

沉淀法制备 Zn-Ce 复合氧化物催化尿素与甲醇合成碳酸二甲酯

尹爽, 刘珊珊, 孙倩, 孙晓艺, 张新堂*
(山东科技大学化学与生物工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要:利用高压釜式反应器探究尿素与甲醇合成碳酸二甲酯, 并提出制备 Zn-Ce 复合氧化物为该反应的催化剂。并探究一步反应和分步反应对尿素醇解法合成碳酸二甲酯的影响; 对一步反应的反应条件进行了优化, 得到最佳工艺条件为: 反应温度为 170℃、反应时间为 300 min、尿素与甲醇摩尔比为 1:25、催化剂质量为 1.5 g、CO₂ 充压为 1 MPa。XRD 分析结果表明, 该 Zn-Ce 复合氧化物具有较高结晶度; BET 数据分析显示, 该 Zn-Ce 复合氧化物为尿素与甲醇分子提供良好的反应场所。

关键词:尿素; 甲醇; 碳酸二甲酯; 催化剂; 金属氧化物

中图分类号: O6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)09-0185-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.09.038

Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over Zn-Ce composite oxides prepared by precipitation method

YIN Shuang, LIU Shan-shan, SUN Qian, SUN Xiao-yi, ZHANG Xin-tang*

(College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Dimethyl carbonate is synthesized from urea and methanol in an autoclaving reactor, and Zn-Ce composite oxides is subsequently prepared by precipitation method and used as a catalyst for this synthesis process. The effects of one-step reaction and two-step reaction on the synthesis of dimethyl carbonate through urea alcohololysis are studied. The reaction conditions for one-step reaction are optimized as follows: reaction temperature maintains at 170℃, reaction lasts for 300 min, $n(\text{urea}) : n(\text{methanol}) = 1 : 25$, catalyst dosage is 1.5 g, and reaction pressure is 1 MPa. Analysis by XRD indicates that Zn-Ce composite oxides exhibit a high crystallinity. BET analysis shows that Zn-Ce composite oxides provide a good reaction place for urea and methanol molecules.

Key words: urea; methanol; dimethyl carbonate; catalyst; metallic oxide

碳酸二甲酯(Dimethyl carbonate, DMC)作为一种环境友好型的化工产品, 被誉为 21 世纪有机合成的“新基块”^[1]。因其具有 CH₃—、CH₃O—、—CO—等官能团, 可替代含有剧毒的光气、硫酸二甲酯等作甲基化、羰基化试剂。同时也是一种良好的锂离子电池的电解液成分^[2-4]。另外, DMC 具有较高的含氧量和辛烷值, 可作为理想的汽油添加剂^[5-6]。

传统合成 DMC 的工艺路线有光气法、甲醇氧化羰基化法、酯交换法和二氧化碳直接合成法等, 在工业发展中具有不同的特点^[7-10]。尿素醇解法合成 DMC 是 20 世纪 90 年代后期开发的工艺路线, 因其原料廉价易得、生产成本低、无三废产生, 是符合可持续发展要求的绿色环保、经济低碳的合成

路线^[11]。

目前, 高活性催化剂的开发仍然是尿素醇解反应的研究重点。笔者以 (NH₄)₂CO₃ 为沉淀剂制备的 Zn-Ce 复合氧化物为催化剂, 探究了一步法与分步法对尿素醇解法合成 DMC 的影响。

1 实验部分

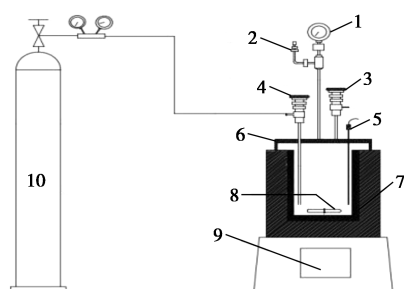
1.1 实验装置

利用北京世纪森朗仪器有限公司生产的 SLM-250 微型反应釜进行催化剂评价实验, 如图 1 所示。

微型反应釜的设计参数为: 体积为 250 mL, 设计压力为 10 MPa, 设计温度为 300℃, 搅拌速度为 0~1 000 r/min。

收稿日期: 2020-03-17; 修回日期: 2020-07-03

作者简介: 尹爽(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为工业催化, 517468551@qq.com; 张新堂(1963-), 男, 硕士, 教授, 主要从事工业催化方面的教学与科研工作, 通讯联系人, zhangxt966@126.com。



1—压力表;2—爆破阀;3—泄压阀;4—进气阀;5—温度传感器;
6—反应釜体;7—加热套;8—磁力搅拌;9—控制面板;10—气瓶

图 1 尿素醇解法合成 DMC 装置

1.2 实验步骤

称取 8.00 g 尿素并溶于 64.08 g 无水甲醇中,转移至高压反应釜,加入适量催化剂,密封釜体。用高纯 CO₂ 气体置换釜内空气,随后充压至既定压力,打开控制面板,设定反应温度、反应时间及转速。反应结束后冷却至室温,卸压后取上层清液,用气相色谱分析其含量。

1.3 Zn-Ce 复合氧化物的制备

称取 13.63 g ZnCl₂ 和 43.41 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 并加适量蒸馏水溶于烧杯中,配置 1 mol/L 的 (NH₄)₂CO₃ 溶液 500 mL,滴定盐溶液至 pH 约为 8,将得到的悬浊液在室温下继续搅拌 1 h,静置陈化 24 h。抽滤洗涤至 pH 约为 7,所得固体置于 100℃ 干燥箱烘干,在 600℃ 下焙烧 3 h,冷却后装袋备用。

2 实验结果与讨论

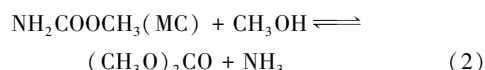
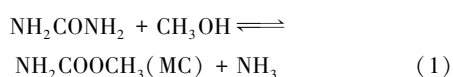
2.1 单一金属氧化物 ZnO、CeO₂ 的催化活性

在反应温度为 180℃、反应时间为 300 min, n(甲醇):n(尿素)=15:1(原料为氨基甲酸甲酯(MC)时,n(甲醇):n(MC)=15:1)、催化剂质量均为 1.5 g、CO₂ 釜内充压 1 MPa 的条件下,分别以 ZnO、CeO₂ 为催化剂进行反应,其反应结果如表 1 所示。

表 1 单一金属氧化物催化剂的催化效果

催化剂	反应原料	MC 收率/	MC 转化率/	DMC 收率/
		%	%	%
ZnO	尿素	48.32	—	3.48
	MC	—	0	0
CeO ₂	尿素	50.33	—	0.93
	MC	—	39.25	32.71

尿素与甲醇合成碳酸二甲酯的反应式为^[12]:



根据其反应特点,将其分为两步单独反应进行探究。由表 1 可知,以尿素和甲醇为原料时,ZnO 的催化效果比 CeO₂ 优异;而以 MC 与甲醇为原料时,ZnO 无法催化 MC 与甲醇合成 DMC。为了提高锌基固体催化剂结构的稳定性,且 CeO₂ 具备可以活化 MC 的特点,制备了 Zn-Ce 复合氧化物作为该反应的催化剂。

2.2 Zn-Ce 复合氧化物催化尿素与甲醇合成 DMC

2.2.1 Zn-Ce 复合氧化物的催化活性

以 Zn-Ce 复合氧化物为催化剂,尿素和甲醇为原料时,MC 收率为 53.84%,DMC 收率为 2.16%;MC 和甲醇为原料时,DMC 收率为 21.39%,在一定程度上弥补了 ZnO 不能活化 MC 的缺点。

由于 CeO₂ 能吸附吡咯和 CO₂ 等酸性分子,说明表面存在 Lewis 碱性位点^[13];CeO₂ 表面氧空位的产生造成配位不饱和 Ce 的形成,而这种配位不饱和 Ce 能吸附吡啶等碱性分子,说明其同时具有 Lewis 酸性中心^[14],故 CeO₂ 和 ZnO 一样,皆同时具备酸碱两性中心。从机理上看,由于氨基呈碱性,所以酸性位的存在可以进一步活化尿素;而碱性位的存在可以吸引 H⁺,进而活化甲醇,使其形成 CH₃O⁻,从而促进 MC 生成,进而生成 DMC。

2.2.2 Zn-Ce 复合氧化物催化剂的 XRD 分析

利用 X-射线衍射仪测定纯 ZnO、纯 CeO₂ 和 Zn-Ce 复合氧化物催化剂的组成和晶型结构,其 XRD 谱图如图 2 所示。

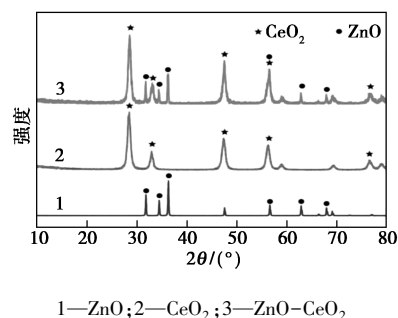


图 2 Zn-Ce 复合氧化物催化剂的 XRD

由图 2 中可知,Zn-Ce 复合氧化物的谱图中,2θ 为 31.77、34.42、36.25、56.60、62.86° 和 67.96° 处的特征衍射峰归属于 ZnO (JCPDS PDF 卡片:36-1451) 的 (100)、(002)、(101)、(110)、(103) 和 (112) 晶面;2θ 为 28.55、33.08、47.48、56.34° 和 76.70° 处的特征衍射峰归属于 CeO₂ (JCPDS PDF 卡片:43-1002) 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和

(331)晶面。PDF 卡片显示,该复合金属氧化物由六方晶系氧化锌和立方体系氧化铈构成。通过对比发现,Zn-Ce 复合氧化物中 CeO_2 的特征衍射峰强度明显高于纯 CeO_2 样品的衍射峰强度,说明合成 Zn-Ce 复合金属氧化物的过程增强了 Ce 物种的结晶度。Zn-Ce 复合氧化物的衍射峰中未发现由其他杂质引起的特征峰,说明该样品具有较高的纯度且为 ZnO 与 CeO_2 的复合氧化物。衍射峰的强度与微晶尺寸有关,通过 Scherrer 公式可以计算出晶面的平均粒径:

$$D = 0.89\lambda/\beta\cos\theta \quad (3)$$

其中: D 为微晶尺寸; λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰的半峰宽; θ 为布拉格衍射角。根据 Scherrer 方程,Zn-Ce 复合氧化物的 $D_{(111)}$ (在 28.55° 处的衍射峰)晶粒尺寸约为 12 nm。

2.2.3 Zn-Ce 复合氧化物催化剂比表面积测定结果分析

Zn-Ce 复合氧化物催化剂的孔结构参数如表 2 所示,Zn-Ce 复合氧化物催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图如图 3 所示。

表 2 Zn-Ce 复合氧化物催化剂的孔结构参数

样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
ZnO-CeO ₂	31.4596	0.1369	17.4070

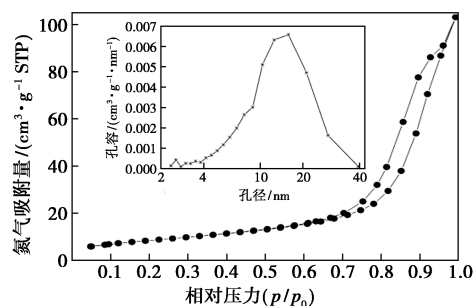


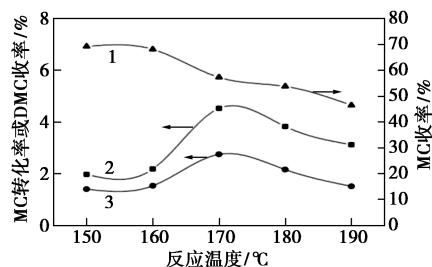
图 3 Zn-Ce 复合氧化物催化剂 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图

由图 3 中可以看出,按照 IUPAC 的分类标准,该样品的等温线形状归属于 III 型等温线,且具有 H3 型滞回环。说明该催化剂样品一般具有片状颗粒松散堆积形成楔形孔。由孔径分布图可知,平均孔径为 17.407 0 nm,为介孔材料。而介孔结构适宜甲醇和尿素分子以及生成物 MC 和 DMC 在催化剂孔道的出入。由表 2 可知,该复合材料的比表面积为 $31.4596 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.1369 \text{ cm}^3/\text{g}$,这可为反应物提供良好的反应场所。

2.3 尿素醇解法一步反应工艺条件优化

2.3.1 反应温度对 DMC 收率的影响

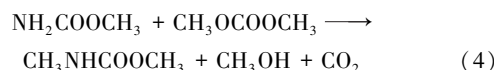
在反应时间为 300 min、 CO_2 充压为 1 MPa、 $n(\text{尿素}):n(\text{甲醇})=1:15$ 、催化剂质量为 1.5 g 条件下,反应温度对 DMC 收率的影响如图 4 所示。



1—MC 收率;2—MC 转化率;3—DMC 收率

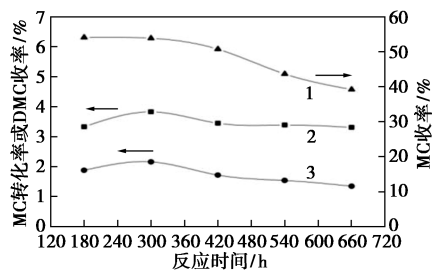
图 4 反应温度对 DMC 收率的影响

由图 4 中可知,反应温度为 170°C 时,DMC 收率最高为 2.75%。随着反应温度的升高,DMC 收率呈先上升后下降的变化规律,这与反应体系的热力学性质有关。该合成反应的标准焓为 $\Delta H^\theta = 47.11 \text{ kJ/mol}^{[15]}$,说明该反应为吸热反应。从热力学角度来说,升高温度有利于促进 DMC 的生成。但尿素在超过 135°C 时,会受热分解生成 HNCN 和 NH_3 。大量 NH_3 促使反应逆向进行,造成 DMC 收率下降。同时,DMC 作为甲基化试剂与 MC 进一步反应,生成副产物 NMMC^[16],如公式(4)所示,消耗 DMC。故 170°C 为最佳反应温度。



2.3.2 反应时间对 DMC 收率的影响

在上述条件不变的情况下,考察反应时间对 DMC 收率的影响,结果如图 5 所示。



1—MC 收率;2—MC 转化率;3—DMC 收率

图 5 反应时间对 DMC 收率的影响

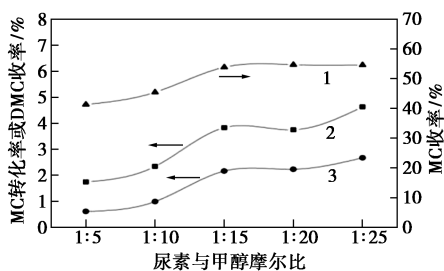
由图 5 中可知,反应时间为 300 min 时,DMC 收率最高为 2.16%。反应时间较短,反应进行程度较低,DMC 收率较低;反应时间过长,不仅造成 DMC 与 MC 进一步反应,同时也导致 DMC 在高温下分解为二甲醚和 CO_2 ^[17],如式(5)所示,造成收率下降。

故最佳反应时间为 300 min。



2.3.3 原料摩尔比对 DMC 收率的影响

在上述条件不变的情况下,考察尿素与甲醇摩尔比对 DMC 收率的影响,结果如图 6 所示。反应机理如图 7 所示。



1—MC 收率;2—MC 转化率;3—DMC 收率

图 6 原料摩尔比对 DMC 收率的影响

由图 6 可知,DMC 收率呈现上升趋势,当物料摩尔比为 1:25 时,DMC 收率最高为 2.67%。在高温下,尿素易分解生成 HNCN 和 NH₃。当溶液中尿素相对含量较大时,尿素易缩合生成缩二脲等副产物^[18],如图 7 中步骤①所示;而当甲醇相对含量较高时,HNCN 在甲醇充足的环境下,易与甲醇反应生成 MC,进而生成 DMC,如图 7 中步骤②所示。受反应釜条件限制,最佳原料摩尔比为 1:25。

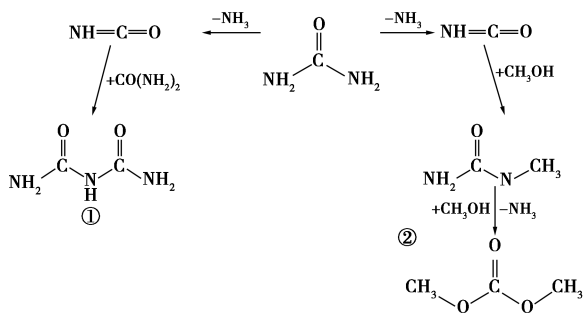
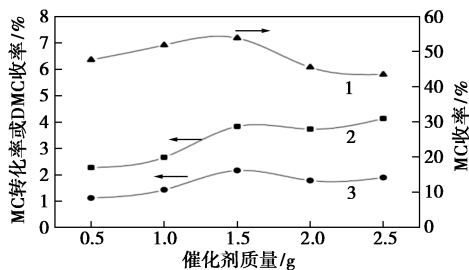


图 7 反应机理

2.3.4 催化剂质量对 DMC 收率的影响

在上述条件不变的情况下,考察催化剂质量对 DMC 收率的影响,结果如图 8 所示。



1—MC 收率;2—MC 转化率;3—DMC 收率

图 8 催化剂质量对 DMC 收率的影响

由图 8 中可知,当催化剂质量为 1.5 g 时,DMC 收率最高,为 2.16%。催化剂质量较少时,活性位点较少,收率不高;催化剂质量增加,活性位点增多,但也加速了各种副反应的发生,导致收率下降。故最佳催化剂质量为 1.5 g。

2.4 尿素与甲醇合成 DMC 分步反应的探究

根据 Zn-Ce 复合氧化物能活化 MC 的特点,设计了分步反应实验,即第 1 步先在不加催化剂的条件下,以尿素和甲醇为原料,优先生成 MC;第 2 步等反应釜冷却后,加入催化剂继续反应。

不加催化剂条件下反应温度对 MC 收率的影响如图 9 所示。

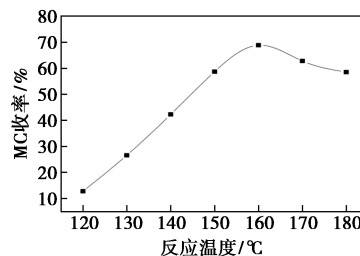


图 9 无催化剂时反应温度对 MC 收率的影响

由图 9 可知,反应温度为 160℃ 时,MC 收率最高,为 68.87%。因该反应为吸热反应,从热力学角度来说,温度升高有利于反应的进行。但是在较高温度下尿素和 MC 易受热分解,导致 MC 收率降低,故 160℃ 为合成 MC 的最佳温度。

不加催化剂条件下反应时间和 CO₂ 充压对 MC 收率的影响如表 3 所示。

表 3 无催化剂时反应时间和压力对 MC 收率的影响

反应压力	180 min	300 min	480 min
常压	68.87	70.16	70.07
1 MPa	69.58	73.16	71.73
2 MPa	71.86	80.99	68.80

由表 3 可知,随着反应时间和反应压力的改变,MC 收率在 70% 左右浮动,表明反应时间和反应压力对 MC 的生成影响不大。在反应时间为 300 min、CO₂ 充压为 2 MPa 的条件下,MC 收率最高,达 80.99%。但是反应釜的爆破阀因压力过高发生爆破,从安全角度考虑,选用 1 MPa 作为既定压力。故设定第 1 步反应条件为:反应温度为 160℃、反应时间为 300 min、CO₂ 充压为 1 MPa。待反应釜冷却后,第 2 步设定反应温度分别为 160、170℃ 和 180℃,保持其他条件不变,进行 3 组实验,结果如

表 4 所示。

表 4 不同温度对分步实验的影响

催化剂名称	反应条件	尿素 转化率/%	MC 收率/%	DMC 收率/%
ZnO-CeO ₂	先 160℃ 300 min, 后 160℃ 300 min	95.96	75.42	1.13
ZnO-CeO ₂	先 160℃ 300 min, 后 170℃ 300 min	85.81	67.23	1.11
ZnO-CeO ₂	先 160℃ 300 min, 后 180℃ 300 min	76.00	59.52	1.07

由表 4 可知,随着温度的升高,MC 和 DMC 收率均呈下降趋势,其 DMC 收率最高为 1.13%,与预期结果相差甚远。若能及时移除第 1 步反应生成的 MC 和 NH₃,不仅可以促进反应向右进行,同时也可以避免因温度变化或催化剂选择性较低导致副反应产生的严重后果。而移出的较为纯净的 MC 可继续进入下一个装有催化剂的反应装置中继续反应,得到较高的 DMC 收率。尽管分步反应的实验结果不理想,但也为后续探究提供了一条新思路。

3 结论

(1)通过对单一金属氧化物 ZnO 和 CeO₂ 催化合成 DMC 的反应结果分析可知,ZnO 对尿素与甲醇为原料合成 DMC 具有较好的活性,CeO₂ 对 MC 和甲醇反应合成 DMC 具有较好的活性。

(2)通过对 Zn-Ce 复合氧化物催化合成 DMC 的反应结果分析可知,Zn-Ce 复合氧化物对尿素醇解法合成 DMC 具有促进效果;XRD 分析表明,该样品具有较高的纯度,晶粒尺寸约为 12 nm;BET 分析表明,该样品具备有利于反应物和反应产物进入或释放的孔结构,提供了良好的反应环境。

(3)通过对一步实验反应条件的优化,得到最佳工艺条件为:反应温度为 170℃、反应时间为 300 min、 $n(\text{尿素}):n(\text{甲醇})=1:25$ 、催化剂质量为 1.5 g、CO₂ 充压为 1 MPa。

(4)通过对分步实验的探究,确定合成中间产物 MC 的最佳工艺条件为:反应温度为 160℃、反应时间为 300 min、CO₂ 充压为 1 MPa。第 2 步反应中 DMC 收率仅为 1.13%,反应结果不理想。

参考文献

[1] 杨笑春,张青,邢鑫,等.铜改性 Cu/ZnO-Al₂O₃ 及其对 CO₂ 和

CH₃OH 合成碳酸二甲酯的催化性能研究[J].中国稀土学报,2016,34(2):151-157.

- [2] Shukla K, Srivastava V C. Synthesis of organic carbonates from alcoholysis of urea; A review [J]. Catalysis Reviews, 2017, 59(1): 1-43.
- [3] Ding X S, Dong X M, Liu H, et al. One-pot synthesis of dimethyl carbonate from epichlorohydrin, methanol and carbon Dioxid [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2015, 29(1): 164-169.
- [4] Dibenedetto A, Angelini A. Synthesis of organic carbonates [J]. Advances in Inorganic Chemistry, 2014, 66: 25-81.
- [5] Michael A P, Christolpher L M. Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive [J]. Energy Fuels, 1997, 11(1): 2-29.
- [6] 张海涛,丁百泉.MTBE 的潜在危害及其替代品的探讨[J].中氮肥,2000,(3):7-9.
- [7] 杨永红.碳酸二甲酯的催化偶联合成及作汽油添加剂探索[J].当代化工,2014,43(12):2539-2541.
- [8] Xu J, Long K, Wang Y, et al. Fast and facile preparation of metal-doped g-C₃N₄ composites for catalytic synthesis of dimethyl carbonate [J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 496: 1-8.
- [9] 董睿敏,刘致强.浅析碳酸二甲酯生产工艺的发展[J].西部煤化工,2014,(1):61-63.
- [10] Tamboli A H, Chaugule A A, Kim H. Catalytic developments in the direct dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 323: 530-544.
- [11] Kaminskaia N V, Kostic N M. Alcoholysis of urea catalyzed by palladium(II) complexes [J]. Inorganic Chemistry, 1998, 37(17): 4302-4312.
- [12] 王洪波,祁增忠,夏代宽.氧化锌催化尿素醇解制备 DMC 的研究[J].工业催化,2005,13(2):29-32.
- [13] Binet C, Daturi M, Lavelley J C. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidized and reduced states [J]. Catalysis Today, 1999, 50: 207-225.
- [14] Wang Y H. Heterogeneous ceria catalyst with water-tolerant Lewis acidic sites for one-pot synthesis of 1,3-diols via Prins condensation and hydrolysis reaction [J]. J Am Chem Soc, 2013, 135: 1506-1515.
- [15] Zhao X Q, Wang Y J, Zhang J Y. Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol via homogeneous catalysis [J]. Chem React Eng Tech, 2002, 18: 200-205.
- [16] Fu Y C, Zhu H Y, Shen J Y. Thermal decomposition of dimethoxy-methane and dimethyl carbonate catalyzed by solid acids and bases [J]. Thermochimica Acta, 2005, 434: 88-92.
- [17] Anderson S A, Manthata S, Root T W, et al. The decomposition of dimethyl carbonate over copper zeolite catalysts [J]. Appl Catal, A, 2005, 280(2): 117-124.
- [18] Wang M H, Wang H, Zhao N, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over solid base catalysts [J]. Catalysis Communications, 2006, 7: 6-10. ■