

# K/KCC-1 催化碳酸二甲酯和乙醇 酯交换合成碳酸甲乙酯

钱俊<sup>1</sup>, 刘飞<sup>2</sup>, 李欢欢<sup>2</sup>, 徐鑫<sup>1</sup>,  
汤吉海<sup>2,3\*</sup>, 张竹修<sup>2,3</sup>, 乔旭<sup>2,3</sup>

(1. 东华工程科技股份有限公司, 安徽 合肥 230024; 2. 南京工业大学 化工学院 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009; 3. 国家“江苏先进生物与化学制造协同创新中心”, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 以水热合成法制备的树突纤维状二氧化硅 (KCC-1) 为载体、乙酸钾为前驱体, 采用等体积浸渍法制备了不同 K 理论负载量 ( $x$ ,  $x$  为 K 与 Si 物质的量的比值, 分别为 0.3、0.5、0.7、0.9、1.1) 的固体碱催化剂 ( $x$ K/KCC-1)。采用 XRD、FTIR、BET、CO<sub>2</sub>-TPD 和 SEM 对  $x$ K/KCC-1 进行了表征, 评价了其对于碳酸二甲酯 (DMC) 和乙醇进行酯交换反应合成碳酸甲乙酯 (EMC) 的催化性能。结果表明,  $x$ K/KCC-1 具有 2 种碱性位点, 分别是由 K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 提供的弱碱性位点和由 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 提供的中强碱性位点, 且随着 K 理论负载量的增加, 弱碱性位点逐渐下降, 中强碱性位点逐渐增强, 催化剂的反应活性增强。K 理论负载量  $\leq 0.9$  的  $x$ K/KCC-1 仍保持 KCC-1 的树突纤维结构, 使反应物分子能够较好地扩散到活性位点上, 0.9K/KCC-1 具有最高的催化活性。在反应温度为 80 °C、反应时间为 5 h、乙醇与 DMC (4.494 g) 的物质的量比为 4 : 1、0.9K/KCC-1 用量为 DMC 质量的 5% 的最佳反应条件下, DMC 的转化率为 91.0%, EMC 的选择性为 95.5%, 且其具有良好的循环稳定性, 重复使用 5 次后, DMC 的转化率为 86.7%, EMC 的选择性为 95.2%。

**关键词:** 树突纤维状二氧化硅; 固体碱; 碳酸甲乙酯; 酯交换; 催化技术

中图分类号: TQ225.24 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 10-2266-07

## Synthesis of methyl ethyl carbonate by transesterification of dimethyl carbonate and ethanol catalyzed by K/KCC-1

QIAN Jun<sup>1</sup>, LIU Fei<sup>2</sup>, LI Huanhuan<sup>2</sup>, XU Xin<sup>1</sup>, TANG Jihai<sup>2,3\*</sup>, ZHANG Zhuxiu<sup>2,3</sup>, QIAO Xu<sup>2,3</sup>

[1. East China Engineering Science and Technology Co., Ltd., Hefei 230024, Anhui, China; 2. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, Jiangsu, China; 3. Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials (SICAM), Nanjing 210009, Jiangsu, China]

**Abstract:** Solid base catalysts ( $x$ K/KCC-1) with different K theoretical loading ( $x$ ,  $x$  is the molar ratio of K to Si,  $x=0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1$ ) were synthesized by equi-volumetric impregnation method using dendrite fibrous silica (KCC-1) prepared from hydrothermal synthesis as support and potassium acetate as precursor, and characterized by XRD, FTIR, BET, CO<sub>2</sub>-TPD and SEM.  $x$ K/KCC-1 samples were then evaluated for their catalytic performance on the synthesis of methyl ethyl carbonate (EMC) *via* transesterification of dimethyl carbonate (DMC) and ethanol. The results indicated that  $x$ K/KCC-1 had two types of basic sites, the weak basic sites provided by K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> and the medium strong basic sites provided by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. With the increase in K theoretical loading, the weak basic sites gradually decreased, while the medium strong basic sites gradually increased, thus enhancing the reaction activity of transesterification.  $x$ K/KCC-1 with K theoretical loading  $\leq 0.9$  still maintained the dendritic fiber structure of KCC-1, allowing reactant molecules to diffuse well to the active sites. 0.9K/KCC-1 exhibited the highest catalytic activity. Under the

收稿日期: 2023-10-23; 定用日期: 2023-12-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230892

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21676141); 江苏省重点研发计划重大科技示范项目 (BE2021710); 江苏高校“青蓝工程”项目

作者简介: 钱俊 (1982—), 男, 高级工程师, E-mail: qianjun1@chinaeccc.com。联系人: 汤吉海 (1974—), 男, 教授, E-mail: jhtang@njtech.edu.cn。

optimal reaction conditions of reaction temperature 80 °C, reaction time 5 h, molar ratio of ethanol to DMC (4.494 g) 4 : 1, and 0.9K/KCC-1 dosage 5% of DMC mass, the conversion rate of DMC was 91.0%, and the EMC selectivity was 95.5%. Furthermore, 0.9K/KCC-1 showed good cyclic stability, with a DMC conversion of 86.7% and an EMC selectivity of 95.2% after 5 recycles.

**Key words:** dendritic fibrous silica; solid bases; methyl ethyl carbonate; transesterification; catalytic technology

碳酸甲乙酯 (EMC) 含有甲基、乙基和羰基官能团<sup>[1]</sup>, 已广泛应用在医药合成、涂料、润滑剂等领域<sup>[2]</sup>, 也可用作汽油添加剂<sup>[3]</sup>、锂离子电池反应溶剂和有机电解液<sup>[4]</sup>等。EMC 生产方法有光气法<sup>[5]</sup>、氧化羰基化法<sup>[6]</sup>和酯交换法<sup>[7-8]</sup>等。其中, 以碳酸二甲酯 (DMC) 和乙醇为原料生成 EMC 的酯交换法不仅反应条件温和、原料易得, 还能联产碳酸二乙酯 (DEC), 是适用于工业化的反应路线<sup>[9]</sup>。DMC 和乙醇酯交换反应大多采用碱催化剂, 有均相和非均相碱催化剂。均相碱催化剂有强碱 NaOH 或甲醇钠<sup>[10]</sup>、离子液体<sup>[11]</sup>、硝酸镧六水合物<sup>[12]</sup>等, 均相催化剂活性较高, 但存在回收困难、循环后催化效率显著降低等问题; 非均相固体碱催化剂有 MgO<sup>[13-14]</sup>、Mg-Al 水滑石<sup>[15]</sup>、金属有机框架 (MOF)<sup>[16]</sup>等, 固体碱催化剂易分离、可循环使用、成本低, 提供了一种环境友好和经济的催化途径。

催化剂的活性通常取决于载体的比表面积, 而比表面积又取决于其尺寸和可及性。树突纤维状二氧化硅纳米球 (KCC-1) 具有高比表面积、内表面的可接近性、可调节的孔径和粒径、高热稳定性和机械稳定性等优点。KCC-1 的树枝状纤维形态结构为催化剂活性组分提供了极好的基底, 其二氧化硅孔道内部有大量的硅羟基, 这使得在浸渍过程中可以加强金属前驱体与二氧化硅之间的相互作用来锚定金属离子。并且二氧化硅的化学性质稳定, 在金属前驱体转化为目标材料时不会与其发生化学反应, 因此, KCC-1 被设计用于一系列多相催化剂并用于催化反应<sup>[17]</sup>。如 CuO/KCC-1 用于 CO 氧化反应<sup>[18]</sup>、Ni/KCC-1 用于甲烷重整<sup>[19]</sup>、Pd/KCC-1 用于甲烷部分氧化制氢<sup>[20]</sup>、KCC-1-APTS/Au 用于有机硅烷氧化制硅烷醇<sup>[21]</sup>等。

本文拟以 KCC-1 为载体、乙酸钾为前驱体, 通过浸渍法将碱金属 K 负载在 KCC-1 载体上, 来制备非均相固体碱催化剂, 考察其催化 DMC 和乙醇合成 EMC 的性能, 旨在为合成 EMC 的高活性固体碱催化剂研制提供理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, AR)、无水乙

醇 (AR)、4-硝基苯胺 (AR)、2,4-二硝基苯胺 (CP), 国药集团化学试剂有限公司; 环己烷, AR, 上海玻尔化学试剂有限公司; 尿素 (质量分数 99.9%)、DMC (质量分数 98%)、正庚烷 (质量分数 99%)、溴百里酚蓝 (质量分数 95%)、酚酞 (质量分数 98%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 硅酸四乙酯 (TEOS, 质量分数 98%)、正戊醇 (高纯级)、乙酸钾 (质量分数 99.9%), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 高纯氮气 (体积分数 99.999%), 南京三乐集团有限公司; 去离子水, 南京晚晴化玻仪器有限公司。

SmartLab 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Nicolet iS 10 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; 3 Flex 型全自动比表面和孔隙度分析仪、2920 型全自动吸附仪, 美国麦克仪器公司; S 4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; STA499 型同步热重分析仪, 德国 Netzsch 公司; FULI-9750 型气相色谱仪 (GC), 中国福立仪器有限公司。

### 1.2 催化剂的制备

参照文献[22]的水热法制备 KCC-1。将 0.30 g (0.82 mmol) CTAB、0.36 g (5.99 mmol) 尿素和 30 mL 去离子水分别加到 100 mL 烧杯中, 在室温下搅拌 4 h 使反应物溶解。然后, 将 1.6 mL (7.24 mmol) TEOS、1.8 mL (16.64 mmol) 正戊醇和 30 mL (274.48 mmol) 环己烷缓慢加入到溶液中混合均匀, 超声 30 min。接着, 将溶液倒入 100 mL 聚四氟乙烯水热釜, 置于 80 °C 烘箱中反应 24 h。反应结束后, 水热釜冷却至室温, 取出溶液分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤 3 次, 随后, 将洗涤后的固体置于 60 °C 的烘箱中干燥 12 h。最后, 将干燥好的白色固体放在 550 °C 马弗炉中, 空气氛围下煅烧 6 h, 得到树突纤维状二氧化硅 (KCC-1)。

称取一定量的乙酸钾溶解于 5 mL 去离子水中, 加入 0.200 g KCC-1, 随后将反应液置于室温下搅拌 24 h。待反应完毕后, 将反应液置于 80 °C 的烘箱中干燥 12 h。最后, 将粉末置于 450 °C 的马弗炉中煅烧 2 h, 得到最终催化剂, 记为 K/KCC-1。改变 K 的理论负载量 ( $x$ ), 制备  $xK/KCC-1$  催化剂 ( $x$  为 K 与 Si 物质的量的比值,  $x=0.3、0.5、0.7、0.9、1.1$ , 下同)。

### 1.3 结构表征

XRD 测试: 扫描速率为 5 (°)/min, 扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim 60^\circ$ 。FTIR 测试: 波数范围  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。BET 测试: 在 358 K 的真空条件下, 活化 2 h, 采用全自动比表面和孔隙度分析仪进行测试。CO<sub>2</sub>-TPD 测试: 以 10 °C/min 的加热速率升温到 250 °C, 预处理 2 h, He 吹扫 1 h 去除未被吸附的 CO<sub>2</sub>, 采用全自动吸附仪进行测试。SEM 测试: 工作电压为 5 kV。TG 测试: 升温速率为 10 °C/min, 测试温度为 40~800 °C。Hammett 指示剂法测试催化剂的碱强度: 将指示剂溶解在甲醇中获得质量分数 0.1% 的溶液, 并将待分析的固体碱催化剂 (25 mg) 添加到具有不同指示剂 (1 mL) 的每种溶液中, 充分摇动使其平衡 2 h, 观察指示剂的颜色变化。

### 1.4 性能测定

DMC 和乙醇合成 EMC 的反应是在 25 mL 不锈钢高压釜中进行, 将催化剂、无水乙醇和 DMC 按一定比例加入到不锈钢高压釜内, 密闭并加热至预定温度, 反应完成后将不锈钢高压釜置于冰水浴中快速冷却, 然后取出反应釜液并过滤分离催化剂。反应釜液中各组分的含量均采用气相色谱仪分析。采用氢火焰离子检测器, 高纯氮为载气, 色谱柱为 KB-1 二甲基聚硅氧烷柱 (30 m×0.25 mm×0.5 μm)。分析条件: 载气压力 0.1 MPa; 分流比 150 : 1; 进样量 0.3 μL, 色谱柱初始温度 40 °C, 保留 3 min; 10 °C/min 升温至 100 °C 保持 1 min, 进样器温度 230 °C, 检测器温度 250 °C。称取标样制作标准曲线, 内标法定量, 正庚烷为内标物, 将得到的各组分物质的量带入式 (1) 和 (2), 计算 DMC 的转化率和 EMC 的选择性, 根据式 (3) 计算 EMC 的收率:

$$X_{\text{DMC}}/\% = \left(1 - \frac{n_{\text{DMC}}}{n_{\text{DMC}0}}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$S_{\text{EMC}}/\% = \frac{n_{\text{EMC}}}{n_{\text{EMC}} + n_{\text{DEC}}} \times 100 \quad (2)$$

$$Y_{\text{EMC}}/\% = X_{\text{DMC}} \times S_{\text{EMC}} / 100 \quad (3)$$

式中:  $X_{\text{DMC}}$  为 DMC 的转化率, %;  $S_{\text{EMC}}$  为 EMC 的选择性, %;  $n_{\text{DMC}0}$  为 DMC 初始的物质的量, mol;  $n_{\text{DMC}}$  为 DMC 未反应的物质的量, mol;  $n_{\text{EMC}}$  为 EMC 物质的量, mol;  $n_{\text{DEC}}$  为 DEC 物质的量, mol;  $Y_{\text{EMC}}$  为 EMC 的收率, %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 催化剂结构表征

KCC-1 及  $x\text{K}/\text{KCC-1}$  催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出, 所有催化剂均具有 KCC-1

结构, 随着 K 理论负载量的增加, 在  $2\theta=22.8^\circ$  处特征峰逐渐变弱。当 K 理论负载量从 0.3 增至 0.9, 催化剂的 XRD 谱图中并未发现 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 特征衍射峰, 说明 K 高度分散在 KCC-1 上。而 1.1K/KCC-1 催化剂在  $2\theta=25.0^\circ$ 、 $31.0^\circ$  和  $31.6^\circ$  处出现了 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的特征衍射峰<sup>[23]</sup>, 这可能是因为 K 负载量多, 且 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 结晶度高并堆积在催化剂表面。

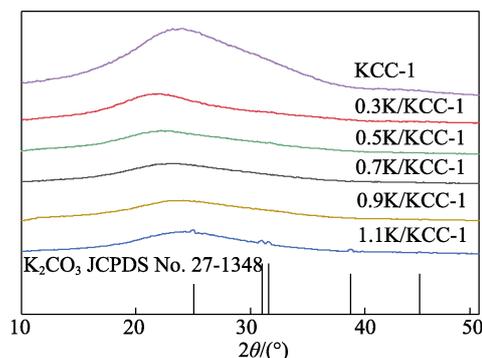


图 1 KCC-1、 $x\text{K}/\text{KCC-1}$  催化剂的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of KCC-1 and  $x\text{K}/\text{KCC-1}$  catalysts

KCC-1 和 0.9K/KCC-1 催化剂的 SEM 测试结果如图 2 所示。

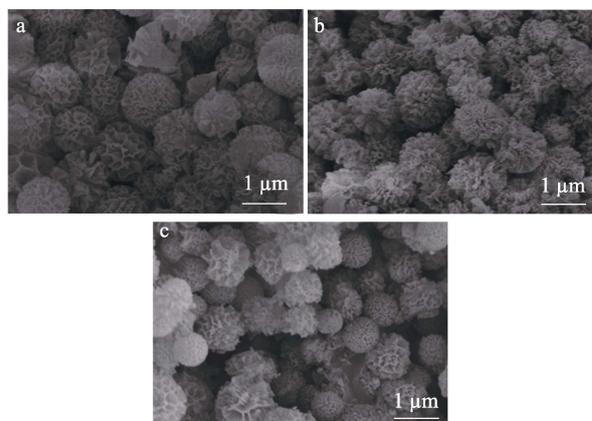


图 2 KCC-1 (a)、0.9K/KCC-1 催化剂 (b)、0.9K/KCC-1 催化剂重复使用 5 次后 (c) 的 SEM 图  
Fig. 2 SEM images of KCC-1 (a), 0.9K/KCC-1 catalyst (b) and it after 5 repetitions (c)

从图 2 可以看出, KCC-1 的形态为平均直径约 1 μm 的树突纤维状球, 树突纤维状结构从中心向外围扩展, 有利于大比表面积的形成, 从而促进了活性组分的高度分散。0.9K/KCC-1 催化剂表面呈现出较少的颗粒形貌, 但仍具有 KCC-1 载体的纤维特征。0.9K/KCC-1 催化剂重复使用 5 次后仍能保持良好的 KCC-1 结构特征, 体现该催化剂优异的稳定性。

对  $x\text{K}/\text{KCC-1}$  催化剂进行了 BET 测试, 结果如图 3 所示, 其结构参数见表 1。从图 3a 可以看出, 催化剂均显示出典型的 IV 型吸附等温线, 且  $p/p_0$  在 0.4~1.0 之间出现了 H1 型回滞环, 表明催化剂具有

介孔结构。从图 3b 可以看出, 所有催化剂均在 10~100 nm 内出现波动, 说明负载后的催化剂存在一些大小不均匀的孔。从表 1 可以看出, 0.9K/KCC-1 催化剂比表面积从 640 m<sup>2</sup>/g 降至 138 m<sup>2</sup>/g, 孔容从 KCC-1 的 0.895 cm<sup>3</sup>/g 降至 0.372 cm<sup>3</sup>/g; 而 1.1K/KCC-1 催化剂的比表面积为 101 m<sup>2</sup>/g, 可能是因为, 过高的 K 负载量导致其在表面堆积, 堵塞了 KCC-1 的孔隙, 催化剂的比表面积减小。对 xK/KCC-1 催化剂进行了 ICP-AES 测定, 计算出 K 的负载量均与理论负载量一致。

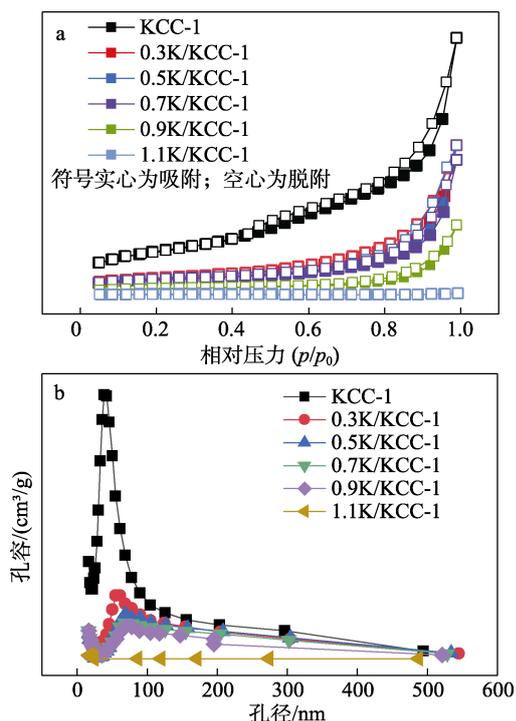


图 3 KCC-1、xK/KCC-1 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布曲线 (b)  
Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of KCC-1 and xK/KCC-1 catalysts

表 1 KCC-1 和 xK/KCC-1 催化剂的结构参数  
Table 1 Structural parameters of KCC-1 and xK/KCC-1 catalysts

样品	K 负载量	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔容/(cm <sup>3</sup> /g)	平均孔径/nm
KCC-1	0	640	0.895	4.524
0.3K/KCC-1	0.31	315	0.528	3.182
0.5K/KCC-1	0.49	274	0.311	2.046
0.7K/KCC-1	0.72	211	0.206	1.039
0.9K/KCC-1	0.89	138	0.372	0.988
1.1K/KCC-1	1.12	101	0.146	0.849

注: K 负载量由 ICP-AES 测定。

KCC-1 和 xK/KCC-1 催化剂的 FTIR 谱图如图 4 所示。从图 4 可以看出, 所有催化剂在 475、1093 和 3432 cm<sup>-1</sup> 处均出现了特征吸收峰, 分别归属于 Si—O—Si 对称和不对称弯曲振动、Si—OH 伸缩振动。

随着 K 与 Si 物质的量的比值的增加, 475 cm<sup>-1</sup> 处 Si—O—Si 对称弯曲振动吸收峰逐渐变弱, 1093 cm<sup>-1</sup> 处 Si—O—Si 不对称弯曲振动吸收峰逐渐变弱并且发生偏移, 说明硅烷醇基团与 K 物种作用形成 K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 物种<sup>[24-25]</sup>, 从而具有弱碱性位点, 且过高的 K 负载量会对材料的 Si—O 键有影响, 与表 1 的 BET 结果吻合。而且, 1485 cm<sup>-1</sup> 处 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的特征吸收峰随着 K 与 Si 物质的量的比值的增加逐渐变强。与文献[26]报道一致, 乙酸钾分解为 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和丙酮发生在 450~510 °C<sup>[27]</sup>。

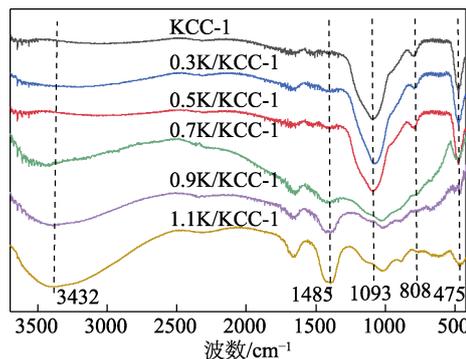


图 4 xK/KCC-1 催化剂的 FTIR 谱图  
Fig. 4 FTIR spectra of xK/KCC-1 catalysts

在 N<sub>2</sub> 气氛中对 KCC-1 和 0.9K/KCC-1 催化剂进行 TG 测试, 结果如图 5 所示。

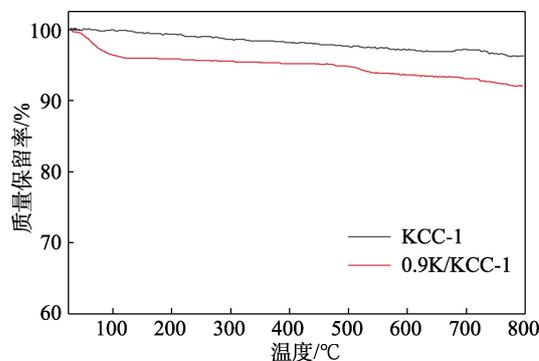


图 5 KCC-1、0.9K/KCC-1 催化剂的 TG 曲线  
Fig. 5 TG curves of KCC-1 and 0.9K/KCC-1 catalyst

由图 5 可知, 在 25~800 °C 范围内, KCC-1 的质量损失率约为 3.70%, 可归因于表面物理吸附水和羟基的损失<sup>[28]</sup>, 表明 KCC-1 具有较强的热稳定性。0.9K/KCC-1 催化剂的质量损失主要发生在 25~450 °C 之间, 质量损失率约为 4.80%, 这部分的质量损失是由于在热处理过程中, 样品释放出吸收的水和羟基的损失<sup>[29]</sup>, 说明该催化剂的热稳定性良好。

### 2.1.2 催化剂碱性分析

xK/KCC-1 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 曲线见图 6。由图 6 可知, xK/KCC-1 催化剂均具有 2 种碱性位, 分别是由 K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 提供的弱碱性位和由 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 提供的中强碱性位。随着 K 理论负载量的提高, 弱碱性位的峰

值逐渐减小,强碱性位的峰值逐渐增加,表明 K 负载量的增加可以提高催化剂的碱性。从表 2 可以看出,催化剂的总碱量由 0.09 mmol/g 增至 0.33 mmol/g,其中,0.3K/KCC-1 催化剂可以使酚酞变色,但无法使 2,4-二硝基苯胺变色,说明其碱强度范围为 9.3~15.0,属于弱碱;K 理论负载量为 0.5~1.1 的 xK/KCC-1 催化剂均能使 2,4-二硝基苯胺的颜色从黄色变成淡紫色,但无法使 4-硝基苯胺的颜色发生改变,说明它们的碱强度范围为 15.0~18.4,属于中强碱。随着 K 负载量的增加,催化剂的碱强度增加,说明 K 负载量的增加有利于增强催化剂的碱性。

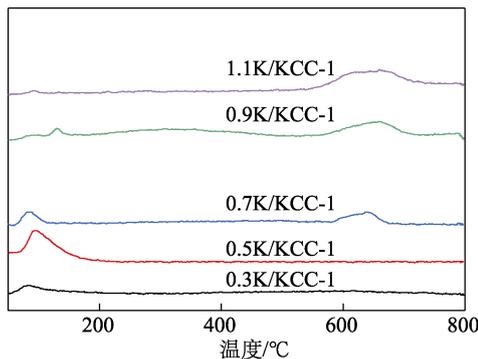


图 6 xK/KCC-1 的 CO<sub>2</sub>-TPD 曲线  
Fig. 6 CO<sub>2</sub>-TPD profiles of xK/KCC-1 catalysts

表 2 xK/KCC-1 催化剂的碱强度测试及 CO<sub>2</sub>-TPD 结果  
Table 2 Alkali strength test and CO<sub>2</sub>-TPD results of xK/KCC-1 catalysts

催化剂	颜色变化				碱强度	总碱量/(mmol/g)
	溴百里酚蓝	酚酞	2,4-二硝基苯胺	4-硝基苯胺		
0.3K/KCC-1	无色-蓝色	无色-红色	—	—	9.3~15.0	0.09
0.5K/KCC-1	无色-蓝色	无色-红色	黄色-淡紫色	—	15.0~18.4	0.15
0.7K/KCC-1	无色-蓝色	无色-红色	黄色-紫色	—	15.0~18.4	0.18
0.9K/KCC-1	无色-蓝色	无色-红色	黄色-紫色	—	15.0~18.4	0.32
1.1K/KCC-1	无色-蓝色	无色-红色	黄色-紫色	—	15.0~18.4	0.33

注：“—”未测出。

## 2.2 工艺条件优化

对 xK/KCC-1 催化剂进行了催化性能考察及工艺条件优化,考察了 K 理论负载量、反应时间、反应温度、催化剂用量、醇/酯物质的量比对酯交换反应的影响,其中,DMC 用量为 4.494 g。

### 2.2.1 K 理论负载量对酯交换反应的影响

在催化剂用量为 DMC 质量的 5%、醇/酯物质的量比为 4 : 1、反应时间为 5 h、反应温度为 80 °C 的条件下,考察了 K 理论负载量对酯交换反应的影响,结果如图 7 所示。

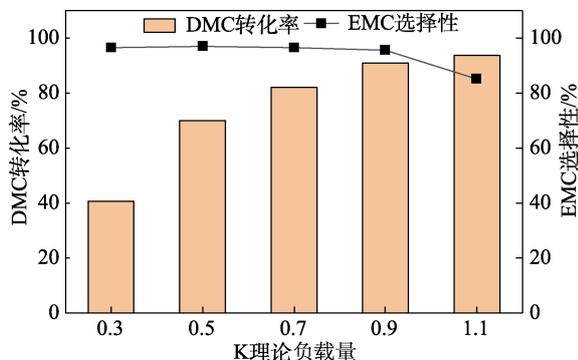


图 7 K 理论负载量对酯交换反应的影响

Fig. 7 Effect of K theoretical loading on transesterification reaction

由图 7 可知,随着 K 理论负载量的增加,DMC 转化率逐渐增加,EMC 选择性先略有下降,然后急

剧下降。当 K 理论负载量从 0.3 增至 0.9 时,DMC 的转化率从 40.7%增至 91.0%,EMC 选择性变化很小,基本维持在 95%左右,表明随着 K 负载量的增加,催化剂的活性位点增多,催化剂的碱性增强,DMC 的转化率提高。当 K 理论负载量为 1.1 时,DMC 的转化率略有增加,达到 93.0%,但是 EMC 的选择性急剧降至 85.2%,EMC 的收率为 79.2%,这主要是过高的 K 负载量促进了 EMC 与乙醇进行酯交换反应生成 DEC,导致 EMC 的选择性下降。所以,0.9K/KCC-1 催化剂为最佳催化剂。

### 2.2.2 反应时间对酯交换反应的影响

选择 0.9K/KCC-1 为催化剂,其他条件同 2.2.1 节,考察了反应时间对反应的影响,结果如图 8 所示。

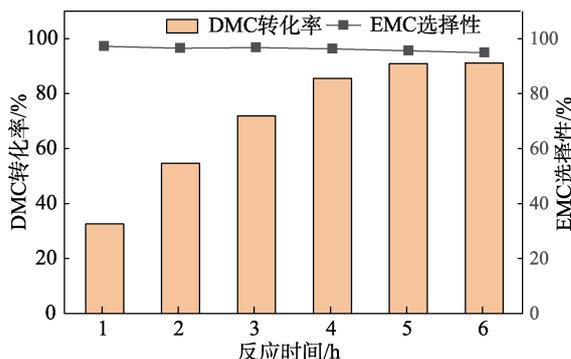


图 8 反应时间对酯交换反应的影响

Fig. 8 Effect of reaction time on transesterification reaction

由图 8 可知,随着反应时间的增加,DMC 的转化率快速增加,EMC 的选择性小幅下降。当反应时间由 1 h 增至 5 h 时,DMC 转化率的增幅呈先快后慢的趋势,由 32.5%增至 91.0%,EMC 的选择性基本维持在 95%,EMC 的收率从 31.6%增至 86.9%,表明增加反应时间有利于反应的进行。继续延长反应时间到 6 h 时,DMC 的转化率基本保持不变,说明此时的反应已经接近平衡。所以最佳反应时间为 5 h。

### 2.2.3 反应温度对酯交换反应的影响

在反应时间为 5 h、其他条件同 2.2.2 节,考察反应温度对酯交换反应的影响,结果如图 9 所示。

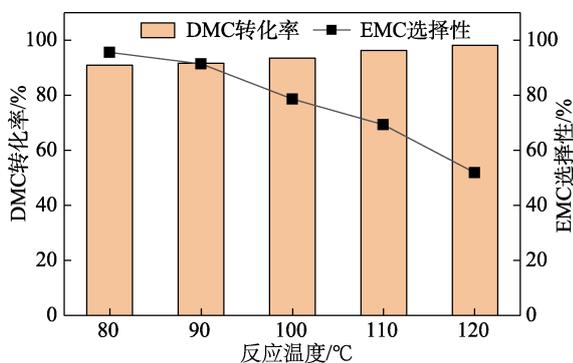


图 9 反应温度对酯交换反应的影响

Fig. 9 Effect of reaction temperature on transesterification reaction

由图 9 可知,提高反应温度,有助于反应的进行,DMC 的转化率逐渐增加,EMC 的选择性逐渐下降。当反应温度从 80 °C 升高到 90 °C 时,DMC 的转化率基本不变,但 EMC 的选择性开始下降,其收率也从 86.9% 降至 83.6%。反应温度继续升高到 120 °C 时,DMC 的转化率增至 98.2%,但 EMC 的选择性急剧下降到 51.9%,EMC 收率为 51.0%。这可能是因为,EMC 与乙醇生成 DEC 是较弱的吸热反应<sup>[30]</sup>,在热力学上提高温度促进了 DEC 的生成,导致 EMC 的选择性下降。所以,最佳反应温度为 80 °C。

### 2.2.4 催化剂用量对酯交换反应的影响

其他条件同 2.2.1 节,考察 0.9K/KCC-1 催化剂用量(以 DMC 质量计)对酯交换反应的影响,结果如图 10 所示。

由图 10 可知,随着催化剂用量的增加,DMC 的转化率逐渐增大,EMC 选择性先维持在 95% 附近,然后急剧下降。当催化剂用量从 1% 增至 5% 时,DMC 转化率从 55.1% 增至 91.0%,EMC 的选择性基本维持在 95% 附近,EMC 收率从 53.7% 增至 86.9%,表明随着催化剂用量的增加,催化剂上的活性位点增多,反应加快。当催化剂用量继续增至 7% 时,

DMC 的转化率略有增加,达到 93.6%,但 EMC 的选择性急剧降至 80.9%,EMC 收率降至 75.7%,表明过量的催化剂会加速反应,促进 EMC 与乙醇进一步酯交换反应生成 DEC,从而降低了 EMC 的选择性。所以,最佳的催化剂用量为 DMC 质量的 5%。

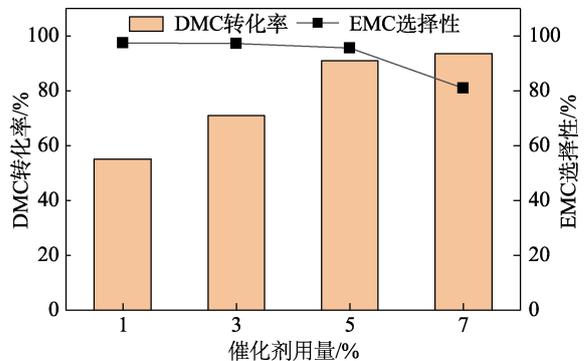


图 10 催化剂用量对酯交换反应的影响

Fig. 10 Effect of catalyst dosage on transesterification reaction

### 2.2.5 醇/酯物质的量比对酯交换反应的影响

以 0.9K/KCC-1 为催化剂,其他条件同 2.2.1 节,考察醇/酯物质的量比对酯交换反应的影响,结果如图 11 所示。

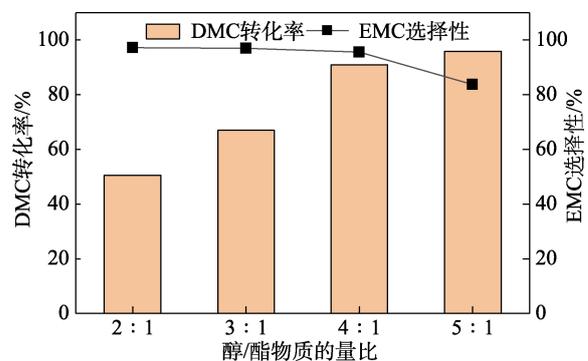


图 11 醇/酯物质的量比对酯交换反应的影响

Fig. 11 Effect of amount of substance of alcohol to ester on transesterification reaction

由图 11 可知,随着醇/酯物质的量比的增加,反应速率加快,DMC 的转化率逐渐增加,EMC 的选择性先略有下降,然后急剧下降。这是因为,过量的乙醇有利于和 EMC 进一步酯交换反应生成 DEC,降低了 EMC 的选择性。当醇/酯物质的量比为 4:1 时,DMC 的转化率提高至 91.0%,EMC 的选择性为 95.5%,EMC 收率达到 86.9%,所以,醇/酯最佳物质的量比为 4:1。

综上,0.9K/KCC-1 催化剂对 DMC (4.494 g) 和乙醇酯交换合成 EMC 的最佳条件为:反应温度为 80 °C、反应时间为 5 h、0.9K/KCC-1 催化剂用量为 DMC 质量的 5%。

### 2.2.6 催化剂的重复使用性

在上述最佳条件下,考察了 0.9K/KCC-1 催化剂的重复使用性,结果如图 12 所示,使用后 0.9K/KCC-1 经过 450 °C、2 h 处理恢复活性。

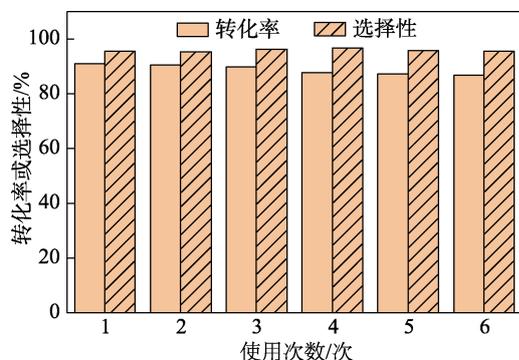


图 12 0.9K/KCC-1 催化剂重复使用性

Fig. 12 Reusability of 0.9K/KCC-1 catalyst

由图 12 可知,0.9K/KCC-1 催化剂重复使用 3 次,DMC 的转化率和选择性保持在 90.0%和 95.0%左右,基本保持不变,重复使用 5 次后,DMC 的转化率仅下降 3.3%,为 86.7%,EMC 的选择性为 95.2%,仍保持较高的催化性能,表明其具有良好的重复使用性。ICP 检测结果显示,重复使用 5 次后的催化剂 K 质量分数由新鲜催化剂的 21.7%降至 20.1%。催化剂重复使用 5 次后,仍保持了 KCC-1 良好的树突状纤维结构,具有良好的稳定性。

## 3 结论

(1) 制备的 KCC-1 具有较大的比表面积 ( $640 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 和孔容 ( $0.895 \text{ cm}^3/\text{g}$ ),通过等体积浸渍法将金属颗粒负载在 KCC-1 的孔隙中,利用金属前驱体与二氧化硅之间的相互作用来锚定金属离子,其高比表面积使反应物分子更容易扩散到活性位点上。

(2) 制备的 K/KCC-1 对 DMC 与乙醇酯交换生成 EMC 具有优良的催化性能。K 负载量的增加对催化剂的孔结构、比表面积、碱量均产生较大的影响。当 K 理论负载量为 0.9 时,KCC-1 表面及孔内覆盖 K 且能够保持其纤维结构;当 K 理论负载量达到 1.1 时,已经有大量的 K 覆盖在 KCC-1 表面,破坏了催化剂的结构。K 负载量的增加提高了催化剂碱性,促进了反应中 DMC 的转化,0.9K/KCC-1 催化剂总碱量为  $0.32 \text{ mmol/g}$ ,具有最优的催化性能。

(3) 以 0.9K/KCC-1 为催化剂,获得最佳反应工艺条件为:反应温度为  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 5 h、乙醇与 DMC ( $4.494 \text{ g}$ ) 的物质的量比为 4:1、催化剂用量为 DMC 质量的 5%。在此最佳条件下,DMC 的转化率为 91.0%,EMC 的选择性为 95.5%、收率为 86.9%。重复使用 5 次后的催化剂 K 的质量

分数由新鲜催化剂的 21.7%降至 20.1%。此时 DMC 的转化率为 86.7%,EMC 的选择性为 95.2%,具有良好的循环稳定性。

### 参考文献:

- [1] PARRISH J P, SALVATORE R N, JUNG K W. Perspectives on alkyl carbonates in organic synthesis[J]. *Tetrahedron*, 2000, 56(42): 8207-8237.
- [2] COMELLI F, FRANCESCONI R, OTTANI S. Isothermal vapor-liquid equilibria of dimethyl carbonate plus diethyl carbonate in the range (313.15 to 353.15 K)[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1996, 41(3): 534-536.
- [3] CHEN Y, CHENG K, FENG W X, *et al.* Measurement and correlation of liquid-liquid equilibrium for quaternary systems of water plus methanol or ethanol plus ethyl methyl carbonate plus heptane at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2017, 62(9): 2516-2520.
- [4] MIAO Y N, WANG Y, PAN D H, *et al.* Zn-Co@N-doped carbon derived from ZIFs for high-efficiency synthesis of ethyl methyl carbonate: The formation of ZnO and the interaction between Co and Zn[J]. *Catalysts*, 2019, 9(1): 198-213.
- [5] TUNDO P, MUSOLINO M, ARICO F. The reactions of dimethyl carbonate and its derivatives[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(1): 28-85.
- [6] HUANG S Y, CHEN P Z, YAN B, *et al.* Modification of Y zeolite with alkaline treatment: Textural properties and catalytic activity for diethyl carbonate synthesis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(19): 6349-6356.
- [7] DE FILIPPIS P, SCARSELLA M, BORGIANNI C, *et al.* Production of dimethyl carbonate via alkylene carbonate transesterification catalyzed by basic salts[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(1): 17-20.
- [8] WANG J, HAN L, WANG S P, *et al.* Magnesium aluminum spinel as an acid-base catalyst for transesterification of diethyl carbonate with dimethyl carbonate[J]. *Catalysis Letters*, 2014, 144(9): 1602-1608.
- [9] WEI Z H (魏振浩), HUANG Y P (黄益平), NI Z Y (倪泽雨), *et al.* Progress in catalysts for the direct synthesis of dimethyl carbonate[J]. *Journal of Nanjing University of Technology (Natural Edition)* (南京工业大学学报: 自然科学版), 2023, 45(3): 237-247.
- [10] KELLER T, HOLTBRUEGGE J, NIESBACH A, *et al.* Transesterification of dimethyl carbonate with ethanol to form ethyl methyl carbonate and diethyl carbonate: A comprehensive study on chemical equilibrium and reaction kinetics[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(19): 11073-11086.
- [11] LIU J (刘菊), SHI L (石磊), CHEN F (陈飞), *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate using highly thermostable strongly basic ionic liquids[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(7): 1334-1342.
- [12] MEI F M, CHEN E X, LI G X. Lanthanum nitrate as an efficient and recoverable homogeneous catalyst for the transesterification of dimethyl carbonate with ethanol[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2009, 96(1): 27-33.
- [13] SAHU H, MOHANTY K. Pseudo-first order reaction kinetics and thermodynamic properties study of neem oil esterification using MgO grafted natural hydroxyapatite[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(11): 8892-8901.
- [14] WANG Y B (王玉斌), CHEN T (陈彤), WANG G Y (王公应). Synthesis of anisole from phenol and dimethyl carbonate catalyzed by solid base KF/MgAl-LDO[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1590-1596, 1620.
- [15] MA Y Q, WANG Q H, ZHENG L, *et al.* Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst[J]. *Energy*, 2016, 107: 523-531.
- [16] ZHOU Y X, SONG J L, LIANG S G, *et al.* Metal-organic frameworks as an acid catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate via transesterification[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2009, 308(1/2): 68-72.
- [17] JALIL A A, ZOLKIFLI A S, TRIWAHYONO S, *et al.* Altering dendrimer structure of fibrous-silica-HZSM5 for enhanced product selectivity of benzene methylation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(2): 553-562.

(下转第 2309 页)