

改性羟基磷灰石催化尿素醇解合成碳酸丙烯酯

杜治平, 刘亮, 袁华, 熊剑, 周彬, 吴元欣

武汉工程大学, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 采用浸渍法制备了金属改性羟基磷灰石 (M/HAP) 催化剂, 并考察了其催化尿素醇解合成碳酸丙烯酯的反应性能. 结果表明, 用碱金属、碱土金属和稀土金属改性的 HAP 催化剂活性比 HAP 和相应金属氧化物都有不同程度的提高, 其中 La/HAP 活性最高, 碳酸丙烯酯收率达 91.5%. X 射线衍射、扫描电镜、N₂ 吸附-脱附和 CO₂ 程序升温脱附等表征结果表明, 经 La 改性后, 在 La/HAP 表面形成了大量新的强碱性活性位, 这是该催化剂活性高的主要原因.

关键词: 羟基磷灰石; 碱性催化剂; 尿素; 1,2-丙二醇; 碳酸丙烯酯

中图分类号: O643 文献标识码: A

Synthesis of Propylene Carbonate from Alcoholysis of Urea Catalyzed by Modified Hydroxyapatites

DU Zhiping*, LIU Liang, YUAN Hua, XIONG Jian, ZHOU Bin, WU Yuanxin

Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, Hubei, China

Abstract: Metal-modified hydroxyapatite (M/HAP) catalysts were prepared by impregnation. Their catalytic activity was tested for urea alcoholysis to propylene carbonate. Hydroxyapatite catalysts modified by alkali metals, alkaline-earth metals, and rare earth metals exhibited higher activity than the hydroxyapatite or corresponding metal oxides. The La-modified hydroxyapatite catalyst (La/HAP) exhibited the highest activity with a 91.5% yield of propylene carbonate. The physicochemical characterization of HAP and La/HAP was performed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, N₂ adsorption, and CO₂ temperature-programmed desorption. The high catalytic activity of La/HAP was attributed to a large number of strong basic sites produced on its surface after HAP was modified by La species.

Key words: hydroxyapatite; basic catalyst; urea; 1,2-propanediol; propylene carbonate

碳酸丙烯酯 (PC) 是性能优良的有机溶剂, 也是合成碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和高分子聚合物的重要有机中间体. PC 的合成方法主要有光气法、尿素醇解法和环氧丙烷与 CO₂ 环加成法^[1~4], 其中尿素和 1,2-丙二醇为原料的尿素醇解法, 因其原料廉价易得、环境友好、操作安全和反应条件温和, 被认为是 PC 合成的绿色化学工艺. 当前, 用于尿素醇解工艺的催化剂主要包括有机锡类、金属和金属氧化物等, 其中碱性催化剂的活性明显高于其它催化剂, 但仍有进一步提高的潜力^[5,6].

羟基磷灰石 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (HAP) 具有独特的晶体结构, 作为一种固体碱催化剂, 广泛应用于酯化、酯交换和 Michael 加成等反应^[7,8]; 同时, HAP 又具有很强的离子交换性能, 经 Mn²⁺, Sr²⁺ 和 La³⁺ 等离子改性后^[9,10], 可调变 HAP 表面的碱性. 因此, 本文制备了不同金属改性的 HAP 催化剂 (M/HAP), 并评价了其催化尿素醇解合成 PC 的反应性能, 探讨了影响其催化活性的因素.

采用共沉淀法制备 HAP. 将 60 ml 0.2 mol/L 的 (NH₄)₂HPO₄ 溶液缓慢滴入 100 ml 0.2 mol/L 的

收稿日期: 2009-11-10.

联系人: 杜治平. Tel: (027)87195671; E-mail: dzpxyhy@126.com

基金来源: 国家自然科学基金重点项目 (20936003); 湖北省自然科学基金重点项目 (2008CDA009); 武汉工程大学研究生创新基金 (2008hyxy012).

本文的英文电子版(国际版)由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

Ca(NO₃)₂·4H₂O 溶液中,并用 25% 氨水调节 pH = 10.5,然后于 80 °C 强烈搅拌 4 h,室温老化 24 h,过滤,水洗,110 °C 干燥 12 h,最后,在 900 °C 焙烧 4 h 得白色粉体 HAP. 采用浸渍法制备 M/HAP 催化剂. 取 1 g HAP 粉体,于 60 °C 用含 0.15 g 金属硝酸盐的水溶液浸渍 HAP 粉体,搅拌至干,在 110 °C 干燥 12 h,400 °C 焙烧 4 h 后研磨得 M/HAP 催化剂. 采用 Bruker Advanced D8 型 X 射线衍射仪、NOVA 2000e 型比表面孔隙测定仪、Micromeritics Auto Chem 2720 型程序升温仪和 JSM-55110LV 型扫描电子显微镜对催化剂进行表征.

M/HAP 活性评价在配有温度计、氮气导管和冷凝管的 100 ml 三口烧瓶中常压下进行. 在氮气气氛下,将 30 ml 1,2-丙二醇、6 g 尿素和 0.2 g 催化剂分别加入到三口烧瓶中,磁力搅拌下升温至 170 °C,回流反应 2 h; 反应期间连续通入氮气以带出反应过程中生成的氨气. 反应结束后,冷却,过滤. 产品用 Agilent 7890A/5975C 型气质联用仪定性分析; 用配备有 SE-54 型毛细管柱和 FID 检测器的 GC-4000A 型气相色谱仪采用外标法进行定量分析,PC 收率以尿素为基础计算.

考察了碱金属、碱土金属和稀土金属改性的 HAP 催化剂上尿素醇解反应性能; 为了比较,也评价了 HAP 和上述金属的氧化物的催化活性,结果见图 1. 由图可以看出,不加催化剂时,PC 收率仅为 20.8%,而以 HAP 为催化剂时,PC 收率增加至 50.6%. 当以 LiOH 和 K₂O 为催化剂时,活性与 HAP 的接近. 以 MgO, SrO, BaO, La₂O₃ 和 CeO₂ 为催化剂时,活性则明显高于 HAP,其中在 MgO 和 La₂O₃ 上 PC 收率分别为 82.8% 和 79.6%. 当用上述金属氧化物改性 HAP 后,催化剂活性都显著增加,其中以 La/HAP 活性最高,PC 收率达 91.5%,Li/HAP 和 K/HAP 上 PC 收率次之,而碱土金属改性的 HAP 活性明显降低,但 PC 收率均在 70% 以上. M/HAP 活性的提高可能与改性后催化剂表面碱性的改变有关.

图 2 为 HAP 和 La/HAP 的 XRD 谱. 由图可以看出, HAP 上出现众多尖且强的衍射峰,与标准 HAP 的 XRD 谱(JCPDS 09-0432)一致,表明该样品具有较高的结晶度和纯度. 与 HAP 的 XRD 谱相比,La 改性后的 HAP 的 XRD 谱基本未变,无杂质峰出现,说明其主要物相仍为 HAP,这可能是由于部分 La³⁺ 通过

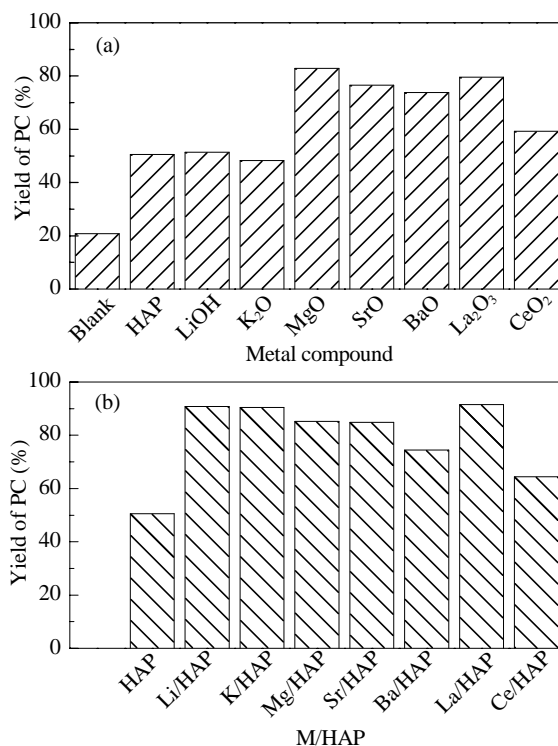


图 1 金属氧化物和 M/HAP 上的尿素醇解反应

Fig. 1. Activity of metal oxides (a) and metal-modified hydroxyapatites (M/HAP) (b) for urea alcoholysis. PC: propylene carbonate. LiOH was prepared by calcination of LiOH at 400 °C in air for 4 h, and the other metal oxides were prepared by calcination of the corresponding nitrates at 400 °C in air for 4 h.

离子交换进入 HAP 晶格中,但未改变 HAP 的晶相结构,而没有进入晶格中的 La 以非晶态的形式高度分散于 HAP 表面. 图 3 为 HAP 和 La/HAP 的 SEM 照片. 由图可以看出, HAP 为短棒状颗粒,且大小均匀; La/HAP 催化剂表面分散有粉末状的细小颗粒,可能为非晶态 La 物种. BET 结果表明,La 改性后, HAP 的

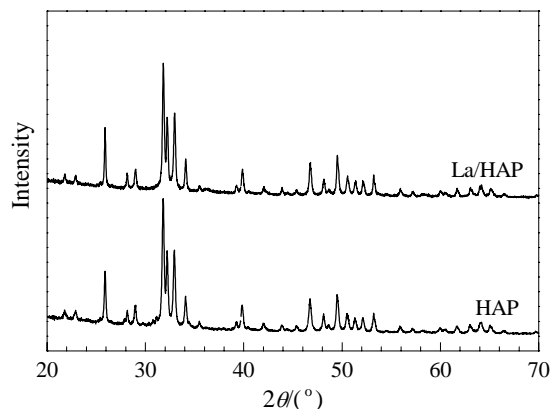


图 2 HAP 和 La/HAP 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of HAP and La/HAP catalysts.

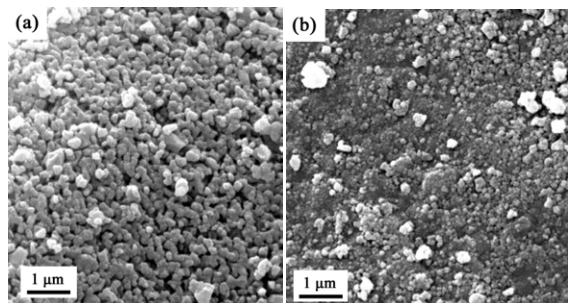


图3 HAP和La/HAP的SEM照片

Fig. 3. SEM images of HAP (a) and La/HAP (b) catalysts.

比表面积由 $9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 降至 $7.3 \text{ m}^2/\text{g}$, 这可能是非晶态 La 物种堵塞部分孔道所致。

图4为不同催化剂样品的 CO_2 -TPD 谱。由图可以看出, HAP 和 La/HAP 均在 185°C 附近出现了对应于弱碱中心吸附 CO_2 的脱附峰, 而 Li/HAP 和 K/HAP 则未出现。HAP 还在 560°C 出现对应于中强碱中心吸附 CO_2 的脱附峰, 而 K/HAP 和 La/HAP 的脱附峰分别位于 680 和 706°C , 表明 HAP 经 K, La 改性后, 催化剂表面形成了更强的碱中心。结合图1可知, 催化剂表面的弱碱中心对醇解反应的影响较小, 而强碱中心则有利于提高催化剂活性。在 Li/HAP 样品上, 除出现位于 636°C 的脱附峰外, 还在 670 和 696°C 处出现代表强碱中心吸附 CO_2 脱附的肩峰, 这可能是 Li/HAP, K/HAP 和 La/HAP 活性接近的原因。

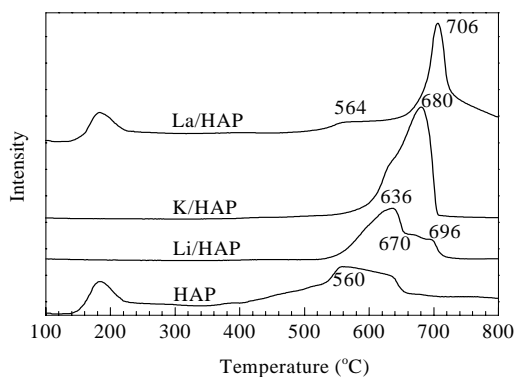


图4 催化剂的 CO_2 -TPD 谱

Fig. 4. CO_2 -TPD profiles of the catalysts.

翁维正等^[11]报道, La_2O_3 表面存在 355 和 957°C 的两种 CO_2 脱附峰, 而 La/HAP 的最高温脱附峰位于

706°C , 介于 HAP 和 La_2O_3 的最高温脱附峰之间, 说明 La 的引入产生了新的强碱中心。这可能是由于 La 通过离子交换进入到 HAP 的晶格, 改变了 HAP 的表面碱性, 而部分没有进入晶格的 La 分散于 HAP 表面, 并与之发生强相互作用, 因而促进了 La/HAP 表面新的强碱中心的形成。同时也可看出, La/HAP 强碱中心的数量较多。尿素醇解是分两步完成的^[5]: 首先是生成氨基甲酸丙酯, 该步较容易进行; 然后是氨基甲酸丙酯闭环生成 PC, 反应速率较慢, 为反应速率控制步骤。因此, 可以认为, 新生成的强碱中心促进了尿素醇解过程, 尤其促进了速控步骤中醇氧负离子的生成, 以及生成的醇氧负离子对羰基碳的亲核进攻, 从而提高了 PC 收率。

参 考 文 献

- 1 张丽, 罗仪文, 钮东方, 虞新迪, 陆嘉星. 催化学报 (Zhang L, Luo Y W, Niu D F, Yu X D, Lu J X. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 100
- 2 Zhao X Q, Zhang Y, Wang Y J. *Ind Eng Chem, Res*, 2004, **43**: 4038
- 3 周喜, 杨先贵, 陈彤, 张毅, 王公应. 催化学报 (Zhou X, Yang X G, Chen T, Zhang Y, Wang G Y, *Chin J Catal*), 2009, **30**: 7
- 4 张婧, 刘月明, 李宁宁, 吴海虹, 李晓红, 谢伟, 赵忠林, 吴鹏, 何鸣元. 催化学报 (Zhang J, Liu Y M, Li N N, Wu H H, Li X H, Xie W, Zhao Zh L, Wu P, He M Y. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 589
- 5 Li Q B, Zhao N, Wei W, Sun Y H. *J Mol Catal A*, 2007, **270**: 44
- 6 于桂玲, 陈晓蓉, 陈长林. 南京工业大学学报(自然科学版) (Yu G L, Chen X R, Chen Ch L. *J Nanjing Univ Technol (Nat Sci Ed)*), 2008, **30**(3): 11
- 7 Chen W, Huang Z L, Liu Y, He Q J. *Catal Commun*, 2008, **9**: 516
- 8 Elazarifi N, Ezzamarty A, Leglise J, de Menorval L C, Moreau C. *Appl Catal A*, 2004, **267**: 235
- 9 乔江彬, 朱雯芳, 卓广澜, 周浩, 姜玄珍. 催化学报 (Qiao J B, Zhu W F, Zhuo G L, Zhou H, Jiang X Zh. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 209
- 10 Mori K, Oshiba M, Hara T, Mizugaki T, Ebitani K, Kaneda K. *Tetrahedron Lett*, 2005, **46**: 4283
- 11 翁维正, 陈明树, 万惠霖, 方智敏. 高等学校化学学报 (Weng W Zh, Chen M Sh, Wan H L, Fang Zh M. *Chem J Chin Univ*), 2000, **21**: 575