

碳酸二甲酯和乙酸苯酯合成碳酸二苯酯的研究

—焙烧温度对 MoO_3 催化剂性能的影响

曹平^{1,2}, 杨先贵^{1,3}, 辛阳^{1,3}, 王公应^{1,3,*}

(1. 中国科学院 成都有机化学研究所, 四川 成都 610041;

2. 重庆理工大学 化学化工学院, 重庆 400054;

3. 常州化学研究所 常州市绿色化学和技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 用焙烧法制备了碳酸二甲酯(DMC)与乙酸苯酯(PA)酯交换合成碳酸二苯酯(DPC)反应的正交晶系 MoO_3 催化剂, 并用 N_2 吸附-脱附法(BET)、X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等表征手段, 考察了焙烧温度对催化剂结构和催化性能的影响。结果表明, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的比表面积逐渐减小, 正交晶系 MoO_3 的(110)、(021)晶面强度逐渐减弱, (020)、(040)、(060)晶面强度增强, (021)和/或(110)晶面有利于酯交换反应。过高的焙烧温度, 使得正交晶系 MoO_3 晶体结构发生变化, 催化剂活性降低。另外, 本文通过改变物料投加顺序, 就 MoO_3 催化 DMC 和 PA 合成 DPC 反应机理进行了探索。

关键词: 焙烧温度; MoO_3 ; 碳酸二甲酯; 乙酸苯酯; 碳酸二苯酯; 机理

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

碳酸二苯酯(DPC)是生产聚碳酸酯(PCs)的重要原料, 随着聚碳酸酯需求量的不断增加和酯交换法清洁生产聚碳酸酯技术的推广, DPC 需求量也迅速增加^[1~3]。工业上传统生产 DPC 的光气法因光气剧毒, 已逐渐被淘汰。非光气法生产 DPC 的清洁工艺如碳酸二甲酯(DMC)和苯酚酯交换法、苯酚氧化羰基化法、乙酸苯酯(PA)和 DMC 酯交换法等受到业界广泛关注^[4~9]。其中, 通过引入乙酰基, 以乙酸苯酯(PA)和 DMC 为原料合成 DPC 反应, 因为可以消除 DMC 和苯酚酯交换所受的热力学限制, 可以实现“100%原子利用率”, 符合“原子经济”的要求而具备实现 DPC 清洁生产的良好应用前景^[10, 11]。目前, 用于 PA 和 DMC 反应合成 DPC 所使用的催化剂, 如有机钛酸酯均相催化剂、路易斯酸催化剂、乙酰丙酮氧钛催化剂^[10, 12], 存在不易分离和再生使用等问题, 从而削弱了其工业应用价值。

MoO_3 是一类具有特殊电子结构的化合物, 通常形成类 ReO_3 结构, 以 MoO_6 八面体共角、共棱,

连接形成三维网络结构、二维层状结构或一维链状结构, 使其在催化剂、信息显示与储存、传感器、智能伪装、电池电极等领域具有广阔的应用前景和潜在的应用价值, 成为近年来人们感兴趣的研究领域^[13~16]。前期工作发现, 通过直接焙烧法制备的 MoO_3 催化剂, 用于 DMC 和 PA 酯交换合成 DPC 反应, 显示了良好的催化活性, 且 MoO_3 催化剂易于分离回收, 可以重复再生使用, 具有良好的应用前景^[17]。我们结合 N_2 吸附-脱附法(BET)、X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等表征手段, 进一步考察了焙烧温度对 MoO_3 催化剂结构和性能的影响, 并就 MoO_3 催化 DMC 和 PA 酯交换合成 DPC 反应机理进行了探索。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用直接焙烧法制备催化剂。将适量钼酸铵(AR, 金维城铝业股份有限公司化学分公司)置于坩埚, 在马弗炉中升温焙烧 4 h, 即得 MoO_3 催化

收稿日期: 2011-11-10; 修回日期: 2011-12-18.

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划(2006BAE02B03)资助项目; 江苏省常州市工业科技攻关计划(CE2008091)资助项目;

重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJ110815); 重庆理工大学科研启动基金项目(2010ZD29)。

作者简介: 曹平, 男, 生于1973年, 博士, 讲师. 联系方式: c.p-9@163.com.

* 通讯联系人, Tel: 028-85250005, E-mail: gywang@cioc.ac.cn.

剂. 在 400 ℃、500 ℃、600 ℃ 条件下制备的催化剂分别记为 MoO₃ - 400、MoO₃ - 500、MoO₃ - 600.

1.2 催化剂性能评价

MoO₃ 催化剂性能评价在具有智能温控仪的高压反应釜(250 mL)中进行. 先将原料和催化剂按计量比加入反应釜, 密封后用高纯氮气进行气密性试验, 然后在 常压 150 - 200 ℃ 下进行反应. 反应完毕, 降至室温卸出釜中物料. 反应产物采用岛津 GC - 2010 型气相色谱仪进行分析, FID 检测器, 使用毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × σ0.25 μm).

1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积(BET)测定在全自动物理化学吸附测试仪 (Micromeritics Tristar 3000 型) 上进

行, 以高纯氮气为吸附质, 于液氮温度(- 196 ℃) 下吸附. 测试前样品在真空 300 ℃ 下热处理 3 h.

催化剂 X 射线衍射(XRD)测试在日本理学 D/max - 2500 型 X 射线衍射仪上进行, MoO₃ 催化剂的晶相测试在 Rigaku 公司 D/max 2500 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, λ = 0.154056 nm)上进行.

催化剂表面形貌用日本 JSM - 6360LA 型扫描电镜(SEM)分析, 加速电压为 15 kV.

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能评价结果

实验表明, 不加催化剂时, PA 与 DMC 不发生酯交换反应, 表 1 为不同 MoO₃ 催化剂性能评价结

表 1 焙烧温度对 MoO₃ 催化剂性能的影响

Table 1 Effect of calcination temperature on the catalytic activity of MoO₃

Catalyst	X(DMC) (%)	Selectivity (%)			
		MPC	DPC	MPC + DPC	PhOH
MoO ₃ - 400	73.9	56.5	39.5	96.0	4.0
MoO ₃ - 500	73.5	56.5	39.6	96.1	3.9
MoO ₃ - 600	20.0	62.0	33.5	95.5	4.5
Commercial MoO ₃	16.8	63.0	32.8	95.8	4.2

Reaction conditions; $n(\text{PA}) = 1.0 \text{ mol}$, $n(\text{cat.})/n(\text{PA}) = 0.05$, $n(\text{DMC})/n(\text{PA}) = 1/2$, $t = 7 \text{ h}$, $\theta = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
DMC - dimethyl carbonate, PA - phenyl acetate, MPC - methyl phenyl carbonate, DPC - diphenyl carbonate.
400, 500 and 600 are calcination temperatures of the MoO₃.

果. 由表可知, MoO₃ - 400、MoO₃ - 500 催化剂表现了良好的催化性能, 而 MoO₃ - 600 以及市售 MoO₃ 催化剂的催化性能较差.

2.1.1 催化剂用量对酯交换反应的影响 表 2 为催化剂用量对酯交换合成 DPC 反应的影响. 可以看出, 随着催化剂用量的增加, DMC 转化率和 DPC

表 2 MoO₃ 用量对酯交换合成 DPC 反应的影响

Table 2 Effect of MoO₃ amount on transesterification of DMC and PA to DPC

$n(\text{cat})/n(\text{PA})$	X(DMC) (%)	S(MPC) (%)	S(DPC) (%)	S(MPC + DPC) (%)
0.03	50.0	63.5	32.4	95.9
0.04	65.6	60.5	34.5	95.0
0.05	74.0	56.5	39.5	96.0
0.06	73.8	56.0	39.6	95.6
0.07	74.0	56.0	39.8	95.8

The reaction condition is the same as in table 1, but cat = MoO₃ - 400

选择性均逐渐升高; 当 $(n(\text{cat})/n(\text{PA})) \geq 0.05$ 时, 碳酸二甲酯转化率和 DPC 选择性基本保持不变. 这说明催化剂的适宜用量为 $n(\text{cat})/n(\text{PA}) = 0.05$.

2.1.2 原料配比对酯交换反应的影响 表 3 为原料配比对酯交换合成 DPC 反应的影响. 可以看出,

随着原料中 $n(\text{DMC})/n(\text{PA})$ 的减小(即 PA 的相对增加), DMC 转化率和 DPC 选择性均逐渐升高. 这说明原料 PA 浓度的增加有利于 DMC 的转化和 DPC 的生成. 当原料中 $n(\text{DMC})/n(\text{PA})$ 减小时有利于 DMC 的转化和 DPC 的生成. 但是, 当原料中

表 3 原料配比对酯交换合成 DPC 反应的影响

Table 3 Effect of $n(\text{DMC})/n(\text{PA})$ on transesterification of DMC and PA to DPC

$n(\text{DMC})/n(\text{PA})$	X(DMC) (%)	S(MPC) (%)	S(DPC) (%)	S(MPC + DPC) (%)
1/1	45.0	65.8	25.0	90.8
1/2	74.0	56.2	39.5	95.7
1/4	89.4	55.5	39.5	95.0
1/6	99.0	60.0	39.0	99.0
1/8	98.9	59.8	38.8	98.6

The reaction condition is the same as in table 2, but $n(\text{cat})/n(\text{PA}) = 0.05$

$n(\text{DMC})/n(\text{PA}) \leq 1/6$ 时, DMC 转化率基本保持不变. 因此, $n(\text{DMC})/n(\text{PA}) = 1/6$ 时对合成 DPC 较为适宜.

2.1.3 反应时间对酯交换反应的影响 表 4 为反应时间对酯交换合成 DPC 反应的影响. 可以看出, 随着反应时间的延长, DMC 转化率逐渐升高. 但

表 4 反应时间对酯交换合成 DPC 反应的影响

Table 4 Effect of reaction time on transesterification of DMC and PA to DPC

t (h)	X(DMC) (%)	S(MPC) (%)	S(DPC) (%)	S(MPC + DPC) (%)
2.0	10.0	80.0	16.0	96.0
4.0	30.0	75.6	20.6	96.2
5.0	60.9	58.0	38.0	96.0
6.0	74.0	56.3	39.4	95.7
7.0	73.9	56.6	39.5	96.1

The reaction condition is the same as in table 3, but $n(\text{DMC})/n(\text{PA}) = 1/2$

是, 当 $t \geq 6 \text{ h}$ 时, DMC 转化率及 MPC 和 DPC 的选择性基本保持不变, 说明此时酯交换反应达到了平衡. 因此, 对合成 DPC 适宜的反应时间为 6 h.

2.1.4 反应温度对酯交换反应的影响 表 5 为反应温度对酯交换合成 DPC 反应的影响. 可以看出, 在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度条件下没有发生酯交换反应, 表明此

表 5 反应温度对酯交换合成 DPC 反应的影响

Table 5 Effect of reaction temperature on transesterification of DMC and PA to DPC

$\theta\text{ }(^{\circ}\text{C})$	X(DMC) (%)	S(MPC) (%)	S(DPC) (%)	S(MPC + DPC) (%)
150	0	0	0	0
160	69.0	65.5	30.1	95.6
170	70.2	63.8	31.5	95.3
180	74.0	56.7	39.5	96.2
190	74.6	56.5	39.8	96.3

The reaction condition is the same as in table 4, but $t = 6 \text{ h}$

时 MoO_3 没有活性. 随着温度的升高, DMC 转化率和 DPC 选择性均呈逐渐升高趋势. 当 $\theta \geq 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 酯交换合成 DPC 反应基本都能够达到相应的平衡. 这说明提高反应温度有利于 DPC 的生成. 当 $\theta \geq 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 合成 DPC 反应不再受温度的影响. 因此, 合成 DPC 反应的适宜反应温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.1.5 MoO_3 催化剂重复使用性能考察 表 6 为

MoO_3 催化剂重复使用性能评价结果. 由表 6 可知, MoO_3 催化剂使用 4 次后, 其催化性能下降了近 10% 左右, 当其使用 5 次后 (Run 5) 后, 催化性能大幅度下降, 几乎没有催化活性. 然而, 将 5 次使用后的催化剂于空气气氛下 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧再生, 再生催化剂的性能较之使用过 5 次的催化剂的性能有大副提高, 几乎与新鲜催化剂相当, 且多次

表 6 MoO_3 催化剂重复使用结果
Table 6 Results of reuse of the MoO_3 catalyst

Run	X(DMC) (%)	S(MPC) (%)	S(DPC) (%)	S(MPC + DPC) (%)	S(PhOH) (%)
1	74.0	56.5	39.5	96.0	4.0
2	73.8	56.0	39.8	95.8	4.2
3	72.5	56.0	40.6	96.6	3.4
4	65.6	60.5	35.5	96.0	4.0
5	10.2	64.2	31.4	95.6	4.4
6 ^a	72.5	55.0	40.5	95.5	4.5
7 ^b	72.0	55.2	40.2	95.4	4.6
8 ^c	73.0	55.5	40.0	95.5	4.5

The reaction condition is the same as in table 2, but $t = 6$ h.

- a. Regenerated by calcinations of the used sample of Run 5 at 500 °C for 5h,
- b. Regenerated by calcinations of the used sample of Run 6 at 400 °C for 5 h;
- c. Regenerated by calcinations of the used sample of Run 7 after used 4 times at 400 °C for 5 h.

焙烧再生使用时催化性能基本保持不变，都能够维持相对稳定的催化性能，表明 MoO_3 催化剂具有良好的重复、再生使用性能，且制备方法简单、经济， MoO_3 催化剂是 DMC 与 PA 酯交换合成 DPC 反应的高效催化剂，具有良好的工业化应用前景和价值。

2.2 催化剂 XRD 表征结果

图 1 为不同 MoO_3 催化剂的 XRD 谱. 由图可

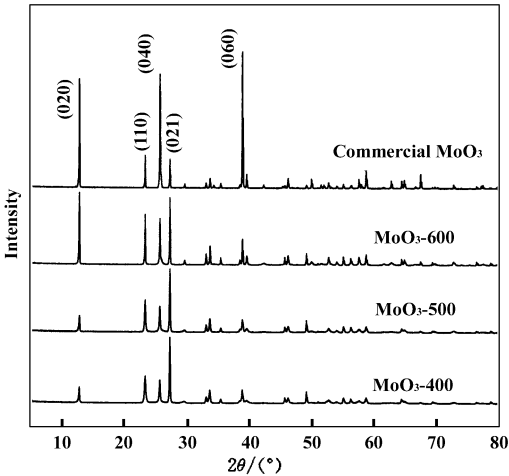


图 1 不同温度焙烧的 MoO_3 催化剂的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of MoO_3 catalysts prepared at different calcination temperatures

见，样品主要衍射峰均位于 12.72° , 23.30° , 25.66° , 27.28° 和 38.94° ，分别对应正交晶系 MoO_3 (020), (110), (040), (021) 和 (060) 晶面 (JCPDS05 - 0508)。经计算，其晶胞参数分别为 $a =$

0.3962 nm , $b = 1.3858\text{ nm}$, $c = 0.3697\text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。随着焙烧温度的升高，样品主要衍射峰强度发生了变化，在 400 和 500 °C 焙烧制得样品的三强峰为 (110), (040) 和 (021) 晶面，(021) 衍射峰最强。在 600 °C 焙烧制得样品的三强峰为 (020), (040) 和 (021) 晶面，其中，(020) 衍射峰最强。而市售 MoO_3 样品三强峰为 (020), (040) 和 (060) 晶面，最强峰为 (060)。可见，(020), (040) 和 (060) 晶面衍射峰相对强度随焙烧温度的升高同步增加，而 (110) 和 (021) 晶面相对强度则同步减弱，且 (021) 晶面相对强度的弱化速度大于 (110) 晶面。同时，在 XRD 谱中没有观察到其它晶系的衍射峰，说明产物为纯正相正交晶系 MoO_3 。综上可见，制备 MoO_3 催化剂的适宜焙烧温度为 400 °C。同时，结合表 1 可知， MoO_3 的催化性能随 (110)、(021) 晶面相对强度的减弱而大幅降低，说明催化剂性能受晶体结构的影响，(021) 或/和 (110) 晶面有利于酯交换反应。

2.3 催化剂 BET 测试结果

表 7 为不同 MoO_3 催化剂的 N_2 吸附 - 脱附 (BET) 测试结果。由表可知，市售 MoO_3 样品的比表面积最小，在 400 °C 和 500 °C 焙烧制得样品的比表面积相差不大，随着焙烧温度的进一步升高，在 600 °C 焙烧制得样品的比表面积降低幅度较大。说明随着焙烧温度的升高，在 600 °C 焙烧制得的 MoO_3 催化剂颗粒可能发生了聚积、长大，使得其比表面积大幅下降，并影响了催化剂的性能。

表 7 不同温度焙烧的 MoO_3 催化剂的比表面积

Table 7 BET results of MoO_3 catalysts prepared at different calcination temperatures

Catalyst	$\text{MoO}_3 - 400$	$\text{MoO}_3 - 500$	$\text{MoO}_3 - 600$	Commercial MoO_3
BET (m^2/g)	34.5	27.0	5.3	3.5

Note: 400, 500 and 600 are calcination temperature of the MoO_3 .

2.4 催化剂 SEM 形貌表征结果

图 2 为不同 MoO_3 催化剂的 SEM 图。从扫描照

片上可以看到, 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的 MoO_3 样品颗粒形貌基本一致, 且分散性比较好。随着煅烧

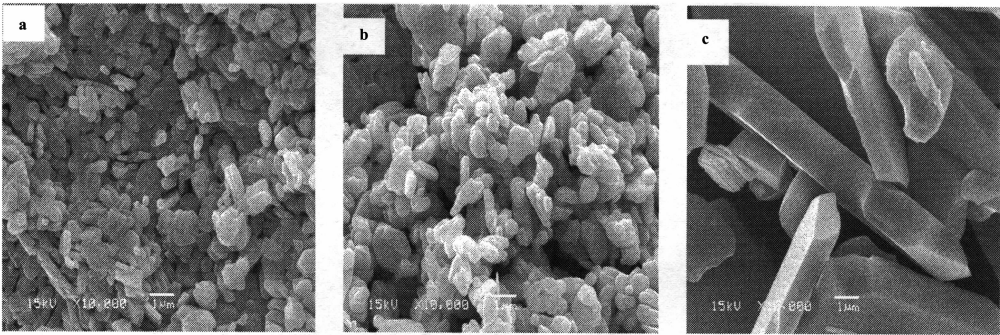


图 2 不同焙烧温度制备 MoO_3 催化剂的扫描照片

Fig.2 SEM micrographs of MoO_3 catalysts with different calcination temperature

a: 400 $^{\circ}\text{C}$; b: 500 $^{\circ}\text{C}$; c: 600 $^{\circ}\text{C}$

温度的升高, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的 MoO_3 颗粒长径比明显增加, 颗粒有所长大, 呈方形, 但没有发生烧结. 当焙烧温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 粒径分布为 100 ~ 300 nm; 温度继续升高到 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, 粒径分布为 100 ~ 500 nm, 颗粒分散性良好, 没有发生烧结, 温度继续升高到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, 粒径分布为 100 ~ 500 nm, 颗粒分散性良好, 没有发生烧结, 但是, 产物颗粒的长径比明显增加. 这可能是温度的升高抑制了 MoO_3 某些晶面的生长, 而促进另一些晶面的生长, 从而使颗粒的长径比发生了明显变化, 并影响了催化剂的性能.

结合表 1、表 7、图 1、图 2 表征测试结果可知, 随着焙烧温度的升高, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧所得催化剂的晶体结构和形貌、比表面积都发生了相应的变化, 并使得催化剂性能的差异, 说明通过焙烧温度的调节, 可以制备具有特殊晶体结构和形貌的 MoO_3 , 并赋予其催化 DMC 和 PA 合成 DPC 的性能.

2.5 MoO_3 催化 DMC 和 PA 合成 DPC 机理初探

Zi - hua Fu 等^[18]研究了 MO_3/SiO_2 催化苯酚和 DMC 酯交换合成 DPC 反应, 提出了可能的反应机理. 认为该反应不是酸碱催化反应, 而是 Mo 物种的配位能力起到了关键性的作用. 对于 DMC 和 PA 酯交换合成 DPC 的反应, 国内外对反应机理的研究报道还是空白. 我们在原料配比、催化剂用量、

反应温度、反应时间等工艺条件相同的情况下, 通过检测改变物料投加顺序所得试验结果(见表 8)来探讨 MoO_3 催化 DMC 和 PA 酯交换合成 DPC 反应的可能机理.

由表 8 可以发现, 在相同的反应条件下, 因为物料的投加顺序不一样, 反应结果也出现了差别. 当催化剂和原料 PA 先于原料 DMC 加入反应釜, 其反应效果最好, 原料 DMC 和 PA 先于催化剂加入反应釜, 其反应效果次之, 而催化剂和原料 DMC 先于原料 PA 加入反应釜, 其反应效果最差. 可能的原因在于:

1) PA 和催化剂先加入反应釜混合时, PA 与催化剂发生相互作用, 催化剂吸附了原料 PA, 形成了配合物, 或者是在反应条件下 PA 与催化剂进一步发生配位, 生成某一中间体并与 DMC 发生相互作用, 进而发生酯交换反应最终生成 DPC.

2) DMC 和催化剂先加入反应釜混合时, DMC 与催化剂发生相互作用, 催化剂吸附了原料 DMC 或者是催化剂溶解于原料 DMC 中形成了一定的强吸附体系, 在反应条件下催化剂与 PA 间的相互作用受到了抑制, 催化剂与 PA 不能生成促进酯交换反应的中间体, 最终使得酯交换反应效果甚差.

3) DMC 和 PA 先加入反应釜混合时, DMC 与 PA 相互混合, 形成一个混合体系, 当加入催化剂

表 8 不同投料顺序对 DMC 和 PA 酯交换反应的影响
Table 8 Effect of different feeding orders on the transesterification of DMC and PA

Steps	X(DMC) (%)	S(MPC) (%)	S(DPC) (%)	S(MPC + DPC) (%)	S(PhOH) (%)
a	74.0	56.5	39.5	96.0	4.0
b	20.0	78.8	13.5	92.3	7.7
c	60.5	64.3	31.5	95.8	4.2

Reaction conditions: $n(\text{PA}) = 0.8\text{mol}$, $n(\text{DMC})/n(\text{PA}) = 1/2$, $n(\text{cat})/n(\text{PA}) = 0.05$, $\theta = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 7\text{ h}$
a. The catalyst and PA were firstly added into the reactor, and DMC added after the mixture of catalyst and PA stirred 30 minutes, and heating reaction.
b. The catalyst and DMC were firstly added into the reactor, and PA added after the mixture of catalyst and DMC stirred 30 minutes, and heating reaction.
c. PA and DMC were firstly added into the reactor, and the catalyst added after the mixture of PA and DMC stirred 30 minutes, and heating reaction.

后，在此混合体中与催化剂间的相互作用存在一定的竞争，而在反应体系中，PA 的相对含量较多，所以，PA 与催化剂的相互作用具有一定的优势，大部分催化剂与 PA 发生了相互作用，形成了配合物或者是在反应条件下 PA 与催化剂进一步发生配位，生成某一中间体并与 DMC 发生相互作用，进而发生酯交换反应最终生成 DPC。同时，由于部分催化剂与 DMC 发生了相互作用，使得 DPC 的收成量受到了一定的影响。

因此，可以推测 MoO₃ 催化 DMC 和 PA 酯交换合成 DPC 反应的可能机理(如图 3)是:MoO₃ 首先

了 MoO₃ 催化 DMC 和 PA 酯交换合成 DPC 反应是 PA 与 Mo 的配位起到了关键作用。

3 结 论

3.1 随着焙烧温度的升高，自制正交晶系 MoO₃ 催化剂的晶体结构(如晶面强度)、催化剂的比表面积、晶体形貌等将发生变化。随着焙烧温度的升高，正交晶系 MoO₃ 催化剂的(110)、(021)晶面强度逐渐减弱，(020)、(040)、(060)晶面强度增强。过高的焙烧温度，使得正交晶系 MoO₃ 晶体形貌发生变化，三氧化钼晶粒的长径比增大，催化剂比表面积大幅减少，催化剂活性降低。MoO₃ 的(021)和/或(110)晶面有利于 DMC 和 PA 酯交换合成 DPC 反应，且 MoO₃ 催化剂可以分离回收、重复再生使用，具有良好的工业化应用前景。

3.2 物料投加顺序对 MoO₃ 催化 DMC 和 PA 合成 DPC 反应具有一定的影响作用。通过改变物料投加顺序，就 MoO₃ 催化 DMC 和 PA 合成 DPC 反应机理进行了合理的探索，并提出了相应的配位反应机理。

参考文献：

[1] Tundo P, Selva M. *Acc. Chem. Res.* [J], 2002, **35** (9):706-716
[2] Kim W B, Joshi U A, Lee J S. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2004, **43**(9):1 897-1 914
[3] Gong J L, Ma X B, Wang S P. *Appl. Cat. A.* [J], 2007, **316**(1):1-21
[4] Toniolo L. *J. Mol. Catal. A* [J], 1999, **139**(2/3): 109-119

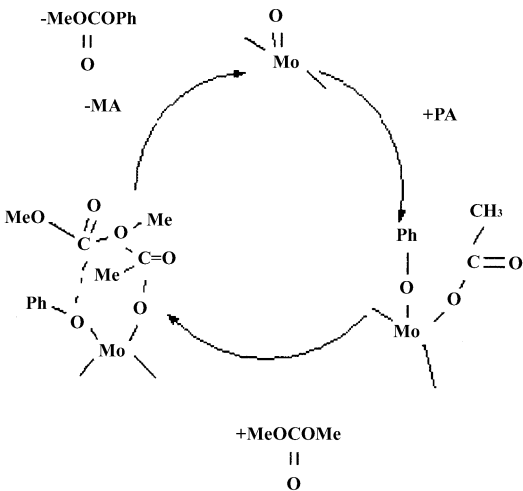


图 3 MoO₃ 催化 DMC 和 PA 合成 DPC 的可能反应机理

Fig. 3 A plausible transesterification mechanism of DMC and PA to DPC catalyzed by MoO₃

与原料 PA 发生了配位作用，在反应条件下进一步生成中间体，然后是 DMC 与中间体发生反应，进而最终合成了 DPC，催化剂得以循环。同时，说明

- [5] Ishii H, Goyal M, Ueda M, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 2000, **65**(1/3): 57–60
- [6] Mei F M, Pei Z; Li G X. *Org. Process Res. & Dev.* [J], 2004, **8**(3): 372–375
- [7] Han Hua-jun(韩华俊), Chen Tong(陈彤), Yao Jie(姚洁), Wang Gong-ying(王公应). *Chin. J. Catal.* (催化学报). [J], 2006, **27**: 7–8
- [8] Luo Shu-wen(罗淑文), Chen Tong(陈彤), Tong Dong-sheng(童东绅), *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报). [J], 2007, **28**: 937–939
- [9] Liu Min(刘敏), Wu Yuan-xin(吴元欣), Du Zhi-ping(杜治平), *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2008, **29**: 489–496
- [10] Cao Ping(曹平), Yang Jian(杨建), Yang Xian-gui(杨先贵), *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报). [J], 2009, **30**(1): 65–68
- [11] Cao Ping(曹平), Yang Xian-gui(杨先贵), Tang Cong-ming(唐聪明), *et al.* *Nat. Gas Chem. Ind.* (天然气化工). [J], 2008, **33**: 43–46
- [12] Illuminati G, Romano U, Tesei R. *US[P]*, 4 182 726. 1980
- [13] Liao H W, W Y F, Zhang Sh Y, Qian Y T. *Chem. Mater.* [J], 2001, **13**(1): 6–8
- [14] Hemant K J, Sabyasachi S. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2001, **40**(23): 5 543–5 546
- [15] Kouta H, Ichiro M, Norimitsu M, *et al.* *Chem. Mater.* [J], 2005, **7**(2): 349–354
- [16] Li Wei Y, Cheng F Y, Tao Zh L, Chen J. *J. Phys. Chem. B.* [J], 2006, **110**(1): 119–124
- [17] Cao Ping(曹平), Yang Xian-gui(杨先贵), Tang Cong-ming(唐聪明), *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报). [J], 2009, **30**(9): 853–855
- [18] Fu Z H, Ono Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1997, **118**(3): 293–299

Effect of Calcination Temperature on Properties of MoO₃ Catalyst for Transesterification of Dimethyl Carbonate and Phenyl Acetate to Diphenyl Carbonate

CAO Ping^{1,2}, YANG Xian-gui^{1,3}, XIN Yang^{1,3}, WANG Gong-ying^{1,3*}

- (1. *Chengdu Institute of Organic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China*;
 2. *School of Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China*;
 3. *Changzhou Key Laboratory of Green Chemistry & Technology, Changzhou Institute of Chemistry, Changzhou 213164, Jiangsu, China*)

Abstract: Molybdenum trioxide catalyst for the transesterification of phenyl acetate (PA) and dimethyl carbonate (DMC) to diphenyl carbonate (DPC) was prepared by a calcining method. The structure and catalytic properties of the catalyst synthesized at different temperatures were characterized by N₂ absorption–desorption (BET), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). The results showed that, the catalyst had an orthorhombic structure, with the increase of calcination temperature, the specific surface area of the catalyst was decreased, the diffraction intensity of the (110) and (021) faces decreased, and the diffraction intensity of the (020), (040), and (060) faces increased, and the face (021) and/or (110) are/is favorable to the transesterification of DMC and PA to DPC. And too high calcination temperature would deteriorate the structure and catalyst activity. Furthermore, a plausible mechanism for the transesterification of DMC and PA to DPC catalyzed by MoO₃ was proposed by changing the feeding order of the materials and catalyst.

Key words: calcination temperature; molybdenum trioxide; dimethyl carbonate; phenyl acetate; diphenyl carbonate; mechanism