

TiO₂/Al₂O₃ 负载量对气相酯交换合成碳酸甲丙酯的影响

赵春香¹, 丁永杰¹, 赵天生^{2*}

(1. 周口师范学院 化学系, 河南 周口 466000;

2. 宁夏大学 能源化工自治区重点实验室, 省部共建天然气转化国家重点实验室培育基地, 宁夏 银川 750021)

摘 要: 采用 XRD、N₂ physical adsorption、XPS、NH₃-TPD 和吡啶吸附 IR 等技术, 对碳酸二甲酯和丙醇气固相合成碳酸甲丙酯的 TiO₂/Al₂O₃ 催化剂进行了表征. 实验结果表明, TiO₂/Al₂O₃ 表面的 Lewis 酸中心是反应的催化活性位, 酸性主要来源于 Al₂O₃, TiO₂ 起修饰作用, 有利于选择性生成碳酸甲丙酯. 随着 Ti 负载量的增加, TiO₂ 在 Al₂O₃ 表面由高度分散状态向晶态转变, 其比表面积逐渐降低, 但是 TiO₂/Al₂O₃ 的表面酸性质没有受到显著影响, L 酸量先是增加, 而后略有下降. 当 Ti 负载量为 5% 时, DMC 的转化率及 MPC 的选择性分别达到 54.3% 和 88.1%.

关 键 词: MPC; DMC; 气固相酯交换; TiO₂/Al₂O₃ 催化剂

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

碳酸甲丙酯(methyl propyl carbonate, MPC)是一种不对称的甲基烷基碳酸酯. 不对称碳酸酯因其具有较好的电化学稳定性、较高的电流密度和放电容量, 在锂离子电池中获得实际应用^[1~2]; 另外, 根据分子结构的特点, 在有机合成中, MPC 可以用于不同的基团合成反应中. 目前不对称甲基烷基碳酸酯的合成主要通过酯交换法进行^[3]. 其中以碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)为原料, 与醇气相酯交换合成不对称甲基烷基碳酸酯是一条理想的工艺路线^[4], 该路线以绿色化学品 DMC 为原料, 反应不会产生污染, 反应条件较温和; 此外, 采用气相酯交换法工艺可降低副反应的发生. 当前, 该类反应大多在液相条件下进行, 所使用的催化剂表现为选择性低、重复使用后活性下降快、不易分离回收等特点^[5]. 近年来有关非均相催化过程的研究受到了越来越多的关注和研究, 如复合氧化物 TiO₂/SiO₂ 和 MoO₃/SiO₂ 催化的 DMC 和苯酚合成甲基苯基碳酸酯和碳酸二苯酯的研究等^[6~10]. 在前期筛选出的 TiO₂/Al₂O₃ 负载型催化剂的基础上^[11], 通过 XPS、XRD、BET、NH₃-TPD、吡啶吸附 IR 等分析方法对催化剂组成对催化性能影响进行了表征

研究.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用常规浸渍法制备催化剂: 将钛酸丁酯溶于一定量的乙醇中制成溶液, 浸渍 γ -Al₂O₃ 载体, 静置过夜后真空处理 2 h, 然后在 120 °C 干燥 6 h, 所制样品在 500 °C 空气气氛中焙烧 3 h, 自然冷却至室温后, 再经 0.90 ~ 0.45 mm 造粒(40 MPa 条件下), 制备成负载型 TiO₂/Al₂O₃ 催化剂.

1.2 催化剂酯交换反应活性评价

活性评价在连续流动固定床反应器中进行. 将粒径为 0.45 ~ 0.90 mm 的催化剂 5 mL 装入反应器, 用 N₂ 气吹扫. 原料 DMC/propanol (mol) 的混合液由双柱塞泵计量, 经汽化后以一定的空速进入反应器(长 450 mm, 直径为 $\Phi 14 \times 2$ mm) 反应, 反应后的混合物通过冷阱冷凝、气液分离器分离后接收液体样品. 采用 SP-2100 型(北京北分瑞利分析仪器有限公司)气相色谱仪对产品进行分析, 色谱柱为聚乙二醇 20 mol/L, 长 2.5 m, 直径 3 mm, 氢火焰检测, 检测器温度 235 °C, 柱温为 100 ~ 230

收稿日期: 2007-12-28; 修回日期: 2008-03-28.

基金项目: 重大基础研究前期研究专项(2002CCC01100); 周口师范学院青年科研基金项目(zknuqn200602).

作者简介: 赵春香, 女, 生于 1980 年, 硕士.

1) 通讯联系人, Tel: 0951-2062237, zhaots@nxu.edu.cn.

℃, 程序升温, 进样量 1 μL. 数据在 CDMC-21 型色谱数据处理机上进行.

1.3 催化剂表征

物相分析在 SA-HF3 型 X 射线粉末衍射仪(日本理学)上进行, Cu Kα 特征射线辐射, 波长 λ = 0.154 nm, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 3 ~ 80°, 扫描速度 10°/min, 扫描步长 0.02°. 比表面积在 ASAP-2010M 型物理吸附仪(美国麦克公司)上测定, 样品首先在 150 °C 下抽空处理 6 h, 然后在液氮温度下进行 N₂ 吸附测定. XPS 分析在 AXIS Ultra 型 X 射线光电子能谱仪(英国 Kratos 公司)上进行, 激发源为带单色器的 Al 靶, 功率为 225 W, 工作电压 15 kV, 发射电流 15 mA, 最小能量分辨率为 0.48 eV, 最小 XPS 分析面积为 15 μm. 表面酸性在美国 NICOLET 公司生产的 NEXUS-470 型 FTIR

光谱仪进行, 扫描范围 2 000 ~ 400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 32 次. 采用单光束红外池, 将研细的样品制成自支撑片, 在 300 °C 下 0.67 Pa 真空脱水 4 h 后, 降至室温, 吸附净化过的吡啶饱和蒸汽, 平衡 15 min, 升温至 200 °C, 脱去物理吸附的吡啶后, 进行红外扫描. NH₃-TPD 测定在 TP-5000 型多用吸附仪(天津先权仪器公司)上进行, 用氦气在 150 °C 下吹扫样品 1 h 后降至 30 °C, 在此温度下用氦气做载气脉冲吸附 NH₃ 直至饱和, 再以 10 °C/min 的速率升温至 600 °C, 用热导检测脱出的 NH₃ 信号.

2 结果与讨论

2.1 Ti 负载量对催化剂活性的影响

表 1 为不同 Ti 负载量经 500 °C 焙烧制备的

表 1 不同 Ti 负载量 TiO₂/Al₂O₃ 的催化性能
Table 1 Catalytic activity of TiO₂/Al₂O₃ with variant Ti loadings

Ti loading (%) (w)	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)
	DMC	MPC	MPC
Al ₂ O ₃	54.2	87.0	47.2
1	52.0	87.0	45.2
3	52.5	87.2	45.8
5	54.3	88.1	47.8
10	50.2	89.1	44.7
20	48.5	89.3	43.3
TiO ₂	16.3	94.9	15.4

130 °C, 1.1 MPa, N₂ flow rate = 30 mL/min, DMC/Propanol (mol) = 1, feed rate = 5 mL/h

TiO₂/Al₂O₃ 催化剂的活性考察结果. 由表可知, 随催化剂 Ti 负载量的增加, DMC 的转化率先增加后减小, 同时, 生成 MPC 的选择性则不断缓慢增加. 在 Ti 负载量为 5% 时, DMC 的转化率和 MPC 的收率达到最大值, 分别为 54.3% 和 47.8%, MPC 的选择性为 88.1%. 表明催化剂中对合成反应起主要作用的是 Al₂O₃, TiO₂ 起修饰作用, 有利于 MPC 的选择生成.

2.2 催化剂的 XPS 分析

图 1 为 Ti 负载量为 5% 的 TiO₂/Al₂O₃ 的 XPS 分析谱图. 由图可见, Ti2p 的结合能谱有两处能峰: 464.2 eV 和 458.4 eV, 分别对应于 Ti2p_{1/2} 和 Ti2p_{3/2}. 其中, Ti2p_{3/2} 的结合能值与 TiO₂ 中的 Ti (458.7 eV) 的相近, 所以 TiO₂/Al₂O₃ 表面的 Ti 主要是以 Ti⁺⁴ 的形式存在^[12,13], 表明钛酸丁酯经焙烧

后以 TiO₂ 状态负载于 Al₂O₃ 表面.

图 2 为不同 Ti 负载量的 TiO₂/Al₂O₃ 的表面 Ti

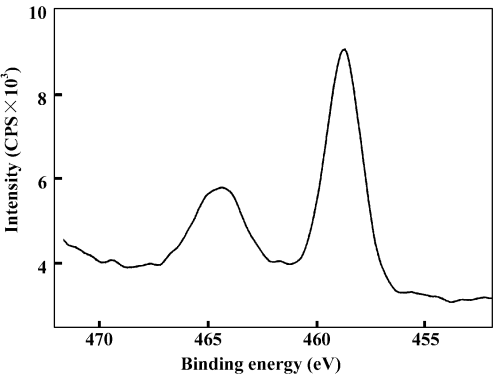


图 1 TiO₂/Al₂O₃ 的 Ti2p XPS 光谱图

Fig. 1 XPS spectra of Ti2p of TiO₂/Al₂O₃

元素含量 XPS 分析结果. 由图可见, 在 Ti 负载量小于 1% 时, 曲线斜率大于 Ti 负载量为 3% 与 10% 段

的斜率,表明在 Ti 负载量小于 1% 时, TiO_2 在 Al_2O_3 表面呈高度分散状态^[6]. 而当 Ti 负载量大于 1% 时, TiO_2 开始形成微晶态颗粒,以晶体形式存在于 Al_2O_3 表面,此时表面 Ti 含量增加的速率与表层负载 Ti 的增加速率相当.

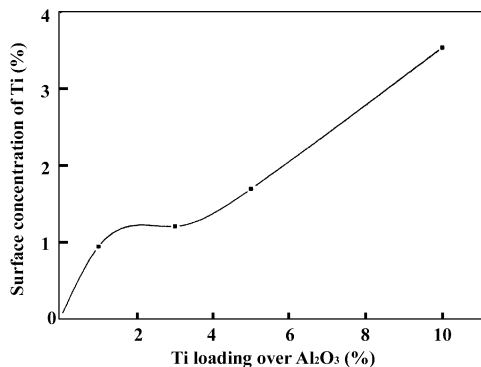


图 2 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面 Ti 含量随负载量的变化

Fig. 2 Surface Ti concentration of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

2.3 催化剂的物相及比表面积分析

图 3 为不同 Ti 负载量的 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱

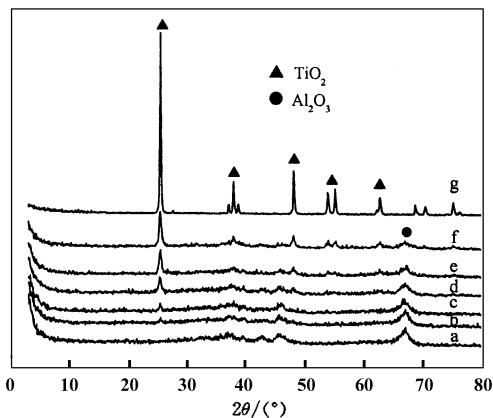


图 3 不同 Ti 负载量 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ with variant loadings

a Al_2O_3 ; b 1%; c 3%; d 5%; e 10%; f 20%; g TiO_2

图. 由图可知, 负载 TiO_2 后, Al_2O_3 的特征衍射峰 ($2\theta = 67.2^\circ$) 相对强度略有降低, 并随负载量的增加, 特征衍射峰强度进一步减弱, 可能是 TiO_2 的引入堵塞了 Al_2O_3 的孔壁, 使得 Al_2O_3 的规整度下降. Ti 负载量为 1% 的催化剂, 没有观察到锐钛矿晶相的存在, 说明 TiO_2 在 Al_2O_3 表面呈高度分散状态; 而当 Ti 负载量为 3% 时, 在 $2\theta = 25.3^\circ$ 处开始出现锐钛矿的衍射特征峰, 并且随 Ti 负载量的增加, 锐钛矿的衍射特征峰逐渐增强, 表明 TiO_2 开始生成为三维的微晶态颗粒, 以晶体形式存在于 Al_2O_3 表面. 这与 XPS 表征得到的 TiO_2 在 Al_2O_3 表面存在状态的

结果相一致.

分析表明, 随着 TiO_2 负载量的增加, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积几乎呈线形降低. 这主要是由于负载量过高, 超过了其单层分散阈值 $0.168\text{gTiO}_2/\text{g}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[12], 引起了 Al_2O_3 的部分比表面发生减少所致, 见图 4. 过高的负载量没有明显进一步提高 MPC 的选择性, 反而降低了原料 DMC 的转化率 (参见表 1).

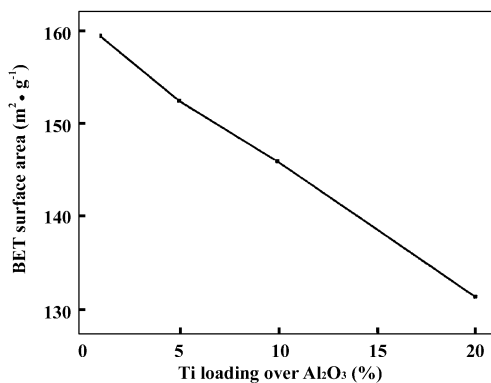


图 4 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比表面积随负载量的变化

Fig. 4 BET surface area of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

2.4 催化剂的吡啶吸附 IR 光谱

根据文献[15], 吡啶吸附 IR 谱图中, 1545cm^{-1} 谱带表征固体酸的 Brønsted (B) 酸位, 1455cm^{-1} 谱带表征 Lewis (L) 酸位, 1490cm^{-1} 谱带是 B 酸和 L 酸部位叠加的结果. 图 5 是 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的吡

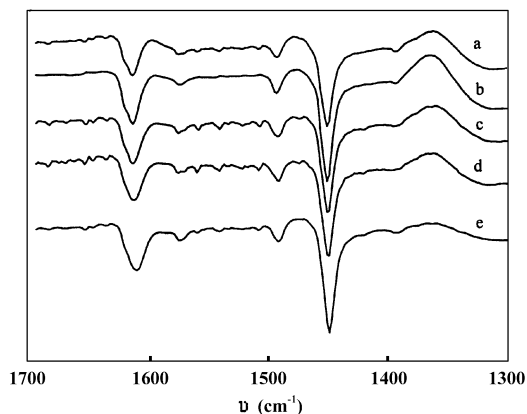


图 5 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附吡啶的 IR 谱图

Fig. 5 IR spectra of pyridine absorbed on $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

a. Al_2O_3 ; b. 1%; c. 3%; d. 5%; e. 10%

啶吸附 IR 谱图. 1452cm^{-1} 谱带表征吸附吡啶的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ L 酸位的存在^[16]. 可以看出, 不同负载量的 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 都只含有 L 酸位而无明显的 B 酸位, 说明 TiO_2 的负载对催化剂表面酸性中心的种类没有影响. 随着 Ti 负载量的增加, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 1452

cm^{-1} 吸收峰(L 酸量)有所增强,但是负载量高于 5% 时, $1\,452\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰(L 酸量)略有下降. 表明 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面的酸性应主要来源于 Al_2O_3 .

2.5 催化剂的 TPD 分析

图 6 为不同 Ti 负载量 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 NH_3 -TPD

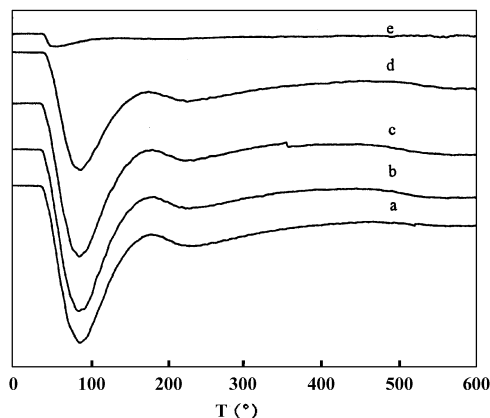


图 6 不同 Ti 负载量 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 NH_3 -TPD 谱图

Fig. 6 NH_3 -TPD profiles of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ with variant loadings

a. 1% ; b. 5% ; c. 10% ; d. 20% ; e. TiO_2

谱图. 由图可知,所有的样品均在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现大的 NH_3 脱附峰,在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现较小的 NH_3 脱附峰,表明不同 Ti 负载量的 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上有较多的弱酸中心和较少的中强酸中心;随着 Ti 负载量的增加,两个 NH_3 脱附峰峰位没有变化,但是强度略有降低,表明 Ti 负载量的增加对 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的酸强度没有明显的影响. TiO_2 本身 NH_3 脱附峰很小,表明 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的酸性主要来自于 Al_2O_3 ,但是 TiO_2 的负载对 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的酸性有一定影响,这与吡啶吸附 IR 表征结果一致. $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有的这种酸性中心,应是 DMC 和丙醇酯交换选择性合成 MPC 的催化活性位.

3 结 论

对不同 Ti 负载量的 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表征研究表明: $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面的 Lewis 酸中心是 DMC 和丙醇酯交换合成 MPC 反应的催化活性位,其中对合成反应起主要作用的是 Al_2O_3 组分, TiO_2 组分起修饰作用,有利于选择性生成 MPC. Al_2O_3 表面 TiO_2 的 Ti 主要以 Ti^{+4} 的形式存在,随着 Ti 负载量从 0 增加到 20%, TiO_2 在 Al_2O_3 表面由高度分散状态向晶态转变,其比表面积逐渐降低,但是 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面的酸性质没有受到显著影响, L 酸量先是增加,而后略有下降;当 Ti 负载量为 5% 时, DMC

的转化率及 MPC 的选择性分别为 54.3% 和 88.1%.

参考文献:

- [1] Ein-Eli Y, McDevitt S F, Aurbach D, et al. *J. Elect. Soc.* [J], 1997, **144**(7): L180 ~ L184
- [2] Zhuang Quan-chao (庄全超), Wu Shan (武 山), Liu Wen-yuan (刘文元), Lu Zhao-da (陆兆达). *Electrochem.* (电化学) [J], 2001, **7**(4): 403 ~ 412
- [3] Yao Jie (姚 洁), Wang Yue (王 越), Zeng Yi (曾 毅), Wang Gongying (王公英). *Natural Gas Chem. Ind.* (天然气化工) [J], 2004, **29**(1): 57 ~ 59
- [4] Kim W B, Lee J S. *Catal. Lett.* [J], 1999, **59**(1): 83 ~ 88
- [5] Wang Shengping (王胜平). Study on the synthesis of diphenyl carbonate from transesterification of dimethyl oxalate with phenol (苯酚和草酸二甲酯酯交换反应合成碳酸二苯酯) [D], Tianjing University (天津大学). 2002
- [6] Kim W B, Lee J S. *J. Catal.* [J], 1999, **185**(2): 307 ~ 313
- [7] Fu Z H, Ono Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1997, **118**(3): 293 ~ 299
- [8] Tian Qi-feng (田琦峰), Wu Wen-guang (吴广文), Zhang Guang-xu (张光旭), et al. *J. Chem. Ind. & Eng.* (化学工业与工程技术) [J], 2002, **23**(1): 21 ~ 24
- [9] Li Yong-xin (李永昕), Tang Xuan (唐 璇), Ma Qing-xiang (马清祥), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(2): 125 ~ 130
- [10] Han Hua-jun (韩华俊), Chen Tong (陈 彤), Yao Jie (姚 洁), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(6): 496 ~ 499
- [11] Chen Xin-quan (陈兴权), Zhao Chun-xiang (赵春香), Zhao Tian-sheng (赵天生). *Petrochem. Technol.* (石油化工) [J], 2007, **36**(5): 447 ~ 451
- [12] Wagner C, Muilenberg G. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy (X 光电子能谱手册) [M]. Minnesota, Perkin-Elmer Corporation. 1979. 38 ~ 68
- [13] Yu Jia-guo (余家国), Zhao Xiu-jian (赵修建), Zhao Qing-nan (赵青南). *Du Jincheng. Chin. J. Mater. Res.* (材料研究学报) [J], 2000, **14**(2): 203 ~ 209
- [14] Deng Cun (邓 存), Duan Lianyun (段连运), XU Xianpin (徐献平), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1992, **6**(5): 394 ~ 397
- [15] Liu Xiyao (刘希尧). Analysis and Characterization of Industrial Catalysts (工业催化剂分析测试表征) [M].

北京: 化学工业出版社. 1990

Gao Feng (高峰), *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 1991, **12**(5): 404 ~ 406

[16] Xiang Shou-he (项寿鹤), Wang Jing-zhong (王敬中),

Effect of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Loadings on Synthesis of Methyl Propyl Carbonate by Gas-phase Transesterification

ZHAO Chun-xiang¹, DING Yong-jie¹, ZHAO Tian-sheng^{2*}

(1. *Department of Chemistry, Zhoukou Normal College, Zhoukou 466001, China;*

2. *Key Laboratory of Energy Resources & Chemical Engineering of Ningxia, Ministry-Province Co-cultivated State Key Laboratory Base of Natural Gas Conversion Yinchuan 750021, China)*

Abstract: The $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts with variant loadings for the synthesis of methyl propyl carbonate (MPC) via the gas-phase transesterification of dimethyl carbonate (DMC) with propanol were characterized by means of XRD, N_2 physical adsorption, XPS, NH_3 -TPD and FT-IR of adsorbed pyridine. Experimental results indicated that the Lewis acidic centers on the surface of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ were the catalysis active sites for the reaction, which attributed mainly to Al_2O_3 . TiO_2 as a modified component favored the selective formation of MPC. As the Ti loadings increased, the dispersion of TiO_2 on the surface of Al_2O_3 changed from monolayer to crystal phase and the BET surface areas of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ decreased. The surface acidity of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ was not remarkably influenced while the Lewis acidic amount increased firstly and then decreased slightly. When the Ti loading was 5%, the reaction reached a maximum with the conversion of DMC, the selectivity of MPC of 54.3% and 88.1%, respectively.

Key words: Methyl propyl carbonate; Dimethyl carbonate; Gas phase transesterification; $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst