

铈锰/硅基气凝胶载体的制备及其在合成碳酸二苯酯中的应用

洪超, 徐潮, 苏伟, 吕庆阳, 彭梦, 袁华*

(武汉工程大学 化学与环境工程学院 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 分别采用原位合成法、浸渍法制备不同组成的铈锰/硅基气凝胶载体, 利用 XRD、BET、TEM、EDS、FT-IR 等手段对其结构进行表征。结果表明: 采用浸渍法制备的铈锰/复合硅基气凝胶, 铈锰金属氧化物为纳米尺寸颗粒, 孔道保留较为完整。以苯酚催化氧化羰基化合成碳酸二苯酯反应, 考察了铈锰/硅基复合气凝胶载体载钯催化剂的催化性能, 结果表明以浸渍法制备组分为 $m(\text{Ce}+\text{Mn})/m(\text{SiO}_2)=20\%$ 载钯催化剂, 在反应压力 5 MPa、反应温度 75 ℃、反应时间 6 h 时, 碳酸二苯酯单程收率可达 21.58%, 选择性为 99.27%。

关键词: 硅气凝胶; 铈锰复合氧化物; 催化氧化; 碳酸二苯酯

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

碳酸二苯酯(DPC)是制备通用工程塑料聚碳酸酯的重要中间体, 广泛应用于化工、机械制造、电子通讯、医疗卫生等相关领域。合成 DPC 主要有光气法、酯交换法和氧化羰基化法。其中氧化羰基化法由于具有原料易得、工艺简单、原子利用率高等特点, 最具工业开发价值^[1-3]。目前研究的催化剂主要有均相 Pd 配合型和非均相负载 Pd 型催化剂^[4-7], 由于均相型催化剂很难从反应产物和溶剂的混合物中分离出来, 目前的热点是高活性、高选择性、易分离的非均相催化剂的研究, 其核心问题是有助于提升主活性组分催化性能的助催化剂和载体的选择优化。载体的物理结构和化学特性与催化剂的催化活性相关联, 选择具有较高比表面积和合适孔隙体积的载体可以使更多活性物种和反应物发生反应, 改善传质传热性能, 此外中孔的限制作用有避免烧结的优点, 在反应过程中有利于催化剂催化性能的提高^[8-9]。

复合硅气凝胶具有低密度、高比表面、高孔隙率、3D 网络结构等特性, 拥有的中孔结构限制了金属氧化物的晶粒大小, 高比表面积可以使活性组分和金属助剂实现在载体上的高分散分布, 可以为负载的活性组分提供更多催化活性位点, 同时硅气凝

胶拥有的化学稳定性和热稳定性让其在催化领域得到了越来越多的应用^[10-14]。金属/硅基复合气凝胶的制备以原位法和浸渍法的制备过程简单、原料易得、容易控制而更具有应用开发前景。

分别采用原位合成法和浸渍法在常压干燥的条件下制备不同的金属/硅基复合气凝胶载体, 并对不同制备方法、不同组成得到的金属/硅基复合气凝胶的结构进行分析, 负载活性组分 Pd 后制备负载钯金属硅基复合气凝胶催化剂, 探讨以硅气凝胶载体为特征的不同催化剂对苯酚氧化羰基化合成碳酸二苯酯反应催化性能的影响, 为非均相催化苯酚氧化羰基化合成碳酸二苯酯工艺的开发提供基础。

1 实验部分

1.1 铈锰/硅基气凝胶的制备

参考文献[15]制备 CuO/SiO₂ 气凝胶的步骤方法, 分别用原位法和浸渍法制备出铈锰不同加入量的铈锰/硅基气凝胶。

1.1.1 原位法 按照铈和锰元素的质量总和(其中铈锰摩尔比为 1:1)与二氧化硅质量(以正硅酸乙酯(TEOS)中硅源计算)分别为 10%、20%、40%、60%的比例, 称取硝酸锰和硝酸铈溶于无水

收稿日期: 2017-08-03; 修回日期: 2017-07-10.

基金项目: 国家自然科学基金(51474160), 湖北省自然科学基金(2016CFA079) (The National Natural Science Foundation of China(51474160), Hubei Natural Science Foundation(2016CFA079)).

作者简介: 洪超(1992-), 男, 硕士生, E-mail: 1028696653@qq.com (Hong Chao(1992-), male, Master candidate).

* 通讯联系人, 袁华, 教授, Tel: 027-87195680, E-mail: yuanhua@wit.edu.cn

乙醇并分步加入前驱体, 并使乙醇: TEOS: 去离子水: N,N-二甲基甲酰胺最终摩尔比浓度为 3: 1: 6: 0.8, 其中用硝酸调节溶液 pH 为 3 左右于 50 ℃ 恒温搅拌 6 h 后将溶胶倒入培养皿, 常温放置形成醇凝胶后继续老化 12 h, 然后在 40 ℃ 恒温下分别用无水乙醇、TEOS 和无水乙醇的混合溶液(体积比为 1: 1)各浸泡一天, 并重复一次共 4 次溶剂置换. 将老化后的凝胶用无水乙醇洗涤 3 次, 在 40 ℃ 下干燥 12 h, 70 ℃ 下干燥 48 h, 在 500 ℃ 下焙烧 4 h 所得样品分别记为 S-10、S-20、S-40、S-60.

1.1.2 浸渍法 在以相同方法制备的纯硅气凝胶粉末样品(标记为 SA)中, 逐滴加入硝酸铈、硝酸锰混合溶液, 超声 20 min 后陈化 24 h, 并 110 ℃ 烘干 12 h, 最后在 500 ℃ 下焙烧 4 h 得到不同的催化剂载体, 组成类似于原位法制得 I-10、I-20、I-40、I-60.

1.2 催化剂的制备

选用 PdCl_2 作为活性 Pd 源, Pd 负载量为载体质量的 0.5%. 准确称取所需质量的 PdCl_2 , 加入一定体积的去离子水中, 用盐酸调 pH 值直到 PdCl_2 完全溶解形成棕色溶液, 加入载体搅拌 30 min 后用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节至 pH 值为 9~10, 搅拌 30 min 后滤出载体, 用去离子水洗涤 3 次, 在烘箱 110 ℃ 烘干 12 h 后, 在马弗炉中 300 ℃ 焙烧 3 h 制得催化剂.

1.3 载体及催化剂的表征

用德国布鲁克 AXS 公司 D8 ADVANCE X 射线衍射仪进行 XRD 测试, 测试条件为: Cu K α 射线源, 管电压 30 kV, 管电流 20 mA, 广角扫描范围 10°~80°; 用美国 Quantachrome 公司 NOVA 2000e 比表面积与孔隙吸附仪进行 BET 测试; TEM 测试使用美国 FEI 公司的 Tecnai-G220-TWIN 型透射电子显微镜; X 射线衍射能谱测试用德国布鲁克公司 QUANTAX 系列能谱仪进行检测; 使用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Nicolet 6700 FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪进行 FT-IR 检测.

1.4 催化剂活性评价

在 250 mL 高压间歇反应釜中投入溶有 7.5 g 苯酚的二氯甲烷 50.0 mL, 2.0 g 4 A 分子筛、催化剂 1.0 g 及正四丁基溴化铵 1.0 g; 通入 O_2 和 CO 至釜内总压力为 5.0 MPa(其中 CO 和 O_2 体积比为 93: 7), 保持搅拌转速 600 r/min 在 75 ℃ 反应 6 h; 反应完成后过滤分离出固相催化剂并得到反应液.

采用 GC-2014 型气相色谱(日本 SHIMADZU 公司)为检测仪器, 先调节减压阀使载气氢气压力为 0.5 MPa, 调节柱箱温 220 ℃、进样温度 250 ℃、辅助温度 300 ℃, 待升温完毕后调节减压阀使空气压力为 0.3 MPa, 氢气 0.3 MPa. 进样反应液取 0.1 μL 并用氢火焰检测器(FID)进行分析检测. 分析气相色谱的谱图得到釜液含有的物料种类和质量分数, 根据相关反应方程式计算出催化剂的 DPC 收率和选择性.

2 结果和讨论

2.1 原位法和浸渍法制备硅基复合载体表征

原位法和浸渍法分别制备的 S-20 和 I-20 样品的 XRD 图谱如图 1 所示. S-20 样品在 2θ 角大约

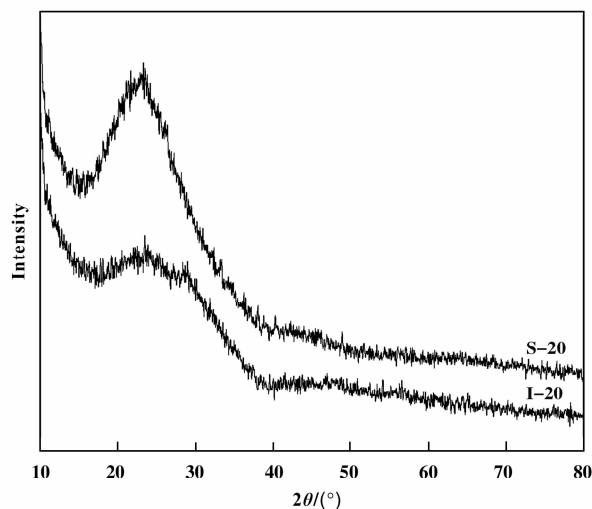


图 1 S-20 和 I-20 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of sample S-20 and I-20

22°左右有弥散的宽峰, 说明载体中 SiO_2 主要以无定型的二氧化硅存在^[16], 一方面样品 S-20 在复合气凝胶制备的多次溶剂置换过程中, 金属溢出凝胶造成铈锰元素含量偏低, 另一方面铈锰金属氧化物在微观结构上主要以粒子附着在硅基气凝胶的网络结构上, 造成原位法制备的样品 S-20 的 XRD 图中未出现铈锰氧化物的衍射峰. 样品 I-20 在 2θ 角大约 22°左右有弥散的宽峰, 宽峰强度比样品 S-20 的较弱, 推测样品 I-20 比 S-20 有较多的金属进入气凝胶孔道, 又由于 I-20 含有的铈锰金属氧化物为非晶态均匀分散在载体上, 相应的 XRD 谱图上也未出现明显铈锰金属氧化物的衍射峰.

原位法和浸渍法分别制备的样品 S-20 和 I-20

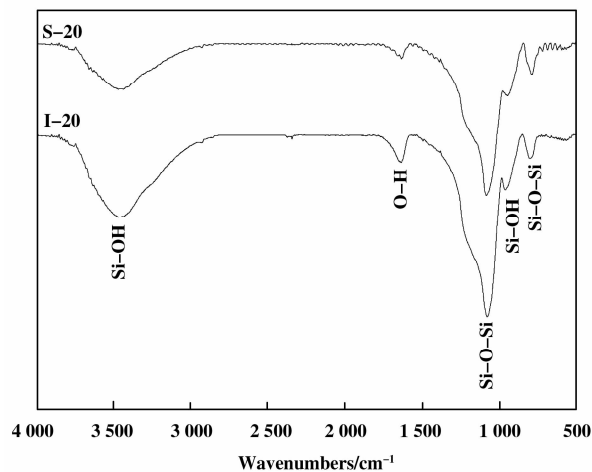


图 2 S-20 和 I-20 样品 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of S-20 and I-20 samples

的红外光谱图如图 2 所示. 样品 S-20 和 I-20 在 $1\,100$ 、 800 、 470 cm^{-1} 处都有吸收峰, 分别由无定型 SiO_2 中 Si-O-Si 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动以及弯曲振动引起的^[16]; 在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的吸收峰为吸附水的弯曲震动峰; 在 $3\,480\text{ cm}^{-1}$ 和 940 cm^{-1} 附近出现的吸收峰归于 Si-OH 的震动吸收峰, 说明样品 S-20 和 I-20 都是亲水性气凝胶, 且样品 I-20 中含有的 -OH 比 S-20 多, 载体表面含有较多的 Si-OH 有利于金属的分散^[17], 钵锰氧化物在硅气凝胶载体上的均匀分散有助于增加活性位点从而提升催化性能.

原位法和浸渍法分别制备的样品 S-20 和 I-20 吸附脱附曲线如图 3 所示. 根据 IUPAC 气体吸附等

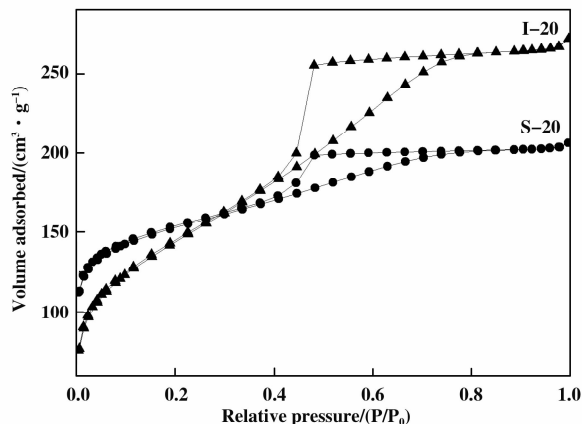


图 3 S-20 和 I-20 样品的 N_2 吸附脱附曲线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of sample S-20 and I-20

温线的分类标准^[18], S-20 和 I-20 的吸附脱附曲线

属于第 IV 型, 在相对压力为 $0.4 \sim 0.8$ 之间有台阶存在, 是由毛细管凝聚现象引起的 H2 型滞后环, 滞后环形状表明气凝胶具有墨水瓶孔道结构. 由表 1 可知样品 S-20 的比表面积、孔体积和孔径都小

表 1 复合气凝胶比表面积、孔径、孔容数据

Table 1 Specific surface area、pore size、pore volume of composite silica aerogels

Sample	BET/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size /(nm)	Pore volume /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
S-10	492	2.78	0.35
S-20	420	2.56	0.31
S-40	371	2.38	0.26
S-60	316	2.25	0.23
I-10	589	3.32	0.49
I-20	509	3.30	0.42
I-40	431	3.29	0.33
I-60	339	3.31	0.26

于 I-20, 是由于原位法制备的样品 S-20 在常压干燥过程中, 样品含有的金属使凝胶网络的毛细管力增大, 造成气凝胶干燥收缩和体积减小, 部分孔道坍塌和消失. 载体拥有较大的比表面积和孔体积可以有助于活性组分的分散, 合适的孔径有利于原料的吸附和产物的脱附.

样品 S-20 和 I-20 的 TEM 图和 EDS 图分别如图 4 中 a、b 所示.

由图 4a 透射电镜图可知, 样品 S-20 为原位法合成钵锰/硅基复合气凝胶载体, 在溶胶凝胶反应过程中金属易形成金属簇, 金属氧化物发生团聚现象, 粒子粒径较大, 且分布不均匀. 由图 4b 电镜图可知通过浸渍法制备的 I-20 样品, 载体上钵锰金属氧化物为纳米尺寸颗粒且分散均匀, 气凝胶的限域空间有助于金属氧化物高度分散以及限制晶粒的增长, 形成稳定的纳米晶粒^[19-21]. 从 EDS 测试结果可知, 当载体组分为 $m(\text{Ce}+\text{Mn})/m(\text{SiO}_2) = 20\%$ 时, 原位法制备的钵锰/硅基复合气凝胶载体 S-20, 钵和锰元素在载体中含量分别为 1.57% 、 2.49% , 由于在复合气凝胶制备的多次溶剂置换过程中金属溢出凝胶, 造成气凝胶载体中金属含量远低于初始加入量. 而通过浸渍法制备钵锰/硅基复合气凝胶 I-20, 钵和锰元素在载体中含量分别为 12.23% 、 5.02% , 与理论值 (钵和锰质量分数分别为 11.97% 、 4.70%) 接近.

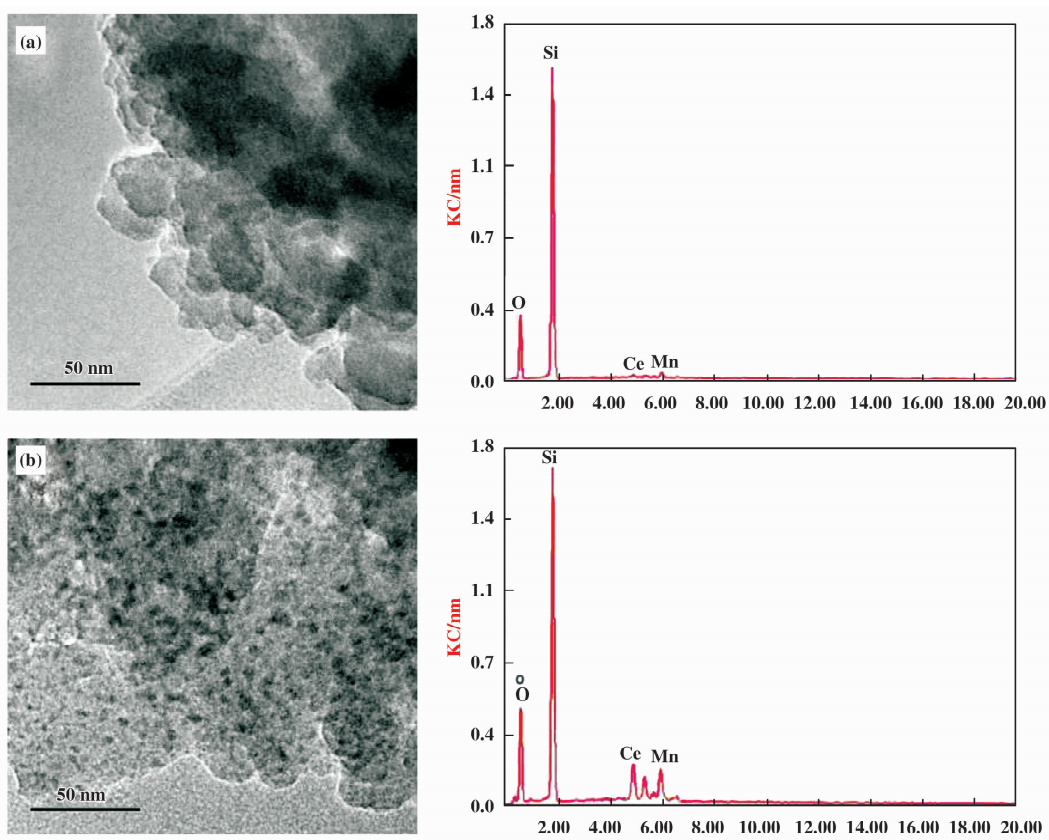


图 4 样品 S-20 和 I-20 的 TEM 图及 EDS 图

Fig. 4 TEM images and EDS images of sample (a) S-20; (b) I-20

不同组分铈锰复合气凝胶载体的比表面积、孔径、孔容数据如表 1。从表 1 数据可知，采用原位法制备复合气凝胶时，随着铈锰质量分数的增加，载体比表面积和孔体积下降，平均孔径减小。主要是由于常压干燥过程中，虽有部分金属在溶剂置换过程中流失，样品含有越多的金属就越容易使凝胶干燥时受到的毛细管力变大，干燥应力变强更容易使凝胶收缩、部分孔道坍塌和消失，造成比表面积和孔容下降。而采用浸渍法制备复合气凝胶，随着铈锰加入量的增加，硅气凝胶网络结构稳定性保持较好，平均孔径基本不发生变化，而比表面积和孔体积减少是由于越来越多金属进入气凝胶孔道中。因而以浸渍法制备复合载体既拥有较为完整的孔道结构，并且孔径分布较窄。

2.2 浸渍法制备不同 Ce-Mn/SiO₂ 质量比的载体

以浸渍法分别制备 Ce-Mn/SiO₂ 质量比为 10%、20%、40%、60% 的样品的 XRD 谱图如图 5 所示。随着 Ce-Mn/SiO₂ 质量比的增加，二氧化硅在 2θ 角大约 22°左右出现的宽峰强度减弱，由于铈锰氧化物进入硅气凝胶孔道的含量增加，逐渐出现占

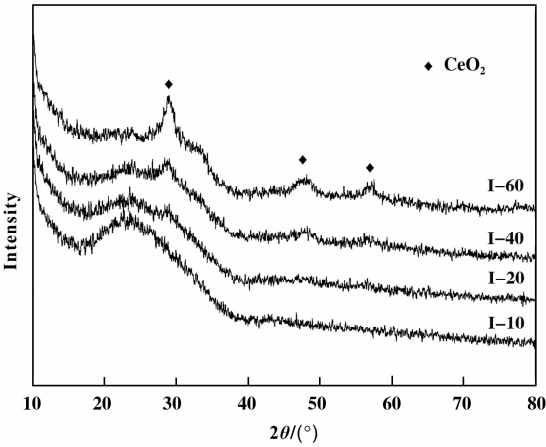


图 5 浸渍法制备不同 Ce-Mn/SiO₂ 质量比样品的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of the samples under impregnation at differernt mass of Ce-Mn/SiO₂

据和阻塞孔道的现象^[22]。当 Ce-Mn/SiO₂ 质量比较低时，样品 I-10 和 I-20 的 XRD 图谱中没有出现明显的铈锰金属氧化物衍射峰，表明这两种载体含有的铈锰金属氧化物在载体上均匀分散。当 Ce-Mn/

SiO₂ 质量比升高至 40% 和 60% 时, 样品 I-40 和 I-60 在 XRD 谱图的 $2\theta = 28.7^\circ$, 47.7° , 56.5° 出现 3 个衍射峰, 与 PDF 卡片库中 CeO₂ 的标准谱图 (JCPDS 34-0394) 其中 3 个强衍射峰的位置吻合, 衍射峰强度样品 I-40 < I-60, 说明随着 Ce-Mn/SiO₂ 质量比的增加, 铈锰金属氧化物晶粒逐渐聚集长大, 样品的结晶度越高. 结果表明, 以适量的铈锰制备复合气凝胶可以使铈锰氧化物晶粒在载体上保持较小粒径, 减少铈锰金属氧化物的聚集, 进而提升催化性能.

通过浸渍法以质量比分别为 10%、20%、40%、60% 得到的 Ce-Mn/SiO₂ 的样品 N₂ 吸附脱附曲线如图 6. 根据 IUPAC 气体吸附等温线的分类标准^[18], 4 个样品的 N₂ 吸附等温线都属于第 IV 型, 滞后环的形状都反应出 4 个样品都具有墨水瓶孔道结构. 由表 1 可知随着 Ce-Mn/SiO₂ 质量比的增加, 平均孔径基本不变, 而比表面积和孔体积逐渐减小, 结果表明当越来越多铈锰双金属进入硅基气凝胶的孔道表面, 会逐渐占据气凝胶孔道, 造成孔道堵塞以至于比表面积和孔体积减小. 随着铈锰金属氧化物在载体上一定质量比范围内的增加, 有利于提高催化性能, 而当铈锰在载体上含量过大, 会导

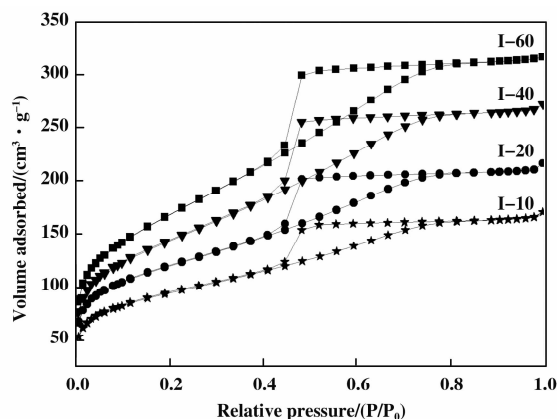


图 6 浸渍法制备不同 Ce-Mn/SiO₂ 质量比样品的 N₂ 吸附脱附曲线图

Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of the samples prepared by impregnation method at different mass of Ce-Mn/SiO₂

致载体比表面积和孔体积急剧下降, 堵塞较多孔道, 较大地影响原料的吸附和产物的脱附, 降低催化活性.

以浸渍法制备铈锰双金属与二氧化硅质量比为 10%、20%、40%、60% 的样品的 TEM 图分别如图 7 的 a、b、c、d 所示. 由图 a、b 可知当 Ce-Mn/

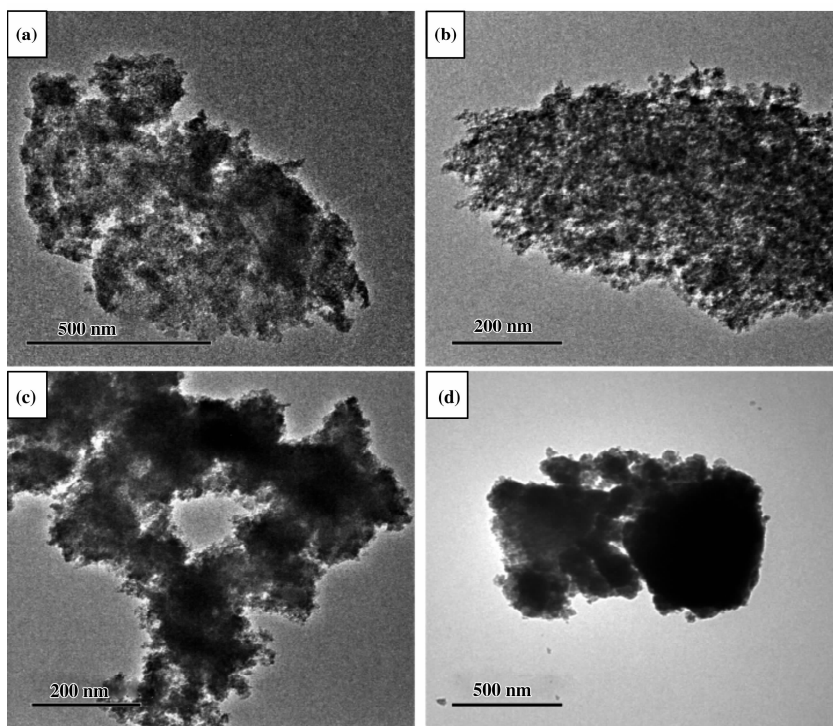


图 7 浸渍法制备不同 Ce-Mn/SiO₂ 质量比样品的透射电镜图

Fig. 7 TEM images of the samples by impregnation method at different mass of Ce-Mn/SiO₂,

(a) I-10; (b) I-20; (c) I-40; (d) I-60

SiO₂ 的质量比较低时, 铈锰氧化物在硅气凝胶孔道结构分布均匀, 粒子粒径较小. 由 c 图可知, 金属铈锰加入量达到 40%, 铈锰金属氧化物开始慢慢团聚, 晶粒开始增大. 由 d 图可知, 当金属铈锰加入量达到 60% 时, 铈锰金属氧化物晶粒变大且大量团聚, 且在硅基气凝胶上分布不均匀, 占据并堵塞较多硅基气凝胶孔道. 由此可知当 Ce-Mn/SiO₂ 的质量比小于 20% 到 20% 时, 铈锰氧化物颗粒较小, 均匀分散在载体孔道表面, 当 Ce-Mn/SiO₂ 的质量比大于 20% 时, 铈锰金属氧化物晶粒开始聚集长大, 发生明显的团聚现象, 较大地影响硅气凝胶结构性能.

2.3 催化活性测试与评价

采用原位法和浸渍法制备而成的 S-10、S-20、S-40、S-60 和 I-10、I-20、I-40、I-60 以及纯硅气凝胶(SA), 经负载质量分数 0.5% Pd 后用于催化苯酚氧化羰基化合成 DPC 反应中, 分别得到 DPC 收率和选择性结果如表 2 所示. 结果表明浸渍法得到的载体及其负载 Pd 催化剂的催化性能优于原位法, Pd/SA 催化剂得到 DPC 收率仅为 2.57%.

表 2 原位法、浸渍法所得催化剂的 DPC 收率
Table 2 DPC yields of catalysts prepared by the methods of in-situ and impregnation methods

Sample	Yield of DPC /%	Selectivity /%
Pd/S-10	4.37	99.17
Pd/S-20	6.31	99.21
Pd/S-40	5.63	99.25
Pd/S-60	4.26	99.19
Pd/I-10	10.28	99.31
Pd/I-20	21.58	99.27
Pd/I-40	18.63	99.25
Pd/I-60	15.74	99.29
Pd/SA	2.57	99.25

通过原位法制备 4 个样品中 Pd/S-20 催化活性最高, DPC 收率为 6.31%, Pd/S-60 活性最低, DPC 收率为 4.26%, 原位法制备的催化剂催化活性较为接近, DPC 产率都比较低下. 主要原因是通过原位法所制备的载体, 孔道收缩和塌陷, 造成载

体比表面积和孔体积减小, 不利于原料的吸附和产物的脱附; 同时由于溶剂置换过程造成金属流失, 铈锰氧化物在载体上分布不均匀, 发生明显团聚现象, 催化剂催化性能较差, 与表征结果相一致.

浸渍法得到的 4 个样品 I-10、I-20、I-40、I-60 及其催化剂应用于氧化羰基化合成碳酸二苯酯的反应中, DPC 收率分别为 10.28%、21.58%、19.63%、15.74%. 浸渍法所制备的载体中气凝胶孔道保留完整, 拥有较大比表面积和孔体积, 为催化剂提供了较多活性位点; 而且复合气凝胶表面又富含较多 Si-OH, 使铈锰氧化物能够高度分散在载体上, 粒子粒径较小, 让催化剂具有较好的氧储存和表面氧传递能力. 在氧化羰基化合成碳酸二苯酯的反应中, 一分子 DPC 分子的产生伴随着一分子 Pd²⁺ 还原成 Pd⁰, 铈锰氧化物作为金属助剂在氧化羰基化反应中促进 Pd⁰ 到 Pd²⁺ 的转化^[4], 双金属铈锰的协同效应增强了催化剂的氧化还原性, 促进了催化剂催化性能的提高. 当 Ce-Mn/SiO₂ 质量比 10% 和 20% 时, 铈锰金属氧化物在载体上保持高度均匀分散, 当催化剂中含有较多的铈锰氧化物有助于催化反应持续地进行. 随着 Ce-Mn/SiO₂ 质量比的增加到 20% 以上时, 如样品 I-40 和 I-60 含有的铈锰金属氧化物晶粒逐渐长大, 逐渐聚集团聚并堵塞孔道, 比表面积和孔体积急剧减小, 导致活性位点减少的同时不利于原料的吸附和产物的脱附, 降低了催化剂的催化性能. 用浸渍法制备 4 个催化剂中 Pd/I-20 显现出较高催化活性, DPC 收率为 21.58%.

2.4 催化剂的寿命考察

反应混合物过滤, 固体催化剂用乙醇洗涤 3 次后干燥, 在 300 °C 下焙烧 3 h 后做重复性实验, 3 次循环使用的催化剂催化性能如表 3 所示.

表 3 催化剂 Pd/I-20 重复使用的催化性能
Table 3 Catalytic activities of the Pd/I-20 used for three times

Sample	Yield of DPC /%	Selectivity /%
I-20-1	21.58	99.27
I-20-2	20.83	99.25
I-20-3	19.57	99.28

从表 3 可知, 随着催化剂重复使用次数的增

加, DPC 的收率略有下降, 选择性都保持在 99% 以上, 表明催化剂有较好的稳定性. 由于在非均相有机反应中催化剂可能出现积碳等因素, 会导致 DPC 收率降低^[6].

3 结论

分别用原位法、浸渍法制备的复合铈锰/硅基气凝胶载体, 通过 XRD、FT-IR、BET、TEM、EDS 等表征及催化活性评价结果表明, 采用原位法制备复合气凝胶孔道易收缩和塌陷, 金属容易在溶剂置换过程中流失, 得到的载体及其负载 Pd 催化剂应用于催化苯酚氧化羰基化合成 DPC 反应, DPC 收率最高仅为 6.31%. 浸渍法是在常压干燥条件下进行的, 制备过程安全可控, 适合批量生产, 所得硅基复合气凝胶载体孔道保留完整, 在一定金属含量范围内载体拥有较大比表面积和孔体积的同时, 金属氧化物粒子较小且分散均匀, 当 Ce-Mn/SiO₂ 质量比为 20% 时得到的载体及其负载 Pd 催化剂具有较好的催化活性, DPC 收率达到 21.58%, 选择性为 99.27%.

参考文献:

- [1] Gong J, Ma X, Wang S. Phosgene-free approaches to catalytic synthesis of diphenyl carbonate and its intermediates[J]. *Appl Catal, A-Gen*, 2007, **316**(1): 1–21.
- [2] Takagi M, Miyagi H, Yoneyama T, et al. Palladium-lead catalyzed oxidative carbonylation of phenol[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1998, **129**(1): L1–L3.
- [3] Hu Y, Yang X, Cao S, et al. Effect of the dispersants on Pd species and catalytic activity of supported palladium catalyst[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **400**: 148–153.
- [4] Liu Hua-qing(刘华庆), Yang Zhou(杨洲), Pan Qiao(潘巧), et al. Application of pd-diphenylphosphino complexes in the synthesis of diphenyl carbonate by catalytic oxidation of phenol(Pd-二苯膦基配合物在苯酚催化氧化羰基化合成碳酸二苯酯中的应用)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(2): 124–130.
- [5] Yang X, Han J, Du Z, et al. Effects of Pb dopant on structure and activity of Pd/K-OMS-2 catalysts for heterogeneous oxidative carbonylation of phenol[J]. *Catal Commun*, 2010, **11**(7): 643–646.
- [6] Yin C, Zhou J, Chen Q, et al. Deactivation causes of supported palladium catalysts for the oxidative carbonylation of phenol[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2016, **424**: 377–383.
- [7] Yang X, Yin C, Han J, et al. Effect of oxygen species on the liquid product distribution in the oxidative carbonylation of phenol over Pd/M-OMS-2 catalysts[J]. *React Kinet Mech & Catal*, 2016, **117**(1): 269–281.
- [8] Xiaoy Z, Mei r L, Hong r L, et al. In situ preparation of Ni nanoparticles in cerium-modified silica aerogels for cooking- and sintering- resistant dry reforming of methane[J]. *New J Chem*, 2017, **41**(12): 4869–4878.
- [9] Wang Xiao-yu(王晓宇), Gao Peng-fei(高鹏飞), Gao Chun-guang(高春光), et al. Esterification of maleic anhydride with butanol over tin tetrachloride supported on silica aerogels catalyst(SiO₂ 气凝胶负载无水四氯化锡催化顺酐与正丁醇酯化反应的研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26**(1): 39–45.
- [10] Fabrizioli P, B rgi T, Baiker A. Manganese oxide-silica aerogels: Synthesis and structural and catalytic properties in the selective oxidation of NH₃[J]. *J Catal*, 2002, **207**(1): 88–100.
- [11] Amiri T Y, Moghaddas J. Cogeled copper-silica aerogel as a catalyst in hydrogen production from methanol steam reforming[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, **40**(3): 1472–1480.
- [12] Yu P J, Hsieh C C, Chen P Y, et al. Highly active and reusable silica-aerogel-supported platinum-cobalt bimetallic catalysts for the dehydrogenation of ammonia borane[J]. *Rsc Adv*, 2016, **6**(113): 112109–112116.
- [13] Domínguez M, Taboada E, Idriss H, et al. Fast and efficient hydrogen generation catalyzed by cobalt talc nanolayers dispersed in silica aerogel[J]. *J Mater Chem*, 2010, **20**(23): 4875–4883.
- [14] Najafpour M M, Salimi S, Madadkhani S, et al. Nanostructured manganese oxide on silica aerogel: A new catalyst toward water oxidation[J]. *Photosynth Res*, 2016, **130**(1/3): 225–235.
- [15] Zhu Ting-liang(朱庭良), Li Gui-an(李贵安), Ye lu-yuan(叶录元), et al. Effect of DMF and heat treatment on the copper-doped silica nanocomposite aerogel prepared by ambient drying(DMF 及热处理对常压制备 Cu 掺杂 SiO₂ 纳米复合气凝胶的影响)[J]. *Acta Phys-chim sin*(物理化学学报), 2009, **25**(1): 126–130.
- [16] Amiri T Y, Moghaddas J, Khajeh S R. Silica aerogel-supported copper catalyst prepared via ambient pressure drying process[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2016, **77**(3): 627–635.
- [17] Yu Jun(俞俊), Mao Dong-sen(毛东森), Guo Qiang-sheng(郭强胜), et al. Effect of calcination temperature of monodispersed SiO₂ on the performance of Rh-based

- catalysts for CO hydrogenation(单分散 SiO₂ 的焙烧温度对 Rh 基催化剂上 CO 加氢反应性能的影响)[J]. *Acta Phys-chim sin*(物理化学学报), 2012, **28**(3): 667–673.
- [18] Ameen K B, Rajasekar K, Rajasekharan T, *et al.* The effect of heat-treatment on the physico-chemical properties of silica aerogel prepared by sub-critical drying technique[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2008, **45**(1): 9–15.
- [19] Zou Chong(邹冲), Dai Yong(戴勇), Fei Zhao-yang(费兆阳), *et al.* Synthesis of efficient CuO-CeO₂ catalysts in limited nanospace for HCl oxidation(限域纳米空间制备高效 HCl 氧化 CuO-CeO₂ 催化剂)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(3): 238–245.
- [20] Prieto G, Shakeri M, Jong K P D, *et al.* Quantitative relationship between support porosity and the stability of pore-confined metal nanoparticles studied on CuZnO/SiO₂ methanol synthesis catalysts[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**(3): 2522–2531.
- [21] Prieto G, Meeldijk J D, Jong K P D, *et al.* Interplay between pore size and nanoparticle spatial distribution: Consequences for the stability of CuZn/SiO₂ methanol synthesis catalysts[J]. *J Catal*, 2013, **303**(7): 31–40.
- [22] Wang Jun-feng(王俊丰), Shen Jian(沈健), Ren Zi-qiang(任铁强). Preparation of Ce-SBA-15 catalyst and its performance on phenol alkylation with methanol(Ce-SBA-15 的制备及其苯酚甲醇烷基化性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(6): 523–531.

Preparation of Cerium-Manganese Composite Aerogel Supports and the Application in the Synthesis of Diphenyl Carbonate

HONG Chao, XU Chao, SU Wei, LU Qing-yang, PENG Meng, YUAN Hua^{*}

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Cerium-manganese composite silica aerogel carriers were prepared by in-situ synthesis and impregnation methods respectively. The samples were characterized by XRD, FT-IR, BET, TEM and EDS methods. The results showed that cerium-manganese oxide particles in silica aerogel carriers prepared by impregnation were in nano-size and those composite carriers remained intact pore. The catalytic performance for corresponding palladium-supported catalysts were investigated on the synthetic reaction of dipenyl carbonate by catalytic oxidation of phenol. The catalytic activity of Pd/20% (Ce+Mn)-SiO₂ under impregnation was much higher, over which the single pass yield of DPC reached 21.58% with selectivity above 99.27% under a total pressure of 5 MPa at 75 °C for 6 h.

Key words: silica aerogels; cerium-manganese composite oxide; catalytic oxidation; diphenyl carbonate