

非均相氧化羰基化合成碳酸二苯酯的研究 ——载体和催化剂的微波制备与表征^①

胡勇 吴元欣^② 袁华 杨小俊

(武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色工艺重点实验室 武汉市 430074)

摘要 利用微波法制备了钙钛矿型复合氧化物载体及钡负载钙钛矿型催化剂,用 XRD 和 SEM 对载体及催化剂进行了表征,并将微波法制备的催化剂用于一步氧化羰基化合成碳酸二苯酯(DPC)实验。与沉淀法相比,微波法制备的催化剂具有比较均匀的尺寸和形状,活性组分在载体上的分布较好,催化活性较高,碳酸二苯酯的收率接近 7%。

关键词 微波, 钙钛矿, 催化剂, 碳酸二苯酯。

中图分类号: O657.7⁺ 1; O434.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2006)02-0204-04

1 前言

碳酸二苯酯(Diphenyl carbonate, 以下简称 DPC)是一种用途十分广泛的有机碳酸酯^[1]。碳酸二苯酯的合成方法主要有光气法、酯交换法和氧化羰基法^[2-4],其中非均相催化氧化羰基化合成 DPC 是一种原子利用率高的绿色合成工艺,该工艺在代替光气与双酚 A 反应合成聚碳酸酯方面具有重要的理论研究和应用价值。

非均相催化剂通常是将活性组分负载在多孔固体载体上制成的,活性组分在载体上的分散程度会直接影响催化剂的活性,选择性和寿命。微波辐射作为一种快速、简单和高效的合成技术已经广泛地应用于有机反应和无机材料合成。与传统方法比较,微波辐射法可使活性组分均匀地负载在载体上,并对催化性能产生很大影响^[5-7]。

本文利用微波法制备了钙钛矿型复合氧化物载体及相应的钡负载钙钛矿型催化剂,并应用于一步氧化羰基化合成碳酸二苯酯实验,同时考察了在该催化体系下氧气浓度、反应温度对 DPC 收率的影响。通过与沉淀法制备的催化剂进行比较,结果表明微波法制备的非均相催化剂尺寸和形状更为均匀,而且催化活性也较高。

2 实验部分

2.1 钙钛矿型复合氧化物载体的微波法制备

按目标载体所需的 La、Pb、Mn 摩尔配比称取一定量的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 共溶于 200mL 去离子水中,配成 0.2mol/L [以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 计] 溶液,搅拌 30min 后,加入 0.08mol 络合剂柠檬酸,并用氨水调节 pH 值为 1.5 左右,直至生成澄清溶液,再强烈搅拌反应 8h。反应毕,将溶

① 国家自然科学基金资助项目(20476083)

② 联系人,电话:(027)62415178; E-mail:octobersky5157@163.com

作者简介:胡勇(1976—),男,湖北省咸宁县人,硕士研究生,从事绿色催化技术。

收稿日期:2005-10-20;接受日期:2005-11-02

液置于旋转蒸发器中, 水浴加热在 70°C 左右进行减压脱水, 直至得到淡黄色粘滞凝胶。将凝胶在红外干燥箱中干燥 1 h 得黑色泡沫状蓬松前驱体, 再置于微波炉焙烧即可得到黑色粉末状载体。

2.2 钙钛矿型钨负载催化剂的微波法制备

称取 0.1g PdCl_2 、0.5g $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、0.1g KCl , 加氨水溶解后加入数 g 的山梨醇, 将上述复合氧化物载体浸入其中, 磁力搅拌 12h 后, 将其置于微波炉中加热后抽滤, 并用乙醇洗涤数次, 得到的样品在 110°C 下真空干燥过夜, 再在 350°C 下焙烧即得所需催化剂。

2.3 DPC 的合成

称取 25g 苯酚、1g 催化剂、1g 醋酸铜、1g 四丁基溴化铵及 1g 4A 分子筛加入到 100mL 的高压釜中, 在 $T = 80^{\circ}\text{C}$, $P = 4.5\text{MPa}$, $P_{\text{O}_2} : P_{\text{O}_2} = 8$, 搅拌转速为 600 r/min 的条件下反应 5h。反应完毕, 冷却至室温后取出反应物, 取上层液体, 用乙醇稀释后待测。

3 结果与讨论

3.1 分析检测

采用 XD-5A 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司); $\text{CuK}\alpha$ 射线, $\lambda = 1.54056\text{nm}$, Ni 滤色, 量程为 10kcps, 扫描速度为 $8(^{\circ})/\text{min}$ 分析制备的载体及催化剂的物相结构; 采用 JSM-5510LV 型扫描电镜分析仪(SEM) (日本电子公司) 分析制备的载体的微观形貌; 采用 GC4000A 型气相色谱仪(北京东西电子技术研究所) (柱温 250°C , 进样室温度 200°C , 检测温度 200°C , 载气流量 1.2mL/min) 检测反应液中 DPC 的含量。

3.2 载体的 XRD 表征

不同条件下制备的 $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ 载体的 XRD 谱图见图 1。

图 1a 是将前驱体在微波烧结时间为 15min 时合成载体 $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的 XRD 谱图, 此时样品中明显地出现了钙钛矿相的特征衍射峰($2\theta = 32.5^{\circ}$), XRD 峰形窄而锐利, 表明合成样品具有很高的结晶度。图 1b 是将前驱体在微波烧结时间为 18min 时合成载体 $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的 XRD 谱图, 此时样品 XRD 峰形虽然锐利, 但已开始出现杂峰, 可能是因温度过高使得部分 PbO 气化解。图 1c 是用马弗炉在 800°C 煅烧 8h 制备的 $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ 载体的 XRD 谱图。比较可以看出微波烧结法制备的载体衍射峰锐利, 物相完整, 说明微波烧结生成了钙钛矿型载体。同时和常规制备方法相比, 微波法制备钙钛矿型复合氧化物载体时间短, 能耗低。

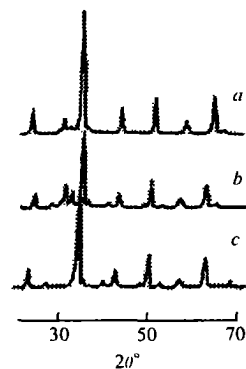


图 1 不同条件下制备的 $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ 载体的 XRD 谱图

3.3 载体及催化剂 SEM 扫描结果

图 2 为不同条件下制备的载体及其催化剂的 SEM 谱图。

从图 2a 可以看出微波合成的载体大体上呈球状分布, 尺寸大小比较均匀。从图 2b 可以看出微波制备的非均相催化剂也具有较均匀的尺寸, 并且活性组分均匀地分布在载体的表面。图 2c 是沉淀法制备的催化剂的 SEM 谱图, 可以看出这些催化剂与微波制备的催化剂相比虽然也有一定数量的孔, 但表面烧结更严重, 已呈絮状分布, 因此微波合成的非均相催化剂在尺寸的均匀度上明显优于沉淀法制备的催化剂。



图 2 不同条件下制备的 $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ 载体及负载钯催化剂的 SEM 谱图

3.4 微波法制备催化剂的活性评价

3.4.1 氧气浓度对反应的影响

在总压固定及 $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 5\text{h}$, $w(\text{Pd}) = 2.5\%$ 的条件下考察了氧气压力对反应的影响, 结果如图 3 所示。随着氧气压力的升高, DPC 产率先是上升后就下降。氧气在反应中既可以是反应物又可以将另外一种反应物苯酚氧化, 所以在开始时当氧气浓度上升时, 产品收率也随着上升; 但当氧气浓度过高时就使得反应物苯酚更容易被氧化, 从产品的颜色加深及粘度加大也可以看出已生成了较多的副产物, 同时氧气浓度过高也使得其中一种反应物 CO 部分氧化生成 CO_2 , 这些都不利于 DPC 的生成。

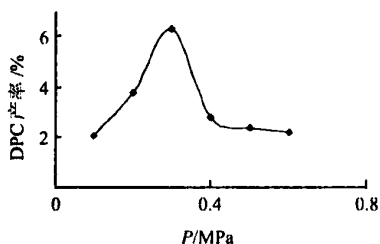


图 3 氧气压力对反应的影响

3.4.2 温度对反应的影响

在总压一定及 O_2/CO 压力比固定及 $P = 4.5\text{MPa}$, $\text{O}_2/\text{CO} = 1/8$, $t = 5\text{h}$, $w(\text{Pd}) = 2.5\%$ 的条件下, 考察了反应温度对催化剂性能的影响, 结果如图 4 所示。在 60°C 时反应, DPC 产率为 4.5%。随着反应温度的升高, DPC 的产率也随之增加, 在 70°C 时 DPC 产率达到 6.6%。说明在低温时升高温度可增大产率, 因为从动力学方面考虑, 升高温度可加快反应速度。继续升高温度, DPC 的产率又随之下降, 100°C 时产率为 4.1%, 这是因为温度较高, 苯酚更易发生烃化反应, 生成各种副产物, 比如苯酚的二聚体和三聚体。

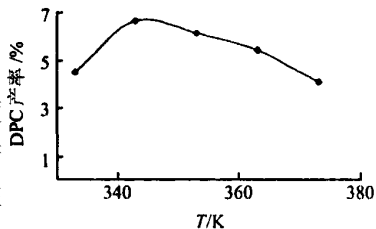


图 4 温度对反应的影响

3.5 不同方法制备非均相催化剂的活性比较

由上可知, 氧气浓度、反应温度对非均相催化氧化法合成 DPC 有较大的影响, 为了考察微波法制备的催化剂的催化性能, 在相同条件下与沉淀法制备的催化剂的催化活性进行了比较, 结果见表 1。

从表 1 可知, 和沉淀法相比, 微波法制备的催化剂的选择性较好, 在相同条件下 DPC 的收

表 1 不同方法制备催化剂的催化活性比较

制备方法	温度 ($^\circ\text{C}$)	DPC 收率 (%)	DPC 的选择性 (%)
微波法	70	6.46	80.32
	80	6.48	78.12
	90	5.32	74.2
沉淀法	70	4.56	78.88
	80	4.61	75.26
	90	2.35	60.32

注: 反应条件: $m(\text{苯}) = 25\text{g}$; $m(\text{催化剂}) = 1\text{g}$; $m[\text{Cu}(\text{OAc})_2] = 1\text{g}$; $m(\text{TbTA}) = 1\text{g}$; $w(\text{Pd}) = 2.5\%$; $P(\text{O}_2) = 0.5\text{MPa}$; $P(\text{CO}) = 4\text{MPa}$; $t = 5\text{h}$; $m(4\text{A 分子筛}) = 1\text{g}$ 。

率较高。结果表明应用微波法制备的催化剂具有更好的催化活性。

4 结 论

采用微波辐射法制备了钙钛矿型复合氧化物载体及钯负载钙钛矿型非均相催化剂, 并应用于催化氧化羰基化合成碳酸二苯酯。和传统的沉淀法相比, 微波辐射法制备的非均相催化剂粒径分布均匀, 制备时间短, 催化剂的选择性和碳酸二苯酯的收率均得到提高。

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] 柴国梁. 聚碳酸酯发展动向[J]. 化工新型材料, 1999, 27(6): 9—12.
- [3] 田崎峰, 张光旭, 吴广文等. 碳酸二苯酯的合成研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2001, 2(9): 37—41.
- [4] 梅付名, 李光兴. 苯酚氧化合成碳酸二苯酯的新型 PdCl₂-Co(Pyca)₂ 催化体系[J]. 燃料化学学报, 2000, 28(6): 481—484.
- [5] 霍地, 张劲松, 杨永进等. 混合导体氧化物 SrFeCo_{0.5}O₅ 粉末的微波合成与表征[J]. 材料研究学报, 2000, 14(5): 505—508.
- [6] 陈卫祥, Lee J Y, 刘昭林. 微波合成碳负载纳米钯催化剂及其对甲醇氧化的电催化性能[J]. 化学学报, 2004, 62(1): 42—46.
- [7] Jhung S H, Lee J H, Yoon J W *et al.* Effects of Reaction Conditions Microwave Synthesis of Nanocrystalline Barium Titanate[J]. *Materials Letters*, 2004: 581.

Study on Synthesis of Diphenyl Carbonate with Heterogeneous Catalytic Reaction——Preparation and Characterization of Catalyst by Microwave

HU Yong WU Yuan-Xin YUAN Hua YANG Xiao-Jun

(Hubei Key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, P. R. China)

Abstract The perovskite-type metal oxides supports and the corresponding supported Pd catalyst were prepared by microwave, and characterized by XRD, SEM and used in the direct synthesis of diphenyl carbonate(DPC). Compared with the catalyst prepared by precipitation, the catalyst prepared by microwave shows more homogenous distribution in particle and pore size and better catalytic activity with the yield of DPC of about 7%.

Key words Microwave, Perovskite, Catalyst, Diphenyl Carbonate.

《光谱实验室》实际售价连续 3 年下降

由于投稿数量不断增加, 为了保证出版周期, 《光谱实验室》从 2006 年第 1 期开始, 在 2005 年的基础上, 每期正文增加页码 16 页, 而售价保持不变:

2003 年售价: 20 元/册, 页码为 160 页/册, 平均 0.125 元/页;

2004 年售价: 25 元/册, 页码为 208 页/册, 平均 0.120 元/页。

2005 年售价: 25 元/册, 页码为 224 页/册, 平均 0.112 元/页。

2006 年售价: 25 元/册, 页码为 240 页/册, 平均 0.104 元/页。

因此, 实际售价连续 3 年下降。

《光谱实验室》编辑部