

磁性 Mn-Fe 载体制备及其在合成碳酸二苯酯中应用

张林锋¹, 周 洁², 贺玉成², 杨小俊², 陈 卫², 吴元欣^{1,2}

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 2. 武汉工程大学

化工与制药学院 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备 Mn-Fe 复合氧化物前驱体, 经过高温焙烧得到具有软磁特性的氧化羰基合成碳酸二苯酯的催化剂载体, 并通过 XRD, H₂-TPR, BET, VSM 等手段对载体和催化剂进行表征。XRD 测试结果表明: 低于 500 °C 焙烧温度下 Mn-Fe 复合氧化物载体具有完整的尖晶石型结构, 高于 500 °C 时出现杂相且随温度升高杂相峰强不断增加; H₂-TPR 测试结果表明: Mn-Fe 复合氧化物载体具有较好的低温氧化性能, 但随着焙烧温度升高还原峰温度不断向高温偏移; BET 法比表面积测试结果显示: 500 °C 下焙烧得到的载体比表面积达到 29.53 m²/g, VSM 测试结果显示经负载后催化剂比饱和磁化强度达到 43.16 Am²/kg。当负载质量分数为 0.5% Pd 后用于苯酚氧化羰基合成碳酸二苯酯, 在反应总压为 5 MPa、CO 与 O₂ 分压比为 93:7、反应时间 4 h、反应温度 100 °C 时, 碳酸二苯酯单程收率可达 28.33%, 选择性在 99.1% 以上。

关键词: 溶胶-凝胶法; 锰铁复合氧化物; 磁性催化剂; 氧化羰基法; 碳酸二苯酯

中图分类号: TQ 426; O 634.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-9954(2015)04-0060-04

DOI: 10.3969/j.issn.1005-9954.2015.04.013

Preparation of magnetic Mn-Fe supporters and its application in synthesis of diphenyl carbonate

ZHANG Lin-feng¹, ZHOU Jie², HE Yu-cheng², YANG Xiao-jun², CHEN Wei², WU Yuan-xin^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, Hubei Province, China)

Abstract: Manganese-iron composite oxide precursor was prepared by sol-gel method, then after high-temperature calcination the soft magnetic catalyst support used in synthesis of diphenyl carbonate through oxidative carbonylation method was deserved. The supports were investigated by XRD, H₂-TPR, BET and VSM. XRD characterization results show that the Mn-Fe composite oxide support obtained at the calcination temperature below 500 °C has the complete spinel structure, whereas when the calcination temperature above 500 °C the peaks belonging to the impurity phase begins to appear, with its intensity increasing as the calcination temperature rising; H₂-TPR results reveal that the Mn-Fe composite oxide supporters demonstrate well low-temperature oxidative performance, but as the calcination temperature rising the reduction peak temperature shifts to the high temperature continuously; the BET test results show that the S_{BET} of the Mn-Fe composite oxides support obtained at the calcination temperature of 500 °C is 29.53 m²/g; the VSM results show that after loading the saturation magnetization of the catalyst reaches 43.16 Am²/kg. After loading of 0.5% Pd (mass fraction), the single pass yield of the obtained catalyst is 28.33%, with the selective up to 99.1% when the total reaction pressure is 5 MPa, CO and O₂ partial pressure ratio is 93:7, reaction time is 4 h and the reaction temperature is 100 °C.

Key words: sol-gel method; Mn-Fe composite oxides; magnetic catalyst; oxidative carbonylation method; diphenyl carbonate

收稿日期: 2014-06-27

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2013CFB322); 湖北省教育厅青年项目(Q20131503)

作者简介: 张林锋(1984—), 男, 博士研究生, 研究方向为碳酸二苯酯的合成; 吴元欣(1957—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 通信联系人, 研究方向为绿色催化和有机合成, E-mail: zlf200702027@163.com。

作为工程塑料聚碳酸酯聚(PC)和聚对羟基苯甲酸酯(PHB)制备过程中的重要中间体,碳酸二苯酯(DPC)在塑料工业、农药、溶剂和载热体应用中具有广阔的前景^[1]。随着石油化工技术和装备不断进步和发展,关于DPC的合成路线和设备也在不断变化。由于成本和收率上的优势目前工业上主要的生产方法仍是采用光气法^[2],但由于生产过程中光气的泄漏和产生氯化氢对设备腐蚀等问题,光气法已处于被淘汰的边缘;酯交换法^[3]主要是指在催化剂作用下苯酚与碳酸二甲酯(DMC)发生酯交换反应得到,但由于合成路线长,反应速率慢,且原料与产物分离困难导致此法生产周期长成本高;氧化羰基化法^[4]是指直接以苯酚、O₂和CO为原料在催化剂作用下经氧化羰基化过程而生成DPC的方法,由于避免引入剧毒原料光气而直接使用廉价的工业混合气、工艺过程简单又符合绿色化学原子经济性原则,是极具工业应用前景的一种方法^[5]。但受到收率和选择性的限制,目前氧化羰基化研究方向主要集中在高活性、高选择性且易与产物分离的多相催化剂制备与研究^[6]。国内外学者们已经研究过的催化剂主要有Pd/Ac, Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂, Pd/复合金属氧化物等体系催化剂^[7-9]。但对于氧化羰基化工程化研究报道的相对较少,一般对催化过程的考察都限于淤浆床,仅吴广文等^[10]进行了苯酚在固定床上氧化羰基化合成DPC的前期探索,但由于固定床固有的传质传热劣势导致DPC的收率与淤浆床反应器相比相差较大,未达到预期效果。为克服固定床反应器在传质传热上的劣势,拟采用磁稳定流化床反应器对氧化羰基化合成DPC过程进行改进,这就必须要求所研制的催化剂同时具有高活性和磁性。尖晶石型MnFe₂O₄^[11]是一类以Fe(III)为主体的复合氧化物,具有和尖晶石(MgAl₂O₄)同型的晶体结构(立方晶系, Fd3m)。该类化合物具有稳定的晶体结构、良好的磁学性能以及高效的催化性能,本文拟采用溶胶-凝胶法制备磁性MnFe₂O₄载体从活性和磁性出发研究了其氧化羰基化合成DPC中应用。

1 实验

1.1 载体和催化剂的制备

锰铁复合氧化物载体采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备,其具体过程参考文献[1],将所得前驱物在

马弗炉中不同温度下焙烧不同时间即得磁性Mn-Fe复合氧化物载体。选用PdCl₂为活性Pd源, Pd负载量为载体质量的0.5%,采用沉淀浸渍法负载^[12],最后马弗炉中300℃焙烧3h得催化剂。

1.2 载体及催化剂的表征

磁性Mn-Fe复合氧化物载体的物相结构和晶型采用德国BRUKER公司生产的D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD)进行分析测定,测试条件为: CuKα射线源,电压40 kV,电流40 mA。通过美国Quantachrome公司NOVA 2000e型比表面积 & 孔隙测定仪结合BET推算方法对实验样品的比表面积进行了测定。

磁性Mn-Fe复合氧化物载体的氧化还原性能采用美国Micromeritics公司生产的AutoChem 2920化学吸附仪进行程序升温还原(H₂-TPR)在线检测。采用VSM(南京大学仪器厂HH-10型)测定Mn-Fe复合氧化的室温磁滞回线。

1.3 催化剂的活性评价

在250 mL高压间歇反应釜中投入溶有7.5288 g苯酚的CH₂Cl₂溶液50 mL、2 g 4A分子筛、Mn-Fe复合氧化物催化剂1 g及正四丁基溴化铵1 g;再通入CO和O₂至釜内总压力为5 MPa(其中O₂分压为7%),保持搅拌转速750 r/min在100℃条件下反应4 h;采用气相色谱(GC-2014,日本SHIMADZU公司)氢火焰检测器(FID)对过滤分离出反应液进行分析检测,最终得到DPC收率和选择性。

2 结果与讨论

2.1 不同焙烧温度下所得载体的XRD分析

图1显示在焙烧温度低于500℃时所得载体在2θ=30.42°, 35.47°, 43.22°, 57.01°和62.71°处的所有衍射峰与PDF(10-0319)卡片库中MnFe₂O₄的标准谱图衍射峰的位置吻合,且无其他杂质相出现,由此可见所制备出的载体其主要物相均为Mn-Fe的复合氧化物。但当焙烧温度超过500℃时开始出现Fe₂O₃特征峰且随着焙烧温度增加其强度不断增大。

2.2 不同焙烧温度和时间下载体的H₂-TPR分析

文献[3]中提出在程序升温还原过程中Mn-Fe复合氧化物载体首先被还原成含氧缺位的复合氧化物MnFe₂O_{4-δ},然后含氧缺位的复合氧化物Mn-Fe₂O_{4-δ}进一步被还原为MnO-FeO固溶体,并在最终被还原成α-Fe。图2谱图中低于500℃的低温还原

区有 2 个明显的还原峰,可将其归为含氧缺位 Mn-Fe 复合氧化物和 MnO-FeO 固溶体的形成过程;处在高于 500 °C 的高温还原区较宽泛的还原峰可归结为固溶体向单质的转变过程。从图 2 还可看出,当载体焙烧温度低于 500 °C 时还原峰的位置的大小基本相同,但当焙烧温度超过 500 °C 时处于低温区的还原峰位置不断向高温区偏移并不断变小,这可能是由于过高的焙烧温度使载体发生晶相改变,即载体由 Mn-Fe 复合氧化物转变成了 Fe_2O_3 ,这与 XRD 表征结果相吻合。

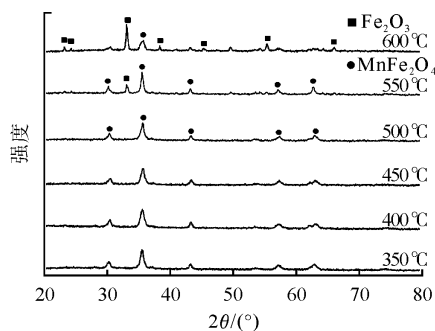


图 1 不同焙烧温度下所得磁性 Mn-Fe 复合氧化物载体的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of Mn-Fe composite oxide support derived from different calcination temperatures

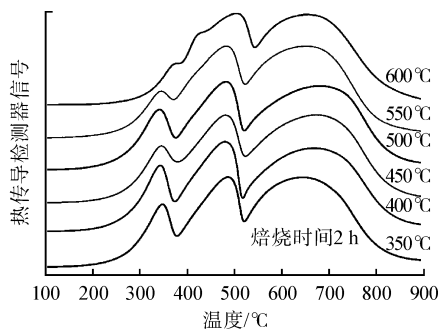


图 2 不同焙烧温度下所得磁性 Mn-Fe 复合氧化物载体的 H_2 -TPR 谱图

Fig. 2 H_2 -TPR profiles of Mn-Fe composite oxide supports derived from different calcination temperatures

由图 3 可见,当焙烧时间控制在 3 h 以下时载体的还原峰位置和大小基本保持不变,但当焙烧时间超过 3 h 时,处于低温区还原峰开始向高温偏移同时峰强度开始减弱,这可能是由于较高温度下焙烧时间过程使 Mn-Fe 复合氧化物晶体粒径不断长大,晶型趋向规则从而导致其表面活化能提高,表现为更难以被还原。

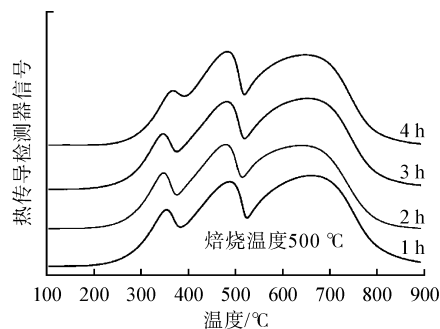


图 3 不同焙烧时间下所得磁性 Mn-Fe 复合氧化物载体的 H_2 -TPR 谱图

Fig. 3 H_2 -TPR profiles of Mn-Fe composite oxide supports derived from different calcination time

2.3 不同焙烧温度催化剂的磁性能表征

由图 4 可见,当焙烧温度为 500 °C 时,负载后的 Mn-Fe 复合氧化物催化剂的比饱和磁化强度 (M_s) 值最大(达到 $43.16 \text{ Am}^2/\text{kg}$)。但进一步升高焙烧温度,催化剂的 M_s 值急剧下降。结合 XRD 表征结果,这可能是由于焙烧温度过高时,Mn-Fe 复合氧化物载体由尖晶石型晶型部分分解为无磁性的 Fe_2O_3 和 Mn 氧化物。

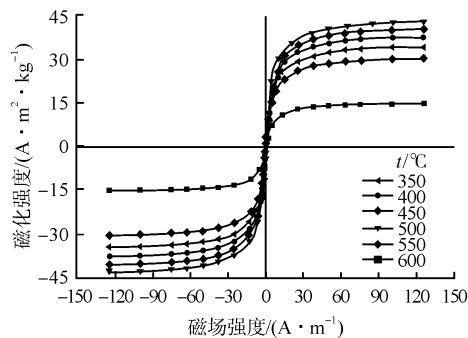


图 4 不同焙烧温度下所得磁性 Mn-Fe 复合氧化物催化剂的 VSM 谱图

Fig. 4 VSM profiles of Pd/Mn-Fe composite oxide catalysts derived from different calcination temperatures

而当焙烧温度低于 500 °C 时,负载的 Mn-Fe 氧化物催化剂 M_s 值随焙烧温度的降低而下降,这可能是因为较低的焙烧温度下载体中磁性尖晶石型结构还未完全形成。从图 4 中还可以看出,该系列催化剂室温磁滞回线较窄,矫顽力低,具有软磁性材料特征,催化剂易于被外部磁场磁化,当磁场撤去后又易于退磁,可有效减少去磁后磁性催化剂团聚几率,有利于将其作为磁性催化剂在磁稳定床中反复操作使用。

2.4 不同焙烧温度下载体负载后活性结果与分析

表 1 为不同焙烧温度下所得到的 Mn-Fe 复合氧化物载体的比表面积 S_{BET} 及经负载后用于在高压反应釜中合成 DPC 的收率结果。从表 1 结果可知,载体的比表面积随焙烧温度的升高不断减小,在超过 500 °C 时 S_{BET} 急剧减小。不同焙烧温度下经负载后在苯酚氧化羰基化合成 DPC 中都表现出较好的活性,而其中在 500 °C 下焙烧的载体负载后的活性最高达到了 28.33。结合 XRD 和 H_2 -TPR 分析结果可知,当焙烧温度低于 500 °C 时所得 Mn-Fe 复合氧化物载体的晶型尚未完全形成,而当过高的焙烧温度又导致晶相发生分离,因此当载体焙烧温度为 500 °C 时表现为最佳的活性。

表 1 不同焙烧温度下所得磁性 Mn-Fe 复合氧化物载体比表面及负载后合成 DPC 活性

Table 1 Catalyst activity and S_{BET} of Mn-Fe composite oxide catalysts derived from different calcination temperatures

不同焙烧温度的载体	DPC 收率/%	选择性/%	载体比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
MnFe_2O_4 -350	20.35	98.45	39.43
MnFe_2O_4 -400	23.41	99.02	35.78
MnFe_2O_4 -450	25.85	99.33	31.45
MnFe_2O_4 -500	28.33	99.12	29.19
MnFe_2O_4 -550	18.12	99.23	24.13
MnFe_2O_4 -600	12.35	98.79	15.91

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备 Mn-Fe 复合氧化物前驱体,结果表明在低于 500 °C 焙烧条件下可以得到晶型完整的尖晶石型 Mn-Fe 复合氧化物,比表面积可达到 $29.19 \text{ m}^2/\text{g}$,而高于 500 °C 焙烧时会导致载体晶相分离使比表面积降低;载体在还原气氛中容易被还原为含氧缺陷的复合氧化物,通过离子间的电子转移而具有一定的氧化能力;经负载后的催化剂表现出良好的软磁特性,其中最高比饱和磁化强度达到 $43.16 \text{ Am}^2/\text{kg}$;活性结果表明 500 °C 焙烧得到的载体负载后 DPC 一次收率高达 28.33%。

参考文献:

- GONG J, MA X, WANG S. Phosgene-free approaches to catalytic synthesis of diphenyl carbonate and its intermediates [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 316 (1): 1-21.
- LEE J M. Preparation of carbonate esters: US, 2837555 [P]. 1958-06-03.
- 唐荣芝, 陈彤, 陈勇, 等. 核壳结构 $\text{TiO}_2 @ \text{SiO}_2$ 催化碳酸二甲酯与苯酚酯交换合成碳酸二苯酯 [J]. 催化学报, 2014, 35(4): 457-461.
- 邬茂, 袁华, 杜治平, 等. $\text{Pd}/\text{CuO}-\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂氧化羰基化合成碳酸二苯酯 [J]. 过程工程学报, 2008, 8(6): 1120-1125.
- 鲁超, 金放, 袁华, 等. 超重力法制备 $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ 及其在碳酸二苯酯合成中的应用 [J]. 化工学报, 2010, 61(5): 1137-1142.
- 鲁威. 磁性锰系复合氧化物载钨催化氧化羰基化合成碳酸二苯酯 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2012.
- 程庆彦, 李超毅, 王延吉, 等. HMS 介孔分子筛催化剂上苯酚氧化羰基化合成碳酸二苯酯 [J]. 石油化工, 2011, 40(7): 712-716.
- 鲁超. 超重力法制备 $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ 及其在碳酸二苯酯合成中的应用 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2010.
- 吴广文, 吴元欣, 马沛生, 等. 固定床法氧化羰基化合成碳酸二苯酯工艺研究 [J]. 化学工程, 2007, 35(12): 71-74.
- PAL M, RAKSHIT R, MANDAL K. Surface modification of MnFe_2O_4 nanoparticles to impart intrinsic multiple fluorescence and novel photocatalytic properties [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(7): 4903-4910.
- 张伟. 尖晶石型铁酸锰材料制备及性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- 吴元欣, 文庆. 钨负载铁酸盐催化苯酚氧化羰基化合成碳酸二苯酯 [J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(4): 1-6.
- 王力军, 张春雷, 李爽, 等. 尖晶石型铁酸盐的制备及表征研究 [J]. 无机化学学报, 1996, 12(4): 337-381.