

MgAl₂O₄ 负载 ZnO 催化甲醇与碳酸乙烯酯 合成碳酸二甲酯

刘庆杰, 刘 帅, 牟桂林, 张新堂, 刘珊珊

(山东科技大学 化学与生物工程学院, 山东 青岛 266590)

[摘要] 碳酸二甲酯(DMC)因其独特的理化性质且无毒无害在绿色化工领域受到广泛的应用。试验以 MgAl₂O₄ 尖晶石负载 ZnO(Zn-MgAl₂O₄) 为催化剂, 探究以碳酸乙烯酯(EC)与甲醇为原料经酯交换反应合成 DMC 的催化反应性能, 考察了 ZnO 负载量以及反应条件对甲醇与 EC 反应制备碳酸二甲酯反应收率的影响。结果表明: ZnO 的含量为 15% 时, 催化活性最高; 当反应温度为 170 °C, 催化剂用量为 4%, 进料比为 $n(\text{EC}):n(\text{甲醇})=1:10$, 反应时间为 4 h 时, DMC 收率可达 95.2%。利用 SEM、XRD、BET、CO₂-TPD、NH₃-TPD 等表征手段对催化剂进行分析, 发现催化剂的酸性位点、碱性位点以及比表面积对催化活性具有显著影响。

[关键词] ZnO; MgAl₂O₄ 尖晶石; 溶胶-凝胶法; 碳酸二甲酯; 酯交换; 催化剂

[中图分类号] TU512 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2020)03-0128-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.03.021

碳酸二甲酯(Dimethyl carbonate, DMC)作为一种低污染的化学产品, 因其多功能性和独特的物理化学性质被广泛应用于化学工业。DMC 具有较高辛烷值、良好的混合性能、低毒性和快速生物降解性等, 故被用作汽油添加剂和甲基叔丁基醚(MTBE)的替代品^[1]。DMC 分子中含有一CH₃、—CH₃O 和—C=O—等官能团, 可以广泛用于羰基化、甲基化、甲氧基化等有机合成反应中, 还可以用作锂离子电池的电解液或合成聚碳酸酯(PC)、农药和医药等化学品的中间体, 被誉为 21 世纪有机合成中一个潜在的“新基块”^[2]。

传统的制备碳酸二甲酯的工艺有光气法^[3]、醇钠法^[4]、甲醇氧化羰基化法^[5]、酯交换法^[6]、甲醇二氧化碳合成法^[7]、尿素醇解法^[8]等。其中, 碳酸乙烯酯(EC)与甲醇的酯交换反应具有较高的 EC 转

化率和 DMC 收率, 且反应副产物只有乙二醇, 无其他副产物产生。此外, 该工艺因其具有原料廉价易得、对反应设备要求低且不会对环境造成污染等优点被广泛关注。

目前, 用于酯交换法制备 DMC 的催化剂大致分 2 类: ①碱金属氢氧化物^[9]、金属盐^[10]及离子液体^[6, 11]等均相催化剂; ②以金属氧化物^[12]和聚离子液体^[13-15]为主的非均相催化剂。相比之下, 非均相金属氧化物催化剂具有活性和选择性高、产物易分离及催化剂可再生等优点, 成为近几年研究的热点。Wang 等^[16]采用锌-钇氧化物催化剂, 探究碱性位点对催化剂的影响, 在 65 °C 下反应 1 h 后, EC 转化率为 55%, DMC 收率为 54%。Abimanyu 等^[17]采用 MgO-CeO₂ 催化剂, 探究了强碱对 EC 转化率以及中强碱对 DMC 收率的影响, 得到了 56% 的 DMC 产率和 67% 的 EC 转化率。这些研究表明, 碱性官能团和表面酸性在酯交换反应中具有重要作用。MgAl₂O₄ 尖晶石作为一种复合金属氧化物, 不仅本身具有催化活性, 而且被广泛地用作负载金属催化剂的载体材料, 表面同时存在 Lewis 酸和 Lewis 碱, 可以提供两种活性中心。试验采用两性金属 ZnO^[18]作为活性组分, 以酸碱一体化材料 MgAl₂O₄

[收稿日期] 2021-10-12

[作者简介] 刘庆杰(1996—), 男, 山东潍坊人, 硕士研究生, 主要从事工业催化研究。

[通信作者] 刘珊珊(1988—), 女, 山东济宁人, 讲师, 主要从事工业催化研究。

[引用格式] 刘庆杰, 刘帅, 牟桂林, 等. MgAl₂O₄ 负载 ZnO 催化甲醇与碳酸乙烯酯合成碳酸二甲酯[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(3): 128-136.

尖晶石为载体,制备了复合金属氧化物催化剂 ZnO-MgAl₂O₄,并与溶胶-凝胶法制备的 ZnO-MgO-Al₂O₃复合金属氧化物催化剂对比,用以探究2种不同催化剂对 DMC 合成反应的性能影响,详细阐述2种不同晶型载体对催化剂酸碱位点的影响。

1 试验部分

1.1 试验设备及药品

试验设备如下:①SLM-250 微型反应釜(北京

世纪森朗仪器有限公司),该微型反应釜的设计参数为体积 250 mL、设计压力 10 MPa、设计温度 300 ℃、搅拌速度 0 ~ 1 000 r/min;②GC-2020 型气相色谱仪,检测器类型 FID(氢火焰离子化检测器),柱类型毛细管柱,柱规格 SE-54、0.32 × 30,柱箱温度 100 ℃(恒温),进样口温度 150 ℃,进样器类型不分流,检测器温度 120 ℃,样品注射器进样量 2 μL。

试验原料如表 1 所示。

表 1 试验原料及来源

Tab. 1 Experimental materials and sources

原料名称	分子式	纯度	生产厂家
镁铝尖晶石	MgAl ₂ O ₄	分析纯	麦克林
硝酸锌	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	分析纯	汕头市西陇化工厂有限公司
硝酸镁	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	分析纯	汕头市西陇化工厂有限公司
硝酸铝	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	分析纯	汕头市西陇化工厂有限公司
无水甲醇	CH ₃ OH	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₆ O	分析纯	天津市北辰方正试剂厂
氮气	N ₂	99.999%	青岛恒祥气体有限公司
二氧化碳	CO ₂	99.999%	青岛恒祥气体有限公司
碳酸乙烯酯	C ₃ H ₄ O ₃	分析纯	天津市凯信化学工业有限公司

1.2 催化剂的制备

1)溶胶-凝胶法制备 MgAl₂O₄尖晶石载体。按照摩尔比 $n(\text{Mg}):n(\text{Al})=1:2$ 的比例分别称取 Mg(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O,加入适量的去离子水配成 0.5 mol/L 的溶液,加入与金属离子等摩尔的柠檬酸并不断搅拌,逐滴加入氨水调节 pH 至 8,溶解搅拌 1 h,在 120 ℃ 下干燥 24 h,在 900 ℃ 下焙烧 9 h,最终制得纯度高、结晶状况好的 MgAl₂O₄ 载体。

2)浸渍法制备 ZnO-MgAl₂O₄载体。称取一定量的 Zn(NO₃)₂·6H₂O 溶于水中,加入适量的 MgAl₂O₄粉末搅拌 3 h,在室温下静置老化 24 h 后,100 ℃ 下干燥 12 h,在马弗炉中程序升温(2 ℃/min)至 500 ℃,焙烧 4 h。冷却后装袋备用。

3)溶胶-凝胶法制备 MgO-Al₂O₃载体。称取一定量的 Mg(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O,溶解后混合,加入与金属离子等摩尔的柠檬酸并不断搅拌,并逐滴加入氨水调节 pH 值至 7,在 80 ℃ 下加热搅拌 3 h 至凝胶状,120 ℃ 下干燥 24 h,500 ℃ 下焙烧

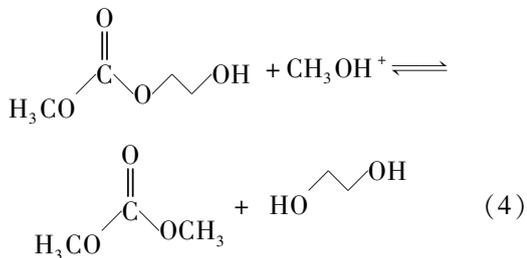
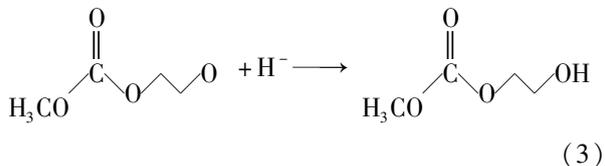
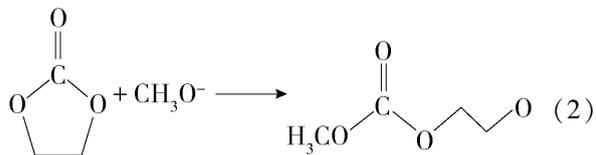
4 h,得到 MgO-Al₂O₃催化剂。

4)溶胶-凝胶法制备 ZnO-MgO-Al₂O₃催化剂。称取一定量的 Zn(NO₃)₂·6H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O,溶解后混合,加入与金属离子等摩尔的柠檬酸并不断搅拌,并逐滴加入氨水调节 pH 值至 7,在 80 ℃ 下加热搅拌 3 h 至凝胶状,120 ℃ 下干燥 24 h,500 ℃ 下焙烧 4 h,得到 ZnO-MgO-Al₂O₃ 催化剂。

1.3 反应机理

首先,甲醇在碱性位点作用下活化生成 CH₃O⁻和 H⁺,而 EC 在酸性位点作用下形成—CO—O—CH₂—CH—OH 中间体,然后与甲氧基反应生成 CH₃O—CO—O—CH₂—CH₂—OH₂。随后,酸性点位继续攻击 CH₃O—CO—O—CH₂—CH₂—OH 上的羰基键,形成 CH₃O—CO—和—O—CH₂—CH₂—OH, CH₃O—CO—与 CH₃O—反应生成 DMC, —O—CH₂—CH₂—OH 与 H⁺ 反应生成 EG。具体反应式见式(1)~(4)。





1.4 催化剂的评价

称取 21.76 g 碳酸乙烯酯溶于 100 mL 甲醇中,溶解后转移至高压反应釜 (SLM-250),加入适量的催化剂并密封釜体,通入 CO_2 以排出釜内空气及检查装置的气密性,后充压至既定压力。通过控制面板设置反应温度及反应时间等条件,随即开始反应。反应完成后冷却到室温,卸压后取釜内反应的上清液静置后取样。采用微量取样器量取 0.2 μL 待测样品,注入 FID 液相色谱 (GC-2020),并采用标准曲线法进行组分分析及计算。

1.5 催化剂的表征

催化剂的比表面积和孔体积采用麦克公司的 ASAP2460 型全自动比表面积及孔隙度分析仪测定。以液氮为吸附气体,测试温度为液氮温度,样品在 180 $^\circ\text{C}$ 抽真空 10 h,降至室温时进行 BET 测试。比表面积采用 BET 方法进行计算,孔结构分布图通过 BJH 方法获得。

采用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪对催化剂样品进行 X 射线衍射 (XRD) 物相分析。采用 $\text{Co-K}\alpha$ 射线源,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA, X 射线扫描速率为 8 $^\circ/\text{min}$,扫描范围为 10 $^\circ \sim 80^\circ$ 。

采用 APREO 型扫描电子显微镜观察催化剂的表面形貌。工作电压为 100 kV,工作电流为 48 mA,工作距离为 6 mm。

CO_2/NH_3 -TPD 采用 Chemisorb 2720 型化学吸附仪分析催化剂的碱性。0.2 g 催化剂样品在高纯 He 气流中升温至 200 $^\circ\text{C}$,预处理 1 h,然后冷却至

50 $^\circ\text{C}$,将高纯 He 气切换为高纯 CO_2/NH_3 混合气吸附 1 h。待吸附饱和后,以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将样品从 50 $^\circ\text{C}$ 加热至 800 $^\circ\text{C}$,收集催化剂,测试 TPD 曲线。

2 结果及讨论

2.1 制备方法与活性组分负载对催化剂性能的影响

在反应温度为 170 $^\circ\text{C}$,反应时间为 300 min, $n(\text{甲醇}):n(\text{EC}) = 10:1$,催化剂用量为 EC 质量的 4%,釜内充压为 1 MPa 的条件下,探究了不同催化剂以及活性组分的添加对催化反应的影响,如图 1 所示。

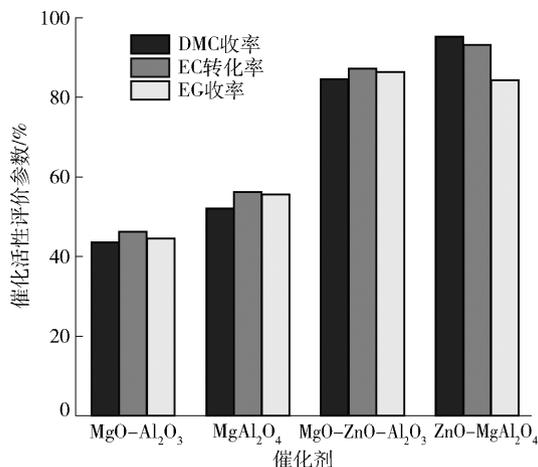


图 1 不同催化剂以及活性组分的添加对催化反应的影响

Fig. 1 Effects of different catalysts and active components addition on catalytic reaction

结果表明:在此条件下,ZnO-MgAl₂O₄表现出最好的催化活性,DMC 收率高达 95.3%。通过对比可以看出,MgAl₂O₄尖晶石催化剂要优于溶胶-凝胶法制备的催化剂,这是因为凝胶法制备的催化剂多为中等碱性位点和中等酸性位点,而 MgAl₂O₄尖晶石多为强酸性位点及强碱性位点,更有利于反应的进行。有研究表明碱性和酸性位点在 EC 与甲醇酯交换反应中均有重要作用^[18,20]。活性组分 ZnO 的加入能有效地增加强酸性及强碱性活性位点,进而提升 DMC 的收率,因此 ZnO-MgAl₂O₄表现出最好的催化活性。

2.2 ZnO 含量对合成 DMC 的影响

在反应温度为 170 $^\circ\text{C}$ 、反应时间为 300 min、 $n(\text{甲醇}):n(\text{EC}) = 10:1$ 、催化剂用量为 EC 质量的

4%、釜内充压为 1 MPa 的条件下,考察了不同 ZnO 含量的催化剂对反应影响,结果如图 2 所示。

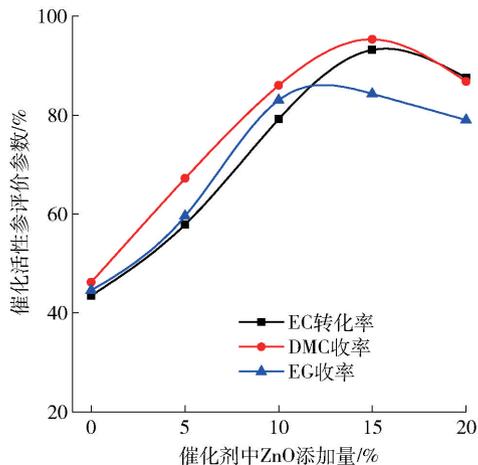


图 2 不同 ZnO 含量的催化剂对反应影响

Fig. 2 Effects of different ZnO contents of catalyst on reaction

可以看出,同种元素的复合催化剂,催化活性会因为活性组分含量的不同而存在较大差异。随着 ZnO 含量的增加,DMC 的收率呈现先增大后减小的趋势,催化剂中 ZnO 的含量为 15% 时,DMC 的产率高达 95.2%,EG 的收率为 83.5%。当活性组分含量较低时,不能提供足够的活性位点,反应物难以与催化剂充分结合,故反应速率较低;而活性组分含量过高,会有部分 ZnO 发生团聚,降低了催化剂的接触面积,影响催化剂的活性。因此,当催化剂中 ZnO 的含量为 15% 时,具有最佳的催化活性。

2.3 反应温度对 DMC 收率影响

在反应时间为 300 min、 $n(\text{甲醇}):n(\text{EC}) = 10:1$ 、催化剂用量为碳酸乙烯酯质量的 4%、釜内充压为 1 MPa 的条件下,考察了温度对反应的影响,结果如图 3 所示。图 3 结果表明:随着温度的升高,DMC 的收率与 EC 的转化率也随之升高,根据热力学性质,该反应的反应焓变为 $\Delta H = 58.29 \text{ kJ/mol}$,可知该反应是吸热反应,温度升高有利于反应正向进行;当温度升至 170 °C 时,DMC 的收率最高;随着温度的继续升高,可能会有副反应发生,导致产物的收率下降^[20]。另外,高温下 DMC 可能会分解成为二甲醚和 CO₂^[21]。

2.4 反应时间对 DMC 收率的影响

在反应温度为 170 °C、 $n(\text{甲醇}):n(\text{EC}) = 10:1$ 、催化剂用量为 EC 质量的 4%、釜内充压为 1 MPa 的

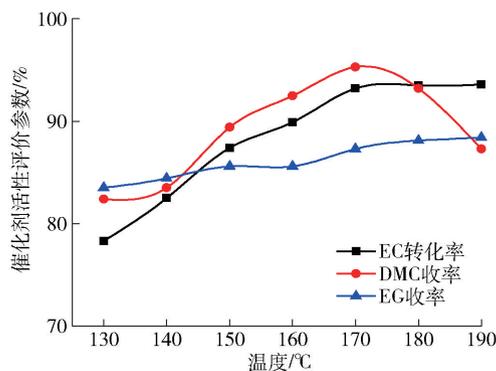


图 3 反应温度对 DMC 收率的影响

Fig. 3 Effects of reaction temperatures on yield of DMC

条件下,考察了时间对反应的影响,结果如图 4 所示。图 4 表明:随着反应时间的增加,DMC 的收率呈现先增大后减小的趋势,随着反应时间的增长,EC 与甲醇的反应逐渐接近平衡点,在此过程中,反应速率逐渐升高,并在 5 h 时达到最大值,此时 DMC 的收率达到最高值;随着反应时间的继续延长,产物与产物之间及产物与反应物之间会发生一系列的副反应,从而使 DMC 的产率下降^[22]。

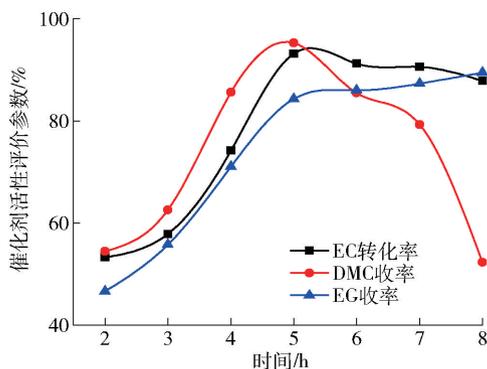


图 4 反应时间对 DMC 收率的影响

Fig. 4 Effects of reaction time on yield of DMC

2.5 催化剂用量对 DMC 收率的影响

在上述条件不变的情况下,探究不同催化剂用量对 DMC 收率的影响,结果如图 5 所示。结果表明:DMC 产率与 EC 的转化率随催化剂用量的增加,呈现先增大后减小的趋势;催化剂用量较低时,不能为反应提供足够的活性位点,未达到饱和,反应难以充分进行;随着催化剂用量的增加,活性位点逐渐增加至饱和,反应继续向正方向反应进行,故 DMC 的产率会持续增加;催化剂的用量为碳酸乙烯酯质量

的4%时,DMC的收率达到最大值;当催化剂超过一定含量可能会造成催化剂结块、不良分散等,使其催化效率降低。

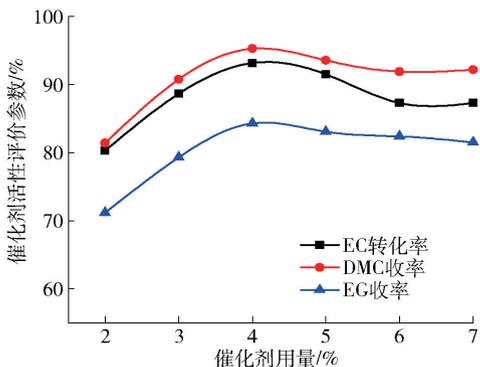


图5 催化剂用量对 DMC 收率的影响

Fig. 5 Effects of catalyst dosage on yield of DMC

2.6 不同进料比对 DMC 收率的影响

在上述基础条件不变的情况下,探究了不同 EC 与甲醇进料比对 DMC 收率的影响,结果如图 6 所示。结果表明:碳酸二甲酯与乙二醇的收率随甲醇进料量呈现先升高后降低的趋势,由于该反应是可逆反应,当甲醇相对含量较低时,提高甲醇的进料比可有效提高 EC 的转化率, $n(\text{甲醇}):n(\text{EC}) = 10:1$ 时 EC 的转化率与 DMC 的收率达到最高值;随着甲醇的过量加入,会影响 EC 在催化剂表面吸附,从而导致产物降低。

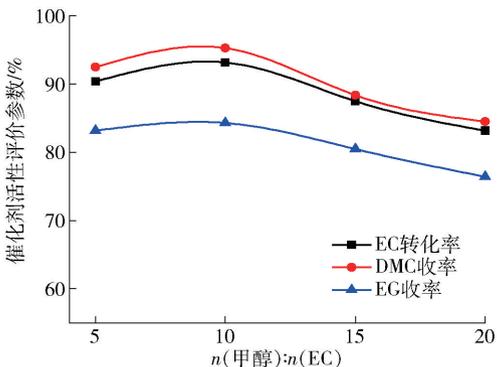


图6 不同进料比对 DMC 收率的影响

Fig. 6 Effects of different feed ratios on yield of DMC

3 催化剂表征

3.1 XRD

利用 XRD 手段对空白载体及催化剂进行物相分析。900 °C 下焙烧载体及催化剂的测试图谱,如

图 7 所示。500 °C 焙烧制得的 ZnO-MgO-Al₂O₃ 以及 MgO-Al₂O₃ 结晶度低,粒子发生团聚,无固定的晶相结构,如图 8 所示。

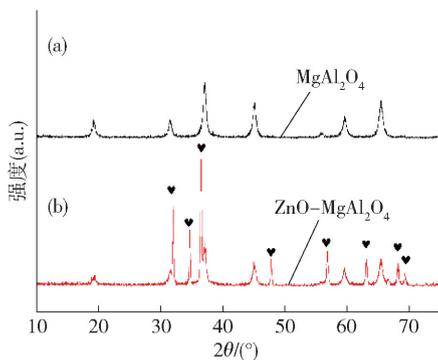


图7 ZnO-MgAl₂O₄ 及载体 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of ZnO-MgAl₂O₄ and carrier

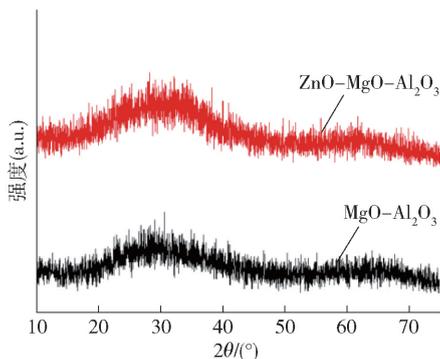


图8 溶胶-凝胶法制备的 ZnO-MgO-Al₂O₃ 催化剂及其载体的 XRD 图

Fig. 8 XRD patterns of ZnO-MgO-Al₂O₃ catalyst and carrier

可以看出:MgAl₂O₄ 尖晶石载体在 $2\theta = 19.1^\circ, 31.4^\circ, 36.9^\circ, 44.9^\circ, 59.6^\circ, 65.3^\circ$ 出现特征峰, 归属为 MgAl₂O₄ 尖晶石的 (111), (220), (311), (400), (440) 晶面 (JCPDS 卡片: 21-1152); 而 ZnO-MgAl₂O₄ 尖晶石在此基础上又在 $34.4^\circ, 47.5^\circ, 56.7^\circ, 62.9^\circ, 68.3^\circ$ 处出现特征峰, 归属为 ZnO 的 (002), (102), (110), (103), (201) 晶面 (JCPDS 卡片: 36-1451), 属于六方纤锌矿结构。通过对比发现, ZnO-MgAl₂O₄ 的特征衍射峰强度略低于载体的衍射峰, 表明 ZnO 的加入降低了 MgAl₂O₄ 的结晶度。ZnO-MgAl₂O₄ 复合氧化物的衍射峰中未发现由其他杂质引起的特征峰, 表明该样品具有较高的纯度且为 ZnO 与 MgAl₂O₄ 的复合氧化物。

3.2 SEM 和 EDS

不同氧化锌负载量的催化剂的扫描电镜如图9所示。可以看出,随着氧化锌含量的升高,其在载体上的负载的活性组分相应地增加,可为反应提供更多的活性位点。当 ZnO 的含量为 20% 时,活性组分会在载体表面团聚以减小表面能,能够形成更稳定

的结构,而活性组分的团聚会减少可以结合的活性位点,影响催化剂的催化活性。这与 4 组催化剂的活性测试结果是相对应的。图 10 可以看出,浸渍法制备的催化剂中活性组分 ZnO 可以均匀地负载于 MgAl₂O₄ 载体上。

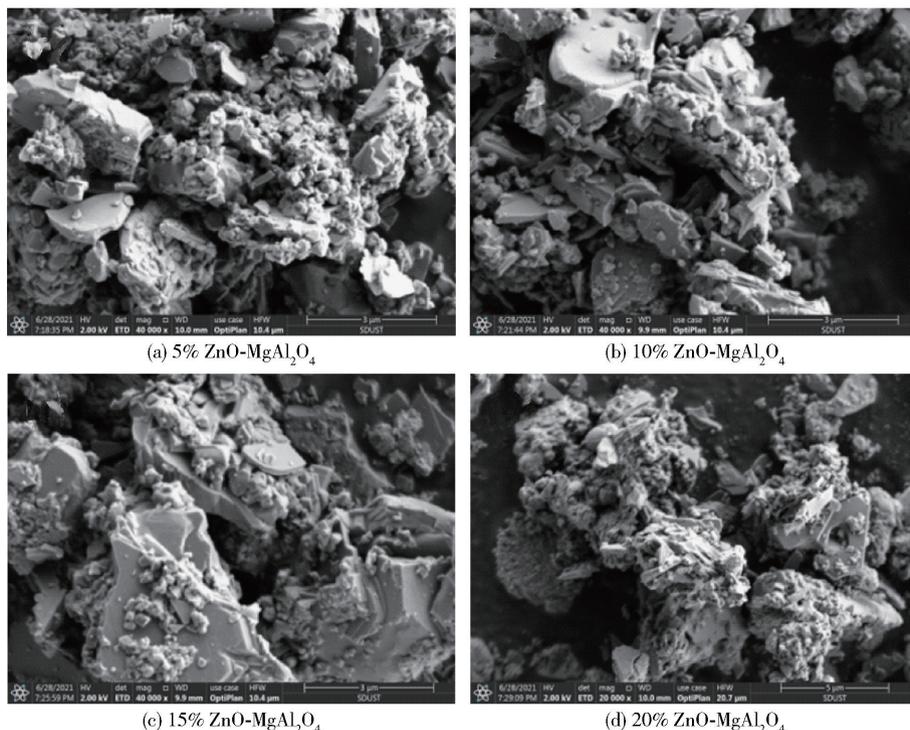


图9 催化剂的SEM图
Fig.9 SEM diagrams of catalyst

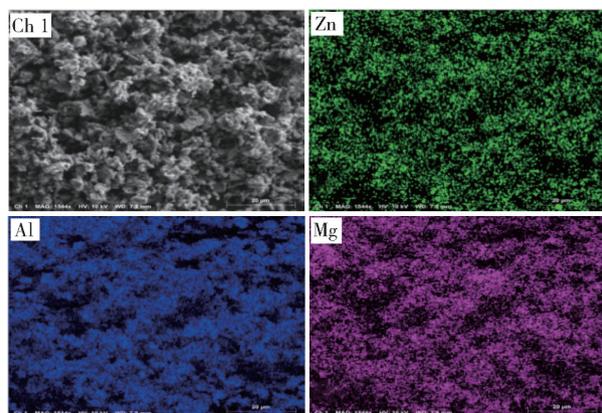


图10 15% ZnO-MgAl₂O₄ 催化剂
EDS 元素分析

Fig.10 Elemental analysis of 15% ZnO-MgAl₂O₄
catalyst by EDS

3.3 BET

N₂吸附-脱附等温线如图11所示。依据 IUPAC 的分类标准,溶胶-凝胶法制备的催化剂为 H3 型回滞环的 IV 型等温线,表明其为中孔材料。而镁铝尖晶石的等温线形状可以认为是具有 H4 型磁滞回线的 IV 型等温线。此类通常是由固体中颗粒的聚集体形成的夹缝状孔道,表明该催化剂为具有平板夹缝的介孔结构,而介孔结构适宜甲醇和 EC 以及生成物 DMC 在催化剂孔道的出入,故其表现出更好的催化活性。

表 2 列出催化剂的 BET 比表面积、孔径尺寸和孔体积。从表中可以看出尖晶石的比表面积与孔体积要高于溶胶-凝胶法制备的催化剂。较大的比表面积有利于活性组分高度分散,能够提供更多的反应场所及活性位点,有利于催化反应的进行,固

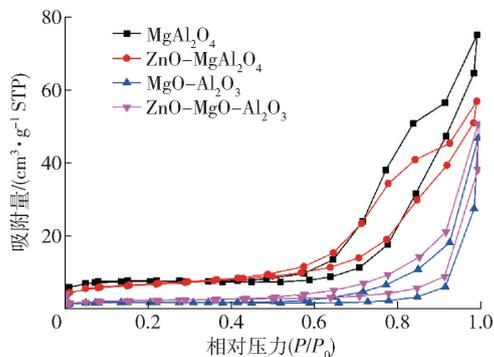


图 11 催化剂及载体的 N₂ 吸附等温线

Fig. 11 N₂ adsorption isotherms of catalyst and support

ZnO-MgAl₂O₄ 催化剂的催化活性要优于溶胶-凝胶法制备的催化剂。

表 2 催化剂的比表面积, 孔径尺寸和孔体积

Tab. 2 Specific surface area, pore size and pore volume of catalyst

样品	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔径 尺寸/nm	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)
MgAl ₂ O ₄	22.04	18.23	0.117
15% ZnO-MgAl ₂ O ₄	22.96	13.96	0.089
MgO-Al ₂ O ₃	5.40	31.98	0.028
ZnO-MgO-Al ₂ O ₃	7.26	28.96	0.032

3.4 CO₂-TPD

利用 CO₂-TPD 研究了该催化剂的碱性及合成催化剂的碱性位点密度, 结果如图 12 所示。溶胶-凝胶法制备催化剂均在 350 °C 左右出现峰值, 这表明催化剂具有中等碱性位点。而 MgAl₂O₄ 尖晶石在 800 °C 附近出现脱附峰, 表明其为强碱性位点。加入活性组分 ZnO, 峰面积明显增加, 催化剂的碱性增

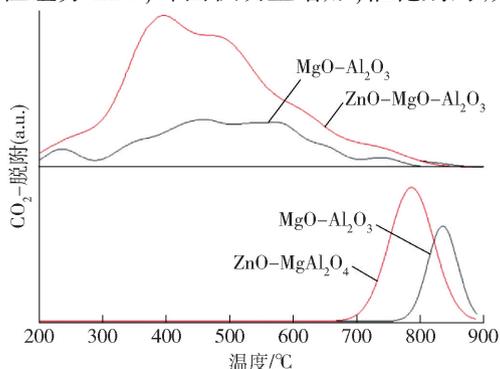


图 12 催化剂及载体的 CO₂-TPD 表征谱图

Fig. 12 CO₂-TPD spectra of catalyst and support

强, 有利于甲醇活化形成 CH₃O—和 H⁺, CH₃O—进一步进攻羰基碳正离子形成 DMC^[23]。催化剂的碱度和碱量是影响催化剂催化活性的关键, 有研究表明^[24], 催化剂的活性与碱量密切相关, 由于 CH₃O—与 EC 之间的快速反应, 碱度和碱量越大, 甲氧基的负电荷越多, 生成 DMC 的自由能就越低。

3.5 NH₃-TPD

对催化剂及载体进行了 NH₃-TPD 测试, 结果如图 13 所示。可以看出, 溶胶-凝胶法制备的催化剂在 300 °C 附近出现脱附峰, 对应的是中强酸, 而 MgAl₂O₄ 尖晶石在 400 °C 及 800 °C 时出现脱附峰, 分别对应中强酸和强酸。加入活性组分 ZnO 会使中强酸的酸量减少, 强酸的酸量增加, 表明 ZnO 的添加促进了催化剂表面酸性位点的增加, 有研究表明, 酸性位点在 EC 与甲醇间的酯交换反应中有重要作用^[25]。酸性位点可以通过活化 EC 中的羰基碳原子来推动该反应的进行^[26]。EC 在酸性位点作用下形成—CO—O—CH₂—CH₂—OH 中间体, 然后与甲氧基反应生成 CH₃O—CO—O—CH₂—CH₂—OH。随后, 酸性位点继续攻击 CH₃O—CO—O—CH₂—CH₂—OH 上的羰基键, 形成 CH₃O—CO—和—O—CH₂—CH₂—OH, CH₃O—CO—与 CH₃O—反应生成 DMC, —O—CH₂—CH₂—OH 与 H⁺ 反应生成乙二醇。

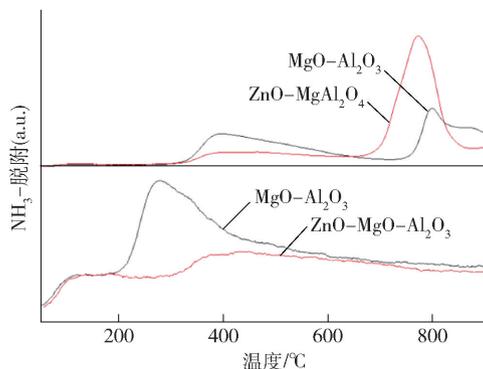


图 13 催化剂及载体的 NH₃-TPD 表征图谱

Fig. 13 NH₃-TPD characterization of catalyst and support

与酯羰基相连的烷氧基会降低酯羰基反应的活性, 在 EC 中, 羰基碳与 2 个烷氧基相连, 这种影响更为显著, 而且还存在空间位阻, 故酸性较弱的催化剂不能有效活化 EC, 相对地, 强酸能在此反应中起到最佳的催化效果。加入 ZnO 有效地增加了强酸

的酸性位点,故其可以表现出更好的催化活性,这与试验的结果是一致的。

4 结论

1)通过对比溶胶-凝胶法与浸渍法制备的催化剂发现,浸渍法制备的 MgAl₂O₄具有更高的酸性活性位点与碱性活性位点,加入活性组分 ZnO,可以增加中等碱性位点与中等酸性位点,对反应有明显的促进作用,表现出更好的催化活性。

2)通过对 MgAl₂O₄负载不同比例的活性组分氧化锌,最佳的负载量为 15%,此时催化剂能最大限度地负载活性组分且不发生烧结。

3)对催化剂进行表征与分析,其中,BET 分析表明 MgAl₂O₄具有更高的比表面积,能为反应提供更多的反应场所;XRD 分析表明 MgAl₂O₄有更稳定的晶体结构;通过 EDS 元素分析,可以看出活性组分 ZnO 充分地附着在载体上;NH₃-TPD 以及 CO₂-TPD 表明,具有强酸性及强碱性位点,有利于甲醇的分解及 DMC 的合成。

4)通过对反应条件的探究,其结果表明:当 ZnO 含量为 15%,催化剂用量为 EC 质量的 4%,进料比为 $n(\text{甲醇}):n(\text{EC})=10:1$,170 °C 反应 5 h,DMC 收率为 95.2%,EC 的转化率为 93.2%。

[参考文献]

[1] 张海涛,丁百全. MTBE 的潜在危害及其替代产品的探讨[J]. 中氮肥,2000(3): 9-11+15.
ZHANG Haitao, DING Baiquan. Potential harm of MTBE and its substitute products [J]. Chinese Nitrogen Fertilizer, 2000(3): 9-11,15.

[2] 杨笑春,张青,邢鑫,等. 镧改性 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.
YANG Xiaochun, ZHANG Qing, XING Xin, et al. Study on lanthanum modified Cu/ZnO-Al₂O₃ and its Catalytic properties for the synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and CH₃OH[J]. Chinese Journal of Rare Earth Sciences, 2016, 34(2): 151-157.

[3] 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.
YANG Yonghong. Catalytic Coupling synthesis of dimethyl carbonate and its application as gasoline additive [J]. Contemporary Chemical Industry, 2014, 43(12): 2539-2541.

[4] 刘玲娜,张强,李晓辉. 碳酸二甲酯生产技术进展[J]. 化工中间体,2012,9(7): 14-18.
LIU Lingna, ZHANG Qiang, LI Xiaohui. Advance in technology for production of dimethyl carbonate[J]. Chemical Intermediate,

2012, 9(7): 14-18.

[5] 王延吉. 尿素法合成碳酸二甲酯用金属氧化物催化剂及其制备方法[M]. 天津:河北工业大学,2006.
WANG Yanji. Metal oxide catalyst for synthesis of dimethyl carbonate by urea method and its preparation method [M]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2006.

[6] PYRLIK A, HOELDERICH W F, MULLER K, et al. Dimethyl carbonate via transesterification of propylene carbonate with methanol over ion exchange resins [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 125: 486-491.

[7] 卢惠,张新堂. CeO₂催化剂的制备条件对甲醇和二氧化碳合成碳酸二甲酯的影响[J]. 现代化工,2020,40(2): 177-180,186.
LU Hui, ZHANG Xintang. Effect of preparation conditions of CeO₂ catalyst on synthesis of dimethyl carbonate from Methanol and carbon dioxide [J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(2): 177-180,186.

[8] PIMPROM S, SRIBOONKHAM K, DITTANET P, et al. Synthesis of copper-nickel/SBA-15 from rice husk ash catalyst for dimethyl carbonate production from methanol and carbon dioxide [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 31: 156-166.

[9] MAN S H, LEE B G, AHN B S, et al. Kinetics of dimethyl carbonate synthesis from ethylene carbonate and methanol using alkali-metal compounds as catalysts [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2001, 73(1): 33-38.

[10] KNIFTON J F, R. G. J. J. o. M. C. Duranleau. Ethylene glycol-dimethyl carbonate cogeneration [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1991, 67(3): 389-399.

[11] KIM D W, LIM D O, CHO D H, et al. Production of dimethyl carbonate from ethylene carbonate and methanol using immobilized ionic liquids on MCM-41 [J]. Catalysis Today, 2011, 164(1): 556-560.

[12] WEI T, WANG M, WEI W, et al. Effect of base strength and basicity on catalytic behavior of solid bases for synthesis of dimethyl carbonate from propylene carbonate and methanol [J]. International Symposium on Acid Base Catalysis, 2003, 83(1-3): 175-182.

[13] 王蔓,王鑫,周静,等. 聚离子液体催化碳酸乙烯酯与甲醇的酯交换反应[J]. 高等学校化学学报,2021,42(12): 3701-3708.
WANG Man, WANG Xin, ZHOU Jing, et al. Transesterification of vinyl carbonate with methanol catalyzed by polyionic liquid [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2021, 42(12): 3701-3708.

[14] WANG X, HU H, CHEN B, et al. Efficient synthesis of dimethyl carbonate via transesterification of ethylene carbonate catalyzed by swelling poly(ionic liquid)s [J]. Green Chemical Engineering, 2021, 2(4): 423-430.

[15] WANG X, MA S, CHEN B, et al. Swelling acidic poly(ionic liquid)s as efficient catalysts for the esterification of cyclohexene

- and formic acid [J]. *Green Energy & Environment*, 2020(2): 138 - 146.
- [16] WANG L, WANG Y, LIU S, et al. Efficient synthesis of dimethyl carbonate via transesterification of ethylene carbonate with methanol over binary zinc-yttrium oxides [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 16(1): 45 - 49.
- [17] ABIMANYU H, AHN B S, KIM C S, et al. Preparation and characterization of MgO-CeO₂ mixed oxide catalysts by modified coprecipitation using ionic liquids for dimethyl carbonate synthesis [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(24): 7936 - 7941.
- [18] WANG J, CHEN Y, SHEN W, et al. The role of zinc oxide in carbonylation of ethylene glycol to ethylene carbonate with urea; a precursor for homogeneous catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2017, 89: 52 - 55.
- [19] JOE W, LEE H J, HONG U G, et al. Urea methanolysis to dimethyl carbonate over ZnO-CeO₂-MO (MO: La₂O₃, Y₂O₃, Co₂O₃, Ga₂O₃, and ZrO₂) catalysts [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2012, 18(5):
- [20] WEI Q, HU J, ZHANG H, et al. Efficient synthesis of dimethyl carbonate via transesterification from ethylene carbonate with methanol using KA₁O₂/γ-Al₂O₃ Heterogeneous Catalyst [J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(26): 7826 - 7834.
- [21] 尹爽, 刘珊珊, 孙倩等. 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[J]. *现代化工*, 2020, 40(9): 185 - 189.
- YIN Shuang, LIU Shanshan, SUN Qian, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol by Zn-Ce composite oxide catalyzed by precipitation method [J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(9): 185 - 189.
- [22] KUMAR P, KAUR R, VERMA S, et al. The preparation and efficiency of SrO/CeO₂ catalysts for the production of dimethyl carbonate by transesterification of ethylene carbonate [J]. *Fuel*, 2018, 220: 706 - 716.
- [23] MURUGAN C, BAJAJ H C, JASRA R V J C L. Transesterification of propylene carbonate by methanol using KF/Al₂O₃ as an efficient base catalyst [J]. *Catalysis Letters*, 2010, 137(3 - 4): 224 - 231.
- [24] XIE W, HUANG X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst [J]. *Catalysis Letters*, 2006, 107(1 - 2): 53 - 59.
- [25] KUMAR P, KAUR R, VERMA S, et al. The preparation and efficiency of SrO/CeO₂ catalysts for the production of dimethyl carbonate by transesterification of ethylene carbonate [J]. *Fuel*, 2018, 220: 706 - 716.
- [26] 肖远胜, 张雪峥, 张书笈, 等. 酯交换法同时合成碳酸二甲酯及乙二醇[J]. *精细石油化工*, 2000(2): 1 - 3.
- XIAO Yuansheng, ZHANG Xuezheng, ZHANG Shuji, et al. Synthesis of dimethyl carbonate and ethylene glycol by transesterification [J]. *Fine Petrochemical Industry*, 2000(2): 1 - 3.

Synthesis of dimethyl carbonate *via* methanol and vinyl carbonate with MgAl₂O₄ and ZnO catalyst

LIU Qing-jie, LIU Shuai, MU Gui-lin, ZHANG Xin-tang, LIU Shan-shan

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

Abstract: Dimethyl carbonate is widely used in the green chemical industry for its unique physical and chemical properties and poison-free and damage-free characteristics. In the test, the catalytic reaction performance of synthetic DMC *via* transesterification of ethylene carbonate (EC) and methanol in the presence of MgAl₂O₄ spinel and ZnO (Zn-MgAl₂O₄) catalyst is explored and the influence of ZnO addition and reaction condition for yield of dimethyl carbonate *via* reaction of methanol and EC is studied. The result suggests that: The catalytic activity achieves the optimum condition with 15% of ZnO; when the reaction temperature is 170 °C, the catalyst dosage is 4 wt%, feed ratio of *n* (EC): *n* (methanol) is 1:10 and the reaction time is 4 h, the yield of DMC can achieve 95.2%. The conclusion can be drawn that acid position, basic position and specific surface area influence the catalytic activity obviously through analysis on catalysts with characterization methods of SEM, XRD, BET, CO₂-TPD and NH₃-TPD.

Key words: ZnO; MgAl₂O₄ spinel; sol-gel method; dimethyl carbonate; transesterification; catalyst