

$\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 催化剂上 CO_2 和 CH_3OH 的吸附和反应性能*

钟顺和**, 王爱菊, 黎汉生, 肖秀芬

(天津大学化工学院, C_1 化学与化工国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 采用表面改性和离子交换相结合的方法制备了 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 负载型双核金属甲氧基配合物催化剂, 利用红外光谱(IR)、程序升温脱附(TPD)、程序升温表面反应(TPSR)和微反技术考察了催化剂的表面结构以及 CO_2 和 CH_3OH 的化学吸附和反应性能. 结果表明: $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 中 Ni^{2+} 与载体 SiO_2 表面 O^{2-} 以双齿配位形式键合, 甲氧基以桥基形式联结双金属离子形成双核物种 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2$; CO_2 在催化剂表面存在甲氧碳酸酯基物种和桥式两种吸附态, CH_3OH 则只有一种分子吸附态. 在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 条件下, CO_2 和 CH_3OH 在催化剂上的反应产物主要是 DMC 和 H_2O . 根据反应结果, 讨论了催化反应机理.

关键词: 二氧化碳; 甲醇; 碳酸二甲酯; 负载型镍甲氧基配合物; SiO_2 载体

中图分类号: O643 文献标识码: A

Adsorption and Reaction of CO_2 and CH_3OH on $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ Catalyst*

Zhong Shunhe**, Wang Aiju, Li Hansheng, Xiao Xiufen

(College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University,
State Key Lab of C_1 Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin 300072)

Abstract The supported dinuclear nickel methoxide complex $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ was prepared by surface reaction modification and ion-exchange method. Its chemical composition and surface structure were characterized by element analysis and infrared spectroscopy(IR) techniques. The results showed that, in $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$, Ni^{2+} bonds with surface O^{2-} of SiO_2 supported in bidentate fashion and *bis- μ -OCH₃* bridged structure $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2$ was formed between the two metal ions. The chemisorption properties of CO_2 and CH_3OH on the catalyst were studied by chemisorption infrared spectroscopy and chemisorption temperature programmed desorption(TPD) techniques. The experimental results showed that CO_2 chemisorbs on the catalyst as two states: bridged absorption state and methyl carbonate species. At room temperature, the bridged absorption state is formed between Ni^{2+} and OCH_3 ligand, in which metal ions adsorb with the O atom and OCH_3 ligand adsorbs with the carbon atom in CO_2 . At higher temperature, it transforms to the methyl carbonate species, the amount of which can be increased by formation of the bridged OCH_3 . Whilst CH_3OH only forms molecular adsorption states with O atom in CH_3OH adsorbing on Ni^{2+} and desorbs molecularly during $110 \sim 140^\circ\text{C}$, the synergic relationship between Ni^{2+} and OCH_3 ligand determines

* 国家自然科学基金资助项目(20076035). ** 通讯联系人, E-mail: shzhong@public.tpt.tj.cn

收稿日期: 2002-06-03; 修回日期: 2002-07-09.

the activation process and the adsorption state of CO_2 and CH_3OH . The catalytic reactivity for $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ was characterized by temperature programmed surface reaction mass spectroscopy(TPSR-MS) and micro-reactor evaluation techniques. The results revealed that CO_2 and CH_3OH could react on $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ with good reactivity and high DMC selectivity. At $100 \sim 200^\circ\text{C}$, reaction products were mainly DMC and H_2O and the reactivity was determined by surface methoxyl carbonate species and CH_3OH in molecular adsorption states. Based on the results above, the activation processes of CO_2 and CH_3OH and the mechanism for DMC synthesis were analyzed theoretically. The formation and amount of methyl carbonate species of CO_2 on $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ control the procedure of the reaction. The methoxylation of intermediate surface hydroxide is necessary to the catalytic circle.

Key words Carbon dioxide, Methanol, Dimethyl carbonate, Supported nickel methoxide complex, SiO_2 support

1 引言

碳酸二甲酯(DMC)是一种重要的有机合成中间体^[1]。由 CO_2 和 CH_3OH 直接合成 DMC 在合成化学、碳资源利用、环境保护和降低生产成本等方面具有重大意义^[2]。目前, DMC 生产主要有酯交换法和液相甲醇羰基氧化法, 但均存在反应压力高、产物收率低等问题^[3]。我们已在 Cu-Ni 双金属催化气相反应直接合成 DMC 方面取得了一定进展^[4,5]。本工作着重研究负载型金属烷氧基配合物 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 催化剂的制备及 CO_2 和 CH_3OH 的吸附和反应性能。

2 实验

2.1 催化剂的制备

钠片与过量甲醇反应, 得 NaOCH_3 甲醇溶液。一定量的 NaOCH_3 甲醇溶液与干燥硅胶在 65°C 下反应 24 h, 然后冷却、抽滤、用甲醇洗涤, 于 100°C 真空干燥 12 h 除去甲醇, 得钠改性硅胶(Na/SiO_2)。

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ 与等摩尔 NaOCH_3 甲醇溶液在 N_2 气氛中反应得绿色 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$ 甲醇溶液^[6]。取一定量的 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$ 甲醇溶液, 按一定 Ni/Na 摩尔比值, 在 N_2 气氛、磁搅拌作用下, 与 Na/SiO_2 于 65°C 回流反应 24 h。待反应结束后, 过滤、以无水乙醚洗涤三次、 100°C 下真空干燥, 即可得 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 催化剂。

2.2 组分分析

$\text{Ni}(\text{II})$ 含量由络合滴定法确定, 分析条件: $\text{pH} = 5 \sim 6$, 六亚甲基四胺-HCl 缓冲液, 二甲酚橙为指示剂, 过量 EDTA, 用锌盐回滴; 采用重量法测定 Cl 的含量; CH_3O 的含量由酸碱滴定法确定。

2.3 红外光谱(IR)表征

用 HITACHI270-30 型红外光谱仪, 负载法制

样, 双光路扫描, KBr 窗片。用 6.67 mPa 高真空洁净催化剂表面 2 h 后, 测定催化剂样品的红外光谱。然后加热催化剂样品到所需温度, 将高纯气体引入样品池, 恒温吸附 2 h, 低真空抽除未吸附余气, 测得不同温度下气体吸附态的 IR。

2.4 TPD 实验

将 500 mg 催化剂样品装入 U 型玻璃反应管内, 在 100°C 下用 1 mPa 高真空清洁催化剂样品 2 h, 将反应器温度降至室温, 通入 CO_2 或 CH_3OH 或 $2\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$ 混合气进行静态吸附直至平衡。用高真空 1 mPa 清除未吸附余气, 进行 TPD 或 TPSR 实验(升温速度 $8^\circ\text{C}/\text{min}$), 质谱检测产物。

2.5 催化反应性能评价

在 MRS-901 微型催化反应试验装置上进行催化反应性能测定试验。计算机实现对反应温度、压力和反应物组成的自动程序控制和测量。产物定时自动取样, 用 102G-D 型气相色谱仪进行组分分析, 分析结果由联用的计算机处理。

3 实验结果与讨论

3.1 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 的表面结构

组分分析 1 g $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 的组成为: Ni 1.40 mmol, OCH_3 1.38 mmol, 即 $\text{Ni}:\text{OCH}_3 \approx 1$ 。且 SiO_2 表面负载的 Ni 与参与反应的 Na/SiO_2 中 Na 的摩尔比($\text{Ni}:\text{Na}$)约为 0.5。

图 1 是 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$ 和 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 的 IR 谱图。图 1a 中 1100 和 630 cm^{-1} 对应于 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$ 中 ClO_4^- 的特征吸收峰^[7], $3000 \sim 2860 \text{ cm}^{-1}$ (图中未给出)和 1456 cm^{-1} 附近吸收峰对应于 CH_3O 中的 C-H 伸缩振动和弯曲振动带, 1030 cm^{-1} 处吸收峰是以桥基形式存在的 CH_3O 中 C-O 键伸缩振动产生^[8]; 同时 800 cm^{-1}

附近存在 $\text{Ni} - \text{O}(\text{CH}_3) - \text{Ni}$ 的特征吸收^[9],表明 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$ 中存在 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2$ 结构. 图 1b 中 1163 和 1088 cm^{-1} 为 SiO_2 四面体中 $\text{Si} - \text{O}$ 的伸缩振动带^[10], 440 cm^{-1} 附近的吸收峰为 $\text{Ni} - \text{O} - \text{Si}$ 键的振动吸收带. 结合组分分析结果可知, Ni 与 SiO_2 表面形成了双齿配位. 对比图 1 a 和 b 可见, $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 的 IR 谱中并未出现 ClO_4^- 的特征吸收峰, 且 1030 和 800 cm^{-1} 处仍有吸收, 表明 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$ 引入到 SiO_2 表面后仍保持原有的双核结构.

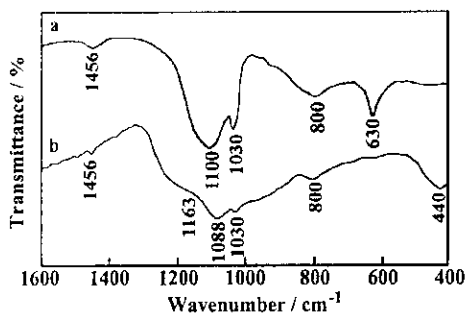
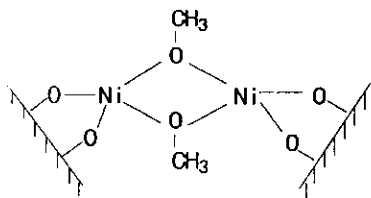


图1 样品的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of the sample

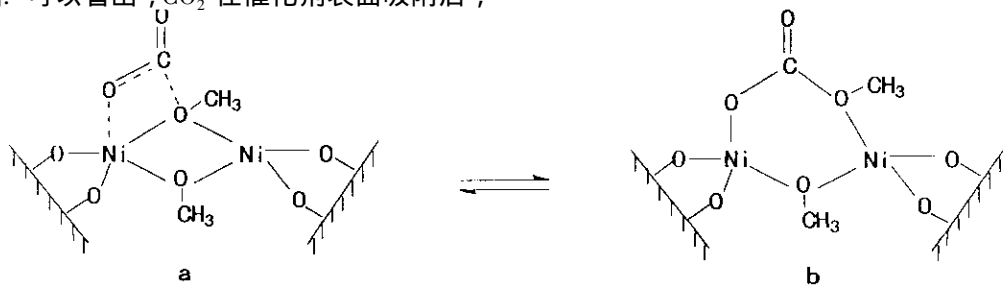
a. $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$, b. $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$

根据以上分析, 提出 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 催化剂表面结构模型如下, 在其 $\text{Ni} - \text{O}(\text{CH}_3) - \text{Ni}$ 结构中, Ni^{2+} 为 Lewis 酸位, 桥基 OCH_3 中的 O^{2-} 为 Lewis 碱位:



3.2 CO₂ 在催化剂表面上的吸附

图 2 是不同温度下 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 吸附 CO_2 的 IR 谱图. 可以看出, CO_2 在催化剂表面吸附后,



670 cm^{-1} 处特征峰位移到 660 cm^{-1} , 说明 CO_2 在催化剂表面发生了化学吸附. 同时, 在图 2b 中 1186 、 1140 和 956 cm^{-1} 处出现的新的吸收峰是 CO_2 桥式吸附态的特征峰^[11]. 催化剂在 800 cm^{-1} 附近的吸收峰在吸附态谱图中分裂为双重峰, 说明 $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{Ni}$ 键参与了化学吸附, 因此, 可以推测 CO_2 在金属

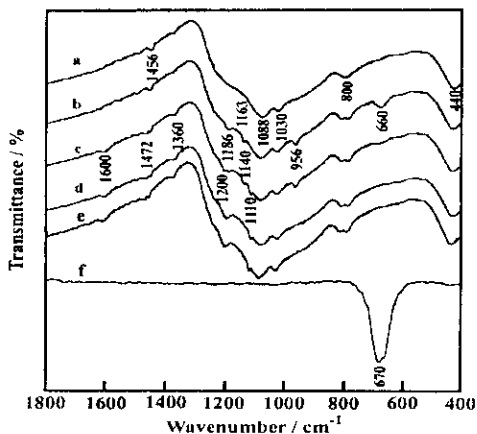


图2 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 吸附 CO_2 的 IR 谱图

Fig. 2 IR spectra of CO_2 on $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$

at different temperatures

a. $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$, b. 20°C , c. 75°C ,
d. 125°C , e. 150°C , f. CO_2

离子和配体之间形成了化学吸附态. 另外, 在室温至 150°C 范围内, 随着温度的升高, 在 1600 、 1472 、 1360 、 1200 和 1110 cm^{-1} 等处出现碳酸酯基 ($\text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{O}$) 的特征峰^[12, 13], 且 CO_2 桥式吸附态的特征峰 (1186 、 1140 和 956 cm^{-1}) 逐渐减弱. 表明随温度升高, 表面桥式吸附态 CO_2 向碳酸酯基物种转化. 在 TPD-MS 谱图 (图 3) 上, CO_2 ($m/e = 44$) 在 84 和 215°C 附近有两个脱附峰, 也表明 CO_2 在催化剂的表面存在两种不同的吸附态. 因此, CO_2 在 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 表面存在 CO_2 桥式 (a) 和甲氧碳酸酯基物种 ($\text{CH}_3\text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{O}$) (b) 两种吸附态, 且两者可相互转化:

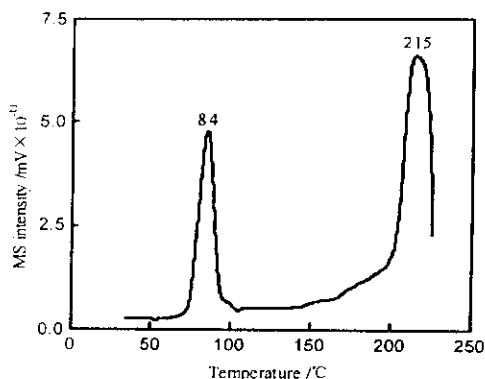


图 3 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 催化剂吸附 CO_2 的 TPD-MS 谱

Fig. 3 TPD-MS profile of CO_2 on $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$

3.3 CH_3OH 在催化剂表面上的吸附

图 4 为 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 催化剂吸附 CH_3OH 的 IR 谱图, 图中出现的 1456 、 1344 以及 1048 cm^{-1}

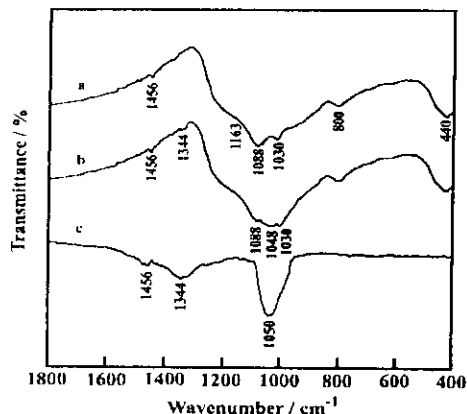


图 4 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 吸附 CH_3OH 的 IR 光谱

Fig. 4 IR spectra of CH_3OH adsorbed on $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$

- a. $\text{Ni}(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$;
- b. $\text{Ni}(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}(\text{ads})$;
- c. $\text{CH}_3\text{OH}(\text{gas})$.

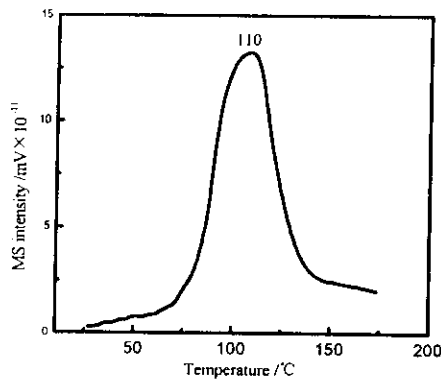
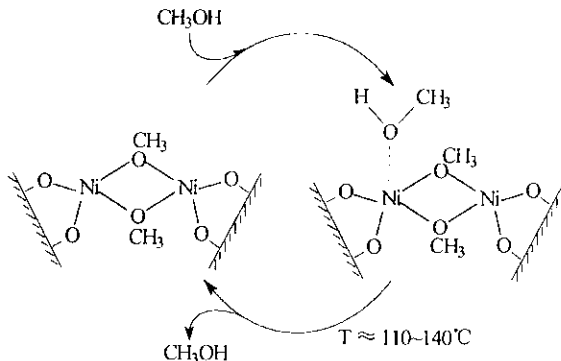


图 5 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 催化剂吸附 CH_3OH 的 TPD-MS 谱图

Fig. 5 TPD-MS profile of CH_3OH adsorbed on $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$

的吸收峰分别对应于甲醇分子中 C - H 弯曲振动、O - H 弯曲振动和 C - O 伸缩振动吸收. 催化剂在 800 cm^{-1} 附近的吸收峰在吸附态谱图中分裂为双重峰, 说明 $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{Ni}$ 基团参与了化学吸附. 因此, 可以推测 CH_3OH 在金属离子和配体之间形成了化学吸附态. 同时, 图 5 表明, 在检测温度范围内, 只在 110°C 附近有一较大的甲醇脱附峰. 因此, CH_3OH 在催化剂表面只存在一种分子吸附态, 在 110°C 附近以分子形式脱附:



3.4 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 的催化反应性能

图 6 是 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 催化剂共吸附 CO_2 和 CH_3OH 后的 TPSR-MS 图谱. 可以看出, CO_2 和 CH_3OH 的脱附谱与单组分吸附时脱附谱图相似, 而且在 $140 \sim 160^\circ\text{C}$ 有 DMC 和 H_2O 产生. 同时, 对比 CO_2 和 CH_3OH 的共吸附-脱附谱与单组分吸附-脱附谱图(图 3、图 5)可以发现, 图 6 中 CO_2 的高温脱附峰面积较图 3 中的小, 同时甲醇的脱附量也减小, 说明 CO_2 和 CH_3OH 有消耗, 表明 CO_2 和 CH_3OH 之间发生了表面反应, 且反应产物是 DMC 和 H_2O .

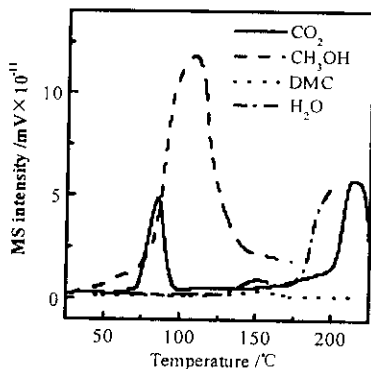


图 6 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 催化剂共吸附 CO_2 和 CH_3OH 后的 TPSR-MS 图谱

Fig. 6 TPSR-MS profiles for co-absorption of CO_2 and CH_3OH on $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$

另外,通过计算各物质脱附峰面积可知(表1),在共吸附过程中,桥式吸附态 CO_2 (a)与单组分吸附时脱附峰面积基本相同,但甲氧碳酸酯基物种 CO_2 (b)脱附峰面积明显下降,表明在反应过程中表面甲氧碳酸酯基物种生成是DMC产生的关键.虽然桥式吸附态 CO_2 并不直接参与DMC的生成,但由于桥式吸附态 CO_2 与表面甲氧碳酸酯基物种存在平衡关系,其量决定了反应进程.

表1 CO_2 和 CH_3OH 在 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 表面脱附峰面积
Table 1 Area of desorption peak of CO_2 and CH_3OH on catalysts

	CO_2 (a)	CO_2 (b)	CH_3OH	DMC	H_2O
A_1^*	801	1907	5698	-	-
A_2^*	800	1824	5507	92	120
ΔA	1	83	191		

* A_1 and A_2 : Desorption area for mono-adsorption and co-adsorption of CO_2 or CH_3OH . $\Delta A = A_1 - A_2$.

微反实验结果表明,在反应温度 150°C 、空速 1500 h^{-1} 、压力 0.1 MPa 及 $\text{CO}_2:\text{CH}_3\text{OH}$ (摩尔比) = $1:2$ 时, $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 催化剂上 CO_2 和 CH_3OH 的总碳转化率为 2.74% , 反应产物主要是 DMC, 其选择性达 100% .

3.5 CO_2 和 CH_3OH 合成 DMC 的催化反应机理

CO_2 和 CH_3OH 在 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 催化剂上催化反应机理可用图7表示. CO_2 在催化剂表面吸附形成甲氧碳酸酯基吸附态且 CH_3OH 在催化剂的表面吸附形成分子吸附态, 然后共吸附的 CH_3OH 分子吸附态亲核进攻甲氧碳酸酯基吸附态, 使得 DMC 分子和表面羟基物种生成, 表面羟基物种的甲氧基化, 可促使催化剂复原, 实现催化循环. 在上述的反应机理中, CO_2 的甲氧碳酸酯基吸附态的形成是 DMC 生成的关键步骤, 其量的多少决定了转化率. 表面羟基再甲氧基化则是催化循环的必要条件.

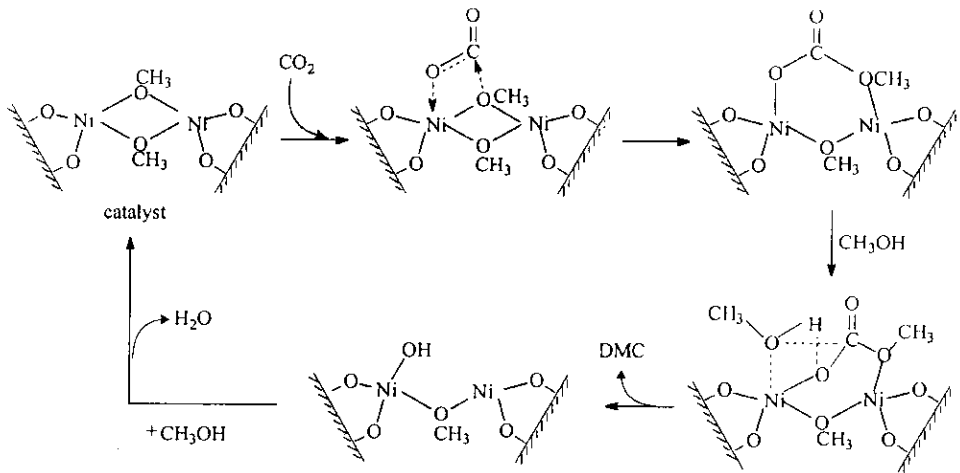


图7 CO_2 和 CH_3OH 在 $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ 催化剂上催化反应机理

Fig.7 Mechanism for the reaction of CO_2 and CH_3OH on $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$

参 考 文 献

[1] Ono Y. *Pure & Appl. Chem.*, 1996, **68**: 367
 [2] Fang S N, Fujimoto K. *Applied Catalysis A*, 1996, **142**: L1-L3
 [3] Takoshi K. EP 528 498, 1992
 [4] Zhong Shunhe (钟顺和), Li Hansheng (黎汉生), Wang Jianwei (王建伟), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), 2000, **16**: 226
 [5] Wang Yaquan (王亚权). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 350
 [6] Gao J. *Polyhedron*, 1996, **15**: 2633
 [7] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Edition, New York: Wiley,

1986. 101
 [8] Suci E N, Kuhlmann B, Knudson G A, et al. *J. Organomet. Chem.*, 1998, **556**: 41
 [9] Fay R C, Lowry R N. *Inorganic Chemistry*, 1970, **9**: 2048
 [10] *Analytical Chemistry Handbook* (分析化学手册). 3rd Fascicule (第三分册). 1st Edition (第一版). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1983. 617
 [11] Bianchi D, Chafik T, Khalfallah M. *Appl. Catal. A*, 1994, **112**: 219
 [12] Lamotte J, Saur O, Lavalley C, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1986, **82**: 3019
 [13] Tomishige K, Ikeda Y, Sakaihorii T, et al. *J. Catal.*, 2000, **172**: 355