效应引起的催化剂电子结构的改变增强了 Cu 粒子与活性炭载体的相互作用, 从而抑制 Cu 粒子的团聚和流失, 提高催化剂的稳定性。例如 REN 等<sup>[28]</sup>采用模板法, 以酚醛树脂 (PF) 和硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体, 表面活性剂泊洛沙姆 (F127) 为模板剂, 制备了一种典型介孔材料——硅掺杂有序介孔碳 (MSC), 并在 MSC 上过量浸渍 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液, 在 450 °C、H<sub>2</sub> 体积分数为 10% 的 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛活化 2 h, 制备了 Cu/MSC 催化剂。在该催化剂中, Cu 粒子均匀分散在介孔内, 平均粒径仅有 3.8 nm, 与活性炭负载 Cu 催化剂相比, DMC 的时空收率从 150 mg/(g·h) 提高至 495 mg/(g·h)<sup>[26,31]</sup>。且该催化剂循环使用 5 次后平均粒径略微增长至 4.5 nm, 甲醇转化率和 DMC 选择性基本不变, 显示出良好的稳定性。最近, PEI 等<sup>[37]</sup>发现, N 掺杂分层多孔碳纳米片负载 Cu 催化剂在使用过程中 Cu 粒子 (11 nm) 会重组为粒径更小的 Cu 簇 (0.91 nm)。推测这是因为在高温 (≥100 °C) 下, 载体上产生新的缺陷位, 初始的

Cu 粒子在迁移过程中被新的缺陷位点束缚, 最终形成小团簇。介孔孔径还影响活性 Cu 物种的含量。催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 和 XPS 谱图显示, 随着介孔孔径的减小, Cu 的还原温度增加, Cu(II) 和 Cu(I) 的电子结合能减小, 表明 Cu 粒子与载体之间的相互作用增强, 电子倾向于从碳载体向 Cu 纳米粒子转移, 这有利于 Cu 粒子的分散和 Cu(II) 自还原为 Cu(I) 和 Cu(0), 提高催化剂活性, 当孔径由 5.1 nm 减小至 3.6 nm 时, 甲醇转化率由 1.40% 提高至 1.84%<sup>[29]</sup>。但孔径过小也会导致 Cu 粒子因粒径过小而具有极高的表面能, 进而发生团聚<sup>[38]</sup>。此外, WANG 等<sup>[27]</sup>用圆柱型孔和三维互联的狭缝型孔结构的有序介孔碳负载 Cu 制备催化剂, 发现后者具有更好的催化活性, DMC 的时空收率提高了约 19%。三维互联的介孔结构为反应物和产物的快速、高效扩散提供了通道<sup>[35-36]</sup>。

将 Cu 粒子限域在空心碳球<sup>[39-43]</sup>内制成核壳结构催化剂也是一种抑制 Cu 粒子团聚和流失的有效策略。空心碳球内部的中空结构和碳壳上的介孔结构不仅可以大幅提高孔隙率, 有利于 Cu 的分散, 碳壳层还可以作为一种屏障, 防止 Cu 粒子流失, 并且可以增强反应中活性 Cu 的稳定性。碳壳越薄, 反应物和产物扩散阻力越小, 反应物与活性位点接触的概率越高, 产物占据活性位点的概率越低, 因此, 碳壳的厚度是影响反应活性的重要因素。SHI 等<sup>[39]</sup>以 SiO<sub>2</sub> 微球为模板, 将间苯二酚和甲醛沉积到模板表面后用氢氟酸去除 SiO<sub>2</sub> (如图 1 所示), 制备了平均直径为 190 nm、壳厚为 15 nm 的多孔空心碳球 (HCS)。并将 Cu 粒子限域在空心碳球内, 制备了具有核壳结构的催化剂。相较于以厚碳壳 (65 nm) 的空心碳球为载体的催化剂<sup>[42]</sup>, 该催化剂的转化频率由 8.6 h<sup>-1</sup> 提高到 23.8 h<sup>-1</sup>。



注: Et 为乙醇; RF resin 为酚醛树脂。

图 1 Cu@HCS 的合成方法<sup>[39]</sup>

Fig. 1 Synthetic method of Cu@HCS<sup>[39]</sup>

#### 2.1.2 活性炭载体的表面性质对催化剂性能的影响

活性炭材料表面有大量缺陷位和基团, 催化剂活性与这些缺陷位和表面基团息息相关。碳材料上

的缺陷密度越大, 催化剂中 Cu 物种分散度越高; 同时, 较大的表面缺陷密度有利于 Cu(II) 的自还原, 从而提高催化剂活性<sup>[34]</sup>。WANG 等<sup>[30]</sup>发现, 在有序介孔碳中引入微孔能促使碳载体骨架产生空位缺陷, 形成大量的欠配位碳原子。缺陷位的作用机制如图 2 所示, 在催化剂制备过程中  $\text{Cu}^{2+}$  总是形成  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  络合离子, 欠配位碳原子提供了负电位区, 从而诱导  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  与欠配位碳原子配对, 在界面上形成 Cu—C 键,  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  的动态直径约为 1.5 nm, 只能嵌在空位缺陷表面。在进一步的煅烧过程中,  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  被分解并与相邻的离子聚集在一起形成 CuO 纳米粒子。CuO 纳米粒子与缺陷位之间的强相互作用以及介孔的限域作用抑制了 CuO 纳米粒子进一步长大, 从而获得超小粒径的 CuO。随后, CuO 被欠配位碳原子逐渐还原为  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 嵌在缺陷位的 CuO 附近碳原子浓度高, 动力学上显著加快了 CuO 还原为  $\text{Cu}_2\text{O}$  的速度。同时, 在快速自还原过程中, 晶态迅速转变, 有利于晶格氧向表面扩散, 促进 CuO 深度还原。当缺陷位上欠配位碳原子被消耗后, 相邻的碳原子进一步暴露并与  $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米粒子中的铜原子结合,  $\text{Cu}_2\text{O}$  始终保持超小的粒径和较高的稳定性。 $\text{Cu}_2\text{O}$  与缺陷位碳的结合能 ( $-636.6 \text{ kJ/mol}$ ) 远高于与碳基体的结合能 ( $-341.4 \text{ kJ/mol}$ ), 也证明缺陷位能调变 Cu 与载体间的相互作用, 增强催化剂稳定性。表面基团能作为 Cu 物种的锚定位点, 加强 Cu

物种与载体之间的相互作用, 如含氧基团<sup>[26,31,33,35]</sup>, 尤其是 C=O 基团<sup>[33]</sup>能抑制活性 Cu 物种流失、团聚和氧化。ZHAO 等<sup>[33]</sup>用阳离子交换树脂 (IR 120) 为载体, 通过离子交换法制备了碳微球负载 Cu 催化剂, 探究了活化温度对催化性能的影响。结果表明, 当温度从 500 °C 升至 600 °C 时, 树脂表面的含氧基团被破坏, 导致 Cu 粒子粒径从 6.8 nm 增加到 9.0 nm, 活性 Cu 物种数量比例从 0.43 降低到 0.20, 进而使 DMC 时空收率从 3770 mg/(g·h) 降低到 3034 mg/(g·h)。另外, 含 N 基团<sup>[37,43]</sup>, 尤其是吡啶-N<sup>[43]</sup>对增强 Cu 与载体间的相互作用也起重要作用。

在甲醇氧化羰基化合成 DMC 反应体系中, Cu/活性炭为催化剂时, DMC 选择性较高 (>90%), 但甲醇转化率较低 (<10%)<sup>[28-31,33-43]</sup>。通过对活性炭载体进行改性, 如引入含氧基团<sup>[33]</sup>、含氮基团<sup>[37]</sup>或缺陷位<sup>[30]</sup>等, 可以提高其催化性能; DMC 时空收率分别达到 3770、3227、3900 mg/(g·h), 接近含卤素 Cu 基催化剂的性能 [4600 mg/(g·h)]<sup>[19]</sup>。此外, PEI 等<sup>[37]</sup>报道了 N 掺杂分层多孔碳纳米片负载 Cu 催化剂 (Cu/NCNS-12), 该催化剂经过 10 次循环实验后, 时空收率为 2197 mg/(g·h), 与初始活性 [2148 mg/(g·h)] 相当。Cu(I) 和 Cu(0) 被氧化为 Cu(II) 是 Cu/活性炭催化剂失活的主要原因, 如何提高甲醇转化率、抑制 Cu(I) 和 Cu(0) 氧化是未来研究的重要方向。

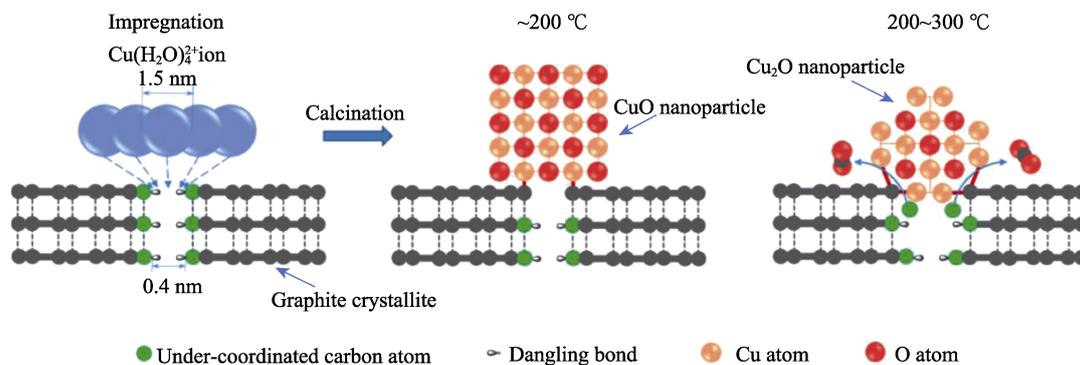


图 2 碳缺陷位对纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  的作用<sup>[30]</sup>

Fig. 2 Effects of carbon defect sites on nano  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[30]</sup>

## 2.2 石墨烯载体对催化剂性能的影响

石墨烯是一种二维碳材料, 其原子排列成蜂窝状, 具有比表面积高, 电子传递阻力小, 机械强度高优点。SHI 等<sup>[44]</sup>使用含 N 材料 (如氨水) 对还原氧化石墨烯进行改性, 制备的 N 掺杂石墨烯是甲醇氧化羰基化催化剂的优良载体。在 N 掺杂石墨烯中, 氮元素以吡啶-N、吡咯-N、石墨-N 和氨基-N<sup>[44-45]</sup>形式存在, 其中吡咯-N 结构不稳定, 易转化为吡啶-N<sup>[46]</sup>。HAN 等<sup>[45]</sup>发现, 吡啶-N 和石墨-N 的存在有利于甲醇的氧化羰基化反应, 而氨基-N 对 DMC 的生成有负面影响。

SHI 等<sup>[44]</sup>研究了 N 对 CO 活化过程以及 Cu 物种与载体的相互作用的影响。图 3a 和 b 为模拟的 CO 在 Cu/吡啶-N 掺杂石墨烯 (Cu/PNG) 和 Cu/还原氧化石墨烯催化剂 (Cu/rGO) 上的吸附插入过程。首先, CO 吸附到  $\text{CH}_3\text{O}-\text{Cu}$  上, 然后活化、插入  $\text{CH}_3\text{O}-\text{Cu}$  形成  $\text{CH}_3\text{OCO}-\text{Cu}$ 。其中 CO 在 Cu/PNG 上的吸附能为 140.8 kJ/mol, 高于 Cu/rGO (97.1 kJ/mol)。表明在石墨烯基体中掺杂 N 可以显著促进 CO 在催化剂表面的吸附。在 Cu/PNG 上, CO 插入的活化能垒为 67.5 kJ/mol, 而在 Cu/rGO 上, 活化能垒为 89.6 kJ/mol (图 3c)。表

明 N 物种能降低 CO 插入到甲氧基的能垒, 而这一步是合成 DMC 的限速步骤<sup>[47]</sup>。此外, Cu 物种与 PNG

的结合能为 922.7 kJ/mol, 高于与 rGO 的结合能 (723.1 kJ/mol), 表明掺杂 N 能提高催化剂稳定性。

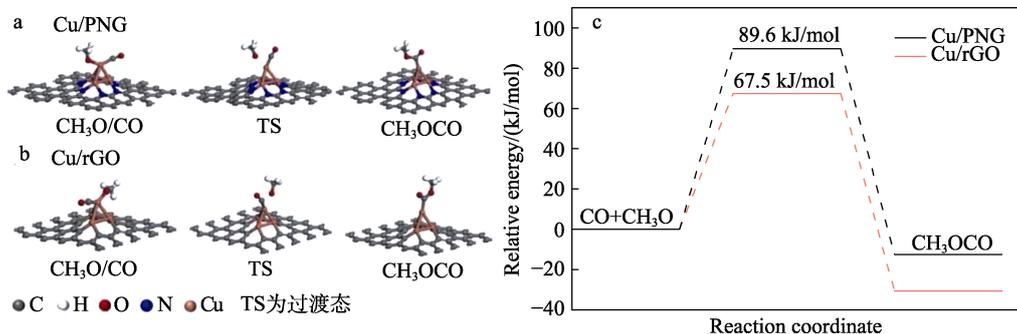


图 3 CO 在 Cu/PNG (a) 和 Cu/rGO (b) 上的吸附结构以及活化能垒 (c)<sup>[44]</sup>

Fig. 3 Adsorption structure of CO on Cu/PNG (a) and Cu/rGO (b) and energy profile configurations (c)<sup>[44]</sup>

除氮掺杂外, 研究者制备了多种以改性石墨烯为载体的催化剂, 研究了不同载体对催化性能的影响。SHI 等<sup>[48]</sup>研究发现, 将炭黑粒子嵌入石墨烯层, 可以有效地防止石墨烯层聚结, 且炭黑表面丰富的氧官能团可以锚定 Cu 物种, 增强催化性能, 该催化剂的 DMC 时空收率达 2757 mg/(g·h), 且循环使用 5 次后, DMC 时空收率仅降低 8.6%。SHI 等<sup>[49]</sup>使用少量的硝酸锂处理石墨烯能促进 Cu<sup>δ+</sup> (0 < δ < 1) 的生成, 而 Cu<sup>δ+</sup>能促进 CO 的吸附, 降低插入 CO 过程的能垒, 提高载体与 Cu 的结合能, 从而提高催化性能。SHI 等<sup>[50]</sup>将 Cu 包覆在石墨烯内制成核壳结构, 其对活性 Cu 物种的流失、团聚和氧化具有很强的保护作用。

总的来说, 改性石墨烯载体能促进 CO 吸附, 增强载体与 Cu 物种之间的相互作用。Cu/石墨烯催化剂具有稳定性好、DMC 选择性好、DMC 时空收率较高等优点。但在如何提高甲醇的转化率方面仍需进一步研究。

### 2.3 分子筛载体对催化剂性能的影响

分子筛具有均匀规整的孔道结构和较强的吸附能力, 在催化领域有着广泛的应用。其中 Y 分子筛是最常用的分子筛型载体之一, 因为其衍生的 CuY 催化剂有适宜的 CO 吸附强度<sup>[51]</sup>。Y 分子筛由小笼 (六棱柱笼、方钠石笼) 和超笼组成, 3 种笼结构的窗口尺寸分别为 0.23、0.23 和 0.74 nm<sup>[52]</sup>, 而 CO、O<sub>2</sub> 和甲醇分子的动力学直径分别为 0.376、0.346 和 0.380 nm。可见, 反应物只能进入超笼, 并与超笼中的 Cu 活性组分接触而发生反应。DRAKE 等<sup>[53]</sup>和 ZHANG 等<sup>[54]</sup>也证明, 位于超笼中的 Cu(I) 是甲醇氧化羰基化的活性位点。因此, CuY 催化剂的一个研究方向是如何打开 Y 分子筛小笼, 构建介孔通道。李艳娇等<sup>[55]</sup>和阎立飞等<sup>[56]</sup>发现, 采用酸或碱处理可以脱除 Y 分子筛骨架上的 Al 原子或 Si 原子,

使笼结构发生变化并逐步形成介孔结构, 从而提高活性 Cu 物种的可接触性。梁家豪等<sup>[57]</sup>研究指出, 对 Y 分子筛进行酸碱改性能进一步提高活性 Cu 物种的可接触性。但酸碱改性往往会对分子筛结构产生较大破坏, 降低 Brønsted 酸性, 而 HUANG 等<sup>[58]</sup>在研究乙醇氧化羰基化生成碳酸二乙酯时发现, Brønsted 酸由 0.215 mmol/g 降低至 0.086 mmol/g 时, 碳酸二乙酯收率从 95% 降低至 50%, 证明了 Brønsted 酸能促进氧化羰基化反应。基于此, ZHOU 等<sup>[59]</sup>用商品 NaY 与 NH<sub>4</sub>Cl 溶液进行离子交换得到 NH<sub>4</sub>Y 分子筛, 随后用质量分数为 25% 的 NH<sub>4</sub>F 溶液, 在超声辅助下对 NH<sub>4</sub>Y 分子筛进行 0、5、10 和 20 min 的蚀刻处理。蚀刻处理前, 由于孔道结构的限制, 反应物在 NH<sub>4</sub>Y 分子筛上扩散阻力较大, 不利于反应的进行。蚀刻处理后, 在保持分子筛框架的同时打开了方钠石笼, 提高了 Cu 的可接触性, 同时使 Brønsted 酸得以保存, 蚀刻时间为 10 min 的催化剂的 DMC 时空收率提高了 27.4%。

在 CuY 催化剂活化过程中, 活化气氛对 Cu 的价态有显著影响。WANG 等<sup>[60]</sup>用 NH<sub>4</sub>Y 分子筛和乙酰丙酮铜进行固相离子交换制备了 CuY 催化剂, 并在 N<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合气体气氛下活化 CuY, 考察活化气氛对 CuY 催化剂活性的影响。结果表明, N<sub>2</sub> 能促进 Cu(II) 自还原为 Cu(I), 但乙酰丙酮会在 CuY 表面形成积炭, 覆盖活性中心, 甚至堵塞孔道, 导致催化剂活性降低; O<sub>2</sub> 能消除积炭, 但不利于 Cu(II) 的还原。因此, 掺杂少量 O<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 是较理想的活化气氛, 此时甲醇的转化率为 18.9%, DMC 的时空收率为 525.1 mg/(g·h)。此外, 以甲醇为还原气也能促进 Cu(II) 的还原<sup>[61]</sup>。张国强等<sup>[62]</sup>报道了一种高活性 CuY 催化剂用于甲醇直接氧化羰基化合成 DMC。首先, 在 N<sub>2</sub> 气氛下将温度升至 600 °C; 接着, 以 NH<sub>3</sub>-He 的混合气体 (其中, NH<sub>3</sub> 的体积分数为 15%) 为还

原气活化催化剂; 在 150 °C、压力为 1.5 MPa 时, 甲醇的转化率达到 13.5%。

相较于 Cu/活性炭和 Cu/石墨烯催化剂, CuY 分子筛催化剂的甲醇转化率较高, 但 DMC 选择性明显较低, 仅有 60%左右<sup>[46,51-60]</sup>。这是因为, CuY 分子筛催化剂有较多酸性位点, 负载的 Cu 也表现出中强酸的吸附性质<sup>[63]</sup>, 而酸性位点对副产物二甲氧基甲烷 (DMM) 和甲酸甲酯 (MF) 有催化活性。此外, 由于反应物在 CuY 分子筛催化剂中扩散阻力较大, DMC 的时空收率也较低。

### 3 结束语与展望

中国 DMC 产能持续增加, 直接氧化羰基化合成 DMC 具有生产成本低、反应条件温和等优点, 近年来, 诸如重庆东能新材料有限公司等企业陆续投资该工艺。由于含卤素铜基催化剂中卤素离子的流失会导致设备被腐蚀和催化剂失活等问题, 无卤素铜基催化剂的开发是近年的研究热点。对于碳基载体负载的催化剂, 将 Cu 限域在介孔孔道中, 以及利用载体表面基团对 Cu 的锚定作用等, 可以有效提高 Cu 的分散度, 增加活性 Cu 物种的含量, 从而提高其催化性能。对于 CuY 催化剂, 则应打开 Y 分子筛小笼, 构建介孔通道, 减小扩散阻力, 从而提高其催化性能。此外, 通过优化催化剂的活化气氛或载体表面性质, 可以增加 Cu(I) 和 Cu(0) 物种的含量。Cu 的团聚和流失以及 Cu(I) 和 Cu(0) 的氧化是催化剂失活的主要原因, 通过调变 Cu 与载体间的相互作用, 可以有效抑制 Cu 的团聚和流失。分析发现, 相比含卤素催化剂和 CuY 分子筛催化剂, 碳基载体负载 Cu 催化剂在甲醇直接氧化羰基化合成 DMC 反应中, 不存在腐蚀设备、催化剂难回收等问题, 且表现出较高的 DMC 选择性, 通过优化催化剂载体的表面性质, 也成功制备了有较高 DMC 时空收率的催化剂, 是最有潜力的催化剂。未来的研究方向可能是更精确地调控 Cu 粒子或团簇在载体表面结构上的空间位置和局部环境。

#### 参考文献:

- [1] TAMBOLI A H, CHAUGULE A A, KIM H. Catalytic developments in the direct dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 530-544.
- [2] FIORANI G, PEROSA A, SELVA M. Dimethyl carbonate: A versatile reagent for a sustainable valorization of renewables[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(2): 288-322.
- [3] KUMAR P, SRIVASTAVA V C, STANGAR U L, *et al.* Recent progress in dimethyl carbonate synthesis using different feedstock and techniques in the presence of heterogeneous catalysts[J]. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 2021, 63(3): 363-421.
- [4] ZHANG M, XU Y H, WILLIAMS B L, *et al.* Catalytic materials for direct synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 279: 123344.
- [5] LUO H Y (罗红元), LUO L Z (罗联忠), YE T X (叶廷秀), *et al.* Synthesis and optimization of fatty alkyl trimethyl ammonium oxalates[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(8): 1556-1559.
- [6] YANG H (杨浩), XIAO Z L (肖忠良), CHEN T (陈彤), *et al.* TiO<sub>2</sub>-GO composites catalyst for the transesterification of dimethyl carbonate with phenol to diphenyl carbonate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(1): 92-97.
- [7] WANG Y B (王玉斌), CHEN T (陈彤), WANG G Y (王公应). Synthesis of anisole from phenol and dimethyl carbonate catalyzed by solid base KF/MgAl-LDO[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1590-1596.
- [8] YANG F K (杨丰科), ZHOU L (周林), ZHANG Y F (张永富), *et al.* Green and effective synthesis of *N,N,N*-trimethyladamantan-1-aminium hydroxide[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(9): 1935-1939.
- [9] SUN Y H (孙予罕), WEI W (魏伟), YANG H J (杨海金), *et al.* Method for synthesizing dimethyl carbonate by using urea and methanol and adopting heterogeneous catalyst: CN1428329A[P]. 2003-07-09.
- [10] GILPIN J A, EMMONS A H. Synthesis of dimethyl carbonate: US3803201A[P]. 1974-04-09.
- [11] DURANLEAU R G, NIEH E C Y, KNIFTON J F. A process for production of ethylene glycol and dimethyl carbonate: US4691041[P]. 1987-09-01.
- [12] ROMANO U, RIVETTI F, MUZIO N D. A CuCl<sub>2</sub> process for producing dimethylcarbonate: US4318862A[P]. 1982-03-09.
- [13] WU X J (吴晓金), ZHANG X L (张学岭), XU Y F (许叶飞), *et al.* Method for indirectly synthesizing dimethyl carbonate by CO gas phase oxidative coupling and decarbonylation: CN102079709A[P]. 2011-06-01.
- [14] ROMANO U, TESEL R, MAURI M M, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, carbon monoxide, and oxygen catalyzed by copper compounds[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1980, 19(3): 396-403.
- [15] RAAB V, MERZ M, SUNDERMEYER J. Ligand effects in the copper catalyzed aerobic oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC)[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 175(1): 51-63.
- [16] DENG Z Y (邓志勇), YANG J F (杨进锋), ZHANG H (张华), *et al.* Catalyst for synthesizing dimethyl carbonate by oxidative carbonylation of liquid phase methanol and method: WO2018/028505A1[P]. 2018-02-15.
- [17] MO W L, XIONG H, LI T, *et al.* The catalytic performance and corrosion inhibition of CuCl/Schiff base system in homogeneous oxidative carbonylation of methanol[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 247(1/2): 227-232.
- [18] MO W L, LIU H T, XIONG H, *et al.* Preparation of CuCl/1,10-phenanthroline immobilized on polystyrene and catalytic performance in oxidative carbonylation of methanol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 333(2): 172-176.
- [19] DONG W S, ZHOU X S, XIN C S, *et al.* Ionic liquid as an efficient promoting medium for synthesis of dimethyl carbonate by oxidative carbonylation of methanol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 334(1): 100-105.
- [20] 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]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 151(1): 79-85.
- [21] SATO Y, YAMAMOTO T, 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]. *Catalysis Letters*, 2000, 65(1): 123-126.
- [22] SATO Y, SOUMA Y. Novel type of heterogenized CuCl<sub>2</sub> catalytic systems for oxidative carbonylation of methanol[J]. *Catalysis Surveys from Japan*, 2000, 4(1): 65-74.
- [23] DU Z P, XIONG L H, LIN Z K, *et al.* Oxidative carbonylation of

- methanol to dimethyl carbonate over Cu(II)-1,10-phenanthroline bromide complexes[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2014, 22(10): 1117-1121.
- [24] LIU D H, HE J, SUN L B, *et al.* Cupric bromide-derived complex: An effective homogeneous catalyst for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, 42(4): 616-621.
- [25] XIAO Y H (肖艳华), SUN Z K (孙志康), WEN W Q (文武强), *et al.* Oxidative carbonylation of methanol catalyzed by Cu(5-CH<sub>3</sub>-1, 10-phenanthroline)Br<sub>2</sub>[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(4): 424-430.
- [26] ZHANG G Q, LI Z, ZHENG H Y, *et al.* Influence of the surface oxygenated groups of activated carbon on preparation of a nano Cu/AC catalyst and heterogeneous catalysis in the oxidative carbonylation of methanol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 95-105.
- [27] WANG X, FU T J, ZHENG H Y, *et al.* The influence of the pore structure in ordered mesoporous carbon over the formation of Cu species and their catalytic activity towards the methanol oxidative carbonylation[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(11): 5514-5528.
- [28] REN J, HAO P P, SUN W, *et al.* Ordered mesoporous silica-carbon-supported copper catalyst as an efficient and stable catalyst for catalytic oxidative carbonylation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 328: 673-682.
- [29] WANG J J, YANG L, FU T J, *et al.* The confinement effects of ordered mesoporous carbon on copper nanoparticles for methanol oxidative carbonylation[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(6): 2980-2988.
- [30] WANG J J, FU T J, MENG F H, *et al.* Highly active catalysis of methanol oxidative carbonylation over nano Cu<sub>2</sub>O supported on micropore-rich mesoporous carbon[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 303: 120890.
- [31] ZHANG G Q, YAN J F, WANG J J, *et al.* Effect of carbon support on the catalytic performance of Cu-based nanoparticles for oxidative carbonylation of methanol[J]. Applied Surface Science, 2018, 455: 696-704.
- [32] WANG R Y (王瑞玉), LIU L (刘玲), MA J (马静), *et al.* Preparation method of Cu nanoparticle-loaded ordered mesoporous carbon catalyst: CN104888779A[P]. 2015-09-09.
- [33] ZHAO J X, SHI R N, QUAN Y H, *et al.* Highly efficient synthesis of dimethyl carbonate over copper catalysts supported on resin-derived carbon microspheres[J]. Chemical Engineering Science, 2019, 207: 1060-1071.
- [34] JIA D S (贾东森). Effects of surface properties regulation of carbon microspheres on the performance of supported copper catalysts for oxidative carbonylation of methanol[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology (太原理工大学), 2019.
- [35] WANG J, SHI R N, HAO P P, *et al.* Influence of oxygen-containing groups of activated carbon aerogels on copper/activated carbon aerogels catalyst and synthesis of dimethyl carbonate[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(3): 1833-1850.
- [36] PEI Y L, ZHAO J X, SHI R N, *et al.* Hierarchical porous carbon-supported copper nanoparticles as an efficient catalyst for the dimethyl carbonate synthesis[J]. Catalysis Letters, 2019, 149(11): 3184-3193.
- [37] PEI Y L, QUAN Y H, WANG X H, *et al.* Surface reconstruction induced highly efficient N-doped carbon nanosheet supported copper cluster catalysts for dimethyl carbonate synthesis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 300: 120718.
- [38] ZHAO D, ZHANG G Q, YAN L F, *et al.* Carbon nanotube-supported Cu-based catalysts for oxidative carbonylation of methanol to methyl carbonate: Effect of nanotube pore size[J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(8): 2615-2626.
- [39] SHI R N, WANG J, ZHAO J X, *et al.* Cu nanoparticles encapsulated with hollow carbon spheres for methanol oxidative carbonylation: Tuning of the catalytic properties by particle size control[J]. Applied Surface Science, 2018, 459: 707-715.
- [40] HAO P P, REN J, YANG L L, *et al.* Direct and generalized synthesis of carbon-based yolk-shell nanocomposites from metal-oleate precursor[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 1295-1304.
- [41] FU T J, WANG X, ZHENG H Y, *et al.* Effect of Cu location and dispersion on carbon sphere supported Cu catalysts for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate[J]. Carbon, 2017, 115: 363-374.
- [42] WANG J, HAO P P, SHI R N, *et al.* Fabrication of yolk-shell Cu@C nanocomposites as high-performance catalysts in oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate[J]. Nanoscale Research Letters, 2017, 12: 481.
- [43] LI H X, ZHAO J X, SHI R N, *et al.* Remarkable activity of nitrogen-doped hollow carbon spheres encapsulated Cu on synthesis of dimethyl carbonate: Role of effective nitrogen[J]. Applied Surface Science, 2018, 436: 803-813.
- [44] SHI R N, ZHAO J X, LIU S S, *et al.* Nitrogen-doped graphene supported copper catalysts for methanol oxidative carbonylation: Enhancement of catalytic activity and stability by nitrogen species[J]. Carbon, 2018, 130: 185-195.
- [45] HAN X X, SUN W, ZHAO C F, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate on single Cu atom embedded in N-doped graphene: Effect of nitrogen species[J]. Molecular Catalysis, 2017, 443: 1-13.
- [46] YIN W (尹伟), LIN H X (林华香), ZHANG Y F (章永凡), *et al.* Density functional theory study of IB metals binding to perfect and N-doped graphene[J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2012, 33(9): 1578-1585.
- [47] SUN W, SHI R N, WANG X H, *et al.* Density-functional theory study of dimethyl carbonate synthesis by methanol oxidative carbonylation on single-atom Cu-1/graphene catalyst[J]. Applied Surface Science, 2017, 425: 291-300.
- [48] SHI R N, REN M J, LI H X, *et al.* Graphene supported Cu nanoparticles as catalysts for the synthesis of dimethyl carbonate: Effect of carbon black intercalation[J]. Molecular Catalysis, 2018, 445: 257-268.
- [49] SHI R N, ZHAO J X, QUAN Y H, *et al.* Fabrication of few-layer graphene-supported copper catalysts using a lithium-promoted thermal exfoliation method for methanol oxidative carbonylation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(27): 30483-30493.
- [50] SHI R N, ZHAO J X, QUAN Y H, *et al.* Carbon-supported nitrogen-doped graphene-wrapped copper nanoparticles: An effective catalyst for the oxidative carbonylation of methanol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(7): 2944-2953.
- [51] ZHANG Y H, BRIGGS D N, DE SMIT E, *et al.* 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]. Journal of Catalysis, 2007, 251(2): 443-452.
- [52] ZHENG H Y, QI J, ZHANG R G, *et al.* Effect of environment around the active center Cu<sup>+</sup> species on the catalytic activity of CuY zeolites in dimethyl carbonate synthesis: A theoretical study[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 128: 310-318.
- [53] DRAKE I J, ZHANG Y H, BRIGGS D, *et al.* The local environment of Cu<sup>+</sup> in CuY zeolite and its relationship to the synthesis of dimethyl carbonate[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(24): 11654-11664.
- [54] ZHENG H Y, WANG J Z, LI Z, *et al.* Characterization and assessment of an enhanced CuY catalyst for oxidative carbonylation of methanol prepared by consecutive liquid-phase ion exchange and incipient wetness impregnation[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 152: 367-374.
- [55] LI Y J (李艳娇), YAN L F (阎立飞), ZHENG H Y (郑华艳), *et al.* Effects of acid treatment on pore structure and oxidation carbonylation performance of CuY catalysts[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报), 2015, 31(12): 2315-23.