

合成碳酸二苯酯的多相催化剂研究进展

童东绅^{1,2}, 刘良明¹, 王公应¹

(1. 中国科学院 成都有机化学研究所, 四川 成都 610041; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:酯交换法合成碳酸二苯酯包括碳酸二甲酯和苯酚酯交换合成碳酸二苯酯及草酸二甲酯和苯酚酯交换合成碳酸二苯酯。对酯交换法和氧化羰基合成法中所用的多相催化剂研究进展进行了系统阐述, 主要包括金属氧化物, 分子筛, 以分子筛和 SiO₂、活性炭及复合型金属氧化物为载体的催化剂。并进一步对各工艺过程及所用催化剂的优缺点进行了评论, 认为开发多相催化剂是今后碳酸二苯酯合成研究的重点方向。

关键词:碳酸二苯酯; 多相催化剂; 酯交换法; 氧化羰基化法

中图分类号: TQ426; TQ225.52

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)03-0028-05

Research process of heterogeneous catalysts for synthesis of diphenyl carbonate

TONG Dong-shen^{1,2}, LIU Liang-ming¹, WANG Gong-ying¹

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The processes of transesterification include the reaction of dimethyl carbonate with phenol and dimethyl oxalate with phenol to diphenyl carbonate. The advances in the development of heterogeneous catalysts including metal oxides, zeolites, and the catalysts supported on zeolites, SiO₂, active carbon or the composite of metal oxide used in the process of transesterification and oxidative carbonylation are described in detail. The advantages and shortcomings of the synthetic routes and the catalysts are also commented. It is suggested that the development of heterogeneous catalysts should be the focus in the process for production of diphenyl carbonate.

Key words: diphenyl carbonate; heterogeneous catalysts; transesterification; oxidative carbonylation

碳酸二苯酯(DPC)是一种重要的工程塑料中间体^[1], 低毒、无污染, 主要用于塑料工业, 用于制备聚芳基碳酸酯和对羟基苯甲酸聚酯、单异氰酸酯、二异氰酸酯等产品; 也可用于制备塑料增塑剂和作为化工生产的溶剂及载热体; 此外, DPC 在医药、农药等领域也有广泛的应用, 是一种重要的环保化工产品。

目前, 碳酸二苯酯的合成工艺主要有光气法、酯交换法和苯酚氧化羰基化法。早在 20 世纪 50 年代我国便开始了以光气和苯酚为原料在碱的作用下工业化生产 DPC。虽然光气法具有较高的 DPC 收率, 但是, 由于光气是一种剧毒性和高腐蚀性物质, 生成的副产物对设备有强腐蚀性, 而且液相反应存在产物和催化剂分离困难的问题, 对环境造成污染, 因此, 该法在工业生产中已逐步被淘汰。自 20 世纪 70 年代以来, 国外对碳酸二苯酯的清洁生产展开了大量研究工作, 在酯交换法和苯酚氧化羰基化法上都取得了较大的进展, 这 2 种工艺的反应通常是在均相体系中进行的, 所用催化剂体系主要为一些传统

的路易斯酸催化剂以及 Pd、Ti、Sn 的有机络合物等^[2-4], 这些催化剂虽然具有较好的反应性能, 但是在工业生产中都存在不易回收利用的缺点。因此, 开发高活性的多相催化剂成为解决这一工业应用矛盾的理想途径。碳酸二苯酯作为碳酸二甲酯的下游产品, 已越来越引起人们的重视, 开发高效且环境友好的非均相催化剂及反应工艺具有重要的现实意义。本文对非光气法合成 DPC 的多相催化剂研究现状进行了总结, 并对其应用前景进行了展望。

1 酯交换法

1.1 碳酸二甲酯和苯酚酯交换合成 DPC

苯酚(PhOH)和碳酸二甲酯(DMC)酯交换反应合成 DPC 的方法始于 20 世纪 70 年代, 反应可在常压或加压、100~250℃条件下分 2 步进行, 即苯酚和 DMC 首先发生酯交换反应生成碳酸苯甲酯(MPC), 然后 MPC 再发生歧化反应生成 DPC。

目前国内外科研人员对这一工艺的多相催化剂

收稿日期: 2005-12-15; 修回日期: 2006-01-19

作者简介: 童东绅(1980-), 男, 博士生; 王公应(1963-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事清洁生产催化剂和工艺方面的研究, 通讯联系人, 028-85215405, gywang@cioc.ac.cn.

体系的研究起步相对较晚。Fu 等^[5-6]制备了多种金属氧化物催化剂并比较了它们在酯交换反应中的活性,认为在 433 K 下,MoO₃/SiO₂ 的酯交换催化性能最好,MoO₃ 的最佳负载质量分数为 17.1%,在 $n(\text{DMC}):n(\text{PhOH}) = 5.0$ 时,反应 4 h, MPC 和 DPC 的产率分别为 17.1% 和 0.2%。并且进一步研究发现,MoO₃/SiO₂ 对 MPC 的歧化反应也有很好的催化效果,在 433 K 下,用 0.2 g 催化剂(含 MoO₃ 20% 质量分数的 MoO₃/SiO₂) 催化 MPC 的歧化反应,反应 7 h 后 DPC 的产率可达 48.2%,并且将反应温度提高至 473 K 时,DPC 的产率可提高到 51%,但在此条件下也同时有 0.2% 的苯甲醚生成。

为了提高 DPC 的产率, Kim 等^[7-8]以 TiO₂/SiO₂ 为催化剂体系采用气相酯交换法合成 DPC。研究发现,在 773 K 下 DPC 的产率在 30% 以上,选择性可达 85%。他们认为催化剂表面的 Ti(IV) 物种催化碳酸二甲酯和苯酚选择性地生成 MPC; 锐钛矿型 TiO₂ 也是催化反应的活性中心,而且可以进一步抑制催化剂表面积碳。进一步研究发现,在 TiO₂/SiO₂ 催化下,DMC 与 PhOH 进行酯交换反应的过程中,最初只有副产物苯甲醚以较高的速率形成,经过几个小时的引发阶段后, MPC 才以较低而稳定的速率形成。在反应的引发阶段, MPC 选择性变化较大是由于在催化剂表面上有积碳生成,有效地钝化了对生成副产物有利的活性位,从而使反应向有利于生成主产物的方向进行。在反应温度下将催化剂用 DMC 进行预处理,可以大大缩短引发阶段时间。

我国科研工作者在这方面也做了一些拓展性的工作,主要研究了那些在反应中表现出较高催化活性的均相催化剂(如 Ti 和 Sn 的有机化合物)在经负载化之后的催化性能。周炜清等^[9]首先对负载型 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 催化剂进行了研究,比较了活性组分锡在活性炭、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、SiO₂、ZSM-5 及硼润土上的反应性能,结果发现,载体对催化剂的性能影响较大,其中以 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}/\text{SiO}_2$ 的活性最好,在负载质量分数为

10% (以 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 计)、常压、180℃ 下反应 12 h, DPC 的产率为 21.8%。通过对催化剂制备条件的考察发现,焙烧温度对催化活性有较大的影响,在高温焙烧后随着丁基基团的消失和 SnO₂ 晶相的产生,催化剂的反应活性急剧下降。为了开发更高活性的多相催化剂体系, Zhou 等^[10]制备了 PbO/ZnO 催化剂体系。通过对催化剂表面结构的表征及催化性能的研究发现, Pb₃O₄ 是体系的活性物相, ZnO 为助催化剂,并以非晶态或微晶态存在于催化剂体系中。当焙烧温度为 500℃、 $n(\text{Pb}):n(\text{Zn}) \approx 2$ 时,催化剂的活性最高,此时 DPC 产率可达 45.6%;但在对催化剂的重复使用效果进行考察时发现,该催化剂在经第一次重复使用后活性就下降了近一半,使用效率低。为了解决氧化铅催化剂体系活性组分易流失的问题, Cao 等^[11]研究了以氧气处理 PbO/MgO 负载金属氧化物体系的催化性能。研究表明,以经浸渍法制备的含 PbO 质量分数 10% 的 PbO/MgO 为催化剂,在 180℃ 下反应 8~10 h, DPC 的总收率最高达 36.6%。将重复使用的催化剂在 460℃ 下通氧气处理 4 h 后,催化性能基本没有下降, DPC 总收率为 32.9%。作者认为催化剂在富氧气氛中经表面处理后,改变了铅的氧化态和晶相结构,提高了其重复使用效率。

分子筛等多孔材料由于具有较大的比表面积和中等强度的表面酸性,成为众多催化剂的良好载体和反应的活性中心,并且通过在分子筛等多孔材料的骨架中掺杂杂原子活性中心来固载活性位,可以解决活性组分在反应过程中易流失的问题。张术栋等^[12]用 H β 分子筛与 TiCl₄ 进行气固相同晶取代合成载钛的 β 分子筛,并考察了分子筛骨架中的钛在该反应中的催化性能。研究表明,在 175℃ 下反应 10 h 后,反应液中各物质浓度不再有很大的变化;在 1 mol 反应物中 Ti β 分子筛的用量为 5 g, $n(\text{DMC}):n(\text{苯酚}) = 1$ 时, MPC 和 DPC 的总收率达到最大,为 10.77%,并确定分子筛骨架中四配位的钛为催化反

(上接第 27 页)

- [24] Srivastava S P, Tandon R S, Verma P S, et al. Phase transitions in middle-distillate waxes: effect of a pour-point depressant additive[J]. Fuel, 1995, 74(6): 928 - 931.
- [25] 李会鹏, 沈本贤, 孔兰芳, 等. 柴油低温流动性能的研究[J]. 华东理工大学学报, 2005, 31(1): 43 - 47.
- [26] Coutinho J A P, Dauphin C, Dardon J L. Measurement and modeling of wax formation in diesel fuels[J]. Fuel, 2000, 79(6): 607 - 616.
- [27] 胡军, 张立国, 戴迎春. 新型降凝剂的分子设计合成及作用机理

[J]. 石油学报(石油加工), 1996, 12(2): 73 - 80.

- [28] Duffy D M, Rodger P M. Hydrogen bonding and the conformations of poly(alkyl acrylamides)[J]. JACS, 2002, 124(8): 5206 - 5212.
- [29] Duffy D M, Rodger P M. Wax inhibition with poly(octadecylacrylate)[J]. PCCP, 2002(4): 328 - 334.
- [30] Duffy D M, Rodger P M. The structure of liquid heptane at wax surface[J]. PCCP, 2001(3): 3580 - 3585.
- [31] 代振宇, 徐明进, 周涵, 等. 苯甲酸铵盐类在蜡晶表面吸附行为的分子模拟研究[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(12): 42 - 44. ■

应的活性中心。

Mei 等^[13]采用自制的 Mg-Al-水滑石层状化合物来催化合成 DPC, 也取得了较好的结果。在 Mg/Al 原子比为 2、140~180℃、 $n(\text{苯酚}):n(\text{DMC})=2:1$ 时, 反应 10 h 后, DPC 和 MPC 的总收率和总选择性分别为 26.3% 和 82.4%。作者认为在该反应中 Mg-Al-水滑石层板上的羟基起了催化作用, 它吸附苯酚分子中的羟基氢, 使其成为 PhO^- , PhO^- 再进一步和 DMC 作用生成 MPC 和 DPC。

苯酚和 DMC 酯交换反应合成 DPC 中采用 DMC 代替剧毒的光气, 符合绿色化工的发展趋势, 且该工艺操作较简单, 多相催化剂价格便宜, 制备也较方便, 是一个很有前景的生产工艺。但此方法中由于副产物甲醇和 DMC 会形成共沸物, 使原料和产物分离困难, 因此, 需要采用特殊精馏方法进一步分离。虽然多相催化体系解决了产物和催化剂分离困难的问题, 但是催化性能普遍不及均相催化剂的高, 所研究的催化剂活性组分主要为有机钛和锡等的化合物, 研究范围相对单一, 并且反应速率慢, 生产周期长, 因此开发高活性、高选择性的多相催化剂已成为该路线的关键。

1.2 草酸二甲酯和苯酚酯交换合成 DPC

苯酚和草酸二甲酯(DMO)酯交换反应合成 DPC 的方法到 20 世纪 90 年代才开始出现, 但发展却相当迅速, 主要是因为该工艺具有相对较高的 DPC 收率。其中, 日本 Ube 公司在这方面有较深入的研究。在该反应中, 苯酚和草酸二甲酯首先发生酯交换反应生成草酸二苯酯(DPO), 草酸二苯酯再脱羰基生成 DPC。

草酸二甲酯和苯酚进行酯交换反应合成草酸二苯酯所用的多相催化剂活性组分与苯酚和 DMC 酯交换反应中所用的催化剂活性组分类似, 可以是镉、锆、铅、铁、铜、锌的化合物或有机锡化合物, 钛、钒的有机酸化合物等, 主要可以分为以下 2 类材料。

1.2.1 以分子筛为载体

Ma 等^[14]首先研究了钛硅分子筛(TS-1)对草酸二甲酯和苯酚酯交换的催化性能。结果表明, TS-1 比其他一些传统的酯交换催化剂[如 ZnCl_2 、 AlCl_3 、 MgCl_2 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和 SnOBu_2 等]有更好的催化性能, 其活性中心为 TS-1 表面的弱酸位。为了提高 TS-1 分子筛的催化性能, Ma 等^[15]研究了锡改性的 TS-1 在该反应中的性能。结果表明, 锡改性后的 TS-1 催化性能有很大的提高, 这是由于高度分散的 SnO_2 粒子和弱的路易斯酸中心 $\text{Ti}-\text{O}-\text{SiO}_3$ 相互作

用的结果。在锡的负载质量分数为 2% 时, 该分子筛表现出最好的催化性能, DMO 的转化率为 50.3%, DPO 的选择性达 99.2%, 此时锡在 TS-1 上是高度分散的。锡负载质量分数大于 2% 时, 在 TS-1 上聚集成较大的 SnO_2 晶粒, 使催化剂的活性大大降低。

Wang 等^[16]进一步研究了锡改性的一些其他分子筛如 H β 分子筛在该反应中的催化性能。结果表明, 在锡负载质量分数为 2% 时性能最佳, DMO 的转化率为 75.3%, DPO 的选择性为 24.0%, 此时锡在 H β 分子筛上是高度分散的。改性后的 H β 分子筛催化性能有很大提高, 这是由于分子筛表面的酸中心和 SnO_2 相互作用形成的活性位有助于酯交换反应的进行, 特别是 SnO_2 的添加促进了草酸苯甲酯(MPO)生成 DPO 歧化反应的进行。

1.2.2 以 SiO_2 为载体

Ma 等^[17-18]研究了 TiO_2 负载在 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO 上的酯交换反应性能。结果发现, 载体对该酯交换反应催化剂的活性和选择性有较大的影响。负载化的 TiO_2 比未负载的 TiO_2 催化活性有很大提高, 这是由于负载后的 TiO_2 比表面积增大的结果。其中 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的催化性能最好, 在钛的负载质量分数为 10% 时, MPO 和 DPO 的总选择性为 99.0%, 收率分别为 46.5% 和 10.0%。在该酯交换反应中, 与 MgO 相比, SiO_2 和 Al_2O_3 是良好的催化剂载体。

同时, Ma 等^[19-20]将在 DMC 和 PhOH 酯交换反应中具有较高活性的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂用于 DMO 与 PhOH 的酯交换反应。结果表明, 负载质量分数为 1% Mo 的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂活性最好, DMO 的转化率为 54.6%, MPO 和 DPO 的总选择性为 99.6%。通过结构表征发现, Mo 在低负载量下以 Mo(VI) 物种存在, 在高负载量时以 MoO_3 晶相存在, Mo 的不同负载量对催化剂的酸强度几乎没有影响。促使 DMO 和苯酚酯交换反应的活性中心是 Mo 和载体上 L 酸中心形成的弱酸位。他们^[21]进一步考察了催化剂的制备方法对催化性能的影响。采用“浆液”浸渍法和传统的浸渍方法制备了 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 MoO_3/C 和 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂体系, 研究了其对合成 DPC 的影响。结果表明, 对于 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 上述 2 种制备方法对催化剂的性能影响不大; 对于 MoO_3/C 和 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, 以“浆液”浸渍法比传统的浸渍方法制备的催化剂活性有很大提高。

与苯酚和 DMC 酯交换反应合成 DPC 相比, 苯酚和草酸二甲酯酯交换反应过程中虽然也有副产物

甲醇生成,但是甲醇不与苯酚、草酸二甲酯及主产物草酸二苯酯形成共沸物,而且与它们的沸点相差很多,很容易从反应体系中分离出来,而且不仅有助于酯交换反应向正向进行,同时也降低了反应器设计的成本和难度。且该工艺所用的多相催化剂多为负载型金属氧化物,催化剂制备工艺简便,产物的收率和选择性均较高,是一个有利于实现工业化的生产过程。但是要从该工艺得到最终产物DPC,还必须经历一个从反应液中分离出中间产物进行脱羰基的过程,这不仅使生产操作更加复杂化,而且也增加了生产成本,因此该工艺还有待进一步优化。

2 氧化羰基化法

氧化羰基化法是以CO、O₂和苯酚为原料在催化剂作用下直接合成DPC的方法。该反应一般在0.4~9.0 MPa、50~150℃条件下进行,催化剂体系一般由主催化剂、助催化剂和助剂组成。现在普遍采用钯为活性组分,无机类助催化剂有Cu²⁺、Pb²⁺、Mn³⁺、Co²⁺等;有机类助催化剂有醌、苯醌等。助剂主要为一些表面活性剂。

2.1 以活性炭为载体的催化剂

根据研究报道可知^[22-23],活性炭由于具有较高的比表面积,已成为活性组分钯负载的常用载体,其中有些还认为此类催化剂和液相催化剂相比,具有较好的活性和更高的产率。美国通用电器(GE)公司的Pressman等^[24]首先以Bu₄NBr/Pd(OAc)₂/Co(OAc)₂/2,2',6,6'-三联吡啶为催化剂体系,在100℃下反应7 h,DPC收率为17.03%,而把以上催化剂负载在活性炭上后,在115℃下反应7 h,DPC收率达63.34%,这可能是由于活性组分在大比表面积载体上呈高度分散状态,从而极大地提高了催化性能。Kezuka等^[25]研究了Pd/活性炭催化剂体系催化苯酚的氧化羰基化合成DPC的性能。在加入该催化剂时,同时向反应体系中加入Cu(OAc)₂、Bu₄NBr及氢醌助剂。在Pd的负载质量分数为5%时,催化性能最佳,在100℃下反应3 h后,生成14.3 mmol DPC、0.2 mmol副产物水杨酸苯酯及51.3 mmol CO₂。

2.2 以复合型金属氧化物为载体的催化剂

Eishin等^[26]在其专利中首先提出了以复合氧化物为载体的钯催化剂,此复合氧化物的分子式有2种:①M_{1-x}M'_xM''O_y,式中M为ⅢB族的金属,x为0~1的数值,M'为离子半径在9×10⁻⁵ μm以上的金属,M''为Mn、Cr、Co、Fe、Ni或Cu,Y为2.5~3.0的数值;②L_{1-x}L'_xL''O_y,式中L为ⅡA、ⅣA族中筛选的

氧化物(为二价金属氧化物),x为0~1的数值,L'为离子半径在9×10⁻⁵ μm以上的金属,L''为ⅣA、ⅣB及ⅢB中筛选出的四价金属氧化物,y为2.5~3.0的数值。反应条件为:CO与O₂分压比为100:1,压力为1 MPa,温度为80℃,反应时间为5 h,收率达11.9%。张光旭等^[27]通过溶胶-凝胶法、共沉淀法和冷冻干燥法制备了La_xMn_yPb_zO复合型金属氧化物载体,以PdCl₂或Na₂PdCl₄的水溶液为浸渍液,通过浸渍法制得了固相催化剂。结果表明,溶胶-凝胶法制得的载体及催化剂的粒径分布较好,空隙率较大,活性组分分散度较高,催化性能较好,DPC选择性可高于99.5%。

2.3 其他载体的催化剂

Xue等^[28]以W/O微乳液合成了新型超细包覆型催化剂Pd-Cu-O/SiO₂,并考察了其在DPC合成中的性能。结果表明,该方法比以传统的溶胶-凝胶法和浸渍法制备的催化剂具有更高的活性,在80℃、3.9 MPa下反应4 h,每小时Pd的摩尔转化数(TON)可达117.50;在该催化剂体系中,由于活性组分被二氧化硅包覆,所以有效地避免了活性组分的流失,增加了催化剂的使用次数。

Ishii等^[29]用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为活性组分的载体,考察了Pd(PhCN)₂Cl₂/PVP催化体系在DPC合成中的性能。结果表明,Pd(PhCN)₂Cl₂比传统的PdBr₂有更高的活性。在100℃、CO及空气压力分别为0.50 MPa和0.25 MPa时反应3 h,体系中加入0.241 mmol相对分子质量为360 000的PVP时的催化性能最好,每小时Pd的转化频率(TOF)为11.31。

迄今为止,文献所报道的氧化羰基化法合成DPC的主催化剂均为Ⅷ族金属或其化合物,其中主要为Pd或Pd的化合物。由于该工艺过程所用的催化剂价格昂贵,DPC的收率亦较低,且在生产过程中生成的水很难从体系中及时排出,使得氧化羰基化法合成DPC尚未见工业化的报道。但是该法所使用的原料廉价易得,工艺相对简单,只有单一副产品,原子利用率高,无污染,是一条很有吸引力的工艺路线。如果能寻找到价格便宜、同时具有较高的催化效率的多相催化剂,氧化羰基化法将成为很有发展前途的DPC合成方法。因此,新型的多相催化剂体系的开发已成为该工艺路线研究的重点。

3 结语

近年来,因聚碳酸酯(PC)具有优良的机械性

能、电性能、耐热性和光学性能等,使其应用范围已拓展到航空航天、电子、计算机等领域,需求旺盛,而且随着光气法合成 PC 的生产工艺所面临越来越多的来自环保方面的压力,利用苯酚和 DPC 非光气法合成工艺已成为聚碳酸酯合成的重要替代路线,导致市场对 DPC 的需求也日益增大,因此,优良的 DPC 生产工艺已成为解决问题的关键。虽然,目前研究较多的 DPC 合成催化剂主要为均相催化剂,但是由于均相催化剂在反应中所固有的诸多缺点,如催化剂很难与产品分离,致使产品纯度受到影响,并且催化剂的再生困难,使得催化剂的寿命不长等,所以从节能和环保的角度看,多相催化剂更符合绿色化工的发展趋势,在工业生产中有广阔的应用前景,将是今后碳酸二苯酯合成工业研究的热点和重点之一。

参考文献

- [1] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 1 - 381.
- [2] Goyal M, Nagahata R, Sugiyama J, *et al.* Direct synthesis of diphenyl carbonate by oxidative carbonylation of phenol using Pd-Cu based redox catalyst system[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, 137(1/2/3): 147 - 154.
- [3] Vavasori A, Toniolo L. Multistep electron transfer catalytic system for the oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, 139(2/3): 109 - 119.
- [4] Song H Y, Park E D, Lee J S. Oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate over supported palladium catalysts[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, 154(1/2): 243 - 250.
- [5] Fu Z H, Ono Y. Two-step synthesis of diphenyl carbonate from dimethyl carbonate and phenol using MoO₃/SiO₂ catalysts[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1997, 118(3): 293 - 299.
- [6] Ono Y. Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block[J]. *Appl Catal A: Gen*, 1997, 155(2): 133 - 166.
- [7] Kim W B, Lee J S. Gas phase transesterification of dimethyl carbonate and phenol over supported titanium dioxide[J]. *J Catal*, 1999, 185(2): 307 - 313.
- [8] Kim W B, Kim Y G, Lee J S. The role of carbon deposition in the gas phase transesterification of dimethyl carbonate and phenol over TiO₂/SiO₂ catalyst[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2000, 194/195: 403 - 414.
- [9] 周炜清, 赵新强, 王淑芳, 等. 负载型 n-Bu₂SnO 催化剂上合成碳酸二苯酯的研究[J]. *四川大学学报*, 2002, 34(5): 39 - 41.
- [10] Zhou Weiqing, Zhao Xinqiang, Wang Yanji, *et al.* Synthesis of diphenyl carbonate by transesterification over lead and zinc double oxide catalyst[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2004, 260(1): 19 - 24.
- [11] Cao Min, Meng Yuezhong, Lu Yixin. Synthesis of diphenyl carbonate from dimethyl carbonate and phenol using O₂-promoted PbO/MgO catalysts[J]. *Catal Comm*, 2005, 6(12): 802 - 807.
- [12] 张术栋, 徐成华, 冯良荣, 等. Ti-β 分子筛催化苯酚和碳酸二甲酯合成碳酸二苯酯[J]. *精细化工*, 2005, 22(2): 115 - 117.
- [13] Mei Fuming, Pei Zhi, Li Guangxing. The transesterification of dimethyl carbonate with phenol over Mg-Al-hydrotalcite catalyst[J]. *Organic Process Research & Development*, 2004, 8(3): 372 - 375.
- [14] Ma Xinbin, Guo Hongli, Wang Shengping, *et al.* Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over TS-1 catalyst[J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 83(1/2/3): 275 - 286.
- [15] Ma Xinbin, Gong Jinlong, Wang Shengping, *et al.* Characterization and reactivity of stannum modified titanium silicalite TS-1 catalysts for transesterification of dimethyl oxalate with phenol[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, 237(1/2): 1 - 8.
- [16] Wang Shengping, Ma Xinbin, Gong Jinlong, *et al.* Characterization and activity of stannum modified Hβ catalysts for transesterification of dimethyl oxalate with phenol[J]. *Catal Today*, 2004, 93/94/95: 377 - 381.
- [17] Wang Shengping, Ma Xinbin, Guo Hongli, *et al.* Characterization and catalytic activity of TiO₂/SiO₂ for transesterification of dimethyl oxalate with phenol[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 214(2): 273 - 279.
- [18] Ma Xinbin, Wang Shengping, Gong Jinlong, *et al.* A comparative study of supported TiO₂ catalysts and activity in ester exchange between dimethyl oxalate and phenol[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 222(1/2): 183 - 187.
- [19] Ma Xinbin, Gong Jinlong, Wang Shengping, *et al.* Reactivity and surface properties of silica supported molybdenum oxide catalysts for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol[J]. *Catal Commun*, 2004, 5(3): 101 - 106.
- [20] Gong Jinlong, Ma Xinbin, Wang Shengping, *et al.* Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over MoO₃/SiO₂ catalysts[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 207(2): 213 - 218.
- [21] Ma Xinbin, Gong Jinlong, Yang Xia, *et al.* A comparative study of supported MoO₃ catalysts prepared by the new "slurry" impregnation method and by the conventional method: their activity in transesterification of dimethyl oxalate and phenol[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2005, 280(2): 215 - 223.
- [22] Mitsubishi Petrochem Co Ltd. Production of aromatic carbonate esters: JP, 06271506[P]. 1994 - 09 - 27.
- [23] Mitsubishi Chem Corp. Production of aromatic carbonic acid ester: JP, 09255629[P]. 1997 - 09 - 30.
- [24] General Electric Company. Method for making aromatic carbonates: US, 5284964[P]. 1994 - 02 - 08.
- [25] Idemitsu Kosan Co Ltd. Process for producing an organic carbonate: US, 5336803[P]. 1994 - 08 - 09.
- [26] Teijin Ltd, Yoshisato Eishin. Catalyst and process for the preparation of aromatic carbonates: WO, 9906142[P]. 1999 - 02 - 11.
- [27] 张光旭, 吴元欣, 马沛生, 等. 非均相催化一步合成碳酸二苯酯的研究(I): 载体制备方法对催化剂性能的影响[J]. *催化学报*, 2002, 23(2): 130 - 132.

得到氧化型催化剂。反应前在固定床反应器内于 350℃ 下用氢气还原 3 h 即得所需的还原型催化剂。

1.3 催化剂的表征

催化剂 XRD 采用日本理学 D/max 2500 型 X 射线衍射仪, CuK α 辐射源, 扫描范围为 3° ~ 80°; XPS 在美国 PHI 1600 型 X 射线光电子能谱仪上进行, MgK α 射线源, 压力小于 2.67×10^{-6} Pa, 以污染碳的 C 1s 电子结合能 284.6 eV 校准荷电效应; 催化剂的 TPR 采用美国 Micromeritics 公司 2910 型全自动化学吸附仪, 载气为含氢体积分数 10% 的氢氦混合气, 实验温度 50 ~ 800℃, 升温速率 10℃/min。采用美国 Quantachrom 公司的 CHEMBET3000 脉冲化学吸附仪测定催化剂样品比表面积(BET 法)。

1.4 催化剂的活性验证

乙醇与哌嗪的催化胺化反应在自行设计的固定床反应器中进行。其中管式反应器的内径为 24 mm, 有效长度为 230 mm, 温度采用 XMT 5000 系列智能 PID 调节器(天津中环温度仪表厂)控制, 采用 GC-4000A 型气相色谱仪(北京东西电子分析仪器厂)跟踪反应。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的筛选

首先进行了催化剂的筛选, 在前期工作的基础上, 发现以铜为主催化活性组分的催化剂对于醇的催化胺化反应具有较高活性, 这是因为铜具有良好的脱氢和加氢活性, 既能有效地催化醇脱氢生成醛, 又能高效地催化烯胺的加氢反应^[2]。因此制备了一系列的铜基催化剂用于乙醇和哌嗪催化胺化合成 *N*-乙基哌嗪的反应中, 部分结果如表 1 所示。

表 1 不同催化剂对乙醇和哌嗪催化胺化合成 *N*-乙基哌嗪反应的催化性能

序号	催化剂	乙醇 转化率/%	<i>N</i> -乙基哌嗪 选择性/%
1	Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$	67.3	71.2
2	Cu-Co/ γ -Al $_2$ O $_3$	38.5	50.1
3	Cu-Cr/ γ -Al $_2$ O $_3$	75.8	76.9
4	Cu-Cr-Fe/ γ -Al $_2$ O $_3$	78.0	80.5
5	Cu-Cr-Zn/ γ -Al $_2$ O $_3$	81.2	82.7
6	Cu-Cr-Ni/ γ -Al $_2$ O $_3$	79.6	63.8

注: 反应条件为温度 220℃, 氢气压力 1.5 MPa, $n(\text{哌嗪}):n(\text{乙醇})=3:1$, 二氧六环体积分数 40% 的溶液。

(上接第 32 页)

[28] Xue Wei, Zhang Jingchang, Wang Yanji, *et al.* Oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate catalyzed by ultrafine embedded catalyst Pd-Cu-O/SiO $_2$ [J]. Catal Commun, 2005, 6(6): 431 - 436.

从表中数据可以看出, 大部分铜基催化剂对此类反应具有较高的催化活性, 通过添加某些的金属元素能够提高原料的转化率和产品的选择性, 特别是锌的添加最有利于 *N*-乙基哌嗪的生成。因此最终选择 Cu-Cr-Zn/ γ -Al $_2$ O $_3$ 催化剂作为分子间醇催化胺化合成 *N*-乙基哌嗪的催化剂。

在此基础上, 又对反应条件进行了优化, 考虑到哌嗪上有 2 个活性相同的氨基, 可同时与乙醇进行分子间醇的催化胺化反应生成 *N, N'*-二乙基哌嗪, 经过研究发现增加哌嗪与乙醇的摩尔比可以有效地提高 *N*-乙基哌嗪的选择性。经过系统研究, 在 250℃、氢压 1.2 MPa, $n(\text{哌嗪}):n(\text{乙醇})=6:1$ 时, 得到了最佳结果, 乙醇的转化率达 93%, *N*-乙基哌嗪的选择性达 90% 以上。在此基础上, 又进行了初步的寿命实验, 在 100 h 测试过程中催化剂的活性相对稳定, 反应的选择性保持在 86% 以上。本工艺具有良好的工业化前景。

2.2 催化剂的表征

为了了解催化剂的组成和结构, 确定不同组分和不同阶段的催化剂中金属元素的存在状态和分布情况, 解释其反应活性不同的原因, 对制得的部分催化剂, 特别是 Cu-Cr-Zn/ γ -Al $_2$ O $_3$ 催化剂, 进行了系列的表征和分析。

2.2.1 XRD 分析

对所制备的系列铜基催化剂进行 XRD 分析, 部分结果如图 1 所示。

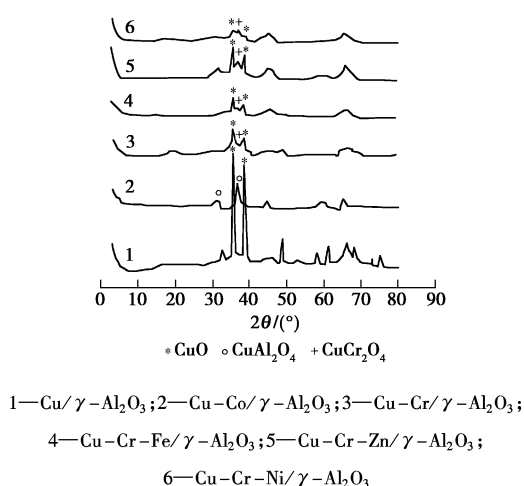


图 1 还原前的铜基催化剂的 XRD 谱

[29] Ishii H, Ueda M, Tazuhiko K, *et al.* Oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate catalyzed by bis(benzonitrile) dichloropalladium in the presence of polyvinylpyrrolidone[J]. Catal Commun, 2001, 2(1): 17 - 22. ■