

溶胶-凝胶法制备 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化草酸二甲酯和苯酚酯交换反应

余晓鹏^{1*}, 张付宝²

(1. 四川理工学院 化学工程学院, 四川 自贡 643000;

2. 中吴晨光化工研究院有限公司, 四川 自贡 643201)

摘要: 采用溶胶-凝胶法在碱性条件下制备了一系列 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂用于草酸二甲酯和苯酚酯交换反应, 并利用 XRD、IR、XPS、 NH_3 -TPD 等表征催化剂结构. 结果表明: 弱酸中心是草酸二甲酯和苯酚酯交换反应的活性中心. 当 MoO_3 负载量为 12% (重量百分比), pH 为 9.1 时的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂具有更高的催化性能, 这可能与该催化剂表面 Mo 物种分散更好和更高的酸量有关. 在 1.20 g $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂, 0.20 mol 苯酚, $n(\text{草酸二甲酯})/n(\text{苯酚}) = 2$, 180 °C 反应 3 h 的条件下, 苯酚转化率达 70.0%, 甲基苯基草酸酯和草酸二苯酯选择性分别为 88.4% 和 11.5%.

关键词: 溶胶-凝胶法; $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂; 甲基苯基草酸酯; 草酸二苯酯; 酯交换

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

碳酸二苯酯 (Diphenyl Carbonate, DPC) 作为一种重要的有机化工中间体^[1], 不仅可以用于合成异氰酸酯及农药、医药, 还可以替代光气合成聚碳酸酯. 近十年来, 随着我国经济的高速发展, 国内对 DPC 的需求不断增加.

DPC 的合成方法最初是采用苯酚与光气或氯甲酸甲酯反应, 但光气及氯甲酸甲酯均有剧毒, 存在严重的环境、安全问题^[2]. 上世纪 70 年代以来, 苯酚氧化碳化法、苯酚电碳化法、尿素法、二氧化碳法以及酯交换法等多条非光气清洁生产工艺路线被开发^[3-10]. 其中, 利用草酸二甲酯 (Dimethyl Oxalate, DMO) 或草酸二乙酯与苯酚先进行酯交换合成草酸二苯酯 (Diphenyl Oxalate, DPO), 然后 DPO 再脱羰生成 DPC 的工艺路线备受关注. 该路线不仅操作条件相对温和、产物易分离、DPO 脱羰生成的 CO 可回收用于制备草酸烷基酯, 还成功地将 C1 化学和碳酸酯产业链有机结合, 顺利实现了“煤制乙二醇”产业链的拓展.

由于 DPO 脱羰制备 DPC 较易进行, 催化剂选择性几乎为 100%, DPC 收率可高达 95.0% 以上, 因而酯交换合成草酸二苯酯被认为是制约该工艺路线发展的瓶颈^[11,12]. 以“煤制乙二醇”中间体草酸二甲酯为例, 一般认为草酸二甲酯和苯酚酯交换过程分为两步: 首先, 草酸二甲酯与苯酚生成甲基苯基草酸酯 (Methyl Phenyl Oxalate, MPO); 其次, 甲基苯基草酸酯发生歧化或者进一步与苯酚酯交换生成草酸二苯酯, 有关反应方程式如下:

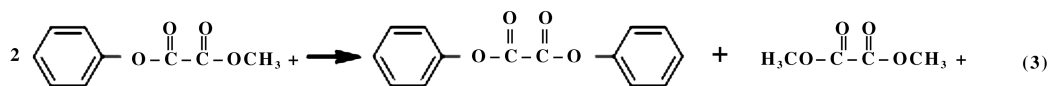
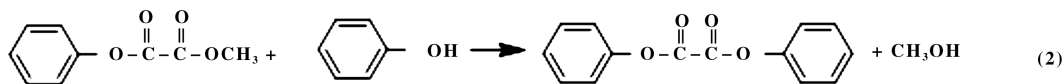
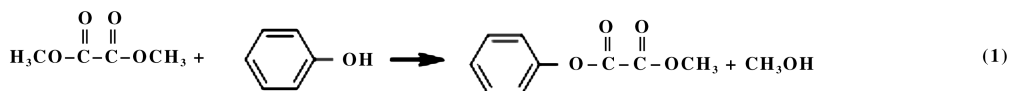
草酸二甲酯与苯酚酯交换合成草酸二苯酯可分为多相催化体系^[3,10,13-34]和均相催化体系^[3,10,35]. 其中, 负载型三氧化钼催化剂是研究较多的催化体系^[13,22-30,33]. 马新宾课题组围绕 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂开展了一系列研究, 发现泥浆浸渍法制备的催化剂其性能虽然较传统浸渍法提高不明显, 但制备过程中无需高温焙烧且不产生废气、废液^[23,28]. 当将无定形 TiO_2 覆盖在 SiO_2 载体表面时, 新制备的 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂由于活性物种分散更好且酸量更

收稿日期: 2018-06-06; 修回日期: 2018-07-19.

基金项目: 四川理工学院人才引进项目 (2013RC04) (Talent Introduction of Program of Sichuan University of Science and Engineering (No. 2013RC04)).

作者简介: 余晓鹏 (1980-), 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米催化材料的制备及应用研究 (Xiaopeng Yu (1980-), female, PhD degree, associate professor, engages in preparation and application of nanometer catalytic materials).

* 通讯联系人, xiaopengyu505@163.com.



高, 致使其催化性能优于 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ [13,24]; 此外, Sn 助剂的加入也利于 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 性能的提升 [15,25]。我们前期对比了传统浸渍法和热扩散法制备的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂 [33], 发现热扩散法制备的催化剂表面钼含量高且 MoO_3 分散更好, 其酯交换性能优于传统浸渍法。Biradar 等 [30] 在中性条件下采用溶胶-凝胶法制备 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂用于草酸二乙酯和苯酚酯交换反应, 也获得了较传统浸渍法更佳的催化性能。然而截止目前, 在碱性条件下采用溶胶-凝胶法制备 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂用于草酸烷基酯与苯酚酯交换合成草酸二苯酯尚未见诸报道。因此, 我们考察了碱性条件下 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂的制备及其催化草酸二甲酯与苯酚酯交换的反应性能。

1 实验部分

1.1 主要化学试剂

草酸二甲酯、钼酸铵、硅酸四乙酯、1,2-丙二醇(国药化学试剂有限公司); 苯酚(广东光华化学厂有限公司)。

1.2 催化剂制备

取适量氨水调节去离子水的 pH 值形成碱性溶液 A, 其中 pH 分别为 8.6、9.1 及 9.7。另取一定量硅酸四乙酯、乙醇、1,2-丙二醇及钼酸铵形成溶液 B。然后在搅拌条件下将 B 液逐滴加入到 80 °C 预热的 A 液中, 滴加完毕, 继续搅拌、老化。将所得凝胶进行干燥、并于 550 °C 焙烧 5 h, 即得 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂。为了方便, 所有催化剂均标记为 $x\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, 其中 x 代表 MoO_3 的负载量(重量百分比)。

1.3 催化性能评价及产物分析

草酸二苯酯的合成在带有搅拌器和分馏柱的 250 mL 三颈烧瓶中进行。分别将一定量的苯酚、草酸二甲酯和催化剂按比例加入, 通惰性气体保护, 升温到反应温度。反应结束后的釜液和馏分用带有

FID 检测器的气相色谱进行分析, 色谱柱为 SUPELCO 25316 SPB™-5 型 (15 m × 0.53 mm × 0.5 μm), 采用程序升温法, 检测器温度和气化室温度均为 270 °C。

催化剂活性用苯酚转化率表示, 选择性用 MPO、DPO 的选择性及 MPO 与 DPO 总选择性(酯交换选择性)表示。

1.4 催化剂表征

催化剂晶相分析在 Philips X'pert pro MPD 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶, $K\alpha$ 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 入射狭缝 (1/6)°, 扫描速度 2°/min, 扫描范围 5°~80°。

红外在 NICOLET 6700 红外光谱仪(美国 Thermo Scientific 公司)上进行, 扫描波数范围为: 400~1600 cm^{-1} 。

样品的 X 射线光电子能谱在 ESCALAB 250Xi 型 X 射线电子能谱仪(美国 Thermo Fischer)上进行测试。其中以 Al $K\alpha$ ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) 为激发光源, 样品的荷电效应以 C 1s (284.60 eV) 为内标加以校正。

NH_3 -TPD 表征在 TP5080 型全自动化学吸附仪(天津先权)上进行, 用高纯氮气 400 °C 吹扫降至 50 °C, 在 50 °C 化学吸附 NH_3 至饱和, 再切换成氮气以 10 °C/min 升温速率从 50 °C 升温至 800 °C, 用热导检测 NH_3 的脱附信号。催化剂的酸量根据 NH_3 脱附峰面积进行计算。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 催化剂的物相结构 不同 MoO_3 负载量的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂(合成 pH = 9.1)的 XRD 谱图如图 1a。当 MoO_3 负载量为 4%~12% (重量百分比), 仅在 23.0° (JCPDS 43-0784) 附近出现了无定形 SiO_2

的特征衍射峰, 并未观察到 MoO_3 的特征衍射峰, 表明 Mo 物种含量较低或以高分散形式存在于 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂. 但当 MoO_3 负载量为 15% (重量百分比) 时, MoO_3 的衍射峰变得更加明显和尖锐, 表明 MoO_3 晶粒尺寸增大.

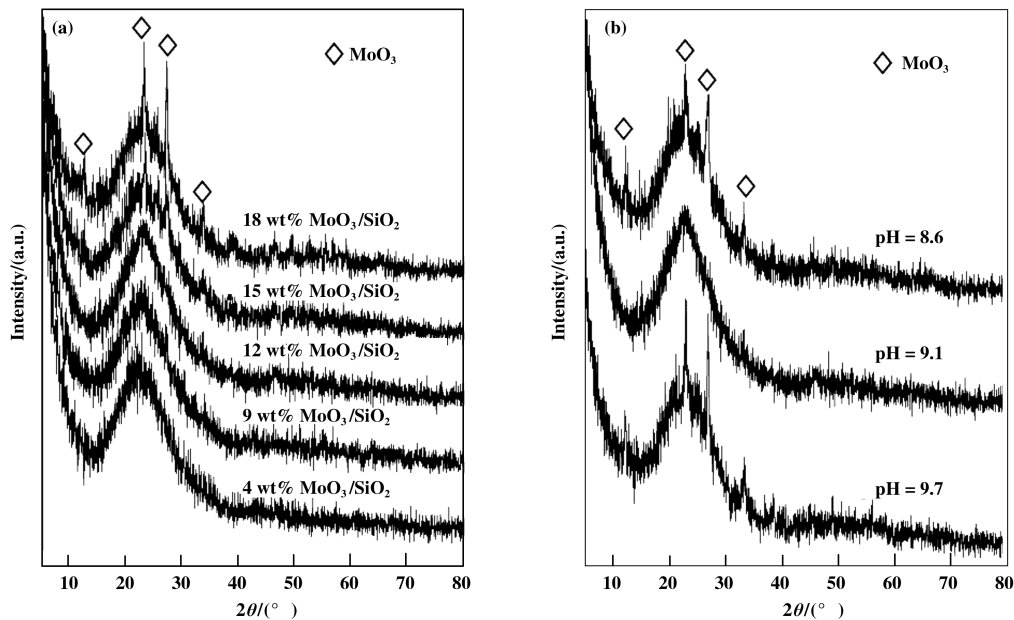


图 1 不同 MoO_3 负载量的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂 ($\text{pH} = 9.1$) 及不同 pH 值条件下 12% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts with different MoO_3 loadings synthesized at $\text{pH} = 9.1$ (a) and the 12% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts synthesized at different pH values (b).

不同 pH 值条件下合成的 12% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂的 XRD 谱图示于图 1b. $\text{pH} = 8.6$ 及 $\text{pH} = 9.7$ 条件下合成的 12% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂均在 12.8° , 23.3° , 27.4° 及 33.7° 附近出现了 MoO_3 的特征衍射峰. 而 pH 为 9.1 条件下合成的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂并未观察到 MoO_3 的特征衍射峰, 表明 pH 为 9.1 时, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂中的 MoO_3 以高分散形式存在. 说明 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂制备过程中, 水解反应的 pH 值影响了 Mo 物种在催化剂表面的分散.

2.1.2 催化剂的 FT-IR 不同 MoO_3 负载量的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂的 FT-IR 光谱如图 2, 所有样品均呈现类似的吸收峰. 在 1098 、 800 和 463 cm^{-1} 附近出现的峰分别归属为硅氧四面体的反对称伸缩振动 ($\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$)、硅氧四面体的对称伸缩振动 ($\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$)、 Si-O-Si 键的弯曲振动^[36]. 此外, 还在 908 cm^{-1} 附近出现了 Mo-O-Si 键振动吸收峰^[13], 表明 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂中活性物种与载体之

间发生了相互作用力.

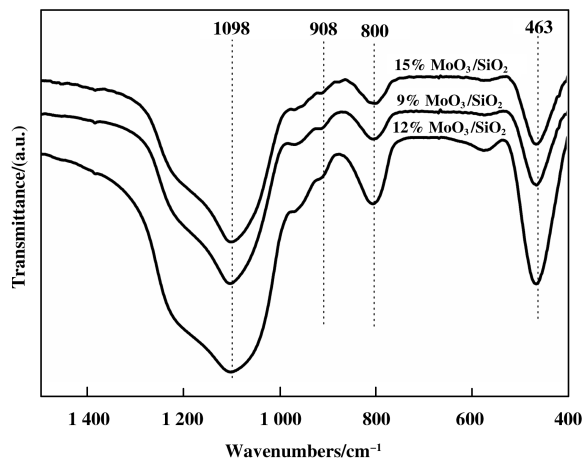


图 2 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂的红外光谱图 ($\text{pH} = 9.1$)

Fig.2 FT-IR spectra of the $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts synthesized at $\text{pH} 9.1$

2.1.3 催化剂的 X-射线光电子能谱 为了获得催

化剂表面元素的化学环境信息，对 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂进行了 XPS 测试. 不同 pH 值条件下制备的 12% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂及 15% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (pH = 9.1) 催化剂的 $\text{Mo } 3d_{5/2}$ 、 $\text{Mo } 3d_{3/2}$ 轨道结合能分别为 232.50 ~ 232.60 eV 及 235.60 ~ 235.70 eV, 表明 Mo 物种以 MoO_3 形式存在. 对于 12% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂, 不同 pH 值条件制备的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂表面 Mo 含量按以下顺序降低: pH = 9.1 > pH = 8.6 > pH = 9.7. 结合图 1b 的 XRD 结果, 表明 pH=9.1 时, 12% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂表面的 Mo 物种分散更好. 说明催化剂制备过程中水解反应的 pH 值对催化剂表明 Mo 物种的分散有一定影响. pH 值均为 9.1 时, 与 12% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂相比, 15% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂表面 Mo 含量略微减小. 结合图 1a 的 XRD 结果, 这可能是由于较高的 MoO_3 含量导致催化剂表面 Mo 物种发生聚集, 晶粒尺寸增加, 表面 Mo 物种分散变差.

表 1 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂的钼原子结合能及表面元素组成

Table 1 Binding energy of Mo 3d and surface elements composition of the $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts

Catalysts	Binding energy/eV		Mo (mol%) ^a
	Mo $3d_{3/2}$	Mo $3d_{5/2}$	
pH = 8.6, 12%	235.70	232.58	0.82
pH = 9.1, 12%	235.62	232.50	0.95
pH = 9.7, 12%	235.60	232.60	0.76
pH = 9.1, 15%	235.67	232.52	0.90

a. The values were calculated from XPS.

2.1.4 催化剂的 NH_3 -TPD 不同 pH 值条件下制备的 12% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂的 NH_3 -TPD 如图 3, 三个催化剂均呈现一个氨的脱附峰, 其峰位置位于 175 °C 附近, 归属为弱酸性中心^[33]. 与 pH=8.6 及 pH=9.7 制备的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂相比, pH=9.1 制备的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂脱附峰面积较大, 通过对脱附峰面积进行分析, pH = 8.6、pH = 9.1 及 pH = 9.7 的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂的氨脱附量分别为 0.088 mmol/g、0.095 mmol/g 及 0.079 mmol/g, 表明 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂制备过程中, 水解反应的 pH 值对催化剂的表面酸量有一定影响. 此外, pH 值均为 9.1 时, 与 12% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂相

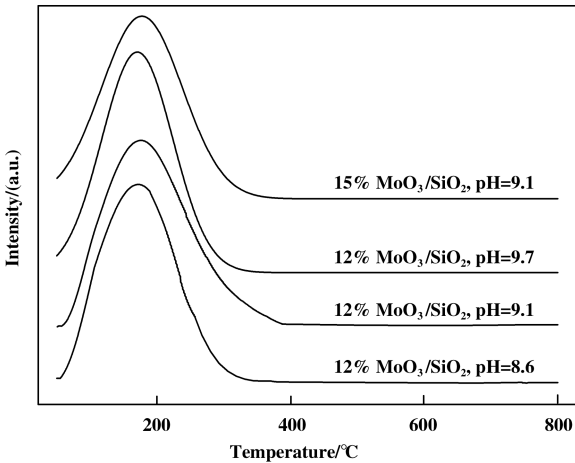


图 3 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂的 NH_3 -TPD 图

Fig.3 NH_3 -TPD profiles of the $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts

比, 15% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂的氨脱附峰面积略微增加, 其氨脱附量为 0.097 mmol/g.

2.2 催化剂性能

2.2.1 pH 值对 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂性能的影响 不同 pH 值条件下制备的 12% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂反应性能见图 4. 结果显示: pH = 9.1 时制备的 12% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂的催化性能最好, 苯酚转化率达 63.6%, MPO 和 DPO 选择性分别为 87.0%、12.9%. 结合 XRD、XPS 和 NH_3 -TPD 表征结果, 这可能与该催化剂具有更高的酸量和表面 Mo 物种分散更好有关. 此外, 由于所有

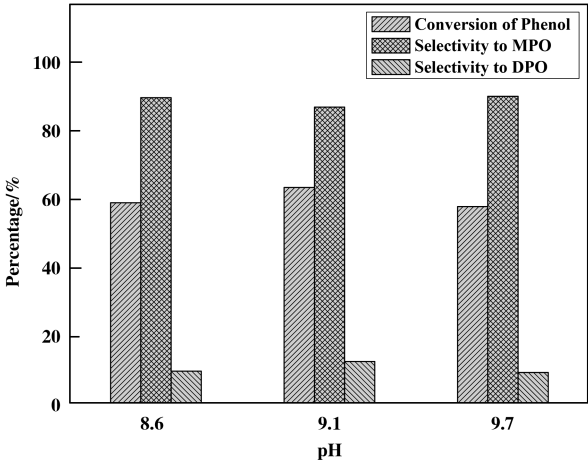


图 4 pH 值对 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂性能的影响

Fig.4 Effect of pH on the performance of 12% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts

Reaction conditions: $m(\text{catalyst}) = 1.20 \text{ g}$, 0.20 mol DMO , 0.20 mol Phenol , $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ h}$

$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂均只呈现弱酸中心. 因此, 弱酸位是反应的活性中心.

2.2.2 负载量对 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂性能的影响 pH=9.1 时, 不同负载量的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂的酯交换活性见图 5. 当 MoO_3 负载量 $\leq 12\%$ 时, 随着 MoO_3 负载量的增大, 苯酚转化率和 DPO 选择性逐渐增大,

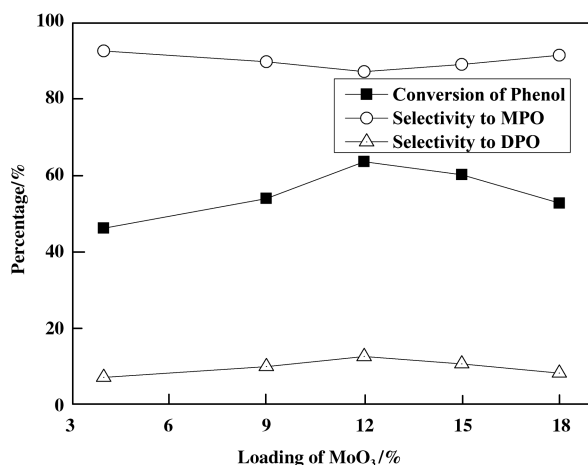


图 5 MoO_3 负载量对 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂性能的影响

Fig.5 Effect of MoO_3 loading on the performance of

$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts prepared at pH=9.1

Reaction conditions: 0.20 mol DMO, 0.20 mol Phenol,

$m(\text{catalyst}) = 1.20 \text{ g}$, $T = 180^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ h}$

MPO 则呈现相反的规律. 当 MoO_3 负载量为 12% 时, 苯酚的转化率达最大. 继续增大 MoO_3 负载量, 苯酚的转化率反而下降. 根据 XRD 及 XPS 结果(图 1 及表 1), 这可能是由于催化剂表面出现过多的 MoO_3 晶体覆盖了原有的活性中心有关, 类似的现象已有报道^[26,33].

综上所述, 当 MoO_3 负载量为 12% (重量百分比), pH 为 9.1 时的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂具有更高的催化性能. 后续选用此催化剂进行酯交换工艺条件优化.

2.3 pH=9.1, 12% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化酯交换反应优化

2.3.1 反应温度 图 6 为反应温度对酯交换反应的影响. 可以看出, 当温度为 160°C 时, 苯酚的转化率较低. 随着反应体系温度升高, 苯酚转化率和 DPO 选择性也逐渐增大, 而 MPO 选择性则呈相反趋势, 这说明提高反应体系温度有利于酯交换和歧化反应的进行, 这可能与酯交换反应、歧化反应均为吸热反应相关^[33]. 当反应温度达 180°C 时, 苯酚和产物的收率达最大. 因此, 较适宜的反应温度为 180°C .

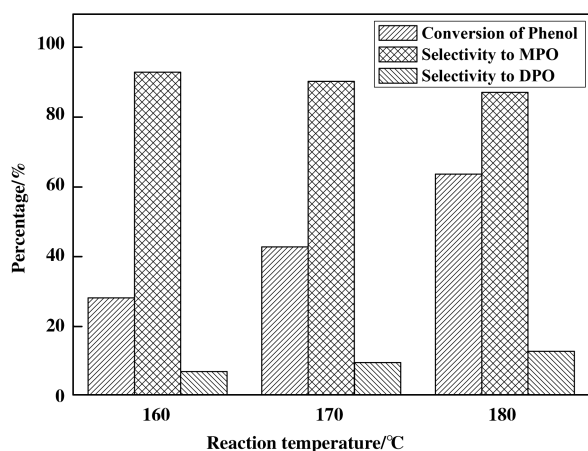


图 6 反应温度对酯交换反应的影响

Fig.6 Effect of Reaction Temperature on transesterification

Reaction conditions: 0.20 mol DMO, 0.20 mol Phenol,

$m(\text{catalyst}) = 1.20 \text{ g}$, $t = 3 \text{ h}$

2.3.2 $n(\text{DMO})/n(\text{Phenol})$ 图 7 为原料中 DMO 与苯酚摩尔比对酯交换反应的影响. 当 DMO 与苯

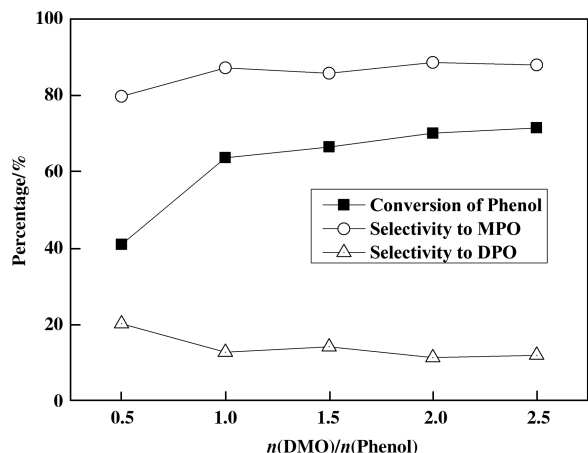


图 7 $n(\text{DMO})/n(\text{Phenol})$ 对酯交换反应的影响

Fig.7 Effect of $n(\text{DMO})/n(\text{Phenol})$ on transesterification

Reaction conditions: 0.20 mol Phenol, 1.20 g catalyst,

$T = 180^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ h}$

酚摩尔比为 0.5 时, 苯酚处于过量状态, 因此转化率相对较低, 仅为 41.0%, 产物 MPO 和 DPO 的选择性分别约为 79.6% 和 20.3%. 随着 DMO 与苯酚摩尔比由 1 逐渐增加到 2, 产物 MPO 和 DPO 的选择性变化相当小但苯酚转化率有明显提高, 表明草酸二甲酯过量有利于苯酚的转化; 继续增大摩尔比到 2.5 时, 苯酚转化率增加较小, 几乎达到平台. 因此, 适宜的草酸二甲酯与苯酚摩尔比为 2. 此时, 苯

酚转化率可达 70.0%, MPO 和 DPO 的选择性分别为 88.4% 和 11.5%。

2.3.3 反应时间 图 8 为反应时间对酯交换反应的影响。可以看出, 随着反应时间的延长, 苯酚转

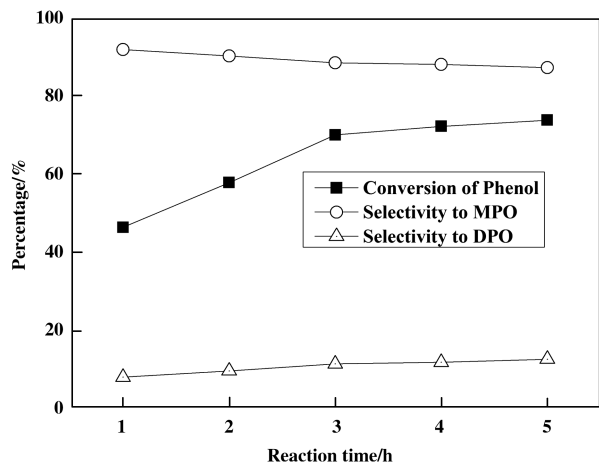


图 8 反应时间对酯交换反应的影响

Fig.8 Effect of reaction time on transesterification

Reaction conditions: 1.20 g catalyst, 0.20 mol Phenol, $n(\text{DMO})/n(\text{Phenol}) = 2$, $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$

化率先急剧增加然后逐渐变缓, 而 MPO 和 DPO 选择性均变化较小, 表明延长反应时间有利于酯交换的进行。但反应超过 3 h 后继续延长时间, 苯酚转化率增加幅度较小。因此, 较佳的反应时间为 3 h。

3 结论

催化剂制备过程中, 水解反应的 pH 值影响催化剂表面的 Mo 物种分散及表面酸量。钼和硅作用产生的弱酸位是反应的活性中心。当 pH 为 9.1 时制备的 12% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂具有较佳的酯交换反应活性, 这可能是由于该催化剂表面有更高的 Mo 含量及更高的酸量。当 12% (重量百分比) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂为 1.20 g, 0.20 mol Phenol, $n(\text{DMO})/n(\text{Phenol}) = 2$, $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3\text{ h}$ 时, 苯酚转化率可达 70.0%, MPO 和 DPO 选择性分别为 88.4% 和 11.5%。

参考文献:

[1] Xu Ke-xun (徐克勋). Handbook of fine organic chemical raw materials and intermediates (精细有机化工原料及中间体手册) [M]. Beijing: Chem Ind Press. (北京: 化学工业出版社), 1998.

[2] Mei Fu-ming (梅付名), Li Guang-xing (李光兴), Mo

Wan ling (莫婉玲). Synthesis of diphenyl carbonate (碳酸二苯酯的合成工艺进展) [J]. *Mod Chem Ind* (现代化工), 1999, **19**(5): 13-15.

- [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 Gen*, 2007, **316**(1): 1-21.
- [4] Murayama T, Hayashi T, Arai Y, et al. Direct synthesis of diphenyl carbonate by mediated electrocarbonylation of phenol at Pd^{2+} supported activated carbon anode [J]. *Electrochim Acta*, 2011, **56**(7): 2926-2933.
- [5] Murayama T, Hayashi T, Kanega R, et al. Phosgene-free method for diphenyl carbonate synthesis at the $\text{Pd}^0/\text{Ketjenblack}$ anode [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(19): 10607-10616.
- [6] Kanega R, Hayashi T, Yamanaka I. $\text{Pd}(\text{NHC})$ electrocatalysis for phosgene-free synthesis of diphenyl carbonate [J]. *ACS Catal*, 2013, **3**(3): 389-392.
- [7] Hwang Kuen-Yuan, Chen Yu Z, Chu Chio C, US [P]. 5591883, 1997.
- [8] Li Z H, Qin Z F. Synthesis of diphenyl carbonate from phenol and carbon dioxide in carbon tetrachloride with zinc halides as catalyst [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2007, **264**(1/2): 255-259.
- [9] Li Zhen-huan (李振环), Qin Zhang-feng (秦张峰), Wang Jian-guo (王建国). Synthesis of diphenyl carbonate from phenol and carbon dioxide with mesoporous SiMCM-41 supported catalysts (介孔催化剂上苯酚和二氧化碳直接合成碳酸二苯酯) [J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2007, **35**(6): 706-710.
- [10] Huang S Y, Yan, Wang S P, et al. Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2015, **44**(10): 3079-3116.
- [11] Harada K, Sugise R, Kashiwagi K, et al, US [P]. 5892089, 1998.
- [12] Keigo N, Shuji T, Yuki N. US [P]. 5811573, 1998.
- [13] Liu Y, Ma X B, Wang S P, et al. The nature of surface acidity and reactivity of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ and $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ for transesterification of dimethyl oxalate with phenol: A comparative investigation [J]. *Appl Catal B Environ*, 2007, **77**(1/2): 125-134.
- [14] Ma X B, Guo H L, Wang S P, et al. Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over TS-1 catalyst [J]. *Fuel Proce Technol*, 2003, **83**(1/3): 275-286.
- [15] Ma X B, Gong J L, Wang S P, 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] Shi Y, Wang Sh P, Ma X B. Microwave preparation of Ti-containing mesoporous materials. Application as catalysts for transesterification [J]. *Chem Eng J*, 2011, **166**(2): 744-750.
- [17] Wang S P, Shi Y, Ma X B. Microwave synthesis, characterization and transesterification activities of Ti-MCM-41 [J]. *Micro Mes Mater*, 2012, **156**(1): 22-28.
- [18] Liu Y, Zhao G M, Liu G, *et al.* Cyclopentadienyl-functionalized mesoporous MCM-41 catalysts for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(10): 2022-2025.
- [19] Liu G, Liu Y, Yang G, *et al.* Preparation of titania-silica mixed oxides by a sol-gel route in the presence of citric acid [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(21): 9345-9351.
- [20] Ma X B, Wang S P, Gong J L, *et al.* A comparative study of supported TiO_2 catalysts and activity in ester exchange between dimethyl oxalate and phenol [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, **222**(1/2): 183-187.
- [21] Wang S P, Ma X B, Guo H L, *et al.* Characterization and catalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ for transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, **214**(2): 273-279.
- [22] Ma X B, Gong J L, Wang S P, *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.
- [23] Ma X B, Gong J L, Yang X, *et al.* A comparative study of supported MoO_3 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.
- [24] Liu Y, Wang S P, Ma X B. Activity and surface properties of titanium oxide modified silica supported molybdenum oxide catalysts for transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, **46**(4): 1045-1050.
- [25] Ma X B, Gong J L, Wang S P, *et al.* Characterization and reactivity of silica supported bimetallic molybdenum and stannic oxides for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, **218**(2): 253-259.
- [26] Gong J L, Ma X B, Wang S P, *et al.* Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, **207**(2): 215-220.
- [27] Gong J L, Ma X B, Yang X, *et al.* Effect of Mo loading on transesterification activities of $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared by conventional and slurry impregnation methods [J]. *Rea Kinet Catal Lett*, 2005, **84**(1): 79-86.
- [28] Gong J L, Ma X B, Yang X, *et al.* Comparative preparation of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts using conventional and slurry impregnation method and activity in transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *Catal Lett*, 2005, **99**(3/4): 187-191.
- [29] Kotbagi T, Nguyen D L, Lancelot C, *et al.* Transesterification of diethyl oxalate with phenol over solgel $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts [J]. *ChemSusChem*, 2012, **5**(8): 1467-1473.
- [30] Biradar A V, Umbarkar S B, Dongare M K. Transesterification of diethyl oxalate with phenol using $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalyst [J]. *Appl Catal A Gen*, 2005, **285**(1/2): 190-195.
- [31] Chen C X, Peng J S, Li B, *et al.* The catalytic activity of CuNi-containing hydrotalcites in the transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *J Porous Mater*, 2009, **16**(2): 233-238.
- [32] Yuan X L, Zhang M, Chen X D, *et al.* Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over nitrogen-doped nanoporous carbon materials [J]. *Appl Catal A Gen*, 2012, **439/440**(1): 149-155.
- [33] Zhang F B, Yu X P, Ma F, *et al.* Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalyst prepared by thermal spreading [J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(7): 1043-1053.
- [34] Wang S P, Liu Y, Shi Y, *et al.* Dispersion and catalytic activity of MoO_3 on $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ binary oxide support [J]. *AIChE*, 2008, **54**(3): 741-749.
- [35] Zhang Fu-bao (张付宝), Wang Qing-yin (王庆印), Yang Xian-gui (杨先贵), *et al.* Organo- titanium compound catalysts for transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *J Mol Catal (Chin)* (分子催化), 2014, **28**(1): 12-18.
- [36] Seyedmonir S R, Abdo S, Howe R F. A fourier transform infrared study of low-frequency vibrations in a supported molybdenum catalyst [J]. *J Phys C*, 1982, **86**(8): 1233-1484.

Transesterification of Dimethyl Oxalate with Phenol over $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ Catalysts Prepared by Sol-Gel Method

YU Xiao-peng^{1*}, ZHANG Fu-bao²

(1. Department of Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Zhonghao Chenguang Research Institute of Chemical Industry Co Ltd, Zigong 643201, China)

Abstract: A series of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts for the transesterification of dimethyl oxalate (DMO) with phenol were prepared by sol-gel method under alkaline conditions, and their structures were characterized by XRD, FT-IR, XPS and NH_3 -TPD. The results indicated that weak Lewis acid sites were occurred. When the loading of MoO_3 is 12%, the $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalyst prepared at $\text{pH}=9.1$ exhibited higher catalytic performance, which might be attributed to the higher dispersion of Mo species and the higher surface acid amounts. Under optimal transesterification reaction conditions (m (catalyst) = 1.20 g, 0.20 mol Phenol, $n(\text{DMO})/n(\text{Phenol})=2$, $T=180\text{ }^\circ\text{C}$, $t=3\text{ h}$), the conversion of phenol reached 70.0%, and the selectivities to methyl phenyl oxalate (MPO) and diphenyl oxalate (DPO) were 88.4% and 11.5%, respectively.

Key words: sol-gel method; $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalyst; methyl phenyl oxalate; diphenyl oxalate; transesterification

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大 16 开本,约 16 万字,每册定价 30.00 元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码: 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.