

ZnO-TiO₂-SiO₂ 复合催化剂作用下 碳酸二甲酯的合成

郭效军, 张容, 张力, 严军, 鲁勇齐, 李治霖

(西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 通过溶胶-凝胶法制得了复合催化剂 ZnO-TiO₂-SiO₂, 采用 XRD 和 FT-IR 进行了表征, 并对其催化合成碳酸二甲酯(DMC)的活性进行了测试. 结果表明, ZnO-TiO₂-SiO₂ 催化剂在焙烧温度为 350 °C, 催化剂用量为反应体系总质量的 2%, 反应时间为 6 h, 反应温度为 160 °C, 甲醇与尿素摩尔比为 14 时, DMC 的最高收率为 12.3%.

关键词: 溶胶-凝胶法; ZnO-TiO₂-SiO₂ 复合催化剂; 碳酸二甲酯; 催化活性

中图分类号: TQ 225.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-988X(2009)03-0069-05

Synthesis of dimethyl carbonate over ZnO-TiO₂-SiO₂ composite catalysts

GUO Xiao-jun, ZHANG Rong, ZHANG Li, YAN Jun, LU Yong-qi, LI Zhi-lin

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

Abstract: ZnO-TiO₂-SiO₂ composite powder catalysts are prepared using sol-gel method and characterized by FT-IR and XRD. The catalytic activity of these catalysts for synthesis of dimethyl carbonate (DMC) through alcoholysis of urea is investigated. Under conditions of calcining temperature 350 °C, amount of ZnO-TiO₂-SiO₂ 2% on weight basis of reaction mixture, reaction time 6 h, reaction temperature 160 °C, molar ratio of methanol to urea 14, the maximum yield of DMC reaches 12.3%.

Key words: sol-gel method; ZnO-TiO₂-SiO₂ composite catalyst; dimethyl carbonate; catalytic activities

碳酸二甲酯(Dimethyl carbonate, 简称 DMC)是一种重要的绿色化学品. 其制备方法很多, 如光气法、甲醇氧化羰基化法、二氧化碳直接氧化法、电化学合成法、酯交换法以及尿素醇解法等. 由于尿素醇解法具有原料廉价易得、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^[1-3]. 用于该反应体系的催化剂主要为有机锡化合物^[4-7]或金属及金属氧化物^[8-10]. 前者活性相对较高, 但毒性大, 产物和催化剂分离以及催化剂回收都比较困难. 因此, 金属及金属氧化物是更有潜力的催化剂. 大量研究表明 ZnO 是对该反应体系催化活性较好的催化剂之一^[11-13]. 目前, 对

该种催化剂的研究主要集中在两方面: 考察不同制备方法所得 ZnO 催化剂的活性^[14-16]; 考察以 ZnO 为催化主体的二元或多元复合催化剂的活性^[17].

笔者采用溶胶-凝胶法制得了 ZnO-TiO₂-SiO₂ 三元复合催化剂, 并考察了其对于合成碳酸二甲酯的催化作用. 通过与 ZnO、TiO₂、SiO₂ 等单组分催化剂进行活性比较, 发现该三元复合氧化物的催化活性较高. 在实验过程中, 根据孙建军等人^[18]的研究成果, 将 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, 避免了反应过程中需排出体系产生的氨气的不便, 从而简化了工艺过程.

收稿日期: 2008-09-08; 修改稿收到日期: 2008-11-25

作者简介: 郭效军 (1969-), 男, 山西万荣人, 副教授, 博士, 硕士研究生导师. 主要研究方向为纳米材料.

E-mail: guoxj6906@163.com

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

WDF-0.1型反应釜,威海自控反应釜有限公司;SRJX-4-13箱式电阻炉,北京科伟永鑫实验仪器设备厂;Equinox55型傅立叶红外光谱仪,德国Bruke;XRD谱图采用日本RigakuD/Max-2400粉末X射线衍射仪,Cu K α 辐射,管压40 kV,管流60 mA,扫描范围10°~90°;GC-2010气相色谱仪,日本岛津,色谱柱为Rtx-1型毛细管柱(15 m \times 0.53 mm \times 1.5 μ m),FID检测器,氮气(\geq 99.999%)为载气,载气流量7.05 mL \cdot min $^{-1}$,助燃气为氢气和空气,流量分别为47.0, 400 mL \cdot min $^{-1}$,样品分流比为10,采用非程序升温,进样器温度120 $^{\circ}$ C,柱温60 $^{\circ}$ C,检测器温度120 $^{\circ}$ C,进样量1 μ L.

碳酸二甲酯、无水乙醇、无水甲醇、尿素、氨水、多聚磷酸等均为国产分析纯试剂;正硅酸乙酯和钛酸四正丁酯为国产化学纯试剂.

1.2 催化剂的制备

称取9.4754 g硝酸锌溶解于11.8 mL无水乙醇中得到溶液(1);量取17.0 mL钛酸四正丁酯并加入5.3 mL乙酰丙酮和10.0 mL无水乙醇,搅拌均匀后得到溶液(2);于95.0 mL 28%的氨水中加入38.0 mL蒸馏水和76.0 mL无水乙醇,搅拌均匀后滴入10.0 mL正硅酸乙酯得溶液(3);最后将溶液(2)和溶液(3)同时在快速搅拌下缓慢滴加于溶液(1)中.将上述操作过程所得胶体在100 $^{\circ}$ C干燥数小时,并在一定温度下进行焙烧,即可得到ZnO、TiO $_2$ 、SiO $_2$ 摩尔比为1:1:1的复合催化剂.

1.3 活性测试

准确称取6.06 g尿素溶解于60 mL甲醇溶液中,加入一定量的催化剂及多聚磷酸后转移到高压反应釜中.通入CO $_2$ 使釜内压力保持在0.5~0.8 MPa,磁力搅拌下加热至反应温度开始计时.反应6 h后,降温冷却,滤去催化剂,经蒸馏后得到碳酸二甲酯.采用GC-2010气相色谱仪进行含量测定,色谱数据通过面积外标法进行定量计算.

2 复合催化剂的表征

2.1 复合催化剂的XRD谱图

图1为ZnO-TiO $_2$ -SiO $_2$ 复合粉体在350 $^{\circ}$ C下焙烧后的XRD图.将所得谱图与标准谱图进行对比

发现,图1中a为ZnO的衍射峰(标准衍射卡片JCPDS 21-1486);b为金红石型TiO $_2$ 的衍射峰(标准衍射卡片JCPDS 21-1276).图1中未观测到SiO $_2$ 的衍射峰,说明SiO $_2$ 呈无定形态.

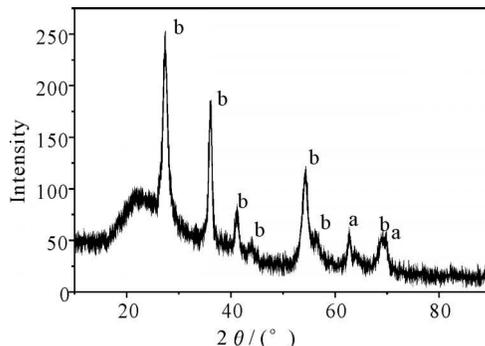


图1 ZnO-TiO $_2$ -SiO $_2$ 复合催化剂的XRD图

Fig 1 The XRD spectra of ZnO-TiO $_2$ -SiO $_2$

2.2 复合催化剂的红外谱图

图2为ZnO-TiO $_2$ -SiO $_2$ 复合粉体在350 $^{\circ}$ C下焙烧的FT-IR图.由图可见,3 439.91 cm $^{-1}$ 为SiO $_2$ 、TiO $_2$ 及ZnO复合粉末表面-OH或者水分子的一OH伸缩振动峰^[19],1 630.00 cm $^{-1}$ 为吸附水的弯曲振动峰,1 101.18 cm $^{-1}$ 的峰由Si-O键的振动产生,952.70 cm $^{-1}$ 是Ti-O-Si特征振动峰^[20],555.00 cm $^{-1}$ 左右为Zn-O-Ti键吸收峰^[21],473.14 cm $^{-1}$ 为ZnO的伸缩振动峰^[22].以上数据表明ZnO、TiO $_2$ 和SiO $_2$ 间形成了一定的相互作用.

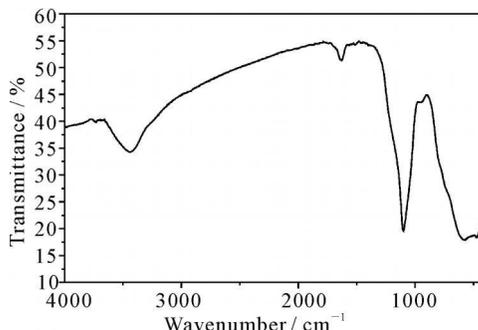


图2 ZnO-TiO $_2$ -SiO $_2$ 复合催化剂的FT-IR图

Fig 2 The FT-IR spectra of ZnO-TiO $_2$ -SiO $_2$

3 复合催化剂对DMC收率的影响

3.1 催化剂用量对DMC收率的影响

选定反应条件为温度160 $^{\circ}$ C,原料配比 $n(\text{Methanol})/n(\text{Urea}) = 14$,反应时间6 h, $m(\text{PPA})/m(\text{Urea}) = 1$,考察了催化剂用量对DMC收率的影响,结果见图3.从图3可见,催化剂的最佳用量为反应体系总质量的2%.

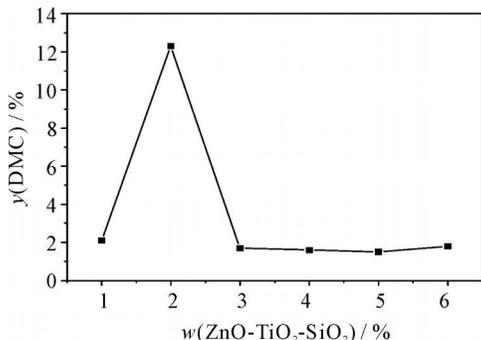


图3 ZnO-TiO₂-SiO₂ 用量对 DMC 收率的影响

Fig 3 The effect of ZnO-TiO₂-SiO₂ amount on DMC yield

3.2 反应时间对 DMC 收率的影响

当催化剂用量为反应体系总质量的 2% 时, 保持其他条件不变, 考察反应时间对 DMC 收率的影响, 结果如图 4 所示, 可见最佳反应时间为 6 h. 反应时间太短, 转化率低; 反应时间太长, 则因碳酸二甲酯发生甲基化等副反应而消耗了产物使得收率降低.

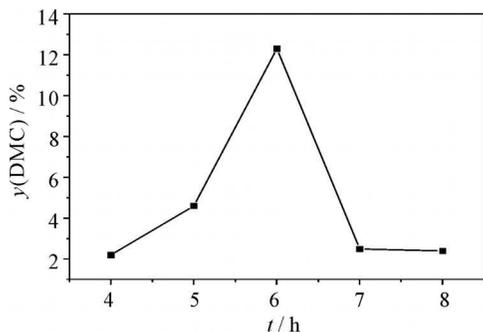


图4 反应时间对 DMC 收率的影响

Fig 4 The effect of reaction time on DMC yield

3.3 反应温度对 DMC 收率的影响

当反应时间为 6 h, 催化剂用量为原料质量的 2%, 其他条件同前, 反应温度对合成 DMC 的影响如图 5 所示. 由图可以看出, 反应温度为 160 °C 时, DMC 收率达到最大, 反应温度小于 150 °C 时, 收率很低且基本保持不变. 温度大于 170 °C 后, 收率下降. 从热力学角度分析, 由于尿素醇解制备碳酸二甲酯是吸热反应, 升高温度平衡向正反应方向移动. 温度小于 150 °C 时反应速率太慢造成 DMC 收率降低; 当温度超过 170 °C 后, 由于 DMC 生成 N-甲基氨基甲酸甲酯以及其他副产物, 造成 DMC 选择性及收率降低; 同时, 由于温度过高, 部分尿素和氨基甲酸甲酯成为蒸汽上升至反应釜上部, 冷凝后变成晶体附着在反应器壁及管道上而未参与反应, 降低了反应物浓度致使碳酸二甲酯收率急剧下降. 故选择 160 °C 为最佳反应温度.

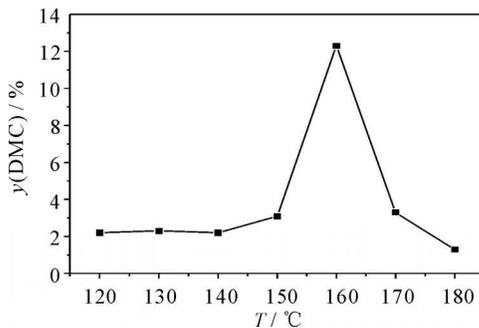


图5 反应温度对 DMC 收率的影响

Fig 5 The effect of reaction temperature on DMC yield

3.4 原料比对 DMC 收率的影响

当反应时间为 6 h, 其他条件同前, 考察不同原料比对碳酸二甲酯收率的影响, 结果如图 6 所示. 从图可以看出, 当甲醇与尿素的摩尔比为 10 时, 碳酸二甲酯收率最低; 当甲醇与尿素的摩尔比为 14 时, 碳酸二甲酯收率达到最大. 这是由于随着甲醇与尿素摩尔比的增大, 反应物尿素的浓度减小, 反应速率降低, 因此 DMC 产率下降.

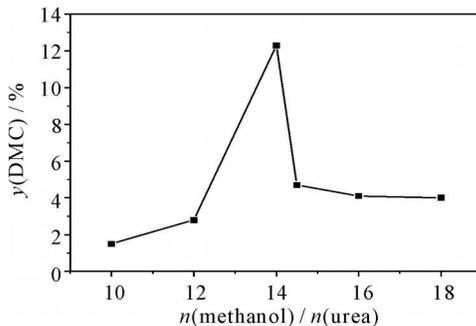


图6 甲醇与尿素摩尔比对 DMC 收率的影响

Fig 6 The effect of methanol/urea mass ratio on DMC yield

3.5 焙烧温度对 DMC 收率的影响

由表 1 可以看出, 在 300~500 °C 的范围内, DMC 收率较高, 350 °C 焙烧的 ZnO-TiO₂-SiO₂ 复合催化剂的活性最高.

表 1 复合催化剂的焙烧温度对 DMC 收率的影响

Tab 1 The effect of ZnO-TiO₂-SiO₂ calcining temperature on DMC yield

温度/°C	300	350	400	500	600	700
DMC 收率/%	7.8	12.3	8.3	9.1	6.4	5.2

3.6 催化剂的重复使用性能

在最佳反应条件下回收的催化剂经甲醇、水多次洗涤、过滤, 在 100 °C 干燥 5 h, 置于马弗炉中在 350 °C 焙烧 3 h 后使用. 活性评价与前述相同, 反应条件最佳时, DMC 收率为 8.6%, 其活性恢复到新鲜催化剂的 70%. 图 7 为 ZnO-TiO₂-SiO₂ 复合催化剂使用一次后焙烧前后的 FT-IR 谱图

从图7可知,使用后未经焙烧的催化剂在 $3\ 187.16, 1\ 403.87, 538.44, 470.08\ \text{cm}^{-1}$ 处新增4个峰,其中 $3\ 187.16\ \text{cm}^{-1}$ 为聚磷酸羟基峰, $1\ 403.87\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{ZnO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 吸附了 CO_2 后产生的峰^[20], $555\ \text{cm}^{-1}$ 左右为 Zn-O-Ti 键吸收峰^[21], $470.08\ \text{cm}^{-1}$ 为 ZnO 的伸缩振动峰^[22],这4个峰在 $350\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后都消失了.由此推测,催化剂的失活可能由于表面吸附的 CO_2 引起.

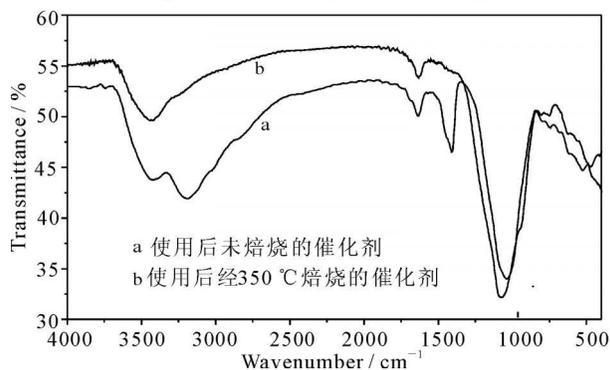


图7 $\text{ZnO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂反应后焙烧前后的 FT-IR 谱图

Fig 7 The FT-IR spectra of $\text{ZnO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ before and after calcination after using once

3.7 单组分催化剂的活性测试

在最佳条件下对 $\text{ZnO}, \text{TiO}_2, \text{SiO}_2$ 催化剂的反应性能进行了测定,发现DMC收率分别为3.6%, 3.0%, 1.7%,前期工作中二元复合催化剂 ZnO-SiO_2 的收率为5.4%^[23],这些结果明显低于 $\text{ZnO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合催化剂催化下DMC的收率.

4 结论

通过与 $\text{ZnO}, \text{TiO}_2, \text{SiO}_2$ 单组分催化剂及二元复合催化剂 ZnO-SiO_2 活性的比较, $\text{ZnO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 三元复合催化剂在尿素醇解制备碳酸二甲酯的反应中具有更好的效果,DMC的最高收率为12.3%.其适宜的反应条件为:催化剂焙烧温度为 $350\ ^\circ\text{C}$,催化剂用量为反应体系总质量的2%,反应时间为6h,反应温度为 $160\ ^\circ\text{C}$,甲醇与尿素摩尔比为14.

参考文献:

[1] SALEH R Y, MICHAELSON R C, SUCIU E N, et al. *Process for Manufacturing Dialkyl Carbonate from Urea and Alcohol* [P]. US 5565603, 1996-10-15.
[2] 孙予罕, 魏伟, 王谋华, 等. 一种用尿素和甲醇合成碳酸二甲酯的方法[P]. CN 1431190, 2003-07-

23.

[3] 赵艳敏, 刘绍英, 王公应. 尿素法合成碳酸二甲酯的研究进展[J]. *化工进展*, 2004, **23**(10): 1049-1052.
[4] RYU J Y. *Process for Making Dialkyl Carbonates* [P]. US 5902894, 1999-05-11.
[5] SWCIU E N, KUHLMANN B, K NNUDSEN G A, et al. Investigation of dialkyltin as catalysts for the synthesis of carbonates from alkyl carbonate[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1998, **556**: 41-54.
[6] 兰支利, 吕妍, 李靖, 等. 四丁基二锡氧烷合成碳酸二酯类化合物的新方法[J]. *催化学报*, 2002, **23**(1): 77-80.
[7] 赵新强, 邬长城, 杨红健, 等. 尿素与甲醇均相催化合成碳酸二甲酯的研究[J]. *化学反应工程与工艺*, 2002, **18**(3): 200-205.
[8] 王延吉, 赵新强, 邬长城. 尿素法合成碳酸二甲酯用金属氧化物催化剂及其制备方法[P]. CN 1416949, 2003-05-14.
[9] 邬长城, 赵新强, 王延吉. 尿素醇解法催化合成碳酸二甲酯连续反应工艺研究[J]. *石油化工*, 2004, **33**(6): 508-511.
[10] 邬长城, 赵新强, 王延吉. 金属铅催化尿素与甲醇合成碳酸二甲酯[A]//*第九届全国化学工艺学术年会论文集*[C]. 北京: 中国石化出版社, 2005.
[11] 赵新强, 王延吉, 申群兵, 等. 金属氧化物催化剂上尿素与甲醇合成碳酸二甲酯[J]. *石油学报*, 2002, **18**(5): 47-52.
[12] 邬长城. 尿素与甲醇非均相催化合成碳酸二甲酯反应研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2003.
[13] WANG Mou-hau, ZHAO Ning, WEI Wei, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over ZnO[J]. *Ind Chem Res*, 2005, **44**: 7596-7599.
[14] 薄向利, 夏代宽, 邱添, 等. ZnO和金属单质催化尿素醇解法制备碳酸二甲酯的研究[J]. *化工中间体*, 2006(1): 23-28.
[15] 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.
[16] 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.
[17] 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.

- [18] SUN Jian-jun, YANG Bo-lun, WANG Xiao-ping, 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.
- [19] 清山哲郎. 金属氧化物及其催化作用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1991: 147.
- [20] WANG Xi-tao, ZHONG Shun-he, XIAO Xiu-fen. Photo-catalysis of ethane and carbon dioxide to produce hydrocarbon oxygenates over ZnO-TiO₂/SiO₂ catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **229**: 87-93.
- [21] 金名惠, 张家新. 纳米 ZnO/TiO₂ 复合颗粒制备及紫外屏蔽性能研究[J]. *华中科技大学学报: 自然科学版*, 2005, **21**(5): 109-121.
- [22] 洪珊, 林保平. ZnO/介孔 SiO₂ 组装体的制备和表征[J]. *化工时刊*, 2007, **21**(5): 34-36.
- [23] 魏彩虹, 童益波, 孟龙, 等. ZnO-SiO₂ 复合催化剂的制备及其在碳酸二甲酯合成中的作用[J]. *石油化工应用*, 2008, **27**(2): 18-22.

(责任编辑 陆泉芳)

(上接第 62 页)

- [12] AIVARO J S, JONAS B, et al. Simultaneous analysis of five antidepressant drugs using direct injection of biofluids in a capillary restricted-access media-liquid chromatography-tandem mass spectrometry system [J]. *J Chromatogr A*, 2008, **1189**(1-2): 514-522.
- [13] YAZDI A S, NOUROLHODA R, SAMANEH R Y. Separation and determination of amitriptyline and nortriptyline by dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography flame ionization detection [J]. *Talanta*, 2008, **75**: 1293-1299.
- [14] MARIA A, TERESA G D, NIELENE M D, et al. Response surface methodology for the optimisation of flow-injection analysis with in situ solvent extraction and fluorimetric assay of tricyclic antidepressants [J]. *Talanta*, 2005, **66**: 952-960.
- [15] YIN Xue-bo, WANG Er-kang. Capillary electrophoresis coupling with electrochemiluminescence detection: a review [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, **533**: 113-120.
- [16] CHEN Xi, YI Chang-qing, LI Mei-jin, et al. Determination of sophoridine and related lupin alkaloids using tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium electrogenerated chemiluminescence [J]. *Anal Chim Acta*, 2002, **466**: 79-86.
- [17] LI Jian-guo, ZHAO Feng-juan, JU Huang-xian. Simultaneous determination of psychotropic drugs in human urine by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, **575**: 57-61.
- [18] REN Xiao-na, MA Yong-jun, HUO Shu-hui, et al. Determination of tropane alkaloids in *Przewalskia tangutica* Maxim using capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection [J]. *J Chin Chromatogr*, 2008, **26**(2): 223-227.
- [19] 周秀英, 周敏, 付周周, 等. 镉离子掺杂类普鲁士蓝化学修饰电极对三联吡啶钌(II)的电催化氧化研究 [J]. *西北师范大学学报: 自然科学版*, 2007, **43**(1): 54-58.
- [20] GAO Ying, TIAN Yi-ling, SUN Xiu-hua, et al. Determination of ranitidine in urine by capillary electrophoresis-electrochemiluminescent detection [J]. *J Chromatogr B*, 2006, **832**(2): 236-240.
- [21] HAN Bing-yan, DU Yan, WANG Er-kang. Simultaneous determination of pethidine and methadone by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection of tris (2, 2'-bipyridyl) ruthenium (II) [J]. *Microchem*, 2008, **89**: 137-141.

(责任编辑 陆泉芳)