DOI: 10.3724/SP. J.1096.2010.00405

碳酸二甲酯在固体碱上吸附和活化的原位红外光谱研究

吴功德^{*1} 王晓丽¹ 董庆年² 魏 伟² 孙予罕² 倪 珊¹ 周鑫鑫¹

1(南京工程学院环境工程系 南京 211167)

2(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室,太原 030001)

摘 要 采用原位红外技术研究了碳酸二甲酯在氧化镁、氟化镁、镁铝复合氧化物和氟改性的镁铝复合氧化 物 4 种固体碱表面上的吸附和活化行为。结果表明:碳酸二甲酯以单、双齿两种形态吸附于固体碱的表面, 双齿吸附的比单齿吸附的更易活化。碳酸二甲酯吸附于氧化镁和镁铝复合氧化物上活化生成甲氧基,吸附 于氟化镁上活化生成甲氟基;而吸附于氟改性的镁铝复合氧化物上优先活化生成甲氟基,随着吸附表面温 度的升高,逐渐有甲氧基生成,说明氟改性的镁铝复合氧化物是一种优良的甲基化反应催化剂。

关键词 固体碱;水滑石;氟;碳酸二甲酯;傅里叶变换红外光谱

1 引 言

碳酸二甲酯(DMC) 是一种无毒无公害的化工原料,可代替有毒的硫酸二甲酯作为甲基化试剂,与 苯酚及其衍生物通过甲基化反应制备出多种附加值高的精细化学品,如苯甲醚、对苯二酚二甲醚等。因此,研究 DMC 在催化剂表面活化生成甲基的行为将有助于从分子水平上设计高效的甲基化催化剂。红 外原位光谱技术可为催化剂表面的吸附行为提供丰富的信息,在分析其表面吸附物种及表面结构等方 面得到了广泛的应用^[12]。本研究制备了氟改性的镁铝复合氧化物^[3],并利用原位红外光谱技术对其 活化 DMC 的过程进行了探讨。

2 实验部分

2.1 固体碱样品的制备

参照文献 [3] 在制备过程中控制 $M_{g}(NO_{3})_{2}$ 和 Al(NO_{3})₃的摩尔比为 3:1 从而得到镁铝复合氧化物和氟改性的镁铝复合氧化物,并分别记为 $M_{g_{3}}AlO$ 和 F/ $M_{g_{3}}AlO$ 。将 $NH_{4}OH$ 滴加到 $M_{g}(NO_{3})_{2}$ 溶液中得到 $M_{g}(OH)_{2}$,并将其在 N_{2} 气氛下 723 K 焙烧 8 h ,即得 $M_{g}O$ 。所用的 $M_{g}F_{2}(>99.5\%)$ 购自 Alfa Aesar 公司,使用前于 723 K 下煅烧处理 8 h。

2.2 红外光谱测定

称取 12 mg 样品,压成 Φ 15 mm 自支撑片,置于带 CaF₂ 盐窗和内加热的石英透射池中,在 673 K、 0.01 Pa 下净化样品表面 2 h 然后测其红外谱图作为参照谱图。再将其在 298 K 下吸附气体 DMC,平 衡 5 min 后,抽去池内残余气相物,升至指定的温度后抽空 5 min 测红外谱图。在 KBr 片上滴加少许 DMC,室温下晾干后测得 DMC 的液态红外谱图(DMC Liquid);在内加热的石英透射池中充入少量 DMC 气体后可测得 DMC 的气态红外谱图(DMC Vapour)。使用 Magna 550II 型红外光谱仪(Nicolet 公司), 分辨率 4 cm⁻¹,扫描累加 128 次。

3 结果与讨论

3.1 DMC 在 MgO 上的吸附和活化行为

图 1 表明 吸附于 MgO 上的 DMC 在 1777, 1728, 1640, 1460 和 1341 cm⁻¹处出现新吸收峰。DMC 的 C—O 伸缩振动峰通常位于 1753 cm⁻¹处^[4]; 而与 MgO 发生吸附作用后, DMC 以单、双齿两种形态吸

* E-mail: wugongde@ njit. edu. cn

²⁰⁰⁹⁻⁰⁸⁻¹² 收稿; 2009-11-02 接受

本文系南京工程学院引进人才科研启动基金(Nos. KXJ08033 ,KXJ08034)和南京工程学院大学生科技创新基金(No. N20081201)资助



图 1 不同温度下吸附于 MgO 上 DMC 的 FTIR 谱图 Fig. 1 FTIR spectra of dimethyl carbonate (DMC) adsorbed on MgO at various temperatures

对称与对称伸缩振动吸收峰^[8]。DMC 在碱性位上有两种活化方式:一种是先活化生成—OCH₃,再生 成—CH₃;另一种是先生成—CH₃,再生成—OCH₃^[6]。根据有草酸盐生成的现象,可推测 DMC 在 Mg-O 离子对的作用下先生成—OCH₃,失去—OCH₃的两分子 DMC 再形成草酸二甲酯过渡态,并在 Mg-O 离子对上活化失去—CH₃生成草酸盐。当温度升高至 473 K 时,依然可见单齿吸附的 DMC 吸收 峰,表明 MgO 不易活化单齿吸附的 DMC,双齿吸附 DMC 的吸附活化过程如式(1) 所示。



3.2 DMC 在 MgF₂ 上的吸附和活化行为

图 2 表明 吸附于 MgF₂ 上的 DMC 在 1777, 1728, 1477 和 1332 cm⁻¹处出现新吸收峰。1777 和 1728 cm⁻¹处吸收峰仍归为单、双齿吸附的 DMC。双齿吸附时 DMC 首先上活化生成—CH₃,并与 MgF₂ 中的 碱性 位 Mg-F 离子 对作用生成—FCH₃

(1477 cm⁻¹)^[7]。随着温度的升高,—FCH₃ 的峰面 积迅速减小,这是因为—FCH₃ 中 F—C 键能 (552 kJ/mol)较小,在加热过程中不断活化生成活泼 的—CH₃,从 MgF₂表面脱附出去。此外,1332 cm⁻¹ 处吸收峰可归属为 Mg 的双齿碳酸盐^[9]。双齿吸附 的 DMC 活化过程如式 2 所示。





图 2 不同温度下吸附于 MgF_2 上 DMC 的 FTIR 谱图 Fig. 2 FTIR spectra of adsorbed DMC on MgF_2 at various temperatures

3.3 DMC 在 Mg₃AIO 上的吸附和活化行为

图 3 表明,吸附于 Mg₃AlO 上的 DMC 在 2963, 2839, 2820 cm⁻¹及 1777, 1728, 1640, 1460 和 1433 cm⁻¹处有吸收峰出现。其中 2963, 2839 和 1433 cm⁻¹处吸收峰可归属于 DMC 上—CH₃ 的伸缩振 动和变形振动; 1777 和 1728 cm⁻¹处吸收峰归为单、双齿吸附的 DMC。由于 Mg₃AlO 上含有丰富的 Mg-O 离子对(或 Al-O 离子对)^[3],也能活化 DMC 生成—OCH₃,故 2820 和 1460 cm⁻¹处吸收峰是由 —CH₃上的 C—H 伸缩振动和 —CH₃变形振动引起的; 1640 cm⁻¹处吸收峰应归属于草酸盐中 —OCO— 的反对称伸缩振动^[8]。由于 Mg₃AlO 比表面较大^[3],孔道结构较为丰富,吸附 DMC 的能力较强,导致内部孔道中单、双齿吸附的 DMC 不易脱去,故在较高的温度下(473 K)仍可见单、双齿吸收峰并存。其双齿吸附的 DMC 活化过程与 MgO 上情况类似(见式(1)) 单齿吸附活化过程如式(3)所示。



3.4 DMC 在 F/Mg₃AlO 上的吸附和活化行为

图 4 表明,在 298 ~ 373 K 范围内,在 2965, 2839,1777,1728,1478,1433和1335 cm⁻¹等处出 现吸收峰。与 $M_{g_3}AlO$ 上的谱图相类似,2965和 2839 cm⁻¹处吸收峰是由—CH₃的C—H伸缩振动引 起的;1433 cm⁻¹处吸收峰可归属为 DMC 上—CH₃ 的变形振动;1777和1728 cm⁻¹处吸收峰归为单、双 齿吸附的 DMC。值得注意的是,在 F/Mg₃AlO 上双 齿吸附 DMC 的吸收峰很小,这是因为F/Mg₃AlO 能 迅速活化双齿吸附的 DMC 并生成—CH₃,—CH₃与 Mg-F 离子对作用生成—FCH₃(1477 cm⁻¹),同时失 去 2 个甲基的 DMC 与 Mg 生成二齿碳酸盐(1332



图 3 不同温度吸附于 Mg₃AlO 上 DMC 的 FTIR 谱 Fig. 3 FTIR spectra of adsorbed DMC on Mg₃AlO at various temperatures

 cm^{-1})^[9] 其活化过程与双齿吸附在 MgF_2 上 DMC 的活化过程类似(见式(2))。



图 4 不同温度下吸附于 F/Mg_3 AlO 上 DMC 的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of adsorbed DMC on F/Mg₃AlO at different temperatures

在 398~423 K 范围内,单齿吸附的 DMC 也逐渐被活化,故在 2820,1640 和 1367 cm⁻¹处出现新吸收峰。2820 cm⁻¹处吸收峰是由—CH₃上的 C—H 伸缩振动引起的;1640 cm⁻¹处吸收峰是由草酸盐中 —OCO—的反对称伸缩振动引起的,这是因为在 F/Mg₃AlO 中也有着丰富的 Mg-O 离子对(或 Al-O 离 子对),从而有利于 DMC 活化生成—OCH₃和草酸盐;1367 cm⁻¹处吸收峰应归属为 Mg 的单齿碳酸盐的 伸缩振动^[9],这是因为单齿吸附在 F/Mg₃AlO 上的 DMC 在 Mg-F 离子对的作用下,优先失去 2 个 ——CH₃ 并生成——FCH₃ 在较高的温度下(423 K),—FCH₃ 易从 F/Mg₃AlO 表面脱附 只剩下 Mg 的单齿 碳酸 盐(1367 cm⁻¹)。然而此温度下仍可见——OCH₃ 和草酸根的吸收峰,这是由于 O—C ((1076.5±0.4) kJ/mol)的键能远大于 F—C (552 kJ/mol)的键能 故两者不易从 F/Mg₃AlO 表面脱附。可见 F/Mg₃AlO 不仅可以活化双齿吸附的 DMC 还可以活化单齿吸附的 DMC;而且在活化过程中,DMC 优先被 F/Mg₃AlO 中的 Mg-F 离子对活化并与之作用生成——FCH₃ 再与 Mg-O 离子对生成——OCH₃。式 (4) 描述了单齿吸附的 DMC 在 F/Mg₃AlO 上的活化过程。

结果表明,DMC 以单、双齿两种形态吸附于 4 种固体碱样品的表面,其中双齿吸附的 DMC 比单齿吸附的更易活化。由于固体碱样品中存在不同的碱性位: Mg-O 和 Mg-F 离子对,DMC 可被活化生成甲氧基和甲氟基。氟的存在可以加速 DMC 甲基的活化; F/Mg₃AlO 是一种比 Mg₃AlO、MgO 等固体碱更高效的甲基化催化剂。

References

408

- 1 XIN Qin(辛勤), LI Can(李灿). In Situ Technique for the Investigation of Catalyst(催化研究中的原位技术). Beijing(北京): Peking University Press(北京大学出版社), 1993: 149
- 2 XIAO Fu-Kui(肖福魁), ZHANG De-Sheng(张德胜), DONG Qing-Nian(董庆年), WEI Wei(魏伟), PIAO Zhen-Shun (朴贞顺), XU Hong(徐宏), ZHAO Ning(赵宁), SUN Yu-Han(孙予罕). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2006, 34(3): 415~417
- 3 WU G D , WANG X L , CHEN B , LI J P , ZHAO N , WEI W , SUN Y H. Appl. Catal. A , 2007 , 329(1): 106 ~ 111
- 4 Byrne J S , Jackson P F , Morgan K J. J. Chem. Soc. , Perkin Trans. 2 , 1976 , 15: 1800 ~ 1802
- 5 Prescott H A, Li Z J, Kemnitz E, Trunschke A, Deutsch J, Lieske H, Auroux A. J. Catal., 2005, 234(1): 119~130
- 6 Beutel T. J. Chem. Soc. Faraday Trans. , 1998 , 94(7): 985 ~ 993
- 7 DONG Qing-Nian(董庆年). Infrared Spectroscopy(红外光谱法). Beijing(北京): Chemistry Industry Press(化学工业出版 社),1979: 107
- 8 Frost R L, YANG Jing(杨静), Ding Z. Chinese Sci. Bull. (科学通报), 2003, 48(12): 1320~1327
- 9 Díez V K , Apesteguía C R , Di Cosimo J I. J. Catal. , 2006 , 240(2): 235 ~ 244

Study of Dimethyl Carbonate Adsorption and Activation on Solid Bases by Fourier Transform Infrared Spectroscopy

WU Gong-De^{*1}, WANG Xiao-Li¹, DONG Qing-Nian², WEI Wei², SUN Yu-Han², NI Shan¹, ZHOU Xin-Xin¹

¹ (Department of Environment Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167)

² (State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Abstract The adsorption and activation of dimethyl carbonate on the surface of solid base were investigated by in situ FTIR , and the solid bases included magnesia , magnesium fluoride , Mg–Al mixed oxide and fluorine-modified Mg–Al mixed oxide. The FTIR results showed that dimethyl carbonate adsorbed on the surface of solid based by two modes of bidentate and unidentate complex. The bidentate was more active than the unidentate. Methoxyl group was formed from the adsorbed dimethyl carbonate on the surface of magnesia and Mg–Al mixed oxide. And fluomethyl group was formed from the adsorbed dimethyl carbonate on the surface of solid showed preference for generating fluomethyl group. With the increasing of the treating temperature of samples , the methoxyl group was formed on the surface. Accordingly , the fluorine-modified Mg–Al mixed oxide was found to be an excellent catalyst for methylation.

Keywords Solid base; Hydrotalcite; Fluorine; Dimethyl carbonate, Fourier transform infrared spectroscopy (Received 12 August 2009; accepted 2 November 2009)