

# Cu-Ni/C 催化剂的低温制备及其 催化合成碳酸二甲酯的研究\*

阮镜棠, 肖敏, 王拴紧, 孟跃中

(中山大学低碳化学与过程节能广东省重点实验室, 广东 广州 510275)

**摘要:** 采用氧化石墨 (GO) 作为碳素载体前驱体, 金属氨配合物作为金属前驱体, 用水合肼以低温液相还原的方式制备了碳负载铜镍合金催化剂 (Cu-Ni/C)。通过 FTIR、XRD、SEM、TEM 和微反技术来研究催化剂的微观结构和反应性能。结果表明, 90 °C 下还原得到碳负载的铜镍合金催化剂的合金粒径小于 50 nm, 能很好的分散于载体表面。在 140 °C, 0.6 MPa 的条件下, CH<sub>3</sub>OH 和 CO<sub>2</sub> 在催化剂的金属活性位上发生反应, 生成碳酸二甲酯 (DMC), 甲醇的最高转化率为 4.2%, DMC 的选择性达到 84.5%。

**关键词:** 甲醇; 二氧化碳; 碳酸二甲酯; 氧化石墨; 低温还原

中图分类号: O643.36 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2011) 06-0078-04

## Preparation of Cu-Ni/C Catalyst at Low Temperature for Synthesis of Dimethyl Carbonate (DMC)

RUAN Jingtang, XIAO Min, WANG Shuanjin, MENG Yuezhong

(The Key Laboratory of Low-carbon Chemistry & Energy Conservation of Guangdong Province,  
Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Carbon supported copper-nickel alloy catalysts (Cu-Ni/C) were prepared by the low temperature hydrothermal reduction method. The Cu-Ni/C catalysts were characterized by FTIR, XRD, SEM and TEM analyses. The results indicated that the graphite oxide (GO) and metal precursors could be reduced at the same time. The TEM images showed that the alloy particles were well dispersed at the carrier surface with the size less than 50 nm for the catalyst synthesized at 90 °C. The catalysis performances for direct syntheses of DMC from CO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH were investigated and the highest CH<sub>3</sub>OH conversion of 4.2% and the DMC selectivity of 84.5% could be achieved.

**Key words:** CH<sub>3</sub>OH; CO<sub>2</sub>; DMC; Graphite oxide; hydrothermal reduction

碳酸二甲酯是一种低毒、用途极其广泛的有机合成中间体, 有“绿色基础化学原料”之称。光气甲醇法、甲醇氧化羰基法、酯交换法是目前 DMC 合成的主要方法<sup>[1]</sup>。近年来, 以 CO<sub>2</sub> 这种最广泛而廉价的潜在碳资源为原料与 CH<sub>3</sub>OH 直接合成 DMC 成为该领域的研究热点<sup>[2-4]</sup>。本课题组在采用碳素材料负载型 Cu-Ni 合金催化剂在二氧化碳和加持直接合成 DMC 方面已取得了一定的进展<sup>[5-7]</sup>。其中由于氧化石墨 (GO) 对金属离子具

有很好的吸附能力, 采用氧化石墨作为碳素材料前驱体负载的 Cu-Ni 合金催化剂表现出很好的催化性能<sup>[2]</sup>。但在已发表的文献中所介绍的负载型 Cu-Ni 双金属催化剂的制备都需高温煅烧还原的过程<sup>[1,5-8]</sup>, 利用这种方法制备催化剂的周期长, 能耗大。文献报道金属纳米合金可以在较低的温度下通过水热还原金属离子来制备<sup>[9-10]</sup>, GO 也被报道可以在低温下被水合肼还原<sup>[11]</sup>。因此, 本文采用低温水热还原法同时还原 GO 和金属氨配合物来制

\* 收稿日期: 2011-03-15

基金项目: 国家“863”目标导向课题资助项目 (2009AA03Z340); 广东省自然科学基金资助项目 (10151027501000096)

作者简介: 阮镜棠 (1985 年生), 男, 硕士研究生; 通讯作者: 肖敏; E-mail: stsxm@mail.sysu.edu.cn

备碳负载铜镍合金催化剂 (Cu-Ni/C), 并初步考察其催化  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_3\text{OH}$  直接合成碳酸二甲酯的反应活性。

## 1 实验部分

### 1.1 载体与催化剂的制备

采用 Hummers 法制备氧化石墨<sup>[12]</sup>。在干燥的烧杯中加入 230 mL  $\varphi = 98\%$  的浓硫酸, 用冰水冷却至  $4\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 搅拌中加入 10 g 天然鳞片石墨 (NGP) 和 5 g  $\text{NaNO}_3$ 。剧烈搅拌, 缓慢加入 30 g  $\text{KMnO}_4$  粉末, 同时控制反应液温度在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  以下, 然后将烧杯置于  $(35 \pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$  的水浴中, 待反应液的温度升至上述温度范围后继续搅拌 30 min。最后缓缓加入 460 mL 去离子水, 控制温度在  $98\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 继续搅拌 15 min。反应液用温水稀释到 1 400 mL 后, 倒入一定量  $\varphi = 5\%$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , 趁热过滤, 用  $\varphi = 5\%$   $\text{HCl}$  溶液充分洗涤滤饼, 直至滤液中无  $\text{SO}_4^{2-}$  (用  $\text{BaCl}_2$  溶液检测), 然后在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥 24 h 后, 密封保存待用。

用水热还原法制备 Cu-Ni/C 催化剂。先将 GO 在氨水溶液中超声分散 1 h, 然后用一定浓度的 Cu 和 Ni 氨配合物醋酸盐水溶液加入到 GO 溶液中。混合液经搅拌 24 h 后, 加入一定量  $\varphi = 80\%$  水合肼, 然后倒入水热反应釜中, 在不同的温度下反应 4 h, 经过滤、洗涤和真空干燥后, 得到碳负载 Cu-Ni 双金属催化剂。

### 1.2 FTIR 分析

红外光谱分析 (FTIR) 采用 PerkinElmer Spectrum 100 型红外光谱仪进行测试。测试前样品在  $90\text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h。测试采用 KBr 压片法, 扫描范围  $4\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.3 粉末 XRD 测定

采用日本理学电机 D/max-III A 型 X 射线粉末衍射仪,  $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$  靶辐射, Ni 滤波,  $\lambda = 0.154\ 06\text{ nm}$ , 扫描范围  $2\theta = 5 \sim 70\text{ }^\circ$ , 扫描步距  $2\theta = 0.02\text{ }^\circ$ , 工作电压为 35 kV, 工作电流为 25 mA, 温度为室温。颗粒的平均粒径尺寸按谢乐方程计算:  $D(hkl)$  (nm) =  $K\lambda/\beta\cos\theta(hkl)$ , 其中  $\lambda = 0.154\ 06\text{ nm}$ ,  $\beta = \text{FWHM}$  (rad),  $\theta(hkl) = \text{Bragg angle}$  ( $^\circ$ ),  $K = 0.89$ 。

### 1.4 扫描电镜表征 (SEM)

采用日本 JEOL 公司的 JSM-6380LA 型扫描电镜测定, 样品经喷金后进行观察。

### 1.5 催化剂反应性能评价

在多相催化微分反应评价系统上进行催化剂反

应性能的评价。催化剂填充体积为 5 mL。甲醇由  $\text{CO}_2$  鼓泡带进反应器中,  $\text{CO}_2$  流速为  $20\text{ mL/min}$ , 带出的甲醇流速为  $0.005\text{ mL/min}$ 。控制反应温度为  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应压力为  $0.6\text{ MPa}$ 。采用天美 GC-7890F 型气相色谱仪对产物的组成进行在线检测, 色谱分析条件: 毛细管柱, 柱温  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 氢火焰检测器, 检测温度  $180\text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 载体和催化剂的 FTIR 结果

各样品的 FTIR 如图 1。由图可知, 天然石墨粉 (a) 只有自由水在  $3\ 450$  和  $1\ 630\text{ cm}^{-1}$  红外吸收, 但石墨经氧化后得到的 GO (曲线 b) 则表现出明显的红外吸收, 谱图中分别位于  $3\ 430$ 、 $1\ 718$ 、 $1\ 625$ 、和  $1\ 047\text{ cm}^{-1}$  处的吸收与 GO 片层含有的  $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、自由水分子和  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  基团有关, 这些极性基团的存在赋予了 GO 良好的亲水性质和离子交换容量。曲线 (c) 是经水合肼还原后的催化剂的 FTIR 图, 与曲线 b 比较, 归属于  $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  基团的红外吸收峰都已经消失, 说明经水合肼还原后, GO 片层上的含氧极性基团已被还原。

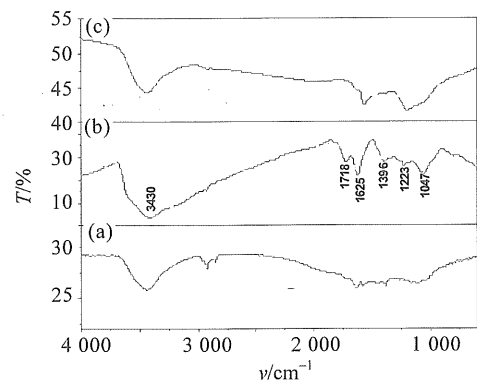


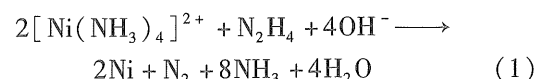
图 1 不同样品的 FTIR 图

Fig. 1 FTIR spectra of different samples

(a) NGP; (b) GO and (c) the reduced catalyst

### 2.2 催化剂的 XRD 分析

制备双金属合金, 必须使各金属化合物在实验条件下能同时被还原。 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  在氨水溶液中能形成稳定的  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  和  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  配合物, 而这些配合物在低温下, 能与水合肼反应生成相应的金属<sup>[9]</sup>, 其反应式如下所示:



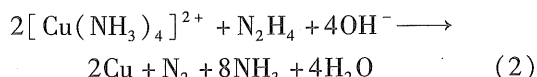


图 2 是 GO、水合肼还原 GO 和在不同温度下水热还原制备的催化剂的 XRD 图。从 (a) 可以看出还原前的 GO 在  $10.6^\circ$  处有强的衍射峰, 对应于 GO 的层间距为  $0.834 \text{ nm}$ , 这是因为氧化石墨片层上的羰基、环氧基等基团的存在, 使得层间含有一定的嵌入水, 因而层间距相比石墨 (层间距  $0.335 \text{ nm}$ ) 增大很多。还原后的 GO (图 2b) 在  $10.6^\circ$  处已不存在 GO 的衍射峰, 而在  $22.6^\circ$  附近出现宽的衍射峰, 表明 GO 已被还原成无定形的碳。从图 2 (c), (d), (f) 可知还原后的催化剂在  $2\theta = 43.4^\circ$  和  $50.5^\circ$  出现了新的衍射峰, 这两个衍射峰分别是 Cu-Ni 合金 (111) 和 (200) 特征衍射峰<sup>[5,13]</sup>。可见, 在不同反应温度下水合肼均能把铜和镍的金属化合物还原, 得到 Cu-Ni 合金。但  $50^\circ\text{C}$  还原的样品的 Cu-Ni 合金衍射峰的强度明显比其它温度得到的合金衍射峰弱, 这可能是在  $50^\circ\text{C}$  时, 由于温度较低, 不利于 Cu-Ni 合金的形成和合金晶体的生长, 得到的合金相较少。而根据  $90^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  还原的催化剂 XRD 图可见 GO 已经还原完全, Cu-Ni 合金峰也明显增强, 比较不同反应温度得到的合金 (111) 特征半峰宽, 通过谢乐公式计算, 可得出随着反应温度的升高, 所得到的合金晶粒尺寸越大,  $90^\circ\text{C}$  形成的合金晶粒尺寸为  $22.5 \text{ nm}$ , 而  $150^\circ\text{C}$  下形成的晶粒尺寸为  $36 \text{ nm}$ 。这是因为随着反应温度的升高, 晶粒增长速度加快。

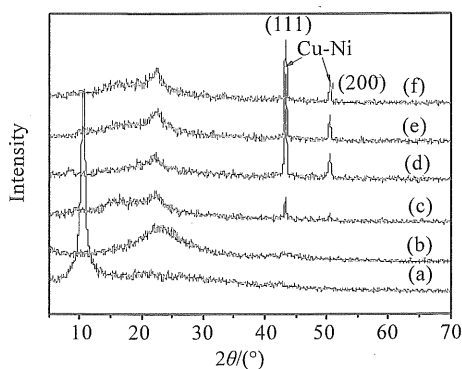


图 2 还原前后 GO 和催化剂的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of GO, reduced GO and catalysts

(a) GO, (b) reduced GO, (c) catalyst reduced at  $50^\circ\text{C}$ , (d) catalyst reduced at  $90^\circ\text{C}$ , (e) catalyst reduced at  $120^\circ\text{C}$  and (f) catalyst reduced at  $150^\circ\text{C}$

### 2.3 催化剂的微观形貌

图 3 是不同温度下还原所制备 Cu-Ni/C 催化剂

的 SEM 照片。图上白色圆形小颗粒是活性金属粒子, 比较这几个图可以看出,  $50^\circ\text{C}$  下还原所得的金属粒子很少, 而  $120^\circ\text{C}$  和  $150^\circ\text{C}$  还原所得的金属粒子尺寸较大且有团聚现象,  $90^\circ\text{C}$  反应所得到的金属粒子在载体石墨表面上分散最均匀, 且粒径较小。图 4 是  $90^\circ\text{C}$  还原得到的催化剂 TEM 照片。可见金属粒子的大小比较均匀。粒径的大小在  $10 \sim 45 \text{ nm}$ , 平均粒径为  $27.4 \text{ nm}$ 。

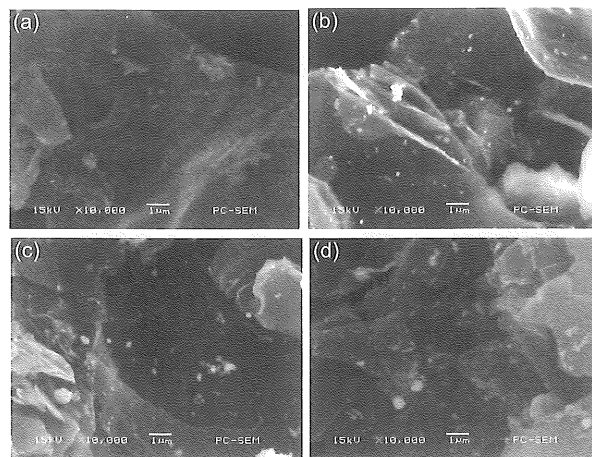


图 3 各样品的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of samples

(a) catalyst reduced at  $50^\circ\text{C}$ , (b) catalyst reduced at  $90^\circ\text{C}$ , (c) catalyst reduced at  $120^\circ\text{C}$ , (d) catalyst reduced at  $150^\circ\text{C}$

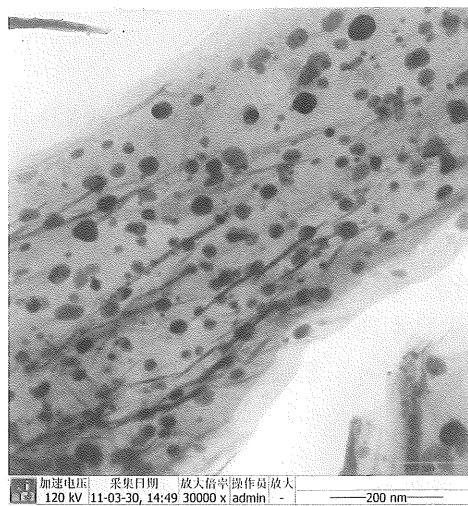


图 4 Cu-Ni/C 催化剂的 TEM 图

Fig. 4 TEM image of Cu-Ni/C catalyst

### 2.4 Cu-Ni/C 催化剂的反应性能

采用微反评价系统对 Cu-Ni/C 催化剂的反应性能进行初步的评价。根据卞<sup>[6-7,14]</sup>的实验结果可知, 金属 Cu、Ni 和 Cu-Ni 合金是催化合成 DMC 的主要活性种。催化剂的活性与活性物种的结构、分

布和负载量以及金属原子配比有关。本文初步考察不同金属配比以及负载量对催化反应性能的影响。由以上的结果可知, 90 °C 制备的催化剂, 其金属粒子较小且在载体上分布得最均匀, 以下评价的催化剂均采用此条件进行制备。

表 1 列出了不同催化剂的催化反应评价结果。从表中可见, 当没有金属负载时, 碳载体表面不发生催化反应, 不同金属负载量和不同金属配比的 Cu-Ni/C 催化剂表现出不同的催化活性。其中, 金属负载量  $w$  为 15%、铜镍原子比为 2:1 时, 催化活性最佳。

表 1 低温水热还原制备的 Cu-Ni/C 催化剂催化 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>OH 合成 DMC 的结果

Table 1 Catalysis performance of Cu-Ni/C catalysts prepared by low temperature hydrothermal reduction

| Entry | $w$ (Cu + Ni) /% | $r$ (Cu):<br>$r$ (Ni) | CH <sub>3</sub> OH 转<br>化率/% | DMC 选择<br>性/% |
|-------|------------------|-----------------------|------------------------------|---------------|
| 1     | 0                | —                     | —                            | —             |
| 2     | 15               | 3:1                   | 2.85                         | 87.9          |
| 3     | 15               | 2:1                   | 4.20                         | 84.5          |
| 4     | 15               | 1:1                   | 3.28                         | 86.6          |
| 5     | 15               | 1:2                   | 2.98                         | 86.3          |
| 6     | 7.5              | 2:1                   | 2.49                         | 90.1          |
| 7     | 22.5             | 2:1                   | 2.76                         | 88.8          |

评价条件为: 温度 140 °C, 压力 0.6 MPa, CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>OH 流速分别为 20 mL/min 和 0.005 mL/min

### 3 结 论

利用水合肼能在低温下将铜和镍的金属化合物以及氧化石墨同时还原, 并形成碳负载的 Cu-Ni 合金, 在 90 °C 下还原得到的金属颗粒在载体上分散最好, 合金粒子的直径在 50 nm 以内。

经低温还原的 Cu-Ni/C 催化剂在 140 °C, 0.6 MPa 下, 可以催化 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>OH 反应生成 DMC。当金属含量  $w$  为 15%, 且  $r(\text{Cu})/r(\text{Ni}) = 2/1$  时, 催化剂的活性最好, CH<sub>3</sub>OH 的转化率达到 4.2%, DMC 的选择性达到 84.5%。

#### 参考文献:

[1] 钟顺和, 雷泽, 王建伟, 等. Cu-Ni/ZrSiO 催化剂的制备及其对 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>OH 合成 DMC 的反应性能[J]. 天然气化工, 2001, 26: 12 - 16.  
[2] FAN B, LI H Y, FAN W, et al. Organotin compounds immobilized on mesoporous silicas as heterogeneous catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from meth-

anol and carbon dioxide[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 372: 94 - 102.  
[3] ARESTA M, DIBENEDETTO A, NOCITO F, Synthesis and characterization of a novel polystyrene-tethered niobium methoxo species. Its application in CO<sub>2</sub>-based carboxylation of methanol to afford dimethyl carbonate[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 387: 113 - 118.  
[4] HONDA M, SUZUKI A, NOORIJAHAN B, et al. Low pressure CO<sub>2</sub> to dimethyl carbonate by the reaction with methanol promoted by acetonitrile hydration[J]. Chem Commun, 2009: 4596 - 4598.  
[5] BIAN J, XIAO M, WANG S J, et al. Graphite oxide as a novel host material of catalytically active Cu-Ni bimetallic nanoparticles[J]. Catalysis Communications, 2009, 10 (11): 1529- 1533.  
[6] BIAN J, XIAO M, MENG Y Z, et al. Direct synthesis of DMC from CH<sub>3</sub>OH and CO<sub>2</sub> over V - doped Cu - Ni/AC catalysts[J]. Catalysis communications, 2009, 10: 1142 - 1145.  
[7] BIAN Jun, XIAO Min, MENG Yuezhong, et al. Carbon nanotubes supported Cu - Ni bimetallic catalysts and their properties for the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 7188 - 7196.  
[8] 钟顺和, 黎汉生, 王建伟, 等. CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>OH 直接合成碳酸二甲酯 Cu-Ni/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - SiO<sub>2</sub> 催化剂[J]. 物理化学学报, 2000, 16(3): 226 - 231.  
[9] NIU H L, CHEN Q W, LIN Y S, et al. Hydrothermal formation of magnetic Ni - Cu alloy nanocrystallites at low temperatures[J]. Nanotechnology, 2004, 15: 1054 - 1058.  
[10] LIAO Q L, TANNENBAUM Rina, et al. Synthesis of Fe-Ni<sub>3</sub> alloyed nanoparticles by hydrothermal reduction[J]. J Phys Chem B, 2006, 110: 14262 - 14265.  
[11] STANKOVICH S, DIKIN D A, et al. Piner. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. Carbon, 2007, 45 : 1558 - 1565.  
[12] HUMMERS W, OFFEMAN R. Preparation of graphite oxide[J]. J Am Chem Soc, 1958, 80: 1339.  
[13] NAGHASH A R, ETSSELL T H, XU S. XRD and XPS study of Cu-Ni interactions on reduced copper-nickel-aluminum oxide solid solution catalysts[J]. Chem Mater, 2006, 18: 2480 - 2488.  
[14] BIAN J, XIAO M, MENG Y Z, et al. Highly effective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using a novel copper - nickel/graphite bimetallic nanocomposite catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 147: 287 - 296.