

文章编号: 1001-3555 (2012)05-0430-06

碳酸二甲酯和乙酸苯酯合成碳酸二苯酯 ——MoO₃ 催化剂的失活研究

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. 重庆理工大学江苏化学化工学院, 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: 利用直接焙烧法在 400 °C 焙烧 (NH₄)₆MoO₇O₂₄ · 4H₂O 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 MoO₃ 催化剂, 通过比表面积 (BET)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)、扫描电镜 (SEM) 等技术, 对 MoO₃ 催化剂在失活前后的结构和形貌进行了分析, 探讨了 MoO₃ 催化剂的失活行为。结果表明, 正交晶系 MoO₃ 的 (021)、(110) 晶面有利于酯交换反应, 多次使用后, 催化剂表面有无定形碳的物理沉积, 催化剂比表面积降低, 催化剂颗粒长径比发生了改变, 催化剂 (021)、(110) 晶面衍射峰强度减弱, 进而导致了 MoO₃ 催化剂的失活。

关键词: MoO₃; 碳酸二甲酯; 乙酸苯酯; 碳酸二苯酯; 失活

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

碳酸酯 (PCs) 是一类性能优异、应用广泛的通用工程塑料, 其传统生产工艺因原料光气剧毒存在安全环保等问题, 必将淘汰。以碳酸二苯酯 (DPC) 为原料替代光气合成 PCs 及非光气法 DPC 清洁生产工艺成为近年来的研究热点^[1-5]。其中, 以碳酸二甲酯 (DMC) 和乙酸苯酯 (PA) 为原料合成 DPC 反应, 因为热力学有利, 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^[6-8]。在前期研究 DMC 和 PA 合成 DPC 高效 MoO₃ 催化剂基础上^[9,10], 我们结合 N₂ 吸附-脱附法 (BET)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)、扫描电镜 (SEM) 等表征技术, 进一步对 MoO₃ 催化剂在失活前后的结构和形貌进行了分析, 研究了 MoO₃ 催化剂的失活行为。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用直接焙烧法制备催化剂。将适量 (NH₄)₆MoO₇O₂₄ · 4H₂O (钼酸铵, AR, 金维城铝业股份有限公司化学分公司) 置于坩埚中, 在马弗炉

中于 400 °C 焙烧 4 h, 即制得 MoO₃ 催化剂。

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 °C 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 (0.25 mm × 30 m × 0.25 μm)。

1.3 催化剂表征

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 °C) 下吸附。测试前样品在真空 300 °C 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 (Cu 靶, λ = 0.154 056 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。催化剂样品傅立叶变换红外光谱分析 (FT-IR) 用 AVATAR360 型傅立叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司) 进行。

收稿日期: 2012-07-10; 修回日期: 2012-08-20。

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。

* 通讯联系人, Tel: 028-85250005, E-mail: gywang@cioc.ac.cn. c. p-9@163.com.

催化剂 X 射线光电子能谱(XPS)表征采用 XSAM-800 型 X 光电子能谱仪(Mg 靶, K α 线 1253.6 eV)进行.

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能评价

表 1 为重复使用 MoO₃ 催化剂的性能评价结果. 由表 1 可知, MoO₃ 催化剂在重复使用 4 次后,

催化性能下降了 10% 左右, 当重复使用 5 次后 (Run 5)后, 催化性能大幅下降, 几乎没有催化活性. 而且, 观察回收所得催化剂的表面形貌, 发现催化剂在失活后由原来的淡绿色变为黑色, 这可能是催化剂表面发生了结焦. 为了探明 MoO₃ 催化剂的失活原因, 我们通过 BET、XRD、FT-IR、SEM、XPS 等技术, 对 MoO₃ 催化剂失活前后的结构和形貌进行了表征分析.

表 1 MoO₃ 催化剂重复使用结果
Table 1 Results of reuse of the MoO₃ 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

Reaction conditions: $n(\text{PA}) = 1.0 \text{ mol}$, $n(\text{cata.})/n(\text{PA}) = 0.05$, $n(\text{DMC})/n(\text{PA}) = 1/2$, $t = 7 \text{ h}$, $\theta = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, a. Regenerated by calcinations of the used sample of Run 5 at 500 $^\circ\text{C}$ for 5 h; b. Regenerated by calcinations of the used sample of Run 6 at 400 $^\circ\text{C}$ for 5 h; c. Regenerated by calcinations of the used sample of Run 7 after used 4 times at 400 $^\circ\text{C}$ for 5 h.

DMC-dimethyl carbonate, PA-phenyl acetate, MPC-methyl phenyl carbonate, DPC-diphenyl carbonate

2.2 BET 表征

表 2 为制备所得新鲜 MoO₃ 催化剂及使用不同次数后的 MoO₃ 催化剂的 N₂ 吸附-脱附 BET 测试结

表 2 不同 MoO₃ 催化剂的比表面积
Table 2 BET results of different MoO₃ catalysts

Catalyst	BET/(m ² · g ⁻¹)
MoO ₃ ^a	7.5
MoO ₃ ^b	7.0
MoO ₃ ^c	7.2
MoO ₃ ^d	6.5
MoO ₃ ^e	3.5

Note: a. MoO₃ prepared at 400 $^\circ\text{C}$; b. Sample a used one time; c. Sample a used three times; d. Sample a used four times; e. Sample a used five times

果. 由表可知, 在 400 $^\circ\text{C}$ 焙烧所得 MoO₃ 催化剂与使用五次后的 MoO₃ 催化剂的比表面积相差较大, 使用 5 次之后, 催化剂比表面积大幅下降, 结合表 1 催化剂性能测试结果可知, 使用五次后的催化剂基本失去催化性能, 分析表明, 催化剂性能与催化剂的比表面积具有一定的关联性, 比表面积大时, 催化剂性能好, 比表面积小时, 催化剂性能差.

2.3 XRD 表征

图 1 所示为使用不同次数后 MoO₃ 催化剂的 XRD 图谱. 由图 1 可见, 在 400 $^\circ\text{C}$ 制备所得新鲜 MoO₃ 样品及使用 4 次、5 次之后的 MoO₃ 催化剂, 其主要衍射峰 12.72 $^\circ$ 、23.30 $^\circ$ 、25.66 $^\circ$ 、27.28 $^\circ$ 和 38.94 $^\circ$ 分别对应于正交晶系 MoO₃ (α -MoO₃) 的 (020)、(110)、(040)、(021) 和 (060) 晶面 (JCPDS:05-0508). 经计算, 其晶胞参数分别为 $a =$

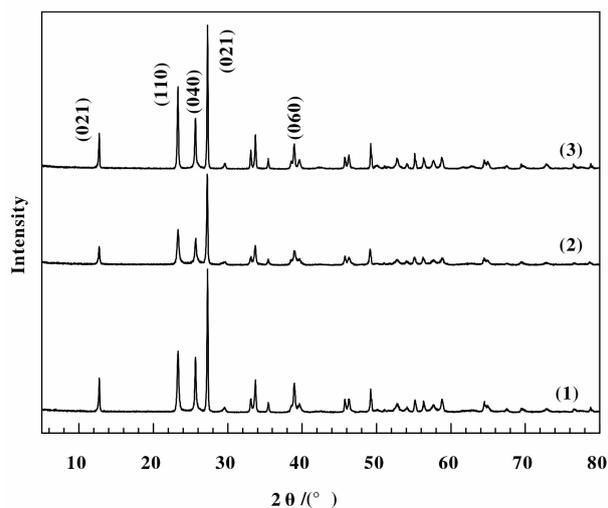


图1 使用不同次数 MoO_3 催化剂的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of MoO_3 catalysts used different times

- (1) the sample used 4 times; (2) the sample used 5 times;
(3) the sample prepared at 400 °C

0.3962 nm, $b=1.3858$ nm, $c=0.3697$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. 同时, 新鲜 MoO_3 样品(3)、使用4次(1)、5次(2)后 MoO_3 催化剂的晶体结构没有太大的变化, 仍然保持了 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的晶体构型, 但是, 第5次使用后, MoO_3 催化剂的(021)和(110)晶面衍射峰强度都有不同程度的减弱, 结合表1 催化剂性能变化情况, 说明催化剂失活与(021)和(110)晶面衍射峰强度有关, MoO_3 催化剂(021)和(110)晶面有利于酯交换反应, (021)和(110)晶面衍射峰强度减弱, 催化剂性能下降.

2.4 FT-IR 表征

图2 为不同 MoO_3 催化剂的红外吸收光谱图, 在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 的中红外范围有5个主要吸收峰. 3428.5 cm^{-1} 和 1630.0 cm^{-1} 处分别归属于 O-H 的伸缩和弯曲振动吸收峰, 表明催化剂表面吸附了少量的水分子. 991.5 cm^{-1} 处为 $\text{Mo}=\text{O}$ 键的不对称伸缩振动吸收峰, 873.5 cm^{-1} 处为 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 键的不对称伸缩振动吸收峰, 622.7 cm^{-1} 处为 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 键的弯曲振动吸收峰, 与文献[11,12]报道结果一致, 也进一步确认所得三氧化钼是 $\alpha\text{-MoO}_3$.

比较图2(a)、(b)、(c)可知, 使用后的催化剂在 $991.5 \sim 1630.5 \text{ cm}^{-1}$ 之间的振动吸收峰增多, 而且 MoO_3 的特征吸收峰减弱, 表明使用后的催化剂表面沉积了碳有机物. 当将多次使用后的催化剂在空气氛下 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧再生后, 发现其显示了与新

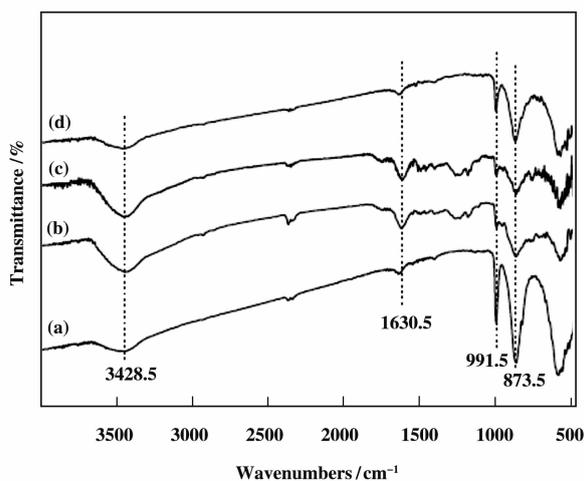


图2 不同 MoO_3 催化剂的 FT-IR 图谱

Fig.2 FT-IR spectra of different MoO_3 catalyst

- (a) fresh sample, (b) used one time, (c) used five times,
(d) the sample calcined at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ after used five times

鲜催化剂相同的特征振动吸收峰(图2(d)), 这表明再生催化剂和新鲜催化剂有相似的表面基团, 催化剂表面的碳沉积物可在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧去除.

2.5 XPS 表征

图3 为不同使用阶段 MoO_3 催化剂的 $\text{Mo}3d$ XPS 谱图. 由图3可知, 催化剂在 $232.6(\pm 0.2)$ 和 $235.8(\pm 0.2) \text{ eV}$ 显示了两个电子峰, 根据标准电子结合能数据[13], 能谱图中出现结合能为 232.6 和 235.8 eV 的2个对称性良好高斯峰, 分别对应六价 Mo 离子的 $\text{Mo}3d_{5/2}$ 和 $\text{Mo}3d_{3/2}$ 的电子结合能, 由电子的自旋-轨道分裂所致. 表明了催化剂的表面只存在六价钼离子, 这一点也可以从其半峰宽值(FWHM)得到进一步证实, 它们的半峰宽值都为 $2.0 \sim 2.1 \text{ eV}$. 同时, 也说明了催化剂失活后表面 Mo 离子价态也没有发生变化, 催化剂的失活另有原因.

实验发现, 催化剂使用后, 表面颜色由淡绿色变为黑色, 这可能是由于催化剂表面发生了结焦. 从失活催化剂的 XRD 结果可知, 其显示了与新鲜催化剂相同的特征衍射峰, 没有出现新的衍射峰, 表明失活催化剂和新鲜催化剂有相同的晶体结构, 都为正交晶系的 MoO_3 , 说明了催化剂表面的碳沉积物为无定形结构. 同时, 由图3可知, 使用不同次数的催化剂都显示了相似的 $\text{Mo}3d$ XPS 谱图, 表

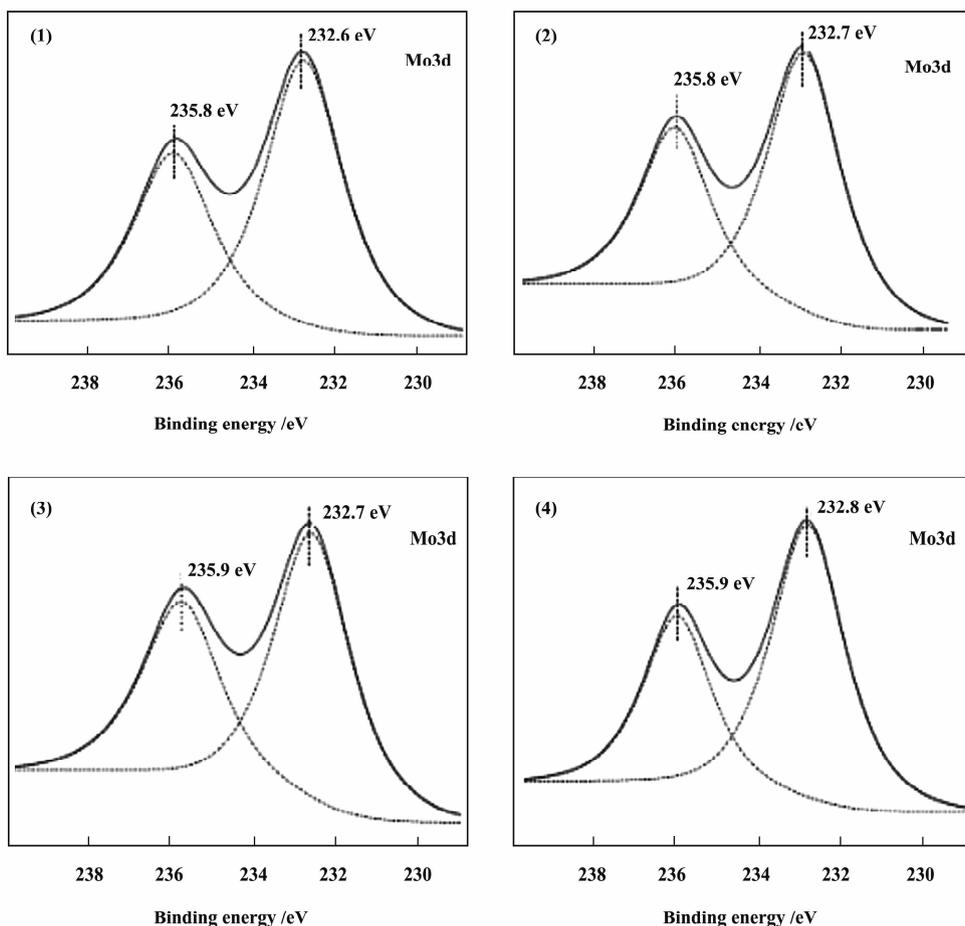
图3 不同使用阶段 MoO_3 催化剂 Mo 3d XPS 谱图

Fig. 3 Mo 3d XPS spectra of the catalysts in different stages

(1) fresh sample, (2) used one time, (3) used four times, (4) used five times

明它们具有相同的表面钼离子价态即为六价,且在反应过程中表面钼离子没有发生还原. 催化剂在使用后 $\text{Mo3d}_{5/2}$ 和 $\text{Mo3d}_{3/2}$ 的电子结合能值没有发生移动,表明催化剂的表面的碳沉积物和表面 Mo 原子间没有相互作用,结焦物在催化剂表面上只是物理沉积.

由以上分析可知,催化剂在重复使用的过程中晶体结构没有发生变化,而且表面 Mo 原子的电子状态亦没有发生改变,只是催化剂表面出现了无定形碳沉积物. 相关报道表明^[13],催化剂表面的碳沉积物能覆盖催化活性中心,使催化剂不能有效活化反应物而导致催化性能下降. 因此,通过上述对使用不同次数催化剂的结构、形貌表征,并结合催化剂的重复使用性能结果,我们认为 MoO_3 催化剂失活的可能主要原因是催化剂表面的无定形碳沉积

物所致.

2.6 SEM 表征

图4(1)、(2)、(3)、(4)所示为新鲜、重复使用4次、5次、失活再生 MoO_3 催化剂的 SEM 扫描照片. 由照片可见,新鲜和再生 MoO_3 的颗粒长径比相当,催化剂重复使用4次后,仍保持着与新鲜催化剂几乎相当的长径比,都具有良好催化性能. 使用5次后的 MoO_3 颗粒长径比发生了变化,其表面可能存在沉积物,结合性能评价结果,沉积物的出现,覆盖了催化表面,引起催化活性位减少,从而导致催化剂性能大幅降低. 当将多次使用后的催化剂在空气气氛下 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧再生后,SEM 照片显示了与新鲜催化剂相近的颗粒形貌,表明催化剂表面形貌的变化可能是催化剂表面出现了碳沉积物,该碳沉积物可在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧去除.

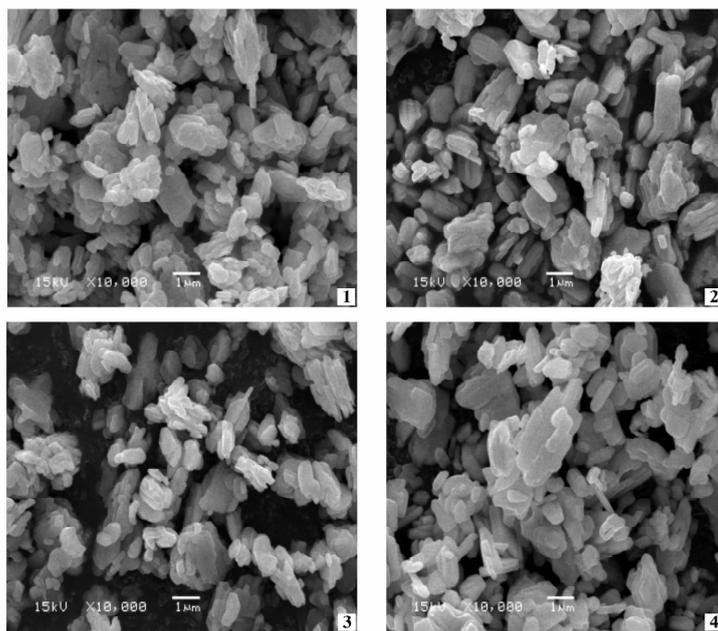


图4 不同 MoO_3 催化剂的 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrographs of different MoO_3 particles

(1) fresh sample, (2) used four times, (3) used five times, (4) the sample calcined at 500 °C after used five times

3 结 论

采用焙烧法在 400 °C 制备了 DMC 和 PA 酯交换合成 DPC 的优良 MoO_3 催化剂. 通过 BET、XRD、XPS、FT-IR、SEM 等表征技术, 对 MoO_3 催化剂失活前后的形貌、结构进行了研究. XRD、XPS 测试结果表明, 自制 MoO_3 催化剂是正交晶系 MoO_3 ($\alpha\text{-MoO}_3$), 且催化剂性能受晶体结构的影响, (021) 或/和(110) 晶面有利于 DMC 和 PA 酯交换合成 DPC 反应. BET、XRD、XPS、FT-IR、SEM 测试结果表明, $\alpha\text{-MoO}_3$ 催化剂多次使用后, 催化剂表面有无定形碳的物理沉积, 催化剂比表面积降低, 催化剂颗粒的长径比发生改变, 催化剂(021)、(110) 晶面衍射峰强度减弱, 进而导致了 MoO_3 催化剂的失活.

参考文献:

[1] Tundo P, Selva M. The chemistry of dimethyl carbonate [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**(9):706-716

[2] Kim W B, Joshi U A, Lee J S. Making polycarbonates without employing phosgene: an overview on catalytic chemistry of inter-mediate and precursor syntheses for polycarbonate [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**

(9): 1897-1914

[3] Gong J L, Ma X B, Wang S P. Phosgene-free approaches to catalytic synthesis of diphenyl carbonate and its intermediates [J]. *Appl. Catal. A*, 2007, **316**(1):1-21

[4] Vavasori A, Toniolo L. Multistep electron transfer catalytic system for the oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate [J]. *J. Mol. Catal. A*, 1999, **139**(2/3):109-119

[5] Ishii H, Goyal M, Ueda M, Takeuchi K, Asai M. Oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate catalyzed by Pd complex with diimine ligands [J]. *Catal. Lett.*, 2000, **65**(1-3):57-60

[6] Cao Ping (曹平), Yang Xian-gui (杨先贵), Tang Cong-ming (唐聪明), et al. Thermodynamic analysis of synthesis of diphenyl carbonate by transesterification of dimethyl carbonate and phenyl acetate (碳酸二甲酯和醋酸苯酯合成碳酸二苯酯热力学分析) [J]. *Nat. Gas. Chem. Ind. (China)* (天然气化工), 2008, **33**: 43-46

[7] Illuminati G, Romano U, Tesei R. Process for the preparation of aromatic carbonates: US 4 182726 [P]. 1980-01-08

[8] Cao Ping (曹平), Shi Wei-bing (石卫兵), Yang Xian-gui (杨先贵), et al. Technological analysis of synthesis of diphenyl carbonate by transesterification (酯交换法合成碳酸二苯酯技术分析) [J]. *Petrochem. Tech. (Chi-*

- na)(石油化工), 2010, **39**(3):346-351
- [9] Cao Ping(曹平), Yang Jian(杨建), Yang Xian-gui(杨先贵), *et al.* Molybdenum trioxide catalyst for transesterification of dimethyl carbonate and phenyl acetate to diphenyl carbonate (MoO₃ 催化碳酸二甲酯与乙酸苯酯合成碳酸二苯酯)[J]. *Chin. J. Catal.* (催化学报), 2009, **30**: 65-68
- [10] Cao Ping(曹平), Yang Xian-gui(杨先贵), Ma Fei(马飞), *et al.* MoO₃ catalyst for transesterification of dimethyl carbonate and phenyl acetate to diphenyl carbonate(氧化钼催化碳酸二甲酯和乙酸苯酯合成碳酸二苯酯)[J]. *Petrochem. Tech. (China)* (石油化工), 2011, **40**(10):1037-1041
- [11] Nazri G A, C Julien. Far-infrared and Raman studies of orthorhombic MoO₃ single crystal[J]. *Solid State Ionics*, 1992, **53-56**(Part1): 376-382
- [12] Nazri G A, Julien C, Heat-treatment studies of molybdenum oxide-mono-hydrate[J]. *Solid State Ionics*, 1995, **80**(3/4): 271-275
- [13] Moulilij J A, Vandiepen A E, Kapteijn F. Catalyst deactivation: Is it predictable? What to do? [J]. *Appl. Catal. A*, 2001, **212**(1/2): 3-16

Deactivation 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: α -MoO₃ catalyst used for the synthesis of diphenyl carbonate (DPC) by transesterification of dimethyl carbonate (DMC) with phenyl acetate, was prepared by direct calcination of (NH₄)₆MoO₇O₂₄ · 4H₂O at 400 °C in air. The characteristic of the morphology and structure of the catalysts before and after deactivation were carried out by using Brunauer-Emmet-Teller (BET), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), fourier infrared spectrum (FT-IR), scanning electron microscope (SEM). The results indicate that the face (110) and/or (021) of α -MoO₃ is/are favorable to the transesterification of DMC and PA, after used several times, amorphous carbon physical deposited on the surface of α -MoO₃, the BET surface area decreased, and the face (110) and (021) decreased, and the distribution of catalyst particles were changed, thus resulting in the deactivation of the catalysts.

Key words: molybdenum trioxide; dimethyl carbonate; phenyl acetate; diphenyl carbonate; deactivation