

文章编号 :1002-1124(2010)03-0024-04

ZnO- TiO₂ 复合催化剂上尿素与 甲醇合成碳酸二甲酯

郭效军,王爱平,魏彩虹,张力,严军

(西北师范大学 化学化工学院,甘肃 兰州 730070)

摘要 :考察了摩尔比不同、煅烧温度不同的 ZnO- TiO₂ 复合催化剂对尿素醇解合成碳酸二甲酯的催化活性。讨论了催化剂用量、反应时间、反应温度和原料配比等因素对合成碳酸二甲酯(DMC)收率的影响。实验结果表明 ZnO- TiO₂ 复合催化剂上最佳反应条件为 :催化剂用量为反应体系总质量的 1% ,反应时间为 4 h ,反应温度为 160℃ ,甲醇和尿素的摩尔比为 14。碳酸二甲酯(DMC)的最高收率为 19.2%。

关键词 ZnO- TiO₂ 复合催化剂 ;尿素醇解 ;碳酸二甲酯 ;催化活性

中图分类号 :TQ225.24 **文献标识码** :A

Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over ZnO-TiO₂ composite catalyst

GUO Xiao-jun ,WANG Ai-ping ,WEI Cai-hong ,ZHANG Li ,YAN Jun

(College of Chemistry and Chemical Engineering ,Northwest Normal University ,Lanzhou 730070 ,China)

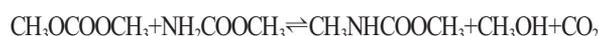
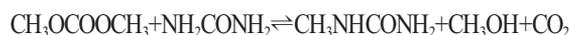
Abstract: The catalytic activities of a series of ZnO-TiO₂ composite catalysts for alcoholysis of urea have been studied in different molar ratio and different calcining temperature. The effects of various operation conditions, such as amount of ZnO-TiO₂, reaction time, reaction temperature and the molar ratio of the reactants were investigated in the terms of DMC yield. The experimental results indicated that the optimal reaction conditions were amount of ZnO-TiO₂ of 1%, reaction time of 4h, reaction temperature of 160℃, and the molar ratio of methanol/urea of 14, respectively. The DMC yield of 19.2% was obtained in the optimal reaction conditions.

Key words: ZnO-TiO₂ composite catalyst ;alcoholysis of urea ;dimethyl carbonate ;catalytic activities

作为一种有机合成中间体,碳酸二甲酯分子中含有甲基、甲氧基及羰基而使其具有多种反应活性,近年来已在农药、医药、高分子合成、燃料添加剂及溶剂中得到广泛使用,由于在使用过程中对环境几乎无污染,在强调绿色化学的今天越来越受到人们的重视。

目前,国内外合成碳酸二甲酯的方法有多种,如光气法、甲醇氧化羰基化法、CO₂ 直接氧化法、酯交换法、尿素醇解法等。上述方法中,由于尿素醇解法具有原料价廉易得、工艺简单、操作条件温和且产物后续分离简单等特点,已成为近期研究的热点。但该路线是热力学上不利的反应,必须采取一些物理或化学的方法,促使反应向生成物方向移动以提高收率^[1,2]。现已进行的研究均采用在反应体系中添加催化剂并在反应过程中不断排除 NH₃ 从而达到提高收率的目的,所选用的催化剂主要为有机锡化

合物或金属及金属氧化物。前者虽活性相对较高,但毒性大、易失活且产物精制和催化剂回收利用困难,因此,金属及金属氧化物是更有潜力的催化剂。大量研究已表明,ZnO 是对该反应体系催化活性较好的催化剂之一^[3]。目前,对该种催化剂的研究主要集中在以下两方面:考察不同制备方法所得 ZnO 催化剂的活性^[4,5];考察以 ZnO 为催化主体的二元或多元复合催化剂的活性^[6]。然而在上述研究的实验过程中,均需通过开启调节阀排出体系产生的 NH₃ 以保证产物有较高收率,操作过程繁琐。另外,尿素醇解制备碳酸二甲酯的反应过程中,随着碳酸二甲酯(DMC)浓度的增加,会发生如下的降低收率的副反应:



针对上述不足,本实验采用沉淀法制备了一系列不同摩尔比、不同煅烧温度的 ZnO- TiO₂ 复合催化剂,考察了所制备的 ZnO- TiO₂ 复合催化剂在组成不同、焙烧温度不同时对尿素醇解合成碳酸二甲酯的催化活性的影响,探讨了催化剂用量、反应时间、

收稿日期 2009-12-28

作者简介:郭效军(1969-),男,山西万荣人,副教授,主要从事纳米材料化学的研究工作。

反应温度和原料配比等因素对合成碳酸二甲酯(DMC)收率的影响。在实验过程中,根据孙建军等人^[7]的研究成果,将气体 CO₂ 导入反应体系以抑制副反应的进行,同时在反应体系中添加少量的多聚磷酸(PPA)作为氨气吸收剂,避免了在反应过程中需排出体系产生的 NH₃ 的不便,从而简化了工艺过程。

1 实验部分

1.1 试剂和药品

碳酸二甲酯、无水甲醇、尿素、NH₃·H₂O 均为国产分析纯试剂;多聚磷酸(PPA)为市售工业品;TiO₂(SP1)平均粒径 20±5nm,比表面积 640±30 m²·g⁻¹。

1.2 催化剂的制备

取 1mL NH₃·H₂O 以蒸馏水稀释至 10 mL,放置备用,称取 4.9507 g Zn(NO₃)₂ 溶于一定体积的蒸馏水中,搅拌后加入 1 g 成品 TiO₂ 并加以搅拌,然后超声分散约 10 min,接着将分散好的乳液进行高速磁力搅拌,同时缓慢滴加稀 NH₃·H₂O 至反应结束。将试验所得白色沉淀分离,转移至表面皿,干燥数小时。最后将干燥所得白色固体分别于 400、500、600、700 °C 下焙烧 3 h,得到 ZnO 和 TiO₂ 摩尔比为 1:1 的复合催化剂。同法可得 ZnO 和 TiO₂ 摩尔比分别为 2:1、3:1 的复合催化剂。

1.3 活性测试

1.3.1 活性测试试验 反应在带有搅拌器的间歇釜中进行。准确称取一定量的尿素加入到一定体积的甲醇溶液中,溶解后转移到高压反应釜中,加入一定量的催化剂,再加入约 3 mL 的多聚磷酸,安装好反应釜后,通入 CO₂ 使釜内压力在 0.5 MPa 左右,接着在高速搅拌下加热升温到 160 °C,在此温度下反应一段时间,然后降至室温,过滤,蒸馏,得到的馏分封装待测。样品用 GC2000 气相色谱仪进行测定,色谱数据通过面积外标法进行测定。

1.3.2 色谱分析 色谱柱为 Rtx-1 型毛细管柱(15 m×0.53mm×1.5μm),FID 检测器。N₂(≥99.999%)为载气,载气流量 7.05 mL·min⁻¹,助燃气为 H₂ 和空气,流量分别为 47.0 和 400mL·min⁻¹,样品分流比 10,采用非程序升温,进样器温度 120 °C,柱温 60 °C,检测器温度 120 °C,进样量为 1 μL。

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对不同配比催化剂催化性能的影响

在相同条件下比较了不同配比的 ZnO-TiO₂ 复合催化剂在不同煅烧温度下催化合成碳酸二甲酯的催化活性,实验条件为:尿素 6.06 g,甲醇 60.0 mL,催化剂加入量为反应体系总质量的 2%,添加少量的多聚磷酸(PPA)作为 NH₃ 吸收剂,将 CO₂ 充入反应体系以抑制副反应,反应时间 6 h,反应温度 160 °C,初始压力 0.5 MPa,反应压力介于 2.5~2.9 MPa。在不同煅烧温度下,不同配比的 ZnO-TiO₂ 复合催化剂上 DMC 的收率见图 1。

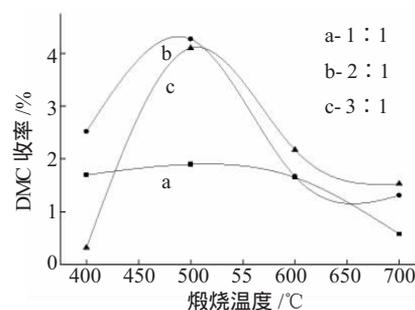


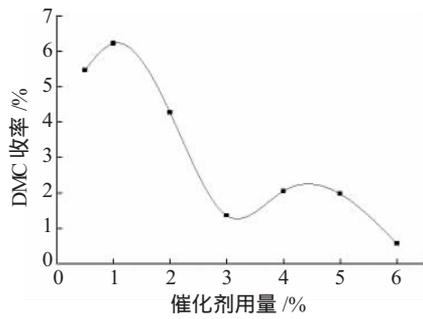
图 1 不同配比的催化剂催化合成 DMC 的收率与煅烧温度的关系

Fig.1 Relationship between DMC yield of the catalysts with different molar ratio and calcining temperature

从图 1 可以看出,ZnO-TiO₂ 复合催化剂的活性随着摩尔配比的不同而不同。当催化剂比例为 1 时,DMC 收率变化不大,且为最小,催化剂摩尔配比为 2 和 3 时,收率相对较大,且摩尔配比为 2 时,收率达到最高。煅烧温度对复合催化剂的活性有较大影响,对于不同比例的催化剂,在 400~500 °C 的范围内,随着煅烧温度的升高,DMC 收率提高,催化剂活性增加,500 °C 煅烧的 ZnO-TiO₂ 复合催化剂的活性最高。根据以上实验所得结果,选取摩尔配比为 2、煅烧温度为 500 °C 的 ZnO-TiO₂ 复合催化剂进行如下测试。

2.2 催化剂用量对催化性能的影响

当反应温度为 160 °C,甲醇与尿素的摩尔比为 14,多聚磷酸 3 mL 左右,反应时间 6 h,ZnO-TiO₂ 复合催化剂用量对合成碳酸二甲酯的影响见图 2。

图2 ZnO-TiO₂ 催化剂用量对 DMC 收率的影响Fig. 2 Effect of ZnO-TiO₂ catalyst amount on yield of DMC

从图 2 可以看出,催化剂用量占反应体系总质量的 1% 时,DMC 收率最高,超过 1% 时,DMC 收率反而有所降低。造成 DMC 收率降低的原因乃副反应消耗 DMC,使其选择性下降,故 ZnO-TiO₂ 用量以 1% 为宜。

2.3 反应时间对催化性能的影响

当反应温度为 160 °C,甲醇与尿素的摩尔比为 14,多聚磷酸 3 mL 左右,催化剂用量为反应体系总质量的 1% 时,不同反应时间对合成碳酸二甲酯的影响见图 3。

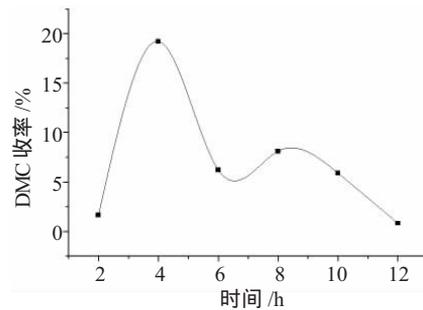


图3 反应时间对 DMC 收率的影响

Fig.3 Effect of reaction time on yield of DMC

从 3 图可以看出,最佳反应时间为 4 h。反应时间过短,反应中生成的氨基甲酸甲酯尚未大量转化为目标产物,使 DMC 收率较低;当反应时间超过 4 h,碳酸二甲酯会发生副反应,消耗一部分生成的产物,造成其收率逐渐降低。

2.4 反应温度对催化性能的影响

当甲醇与尿素的摩尔比为 14,多聚磷酸 3 mL 左右,催化剂用量为反应体系总质量的 1%,反应时间为 4 h 时,反应温度对合成碳酸二甲酯的影响见图 4。

由图 4 可以看出,合成 DMC 的最佳反应温度为 160 °C。低于此温度时,反应速率太慢造成 DMC 收率较低;而当反应温度高于 160 °C 时,碳酸二甲酯的副反应会大幅消耗已经生成的碳酸二甲酯,使 DMC 的选择性及收率降低。从热力学角度来看,尿素醇解制备碳酸二甲酯是吸热反应,升高温度有利于反

应的进行,但当温度从 147 °C 升高到 180 °C 后,升高温度对碳酸二甲酯的生成反应效果不显著^[2]。所以选择 160 °C 为最佳反应温度。

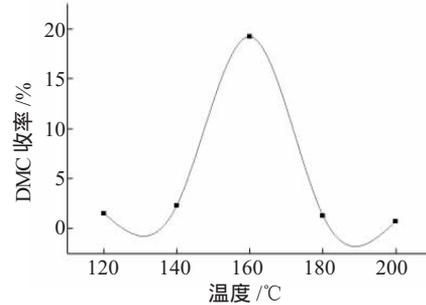


图4 反应温度对 DMC 收率的影响

Fig.4 Effect of reaction temperature on yield of DMC

2.5 原料比对催化性能的影响

当反应温度 160 °C,反应时间 4 h,多聚磷酸 3 mL 左右,催化剂用量为反应体系总质量的 1% 时,甲醇与尿素的摩尔比不同对合成碳酸二甲酯的影响见图 5。

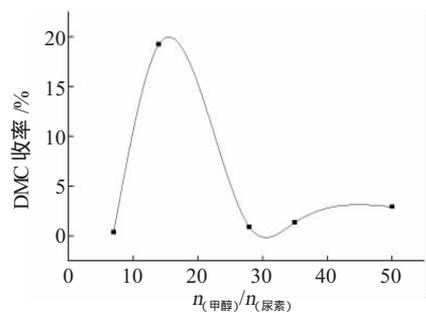


图5 原料比对 DMC 产率的影响

Fig.5 Effect of $n_{\text{methanol}}/n_{\text{urea}}$ on yield of DMC

从图 5 可以看出,当甲醇和尿素摩尔比为 14 时,碳酸二甲酯的收率达到最大。这是因为当甲醇与尿素摩尔比小于 14 时,尿素缩合成的缩二脲及副产物氰酸铵、碳酸铵等均会消耗原料尿素,使得碳酸二甲酯(DMC)收率降低;而当甲醇与尿素摩尔比例大于 14 时,反应物尿素的浓度减小,反应速率降低,使得碳酸二甲酯(DMC)收率降低。因此,甲醇与尿素摩尔比为 14 是较佳的原料配比。

通过上述条件实验得出 ZnO-TiO₂ 复合催化剂上最佳反应条件为:催化剂用量为反应体系总质量的 1%,反应时间为 4 h,反应温度为 160 °C,甲醇和尿素的摩尔比为 14。碳酸二甲酯(DMC)的最高收率为 19.2 %。

3 结论

ZnO-TiO₂ 对甲醇与尿素合成 DMC 反应具有较

高的催化活性。在本实验条件范围内,ZnO-TiO₂ 复合催化剂上尿素醇解合成碳酸二甲酯(DMC)的适宜反应条件为:催化剂用量为反应体系总质量的1%,反应时间为4h,反应温度为160℃,甲醇和尿素的摩尔比为14,得到的碳酸二甲酯(DMC)最高收率为19.2%。

参 考 文 献

- [1] Hongye Lin ,Bolun Yang ,Jianjun Sun *et al.* Kinetics studies for the synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol[J]. Chemical Engineering Journal ,2004 ,104:21- 27.
- [2] 王洪波,祁增忠,夏代宽. 尿素和甲醇制备碳酸二甲酯的热力

学分析[J]. 天然气化工, 2006, 31:75- 78.

- [3] Mouhua Wang ,Ning Zhao ,WeiWei *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over ZnO[J]. Ind. Chem. Res. , 2005 ,44:7596- 7599.
- [4] 祁增忠,王洪波,夏代宽. 氧化锌的制备及其对碳酸二甲酯合成的催化研究[J]. 工业催化, 2006,14(1):26- 29.
- [5] 郭宏飞,贺亮,赵新强,等. 纳米氧化锌的制备方法对合成碳酸二甲酯性能的影响[J]. 山东化工, 2007, 36(8):1- 4.
- [6] 赵新强,周秋香,王延吉,等. ZnO、PbO 和 SiO₂ 纳米复合物的制备与结构表征[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(1):82- 85.
- [7] Jianjun Sun ,Bolun Yang ,Xiaoping Wang *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol using polyphosphoric acid as catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A ,2005 ,239: 82- 86.

(上接第23页)

G2、IV 和 G9 的菌种属于不动杆菌属,该类细菌可以降解石油中 C₁₃~C₃₂ 之间的正构烷烃。以上两类菌属占分离菌株数量的近 70%,是优势菌种。除此之外,还有沙雷氏菌属、微球菌属、黄质菌属和杆菌。

(2)通过分离菌株对 COD、TOC 去除效果的研究,经过初步筛选得到烃类降解菌 HY-3、G6 和 8 号菌株。

(3)经过摇瓶培养发现,筛选得到的烃类降解菌中 HY-3 和 8 号菌与活性污泥复配后对 COD 的去除率有了比较明显的提升,但是 G6 菌株却反而下降,说明 G6 菌与经过驯化的活性污泥中的微生物群具有相互抑制的作用。另外,8 号菌的降解速率好于 HY-3,能够较好地促进活性污泥中烃类菌群的生长,提高生物降解能力,因此,以 8 号菌作为 SBR 外投菌株。

(4)投加 8 号菌的 SBR 系统其出水 COD 小于 100mg·L⁻¹,排泥的油含量小于 3000mg·kg⁻¹ 干泥,COD

去除率达到 90%以上,具有较好的生物处理效果。

参 考 文 献

- [1] 鄢捷年. 钻井液工艺学[M]. 山东东营:石油大学出版社, 2001. 1-2.
- [2] 姜子东,朱墨. 水基泥浆对陆相环境的影响[J]. 钻井液与完井液, 1991, 2(8): 9- 13, 23.
- [3] 余红波,李忠庆,等. 浅论钻井废泥浆对环境的危害及处理技术[J]. 科技资讯, 2006, (4): 148- 149.
- [4] J.M.沃克,等. 分子生物学与生物技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.45- 68.
- [5] Moseley Jr., H.R., Drill Site Management Co. Summary and Analysis of API Onshore Drilling Mud and Procedure Water Environment studies[C]. IADC/SPE Drilling Conference, 1983: 10- 20.
- [6] Jerry A. Leenheera, John Hsub and L.B. Barber. Transport and fate of organic wastes in groundwater at the Stringfellow hazardous waste disposal site, southern California[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2001, 51(3):163- 178.
- [7] 毕道金,等. 废钻井液对环境影响分析及处理方法[J]. 油气田环境保护, 2000, 10(3):27- 29.