

文章编号:1674-2869(2015)09-0018-06

# 热处理对 Cu/Ag-OMS-2 催化剂中铜物种表面状态的影响

王 锐<sup>1,2</sup>, 余甜雨<sup>1,2</sup>, 曾 琴<sup>1,2</sup>, 李 艳<sup>1,2</sup>, 刘 慧<sup>1,2</sup>, 邓 尉<sup>1,2</sup>, 杨小俊<sup>1,2\*</sup>

1. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074

**摘 要:**对 Cu/Ag-OMS-2(OMS-2 为锰氧八面体分子筛)催化剂中铜物种在热处理过程中的分散情况和存在形式进行了研究,通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜表征手段分别考察了焙烧温度、焙烧时间和活性组分负载量不同时催化剂中铜物种的表面状态,并分析了铜物种表面状态对催化氧化羰基化合成碳酸二甲酯反应的影响。结果表明,在热处理过程中,铜物种以片状形式均匀排列堆积,有利于反应物的吸附,有利于催化剂活性的提升;活性组分主要以氯化铜(CuCl)形式存在,受热部分分解为含有 Cu<sup>+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>的铜氧化物 6CuO·Cu<sub>2</sub>O,两种不同价态的铜物种的存在促进反应物的解离吸附,有利于提升催化活性。较适宜的催化剂热处理条件为:CuCl 的负载量为 25%,焙烧温度为 500 ℃,焙烧时间为 5 h,催化合成碳酸二甲酯的收率最高可达 85%。

**关键词:**碳酸二甲酯;甲醇;氧化羰基化;锰氧八面体分子筛;铜催化剂

**中图分类号:**TQ 225.52

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.09.003

## 0 引 言

碳酸二甲酯(Dimethyl carbonate,简称 DMC)是欧盟认可的一种低毒绿色化学品,可替代光气、硫酸二甲酯等剧毒化工原料作为甲基化或羰基化试剂<sup>[1-4]</sup>。氧化羰基化反应是绿色催化中最具挑战性的反应之一,因而,以甲醇、CO 和 O<sub>2</sub> 为原料,利用氧化羰基化反应一步催化转化合成重要的有机碳酸酯—DMC 受到研究者的大量关注<sup>[5-7]</sup>。

CuCl 和 CuCl<sub>2</sub> 作为催化剂的活性组分原料制备出的负载型铜系催化剂,在甲醇氧化羰基化反应中表现出较好的催化活性<sup>[8-12]</sup>。王淑芳<sup>[13]</sup>发现 PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>-KOAc/AC 催化体系中表面铜的存在形式主要为单质 Cu 和铜的氯化物——CuCl 和 CuCl<sub>2</sub>,氯的存在影响了催化剂表面各种价态铜离子的比例及催化剂的活性和稳定性,催化反应活性位为 Pd<sup>2+</sup>和低价态的 Cu<sup>+</sup>,而高价的中价态 Cu<sup>2+</sup>的主要作用是将反应过程中还原出的 PdO 氧化成 Pd<sup>2+</sup>。Ren<sup>[14]</sup>采用传统加热法和微波法制备出 Cu-Cl/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 催化剂,发现铜以 CuCl 和游离 Cu<sup>+</sup>形式存在,游离 Cu<sup>+</sup>越多,铜物种与 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 载体的作用越强,催化性能越好。Zhang<sup>[15]</sup>以 CuCl 与 H-

ZSM-5 为原料,通过固态离子交换法制备 Cu-ZSM-5 催化剂,发现当处理温度为 673 K 时形成铜氧化物;而处理温度升至 1 023 K 时,90%的铜物种为 CuCl 与分子筛上的 H<sup>+</sup>发生离子交换生成的 Cu-ZSM-S,10%的铜物种为 CuCl 二聚物。由上述研究可知,铜物种在载体上的分散状态和存在形式对制备出高性能催化剂至关重要。

经离子交换将活性组分负载到分子筛载体材料上可以提高活性组分的分散度,因而 Y 型分子筛<sup>[16]</sup>、MCM-41<sup>[9]</sup>、SBA-15<sup>[17]</sup>等分子筛被广泛应用于甲醇氧化羰基化合成 DMC 的研究,取得较好催化效果。课题组前期通过固态离子交换法将 CuCl 在合适的条件下固载,制备出 OMS-2 负载铜催化剂,研究发现 CuCl 的均匀堆积排列以及合适的 Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>的比例可以提升 Cu-OMS-2 催化剂的性能;并通过金属修饰改善 CuCl 催化剂在氧化羰基化合成碳酸二甲酯反应中的性能,发现 Ag 修饰催化剂的性能提升较明显,Ag 修饰后催化剂表面的氧物种活泼性更强<sup>[18-19]</sup>。因此,本研究进一步分析了 Cu/Ag-OMS-2 催化剂中铜物种在热处理过程中的分散情况和存在形式,探讨影响催化剂性能的主要因素。

收稿日期:2006-06-18

基金项目:湖北省自然科学基金(2013CFB322);湖北省教育厅青年人才项目(Q20131503);绿色化工过程教育部重点实验室开放基金项目(GCP201301);武汉工程大学青年基金项目(10112061)

作者简介:王 锐(1993-),男,湖北随州人,本科生.\* 通信联系人

## 1 实验部分

### 1.1 载体及催化剂的制备

浸渍法制备 Ag-OMS-2 载体:将 OMS-2 载体浸渍在  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  溶液中,在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下旋蒸除水,  $120\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 8 h,在箱式电阻炉中  $400\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 5 h,得到 Ag-OMS-2(其中 Ag 的质量分数为 10%)<sup>[20-22]</sup>.

Cu/Ag-OMS-2 催化剂采用固态离子交换法制备:按一定比例称取上述制备好的 Ag-OMS-2 载体和活性组分原料 CuCl,混合均匀后在特定温度下,  $\text{N}_2$  气氛中焙烧一定时间即得 Cu/Ag-OMS-2 催化剂.

### 1.2 催化剂的活性测试

将 3 g 催化剂、50 ml 甲醇分别加入高压反应釜中,分别通入  $\text{O}_2$  和  $\text{CO}$  至反应釜压力达到 4.0 MPa( $\text{P}(\text{CO}):\text{P}(\text{O}_2)=19:1$ ).升温至  $120\text{ }^\circ\text{C}$  时,控制搅拌器转速为 600 r/min,反应 5 h 后收集的釜液分离后通过 GC-2014 型气相色谱仪(日本岛津)进行检测分析.

### 1.3 催化剂的表征

催化剂表面形貌通过日本电子 JEOL JSM 5510LV 型扫描电镜观测.

物相结构在日本岛津公司 50-A 型 X 射线衍射仪上测定,采用 Cu  $\text{K}\alpha$  靶,30 kV,20 mA,对  $2\theta$  值  $10\sim 80^\circ$  范围进行扫描.

## 2 结果与讨论

### 2.1 热处理温度对表面铜物种的影响

CuCl 质量分数为 15%,焙烧处理时间 5 h,改变催化剂的焙烧温度时制备出催化剂的相应 XRD 结果如图 1 所示.图 1(a)表明  $400\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后的催化剂在  $2\theta=28.5^\circ, 37.3^\circ$  ( $\text{K}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ , JCPDS 44-1386) 处出现可归属为隐钾锰矿型二氧化锰的衍射峰,表明此时催化剂载体主要以 OMS-2 形式存在;在  $2\theta=28.5^\circ$  (与  $\text{K}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  衍射峰相重合) ( $\text{CuCl}$ , JCPDS 01-0793) 也出现了 CuCl 的衍射峰;而在  $2\theta=27.8^\circ, 32.2^\circ, 46.2^\circ$  ( $\text{AgCl}$ , JCPDS 01-1013) 处的衍射峰归属为 AgCl 的晶相衍射,AgCl 的生成可能是由于  $\text{Ag}^+$  与 CuCl 中的 Cl 结合的产物.当升高焙烧温度到  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时(图 1(b)),催化剂在  $2\theta=23.1^\circ, 33.0^\circ, 55.2^\circ$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , JCPDS 65-1798) 等处出现了明显的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的衍射峰,而在  $2\theta=37.3^\circ$  处  $\text{K}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  的衍射峰相对减弱,说明此时已有部分  $\text{K}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  转化为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ;与图 1(a)中  $400\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧制备的催化剂相比,  $2\theta=28.5^\circ, 50.1^\circ$  处的 CuCl 衍射

峰增强,而  $2\theta=32.2^\circ$  处 AgCl 的衍射峰相对减弱,说明在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{Cu}^+$  与  $\text{Ag}^+$  发生离子交换反应并以一定的比例分布于载体中,此时 CuCl 与 AgCl 共存.当焙烧温度达到  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{K}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  的衍射峰基本消失,说明经过  $600\text{ }^\circ\text{C}$  高温焙烧后 OMS-2 已完全转化为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,同时  $2\theta=28.5^\circ$  处的 CuCl 衍射峰相比与  $500\text{ }^\circ\text{C}$  高温焙烧的催化剂明显减弱,这可能是高温加剧了 CuCl 的升华和分解导致<sup>[9,15]</sup>.图 1(b)和图 1(c)在  $2\theta=30.9^\circ$  和  $50.6^\circ$  处出现铜氧化物的衍射峰( $6\text{CuO}\cdot\text{Cu}_2\text{O}$ , JCPDS 03-0879),这说明在温度达到  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时,固态离子交换法负载 CuCl 的过程中部分 CuCl 分解为铜氧化物,并释放出 HCl 气体<sup>[15]</sup>.

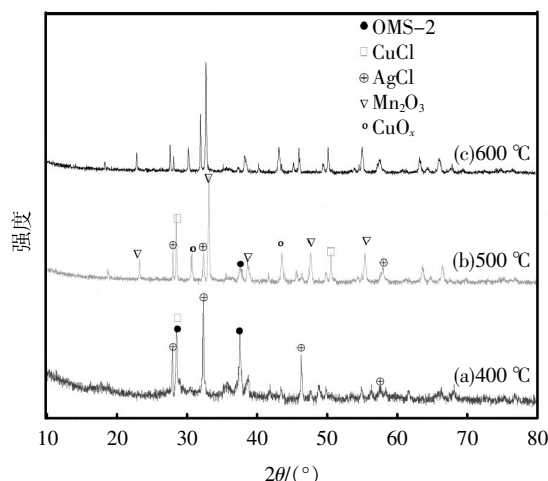


图1 焙烧温度不同时制备催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the catalysts calcined at different temperatures

图 2 为改变焙烧温度制备出相应催化剂放大 5 000 倍的 SEM 图.可以看出,当焙烧温度为  $400\text{ }^\circ\text{C}$  时,催化剂表面呈现出堆积的颗粒状;随着焙烧温度升高到  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时,催化剂由颗粒状转化成厚度较薄的片状结构,并比较均匀的排列在载体表面;进一步升温至  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,催化剂表面出现明显烧结现象.

### 2.2 焙烧时间对表面铜物种的影响

CuCl 质量分数为 15%,焙烧温度  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,不同焙烧时间下制得的催化剂的 XRD 谱图如图 3 所示.焙烧时间对晶体结构的影响与焙烧温度对晶体结构的影响规律相似,只是当焙烧时间为 3 h 时(图 3(a)),在  $2\theta=28.5^\circ$  处的衍射峰较弱,说明焙烧时间为 3 h 时 CuCl 的结晶度较差.当焙烧时间从 3 h 延长至 7 h,催化剂中的 OMS-2 逐渐转变为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,在  $2\theta=28.5^\circ$  处的 CuCl 衍射峰强度先增强后减弱,说明在焙烧过程中,CuCl 部分分解为铜氧化物,同时与  $\text{Ag}^+$  发生离子交换反应生成 AgCl.

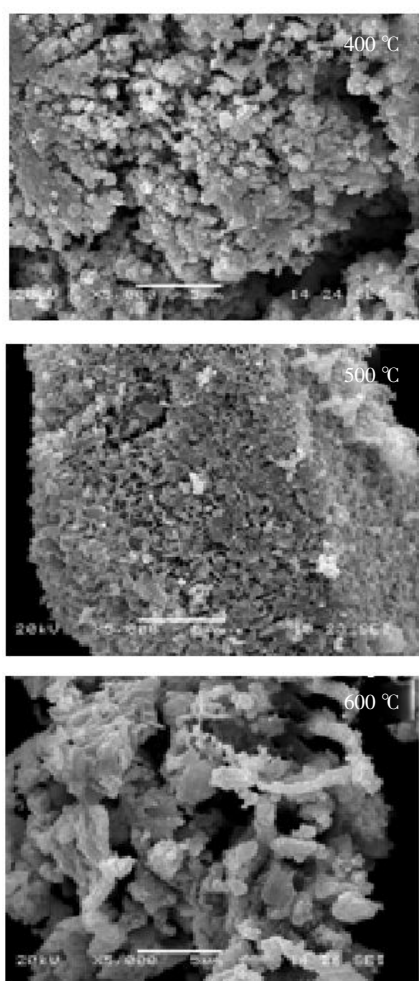


图 2 焙烧温度不同时相应催化剂的 SEM 图

Fig.2 SEM images of the catalysts calcined at different temperatures

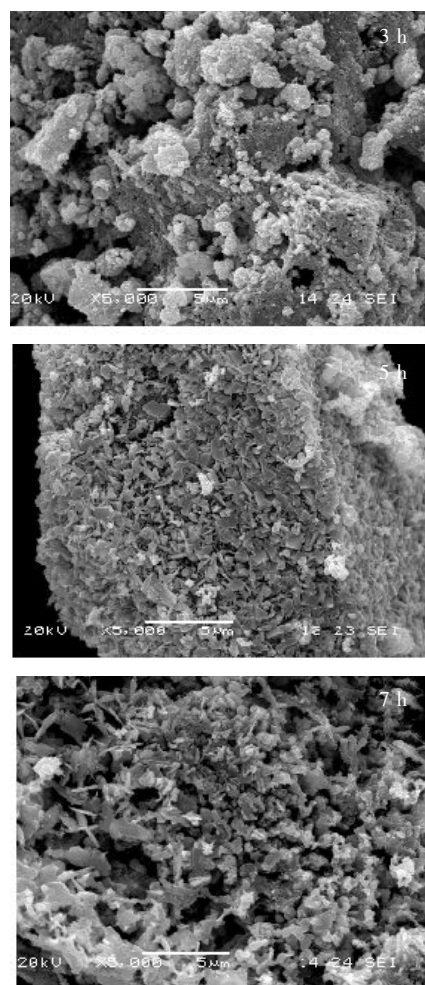


图 4 焙烧时间不同时对应催化剂的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of the catalysts calcined at different times

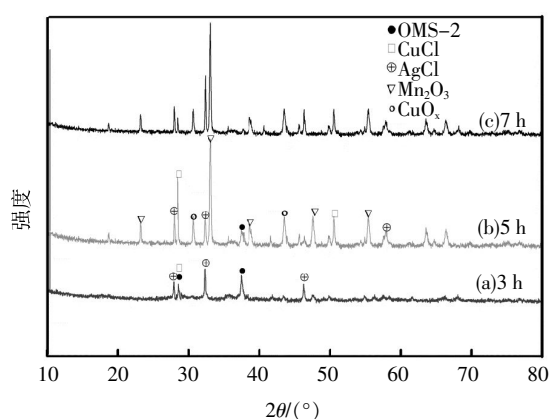


图 3 焙烧时间不同时相应催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of the catalysts calcined at different times

图 4 为焙烧时间不同时所制备催化剂的 SEM 图. 结果显示:焙烧时间为 3 h 时催化剂以颗粒状存在;当焙烧时间延长到 5 h 时,催化剂变为片状;当焙烧时间增加 7 h,由于焙烧时间太长,催化剂的均匀分散状态被破坏.

### 2.3 CuCl 负载量对表面铜物种的影响

考察当焙烧温度 500 °C, 焙烧时间为 5 h, CuCl 负载量不同时催化剂的结构变化 (见图 5). 从图 5 对应的 XRD 表征结果可以看出,不同负载量时催化剂的晶体结构保持了较好的一致性,负载量 15%、25%、35% 时催化剂的 XRD 谱图基本不变,催化剂中含有 OMS-2、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、AgCl、CuCl 以及铜氧化物. 当 CuCl 的负载量为 25% 时,在  $2\theta = 43.4^\circ$  处出现铜氧化物的衍射峰,而负载量为 15% 和 35% 的催化剂在该处未出现明显的峰,说明当负载量为 25% 时更有利于 CuCl 分解为铜氧化物.

图 6 是不同 CuCl 负载量制备催化剂的表面形貌. 当 CuCl 负载量为 15% 时,小颗粒状物质不均匀的分布在载体表面;当 CuCl 负载量增加到 25% 时,载体孔隙变大,载体表面片状结构逐渐形成,且分布均匀. CuCl 负载量达到 35% 时,催化剂表面 CuCl 仍呈均匀分布.

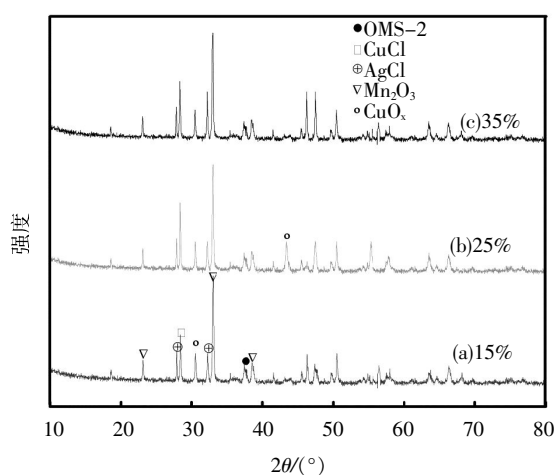


图 5 CuCl 负载量不同时制备催化剂的 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of the catalysts with different CuCl content

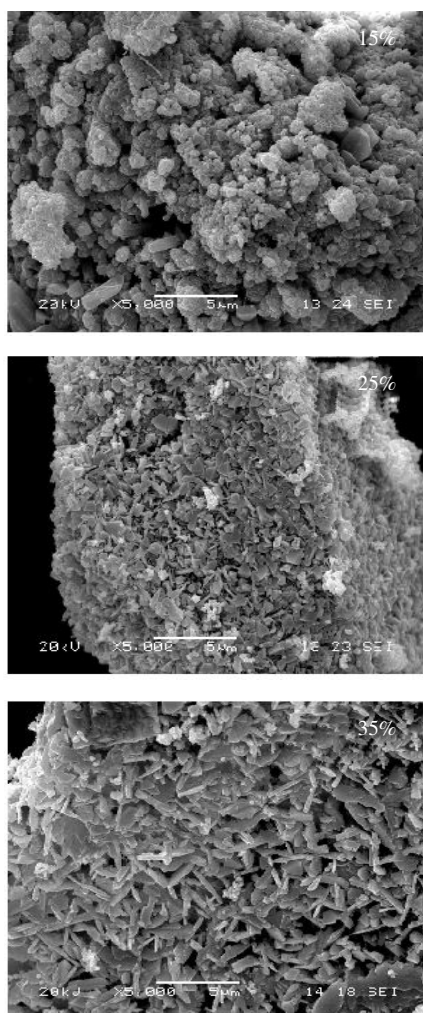


图 6 CuCl 负载量不同时制备催化剂的 SEM 图

Fig.6 SEM images of catalysts with different CuCl content

## 2.4 表面铜物种对活性的影响分析

催化剂表面活性组分的存在形式和分布状况对催化剂活性影响明显,表面铜物种的物化性质对催化剂活性的影响如图 7~9 所示。

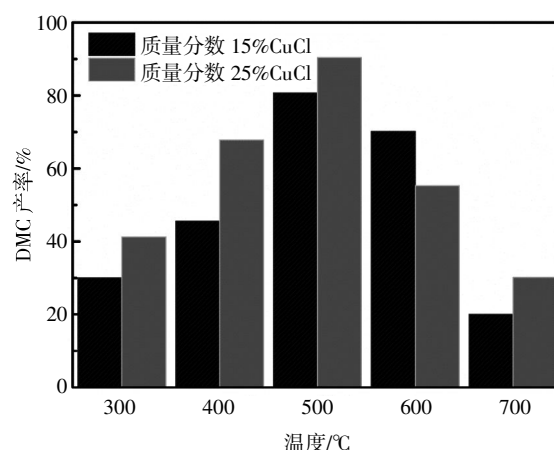


图 7 焙烧温度对 DMC 收率的影响

Fig.7 Influence of calcination temperature on DMC yield

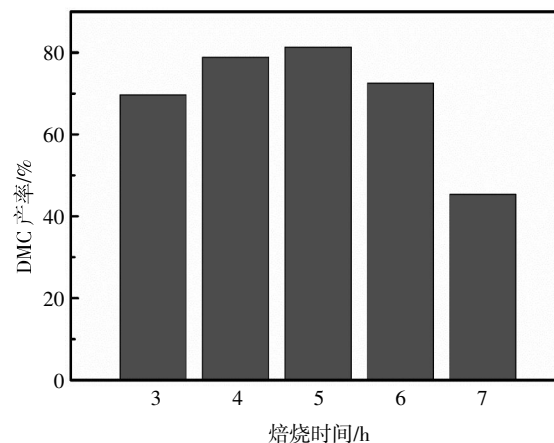


图 8 焙烧时间对 DMC 收率的影响

Fig.8 Influence of calcination time on DMC yield

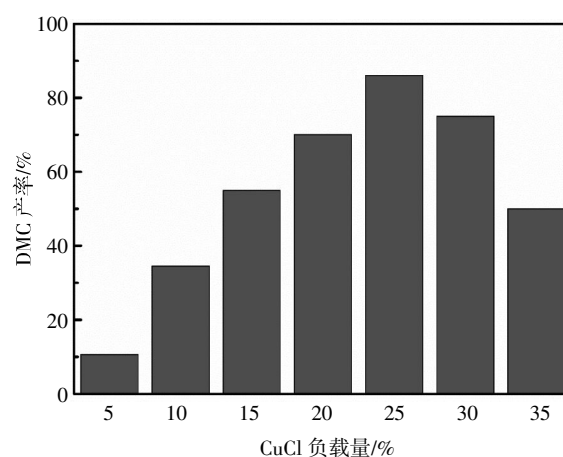


图 9 CuCl 负载量对 DMC 收率的影响

Fig.9 Influence of CuCl loading on DMC yield

图 7 为不同焙烧温度下焙烧 5 h 时, CuCl 负载量为 15% 和 25% (质量分数) 制备的催化剂对应的 DMC 收率. 从图 7 看出, 随着焙烧温度的升高, CuCl 负载量为 15% 和 25% 的催化剂对应的 DMC 收率先增加后降低, 焙烧温度为 500 °C 时制备出的催化剂的 DMC 收率达到最大, DMC 收率达 85%. 结合 2.1 的表征结果可知, 当焙烧温度为 500 °C,

此时催化剂表面铜物种以  $\text{CuCl}$  和铜氧化物  $6\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{O}$  的形式存在, 且以片状形态在催化剂表面均匀排列分布, 此时催化剂活性达到最大。

不同焙烧时间下, 焙烧温度  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 负载  $15\%$   $\text{CuCl}$  制得催化剂催化甲醇氧化羰基化合成 DMC 的收率如图 8 所示。结果显示, 随着焙烧时间的延长, DMC 收率逐渐升高, 当焙烧时间为  $5\text{ h}$  时, DMC 收率达到最大, 此时催化剂表面铜物种也呈现  $\text{CuCl}$  和铜氧化物  $6\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{O}$  两种形式且较均匀分布在催化剂表面。当焙烧时间大于  $5\text{ h}$ , 此时催化剂活性组分在表面分布的均匀性降低, 催化活性也随之降低<sup>[18]</sup>。

在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下焙烧  $5\text{ h}$ ,  $\text{CuCl}$  负载量与 DMC 收率的关系如图 9 所示。随着活性组分  $\text{CuCl}$  负载量的增加, DMC 收率先升高后减小, 在  $\text{CuCl}$  负载量为  $25\%$  时, DMC 收率达到最大。催化剂的活性并未随活性组分负载量的增加而提升, 而在负载量达到  $25\%$  时却达到最大, 说明铜氧化物的存在对活性的提升具有积极作用, 这可能是铜氧化物  $6\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{O}$  中同时含有  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的缘故。不同价态的铜物种在催化合成 DMC 过程中都是活性中心,  $\text{Cu}_2\text{O}$  可以促进甲醇的解离吸附,  $\text{CuO}$  可以促进  $\text{O}_2$  的解离吸附, 两种不同价态的铜物种的存在有利于 DMC 的合成<sup>[9,23]</sup>。

### 3 结 语

a. 在热处理过程中, 伴随着 OMS-2 载体逐渐转变为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}/\text{Ag}-\text{OMS}-2$  催化剂表面铜物种主要以  $\text{CuCl}$  形式存在, 在热处理过程中部分  $\text{CuCl}$  分解为含有  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的铜氧化物  $6\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{O}$ , 同时与  $\text{Ag}^+$  发生离子交换反应生成  $\text{AgCl}$ 。热处理对催化剂表面铜物种的分散度也有显著影响。适宜的催化剂热处理条件为:  $\text{CuCl}$  的负载量为  $25\%$ , 在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下焙烧处理  $5\text{ h}$ 。

b. 当催化剂以片状形式均匀排列堆积时, 有利于催化剂活性的提升;  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  两种不同价态的铜物种的存在促进反应物甲醇和  $\text{O}_2$  的解离吸附, 有利于 DMC 的合成, DMC 收率最高可达  $85\%$ 。

### 致 谢

感谢武汉工程大学化工与制药学院的资助。

### 参考文献:

[1] ONO Y. Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign build-

ing block[J]. Appl Catal; A, 1997, 155(2): 133-166.

- [2] DELLEDONNE D, RIVETTI F, ROMANO U. Developments in the production and application of dimethyl carbonate[J]. Appl Catal; A, 2001, 221(1): 241-251.
- [3] ONO Y. Dimethyl carbonate for environmentally benign reaction[J]. Catal Today, 1997, 35( 1/2): 15-25.
- [4] TUNDO P, SELVA M. The chemistry of dimethyl carbonate[J]. Acc Chem Res, 2002, 35(9): 706-716.
- [5] 张小兵, 李忠, 卫有存. 甲醇液相氧化羰基化合成碳酸二甲酯催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2004, 12(11): 19-23.
- ZHANG Xiao-bing, LI Zhong, WEI You-cun. Latest advances in the catalysts for synthesis of DMC by liquid-phase oxidative carbonylation of methanol [J]. Ind Catal, 2004, 12(11): 19-23. (in Chinese)
- [6] SATO Y, KAGOTANI M, SOUMAY. A new type of support bipyridine containing aromatic polyamide to  $\text{CuCl}_2$  for synthesis of dimethyl carbonate (DMC) by oxidative carbonylation of methanol [J]. J Mol Catal A, 2000, 151(1): 79-85.
- [7] ANDERSON STEVEN A, ROOT THATCHER W. Investigation of the effect of carbon monoxide on the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over  $\text{Cu}+\text{X}$  and  $\text{Cu}+\text{ZSM}-5$  zeolites[J]. J Mol Catal A, 2004, 220(2): 247-255.
- [8] WANG Rui-yu, LI Zhong. Surface reactions of  $\text{CuCl}_2$  and HY zeolite during the preparation of CuY catalyst for the oxidative carbonylation of methanol[J]. Chinese J Catal, 2014, 35(1): 134-139.
- [9] LI Zhong, XIE Ke-chang, SLADE ROBERT C T. High selective catalyst  $\text{CuCl}/\text{MCM}-41$  for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate [J]. Appl Catal; A, 2001, 205(1): 85-92.
- [10] 莫婉玲, 熊辉, 李光兴, 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.
- MO Wan-ling, XIONG Hui, LI Guang-xing, et al. Dual functions of schiff base in oxidative carbonylation of methanol[J]. Pet Technol, 2003, 32(2): 89-92. (in Chinese)
- [11] YANG Ping, CAO Yong, FAN Kang-nian, et al. Mesoporous bimetallic  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$  catalysts for dimethyl carbonate synthesis by vapor phase oxidative carbonylation of methanol [J]. Appl Catal; A, 2003, 241(1), 363-373.
- [12] 姜瑞霞, 王延吉, 赵新强, 等. 甲醇气相氧化羰基化合成碳酸二甲酯的研究: II 助剂对催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(4): 319-322.
- JIANG Rui-xia, WANG Yan-ji, ZHAO Xin-qiang. Study on synthesis of dimethyl carbonate by gas-phase oxidative carbonylation of methanol; II. Effect of promoter on catalytic property [J]. J Fuel Chem&Tech-

- nol, 1999, 27(4): 319-322. (in Chinese)
- [13] 王淑芳,崔咏梅,赵新强,等. 合成碳酸二甲酯 Pd-Cl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>-KOAc/AC 催化剂失活过程分析[J]. 化工学报, 2005, 55(12): 2008-2014.
- WANG Shu-fang, CUI Yong-mei, ZHAO Xin-qiang, et al. Analysis of deactivation of PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>-KOAc/AC catalyst for synthesis of dimethyl carbonate[J]. J Chem Ind&Eng, 2005, 55(12): 2008-2014. (in Chinese)
- [14] REN J, LIU S, LI Z, et al. Oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over CuCl/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by microwave heating: The effect of support composition[J]. Appl Catal: A, 2009, 3661: 93-101.
- [15] ZHANG Y, DRAKE I J, BELL A T. Characterization of Cu-ZSM-5 prepared by solid-state ion exchange of H-ZSM-5 with CuCl[J]. Chem Mater, 2006, 18(9): 2347-2356.
- [16] 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.
- [17] CAO Y, HU J C, FAN K N, et al. CuCl catalyst heterogenized on diamide immobilized SBA-15 for efficient oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate[J]. Chem Commun, 2003(7): 908-909.
- [18] 周烜, 陈启明, 杨小俊. Cu-OMS-2 催化甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯[J]. 石油化工, 2011, 40(4): 369-375.
- ZHOU Xuan, CHEN Qi-ming, YANG Xiao-jun. Oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cu-OMS-2 catalyst [J]. Pet Technol, 2011, 40(4): 369-375. (in Chinese)
- [19] 周烜. Cu-OMS-2 催化甲醇液相氧化羰基化合成碳酸二甲酯的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学化工与制药学院, 2011.
- ZHOU Xuan. Study of liquid-phase catalytic oxidative carbonylation of methanol by Cu-OMS-2 catalyst [D]. Wuhan: School of Chemical Engineering and Pharmacy Wuhan Institute of Technology, 2011. (in Chinese)
- [20] DEGUZMAN R N, SHEN Y F, NETH J E, et al. Synthesis and characterization of Octahedral molecular sieves (OMS-2) having the hollandite structure[J]. Chem Mater, 1994, 6(6): 815-821.
- [21] SHEN Y F, DEGUZMAN R N, SUIB S L. Synthesis of manganese oxide octahedral molecular sieves[J]. Stud Surf Sci Catal, 1993, 83: 19-24.
- [22] KING'ONDU C K, OPEMBE N, CHEN C, et al. Manganese oxide octahedral molecular sieves(OMS-2) multiple framework substitutions: A new route to OMS-2 particle size and morphology control [J]. Adv Func Mater, 2011, 21(2): 312-323.
- [23] 李忠, 刘燕燕, 郑华艳, 等. 表面改性对 Cu/活性炭催化剂表面 Cu 物种和催化活性的影响[J]. 无机化学学报, 2011, 27(7): 1277-1284.
- LI Zhong, LIU Yan-yan, ZHENG Hua-yan, et al. Influence of modification of activated carbon surface on Cu species and catalytic activity of Cu/AC catalyst [J]. Chinese J Inorg Chem, 2011, 27(7): 1277-1284. (in Chinese)

## Effects of calcination treatment on surface state of copper species in Cu/Ag-OMS-2 catalysts

YANG Xiao-jun<sup>1,2</sup>, DENG Wei<sup>1,2</sup>, WU Yuan-xin<sup>1,2</sup>, DU Zhi-ping<sup>1,2</sup>

1. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China;

2. School of Chemical Engineering & pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The dispersion state and the existence form of copper species in Cu/Ag-OMS-2 catalysts were investigated. The surface states of copper species at different calcination temperatures, different calcination times and different CuCl loadings were studied by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The effects of surface state of copper species on catalytic performance of Cu/Ag-OMS-2 in oxidative carbonylation of methanol were also determined. The results show that the copper species existed in thin slice form and disperse well on the catalyst surface after calcination treatment, which is beneficial to adsorption of the reactants and catalytic activities; the active species exist mainly in the form of CuCl, and partly decompose into 6CuO·Cu<sub>2</sub>O including Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> species; the mixed valence of copper species is advantageous to good catalytic performance. The optimal preparation condition of Cu/Ag-OMS-2 catalysts is calcined at 500 °C for 5 h and the CuCl loading of 25%, and the yield of dimethyl carbonate for corresponding catalyst reaches 85%.

**Keywords:** dimethyl carbonate; methanol; oxidative carbonylation; manganese oxygen octahedral molecular sieve; copper catal

本文编辑: 张 瑞