

# 氨基甲酸酯型有机催化剂的制备及应用

杨建国, 李金柱, 徐 琰, 翟留宾, 张洪波

(安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243032)

**摘要:** 碳酸乙烯酯 (EC) 和四乙烯五胺 (TEPA) 通过加成反应制备了用于酯交换合成碳酸甲乙酯 (EMC) 的氨基甲酸酯型有机催化剂 (TEPA-EC)。采用 FTIR、NMR 对其结构进行了表征, 分析了其催化机理, 考察了合成和使用条件对催化效率的影响, 对 TEPA-EC 的稳定性和耐水性进行了测试。结果表明, TEPA-EC 中的叔胺基甲酸羟乙酯基团通过协同氢键催化酯交换反应; EC 与 TEPA 按物质的量比 5 : 1 在 140 °C 反应 2 h 制得的 TEPA-EC 具有较高的催化活性。对于  $n(\text{DMC}) : n(\text{EtOH}) = 2 : 1$  在 78 °C 反应 7 h 的酯交换反应, 当 EtOH 4.60 g、TEPA-EC 用量为 1% 时 (以原料总质量计, 下同), EtOH 的转化率为 59.50%、EMC 的选择性为 83.77%, 催化效率与工业化应用的乙醇钠相当; 用量 3% 的 TEPA-EC 在 8 次重复使用和 14 次带水循环使用过程中, EtOH 的转化率、EMC 的选择性分别在 62.35%、86.03% 和 57.33%、87.91% 左右, 优于乙醇钠的稳定性和耐水性。

**关键词:** 碳酸甲乙酯; 四乙烯五胺; 合成; 氨基甲酸酯; 有机催化剂; 氢键; 酯交换

**中图分类号:** TQ225.52; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 12-2696-09

## Preparation and application of carbamate organocatalyst

YANG Jianguo, LI Jinzhu, XU Yan, ZHAI Liubin, ZHANG Hongbo

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, Anhui, China)

**Abstract:** A carbamate organocatalyst (TEPA-EC) for the synthesis of methyl ethyl carbonate (EMC) was synthesized from addition reaction of tetraethylenepentamine (TEPA) and ethylene carbonate (EC), then characterized by FTIR and NMR, and further analyzed for its catalytic mechanism. The influence of synthesis and application conditions on the catalytic activity and transesterification efficiency of TEPA-EC were investigated, followed by assessment on its stability and water resistance. The results showed that the hydroxyethyl *tert*-aminoformate group in TEPA-EC could facilitate the transesterification between dimethyl carbonate (DMC) and ethyl alcohol (EtOH) via synergistic hydrogen bonds. The TEPA-EC with high catalytic activity could be obtained under reaction conditions of  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA}) = 5 : 1$ , temperature 140 °C and reaction time 2 h. The conversion of EtOH and selectivity of EMC reached 59.50% and 83.77%, respectively, when DMC reacted with EtOH (4.60 g) by a molar ratio of 2 : 1 at 78 °C for 7 h with 1% (based on the total mass of raw materials, the same below) TEPA-EC. The TEPA-EC displayed comparable catalytic efficiency to that of sodium ethoxide used in industrial application. When 3% TEPA-EC was recycled 8 times alone and 14 times with water, the conversion of EtOH and the selectivity of EMC fluctuated around 62.35%, 86.03% and 57.33%, 87.91%, respectively, demonstrating much better stability and water resistance than sodium ethoxide.

**Key words:** methyl ethyl carbonate; tetraethylenepentamine; synthesis; carbamate; organocatalysts; hydrogen bonds; transesterification

碳酸甲乙酯 (EMC) 在有机合成、锂电池和环保型溶剂等领域具有重要的应用, 其合成方法有光

气法、酯交换法和氧化羰基化法等<sup>[1-3]</sup>。其中, 利用碳酸二甲酯 (DMC) 与乙醇 (EtOH) 酯交换合成

EMC 的工艺路线, 具有反应条件温和、原料易得、便于实施的优点<sup>[4-5]</sup>, 是目前工业生产 EMC 的主要方法。EtOH 与 DMC 的酯交换涉及 2 个串联的可逆反应步骤<sup>[6-7]</sup>: (1) DMC 与 EtOH 反应生成 EMC 和甲醇 (MeOH); (2) EMC 与 EtOH 反应生成碳酸二乙酯 (DEC) 和 MeOH。催化剂对该反应的速率、原料转化率、产品收率有着重要影响。醇钠 (甲醇钠、乙醇钠) 碱性强, 催化活性高, 是 EMC 工业生产中最为常用的催化剂<sup>[8]</sup>, 但该催化剂在实际应用中存在以下问题: 醇钠在酯交换反应体系中溶解能力有限, 易结晶沉淀、在反应器壁结垢; 醇钠易与 DMC 和原料中的水反应, 生成难溶的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ <sup>[9-10]</sup>, 导致催化剂失活及塔釜、管道堵塞<sup>[8]</sup>。酯交换原料 EtOH 易吸水, 即使分析纯的无水乙醇也含有体积分数 0.3% 左右的水分。因此, 对酯交换合成 EMC 工艺开发相容性良好的耐水型催化剂, 具有重要的应用价值。

姚洁等<sup>[11]</sup>以甲醇钠和醇胺的复合物作为 DMC、EtOH 酯交换反应的均相催化剂, 虽然解决了醇钠的相容性问题, 但仍未能解决催化剂的耐水性问题。咪唑碱性离子液体不含对水敏感基团, 与反应体系相容性良好, 可通过氢键作用活化羰基, 能够作为酯交换合成 EMC 等有机碳酸酯的均相催化剂<sup>[12-13]</sup>, 并具有寿命长、高效的特点, 但较高的价格在一定程度上限制了其大规模工业应用。

氢键催化剂中的氢键供体通过氢键作用使环酯单体的羰基亲电性提高, 而氢键受体则通过氢键作用使引发剂或者活性增长链的亲核性提高, 从而使环酯单体顺利地进行开环聚合<sup>[14-16]</sup>。理论计算表明, 氢键作用有利于提高醇分子的酯交换反应活性<sup>[17]</sup>。结合离子液体及氢键催化剂的作用机理和特点, 利用不易与水反应的有机物通过氢键作用, 同时活化 DMC 与 EtOH 分子, 催化酯交换反应, 将有助于解决酯交换催化剂的相容性和耐水性问题。

本文将利用低成本的碳酸乙烯酯 (EC) 和多元胺为原料来合成用于酯交换合成 EMC 的氨基甲酸酯型有机催化剂, 考察合成配方、合成条件及使用条件对其催化效率的影响, 并对该催化剂的合成和应用条件进行优化, 期望所合成的催化剂能够与工业化应用的乙醇钠催化活性相当, 使其与酯交换反应体系的相容性、重复使用稳定性和耐水性均优于乙醇钠。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

DMC (质量分数 99%)、二乙烯三胺 (DETA)

(质量分数 99%)、乙醇钠 (质量分数 98%), 萨恩化学技术 (上海) 有限公司; 三乙烯四胺 (TETA) (CP)、四乙烯五胺 (TEPA) (CP)、无水乙醇 (EtOH) (AR)、无水碳酸钾 (AR), 国药集团化学试剂有限公司; EC、电子级, 福建中科宏业化工科技有限公司。

Affinity 1S 型傅里叶变换红外光谱仪、GC-2010Pro 型气相色谱仪, 日本 Shimadzu 公司; Gladi 型 ATR 红外附件, 美国 Pike 公司; Avance 400 MHz 型核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; 250 mL 数显磁力恒温电热套, 天津赛得利斯实验分析仪器制造厂。

### 1.2 催化剂的制备与优化

将 EC (39.65 g, 0.45 mol) 加入到带有回流冷凝装置的三口烧瓶中, 搅拌、加热至 140 °C; 按 1~2 滴/s 的速率滴加 TEPA (17.07 g, 0.09 mol), 其中,  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA}) = 5 : 1$ ; 140 °C 反应 2 h (从 TEPA 滴加完毕开始计时), 自然冷却、直接出料, 得到 51.73 g 外观呈棕色、黏稠状的氨基甲酸酯型有机催化剂, 收率为 91.2%, 记为 TEPA-EC (表示该催化剂由 TEPA 与 EC 合成, 下同)。

利用其他种类的多元胺制备氨基甲酸酯催化剂的方法同上, 只需控制 EC 与多元胺 TETA (或 DETA) 物质的量比为 4 : 1 (或 3 : 1)。将 EC (35.28 g, 0.40 mol) 和 TETA (14.64 g, 0.10 mol) 制备的催化剂 (44.06 g, 收率为 88.3%) 记为 TETA-EC。将 EC (26.43 g, 0.30 mol) 和 DETA (10.34 g, 0.10 mol) 制备的催化剂 (33.11 g, 收率为 90.0%) 记为 DETA-EC。

对各种多元胺制备的氨基甲酸酯催化剂进行催化活性比较, 筛选出有利于提高催化活性的多元胺, 进一步改变物料配比、反应温度和反应时间, 对氨基甲酸酯催化剂的合成配方和合成条件进行优化。

### 1.3 表征方法和性能测试

#### 1.3.1 表征方法

FTIR 测试: ATR 法, 波数范围为 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。

<sup>1</sup>H NMR 测试: 取 20 mg 样品加入 0.55 mL 氘代二甲基亚砜 ( $\text{DMSO}-d_6$ ), 配成溶液进行测试。<sup>13</sup>C NMR 测试: 取 300~430 mg 样品加入 0.55 mL  $\text{DMSO}-d_6$ , 配成溶液进行测试。

#### 1.3.2 性能测试

##### 1.3.2.1 催化剂活性测试

将 18.00 g (0.2 mol) DMC、4.60 g EtOH (0.1 mol)、2.26 g 催化剂 (占原料总质量的 10%) 加到带有回流冷凝装置的三口烧瓶中, 78 °C 搅拌、回流反应 2 h 后冷却至室温。常压蒸馏反应混合物, 逐步升高蒸馏温度 (最高至 140 °C)、收集馏分 (馏程

40~130 °C, 总质量记为  $m$ ), 0.5 h 内蒸至无馏分馏出为止。

### 1.3.2.2 催化剂稳定性测试

对优化合成的催化剂 TEPA-EC 进行循环使用, 每次循环酯交换反应中, DMC、EtOH 的质量分别为 18.00、4.60 g, 反应温度和时间为 78 °C 和 7 h。初次循环时加入 0.68 g 优化合成的 TEPA-EC 催化剂 (用量为 3%, 以原料总质量计, 下同), 反应完成后按照 1.3.2.1 节方法进行常压蒸馏, 蒸馏后剩余的催化剂直接进入下次循环使用。按同样方法和条件, 评价乙醇钠的稳定性。

### 1.3.2.3 催化剂耐水性测试

DMC、EtOH 和 TEPA-EC 用量、反应条件和循环方式与 1.3.2.2 节相同。从第 2 次起的各次循环, 均在起始投料时加入 0.23 g 去离子水 (占原料总质量 1%), 考察 3% 用量 (0.68 g) TEPA-EC 催化剂的耐水性。同样条件下, 分别用 0.23 g TEPA-EC 和 0.68 g 乙醇钠, 考察 1% 用量 TEPA-EC 催化剂和 3% 用量乙醇钠的耐水性。

### 1.3.3 催化剂的应用工艺研究

称取 18.00 g (0.2 mol) DMC、4.60 g EtOH (0.1 mol), 0.23 g (用量为 1%, 以 DMC 和 EtOH 的总质量计, 下同) TEPA-EC, 在 78 °C 回流搅拌 7 h 进行酯交换反应。分别改变  $n(\text{DMC}) : n(\text{EtOH})$ 、酯交换反应温度和时间、TEPA-EC 用量, 考察反应条件对催化效率的影响。

### 1.3.4 酯交换产物分析方法

利用气相色谱仪分析收集馏分的组成, 其中催化剂耐水性测试部分收集的馏分经无水碳酸钾干燥。测试条件:  $\text{N}_2$  为载气, 线速 30 cm/s, 总流量 107 mL/min; 进样口温度 200 °C; 分流进样、分流比 25 : 1; SH-Rtx-1701 型毛细管色谱柱, 柱温箱初温 50 °C、保持 2.5 min, 再以 25 °C/min 的速率升至 125 °C; FID 检测器, 250 °C。定量方法: 带比例因子的校正面积归一法。

按式 (1)、(2) 计算馏分中 EMC、DEC 物质的量; 再按式 (3)、(4) 计算 EtOH 的转化率 ( $X$ , %) 和 EMC 的选择性 ( $S$ , %), 以评价催化剂性能:

$$n_1 = m \times h_1 / M_1 \quad (1)$$

$$n_2 = m \times h_2 / M_2 \quad (2)$$

$$X/\% = [n_1 + 2n_2] / n_3 \times 100 \quad (3)$$

$$S/\% = n_1 / [n_1 + 2n_2] \times 100 \quad (4)$$

式中:  $n_1$  和  $n_2$  分别为馏分中 EMC、DEC 物质的量, mol;  $m$  为收集馏分的总质量, g;  $h_1$ 、 $h_2$  为馏分中 EMC、DEC 的 GC 含量, %;  $M_1$ 、 $M_2$  为 EMC、DEC 的摩尔质量, g/mol;  $n_3$  为酯交换反应中 EtOH 的起始投加物质的量, mol。

上述催化剂的结构表征、稳定性和耐水性测试以及应用工艺研究部分所用的 TEPA-EC 催化剂, 如无特别指明, 均指优化合成的 TEPA-EC (由 EC 与 TEPA 按物质的量比 5 : 1 在 140 °C 反应 2 h 制备)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的制备原理与结构表征

以 TEPA-EC 为例讨论氨基甲酸酯型催化剂的合成原理, TEPA 与 EC 的反应原理如下所示<sup>[18]</sup>。TEPA 中的伯胺、仲胺基团与 EC 中的羰基发生加成反应, 向 TEPA 分子骨架中引入仲胺基甲酸羟乙酯基团 ( $-\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) 和叔胺基甲酸羟乙酯基团 ( $-\text{NCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )。TEPA-EC 分子中不含对水敏感基团, 并且所含的氨基甲酸羟乙酯基团使其与酯交换反应体系具有良好的相容性。

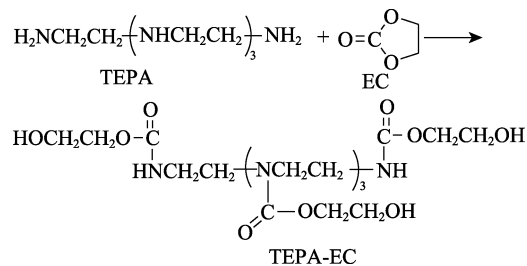


图 1 为 TEPA-EC 及其合成原料的 FTIR 谱图。

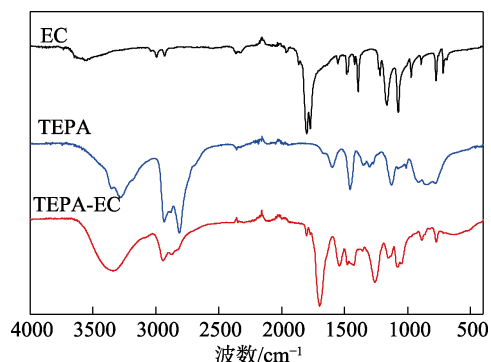


图 1 TEPA-EC、EC 和 TEPA 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of TEPA-EC, EC and TEPA

由图 1 可见, 由于环张力, EC 分子  $-\text{CH}_2-$  的反对称、对称伸缩以及变形振动在 2993、2931 和 1480  $\text{cm}^{-1}$  处产生吸收峰; TEPA 中  $-\text{CH}_2-$  的对应振动吸收峰出现在 2933、2814 和 1458  $\text{cm}^{-1}$  处; TEPA-EC 中  $-\text{CH}_2-$  的振动吸收峰则位于 2945、2873 和 1479  $\text{cm}^{-1}$  处。EC 位于 1392、1803、1165、1074  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别归属于  $\text{O}-\text{CO}-\text{O}$  反对称伸缩振动、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{CO}-\text{O}$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2$  的伸缩振动。TEPA 在 3350、3278 和 1597  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于  $-\text{NH}_2$  的反对称、对称伸缩振动和变形振

动, 而  $\text{-NH}_2$  的扭曲振动在  $914$ 、 $856$ 、 $777\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰合并成强宽谱带; TEPA 仲胺基的  $\text{C-N}$  伸缩振动和  $\text{-N-H}$  面内弯曲振动分别在  $1128$ 、 $1668\text{ cm}^{-1}$  处形成中强峰和弱峰。EC 与 TEPA 反应后, 上述碳酸酯基、伯胺基和仲胺基的振动吸收峰消失, 形成了与 TEPA-EC 中氨基甲酸羟乙基酯基团相关的特征吸收峰:  $3352\text{ cm}^{-1}$  处的强宽谱带、 $1049$  和  $1427\text{ cm}^{-1}$  处的中强峰归属于与末端伯羟基相关的  $\text{O-H}$ 、 $\text{C-O}$  伸缩振动和  $\text{C-O-H}$  面内弯曲振动, 而  $1699\text{ cm}^{-1}$  处的强峰、 $1259$ 、 $1080$ 、 $1153\text{ cm}^{-1}$  处的中强峰归属于  $\text{C=O}$  伸缩振动、 $\text{N-CO-O}$  的反对称、对称伸缩振动和  $\text{CO-O}$  伸缩振动;  $1540\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于仲胺基甲酸酯基 ( $\text{-NHCOO-}$ ) 中的  $\text{C-N-H}$  弯曲振动<sup>[19-20]</sup>。

图 2 为 TEPA-EC 的  $^1\text{HNMR}$  谱图以及化学位移归属<sup>[19,21]</sup>。

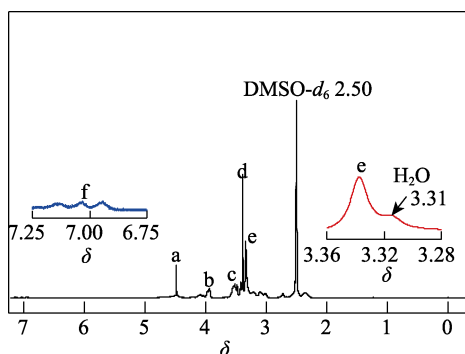
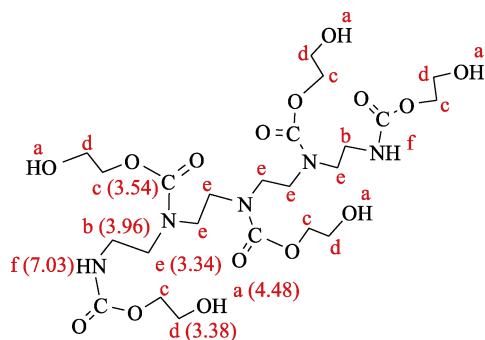


图 2 TEPA-EC 的  $^1\text{HNMR}$  谱图  
Fig. 2  $^1\text{HNMR}$  spectrum of TEPA-EC

由图 2 可见, 仲胺基甲酸酯基团中与 N 相连接的 H 化学位移由于受  $^{14}\text{N}$  的四极弛豫等因素影响, 在  $\delta 7.03$  处裂分为非常微弱的宽三重峰; 5 个羟乙基的羟基 H 化学位移为  $\delta 4.48$ , 而 TEPA-EC 分子骨架和侧基中的各亚甲基氢原子由于化学环境相互近似, 理论计算和实际测得的  $\delta$  都非常接近。

## 2.2 催化机理分析

对 DETA、TETA 和 TEPA 各自与 EC 反应产物的酯交换催化活性测试结果如表 1 所示。

表 1 多元胺及其与 EC 反应产物的催化活性

Table 1 Catalytic activity of various polyamines and their reaction products with EC

| 催化剂                  | 仲胺基数量 | 叔胺基 <sup>①</sup> 数量 | X/%   | S/%    |
|----------------------|-------|---------------------|-------|--------|
| DETA                 | 1     | —                   | 1.79  | 100.00 |
| TETA                 | 2     | —                   | 1.96  | 100.00 |
| TEPA                 | 3     | —                   | 1.40  | 100.00 |
| DETA-EC <sup>②</sup> | —     | 1                   | 5.45  | 100.00 |
| TETA-EC <sup>②</sup> | —     | 2                   | 26.01 | 93.70  |
| TEPA-EC <sup>②</sup> | —     | 3                   | 54.51 | 85.64  |

①对应于多元胺与 EC 反应产物中的叔胺基甲酸羟乙基酯基团; ②分别按 DETA、TETA、TEPA 与 EC 物质的量比 1:3、1:4、1:5 (各多元胺所含胺基与 EC 物质的量相等) 在  $140\text{ }^\circ\text{C}$  反应 2 h 制备。

由表 1 可知, 尽管各多元胺的 S 为 100.00%, 但 X 都非常低, 说明各多元胺对酯交换反应几乎无催化活性; 各多元胺与 EC 按所含胺基与 EC 等物质的量反应后, 所形成的产物对酯交换反应的催化活性相较于多元胺均有所上升, 且催化活性由低到高顺序为  $\text{DETA-EC} < \text{TETA-EC} < \text{TEPA-EC}$ ; 该活性由低到高的顺序与多元胺分子中的仲胺基以及反应产物中的叔胺基甲酸羟乙酯基团 (后者由前者反应生成) 数量由少到多的顺序一致。因此, 在这些反应产物中的催化活性位点或者说起催化作用的应该是叔胺

基甲酸羟乙酯基团 ( $\text{R-N NCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )。该基团含有羟基和叔氮原子, 可通过氢键作用活化 DMC、EtOH 分子。参照文献<sup>[4,9,14-15,22-24]</sup>, 对叔胺基甲酸羟乙酯基团提出如图 3 所示的酯交换催化机理。

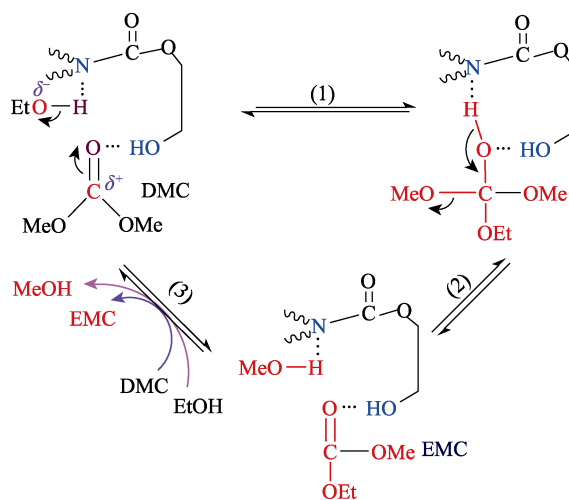


图 3 TEPA-EC 催化剂的酯交换催化机理

Fig. 3 Reaction mechanism for transesterification catalyzed by TEPA-EC

(1) 该基团中的叔氮原子作为氢键受体与 EtOH 羟基氢原子形成氢键, 使乙氧基氧原子的负电荷密度增加, 从而提高了乙醇分子的亲核活性。同时,



该基团末端的羟基作为氢键供体与底物 DMC 的羰基氧原子形成氢键,使羰基碳原子的正电荷密度增加,提高了 DMC 羰基的亲电性,这种协同氢键作用使 EtOH 以较低的活化能进攻 DMC,生成含羟基的原酸酯;(2)原酸酯不稳定,分解为 EMC 和 MeOH;(3)DMC、EtOH 分别从催化剂的活性位点上置换出 EMC 和 MeOH,形成催化循环。

在上述反应历程中,EtOH 分子必须以氢键供体的形式与催化剂中的氢键受体形成氢键才有可能被活化。多元胺与 EC 反应产物中的仲胺基甲酸羟乙基酯中的仲胺氮原子,虽然也能以受体的形式与 EtOH 供体分子形成氢键,但其碱性较叔胺氮原子低、供电子能力较弱,对 EtOH 分子的活化程度有限。此外,与仲胺氮原子相连的氢原子也可作为供体与作为受体的 EtOH 分子形成氢键,该氢键对 EtOH 无活化作用,反而会降低 EtOH 的亲核性。仲胺基甲酸羟乙酯末端的醇羟基还有可能以“咬尾”的方式形成分子内氢键,从而失去活化 DMC、EtOH 分子的能力。综上,仲胺基甲酸羟乙酯基团对酯交换无催化活性。在 EC 与各多元胺所含氨基等物质的量反应的条件下,DETA-EC、TETA-EC 中叔胺基甲酸羟乙酯基团数量份额较低、而仲胺基甲酸羟乙酯基团份额较高,所以催化活性较低;后续将主要讨论具有较高催化活性的 TEPA-EC。

为验证上述的氢键作用,分别将 2.05 g DMC 与 2.95 g TEPA-EC、1.34 g EtOH 与 3.66 g TEPA-EC 混合均匀,得到 TEPA-EC 与 DMC、TEPA-EC 与 EtOH 混合物(其中 TEPA-EC 与 DMC 或 EtOH 的理论物质的量比为 1:5,使 TEPA-EC 与 DMC 或 EtOH 提供的羰基或羟基数量相等);对两混合物及其原料分别进行 FTIR 和 <sup>13</sup>CNMR 测试,结果如图 4 和 5 所示。

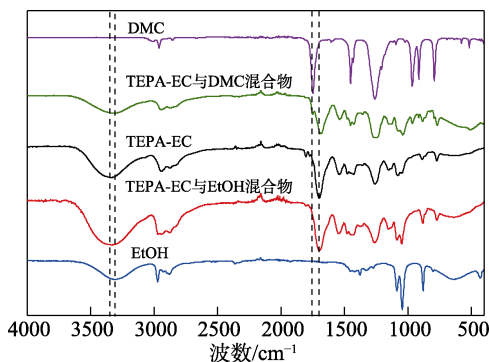


图 4 TEPA-EC、DMC、EtOH 及 TEPA-EC 与 DMC、TEPA-EC 与 EtOH 混合物的 FTIR 谱图  
Fig. 4 FTIR spectra of TEPA-EC, DMC, EtOH as well as TEPA-EC and DMC, TEPA-EC and EtOH mixture

从图 4 可见,TEPA-EC 与 EtOH 混合前后,其所含 C=O 的振动吸收峰均位于 1699 cm<sup>-1</sup> 处;而

TEPA-EC 与 EtOH 混合物中—OH 的振动吸收峰出现在为 3338 cm<sup>-1</sup> 处,相对于 EtOH 中的一—OH 振动吸收峰(3310 cm<sup>-1</sup>)发生了蓝移、相对于 TEPA-EC 中的一—OH 振动吸收峰(3352 cm<sup>-1</sup>)发生了红移。DMC 中的 C=O 在 1750 cm<sup>-1</sup> 处产生强吸收,与 TEPA-EC 混合后,DMC 中的 C=O 在该处的吸收峰强度明显减弱、并与 TEPA-EC 中的 C=O 的伸缩振动吸收峰合并后,整体红移至 1672 cm<sup>-1</sup> 处;混合物中 TEPA-EC 的一—OH 的伸缩振动吸收峰则从混合前 3352 cm<sup>-1</sup> 红移至 3311 cm<sup>-1</sup>。结果表明,TEPA-EC 与 EtOH、DMC 之间存在强烈的氢键作用<sup>[25-26]</sup>。

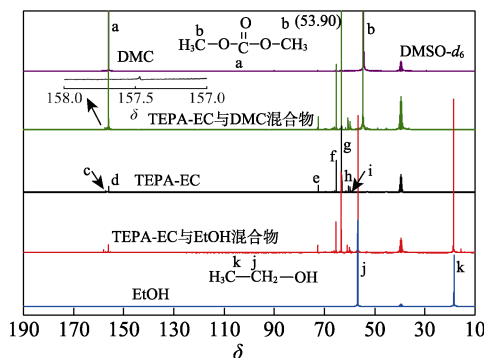


图 5 TEPA-EC、DMC、EtOH 及 TEPA-EC 与 DMC、TEPA-EC 与 EtOH 混合物的 <sup>13</sup>CNMR 谱图  
Fig. 5 <sup>13</sup>CNMR spectra of TEPA-EC, DMC, EtOH as well as TEPA-EC and DMC, TEPA-EC and EtOH mixture

从图 5 可见,TEPA-EC 与 DMC 混合前后,TEPA-EC 中各碳原子的化学位移基本未发生改变。而 DMC 与 TEPA-EC 混合后,大部分 DMC 羰基碳原子的化学位移保持在混合前的 δ 156.25 处,小部分的 DMC 羰基碳原子化学位移移向低场,在 δ 157.49 处产生吸收信号。这是由于这些小部分的 DMC 羰基与 TEPA-EC 中的羟基形成了氢键,而氢键本质上是一种静电作用,使碳基碳原子的正电性增加,对其原子核产生了去屏蔽作用,从而使其化学位移变大<sup>[26]</sup>。该结果为图 3 所示的氢键使羰基碳原子的正电性提高的作用机制提供了强力支撑。EtOH 与 TEPA-EC 混合前后,两者中各碳原子的化学位移均未见明显改变,可能是由于两者自身均含有能形成氢键的羟基或氨基,在混合前同种分子之间即可形成氢键,混合后不同分子间形成的氢键对化学位移的影响不能凸显出来。另外,这里只观测到了小部分 DMC 羰基碳原子化学位移移至低场,可能是由于 TEPA-EC 也会与 DMSO-d<sub>6</sub> 分子形成氢键。如果选用合适的溶剂,应该能观测到更为明显的羰基碳原子化学位移变化。但遗憾的是,另一种常用的溶剂氘代氯仿对 TEPA-EC 并不能形成有效溶解,后续将进行更为深入的研究。

### 2.3 催化剂制备条件对催化性能的影响

利用 EC 与 TEPA 在 140 °C 反应 2 h 的条件下, 考察了以不同  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA})$  制备的催化剂 TEPA-EC 的催化活性, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知,  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA}) < 3 : 1$  所合成的催化剂在用量为 1%、3% 和 10% (0.23、0.68、2.26 g) 3 种情况下,  $X$  都非常低;  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA}) > 3 : 1$  后催化活性开始迅速提升, 在 3%、10% 两条曲线上  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA}) = 5 : 1$  的  $X$  分别达到最高值 16.26%、54.51%; 超过 5 : 1 时, 过量的 EC 会稀释催化剂, 使 TEPA-EC 的催化活性总体呈下降趋势。这一变化趋势再次佐证了叔胺基甲酸羟乙酯基团是 TEPA-EC 中的催化活性基团, 因为  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA})$  较低时, TEPA 提供的胺基过量, EC 优先与 TEPA 中受位阻影响较小的端—NH<sub>2</sub> 反应生成无催化活性的仲胺基甲酸羟乙酯基团; 当  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA}) = 5 : 1$  时, TEPA 中受位阻影响较大的一—NH—才能全部转化为叔胺基甲酸羟乙酯基团, 从而使 TEPA-EC 具有较高的催化活性。因此, 适宜的  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA})$  应为 5 : 1。

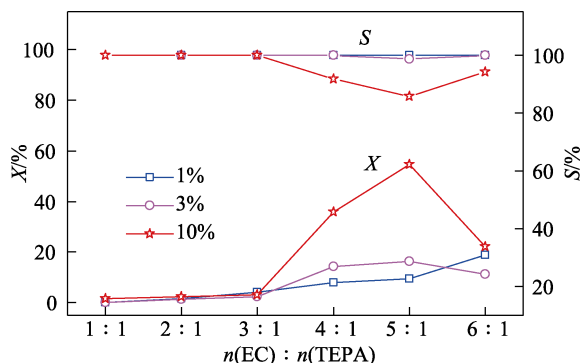


图 6 不同  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA})$  对 TEPA-EC 催化性能的影响  
Fig. 6 Effect of different  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA})$  on TEPA-EC catalytic performance

从图 6 及后续研究都可以看到, 高  $X$  一般都伴随着低  $S$ , 而低  $X$  则伴随着高  $S$ 。这是由 DMC 与 EtOH 酯交换反应的 2 个步骤相互影响所致: 在第二步反应中, EMC 转变为 DEC, 会推动第一步反应向右移动, 结果必然导致  $X$  升高、 $S$  降低。综合图 6 数据, 发现在酯交换时间为 2 h 的条件下, 催化剂用量为 10% (相对于原料的理论物质的量百分数仅为 1.2%) 的酯交换反应能够更准确地反映出所用催化剂的活性差异, 从而有利于提高实验效率。因此, 后续考察合成条件对催化剂性能的影响时, 酯交换反应的催化剂用量均选用 10%。

在  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA}) = 5 : 1$ 、反应 2 h 的条件下, 考察不同合成温度对 TEPA-EC 催化性能的影响, 结果如图 7 所示; 在  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA}) = 5 : 1$ 、反应温

度为 140 °C 的条件下, 考察了不同合成时间对催化性能的影响, 结果如图 8 所示。

从图 7、8 可见, 过高的合成温度或过长的合成时间都不利于催化剂活性的提高, 因为过高的温度或过长的合成时间都会使叔胺基甲酸酯基团发生氧化或其他副反应, 降低催化活性。而 TEPA 中的仲胺基受位阻影响较大, 也需要足够高的温度和足够长的时间才能与 EC 充分反应。当合成温度、时间分别为 140 °C、2 h, 所合成的 TEPA-EC 具有较高的催化活性。

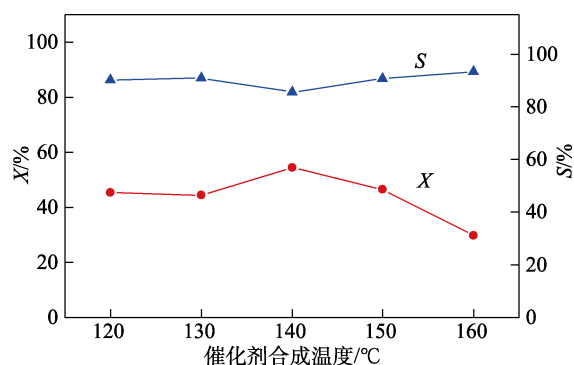


图 7 不同合成温度对 TEPA-EC 催化性能的影响  
Fig. 7 Effect of different synthesis temperature on TEPA-EC catalytic performances

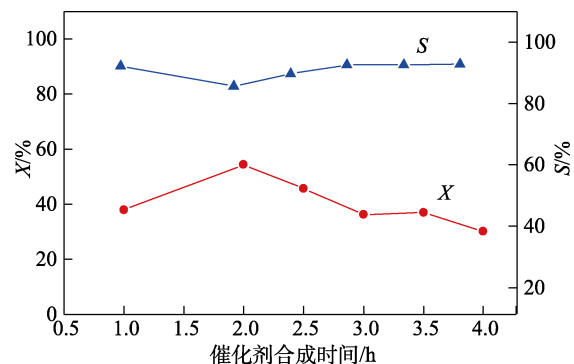


图 8 不同合成时间对 TEPA-EC 催化性能的影响  
Fig. 8 Effect of different synthesis time on TEPA-EC catalytic performances

综上, TEPA-EC 催化剂的优化合成条件为  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA}) = 5 : 1$ 、140 °C 反应 2 h。以下将对在该条件下优化合成的 TEPA-EC 的使用条件和稳定性等进行研究。

### 2.4 催化剂的应用工艺

在  $n(\text{DMC}) : n(\text{EtOH}) = 2 : 1$ 、TEPA-EC 用量为 2.26 g (占原料总质量 10%) 和反应 2 h 的条件下, 考察了酯交换反应温度对  $X$  和  $S$  的影响, 结果如图 9 所示; 在同样的物料用量、反应温度为 78 °C 的条件下, 考察了酯交换时间对 TEPA-EC 催化效果的影响, 结果如图 10 所示。

由图 9 可知, 当酯交换温度 < 70 °C 时,  $X < 10\%$ 、

$S$  保持在 100.00%；当酯交换温度 $>70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $X$  随反应温度升高而迅速增加，在  $78\text{ }^{\circ}\text{C}$  时达到最大，为 54.51%、 $S$  则下降至 85.64%，因为温度升高有利于 EMC 转化为 DEC<sup>[27]</sup>。当酯交换温度 $>78\text{ }^{\circ}\text{C}$  时，会引起乙醇蒸发损失过大，导致  $X$  降低。同时 DMC 与 EtOH 之间的酯交换反应是低放热反应<sup>[28]</sup>，过高的反应温度也不利于  $S$  提高，因此 TEPA-EC 适宜的使用温度为  $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。从图 10 可见，延长反应时间， $X$  逐步提高，在 7 h 达到最高值 (62.98%)；进一步延长反应时间，引起原料和产物挥发损失增多，反而造成  $X$  和  $S$  降低。因此，TEPA-EC 的适宜使用温度和时间分别为  $78\text{ }^{\circ}\text{C}$  和 7 h。

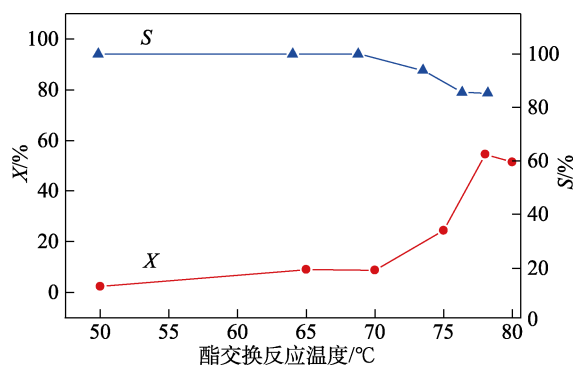


图 9 不同反应温度对酯交换反应的影响

Fig. 9 Effect of different reaction temperature on transesterification

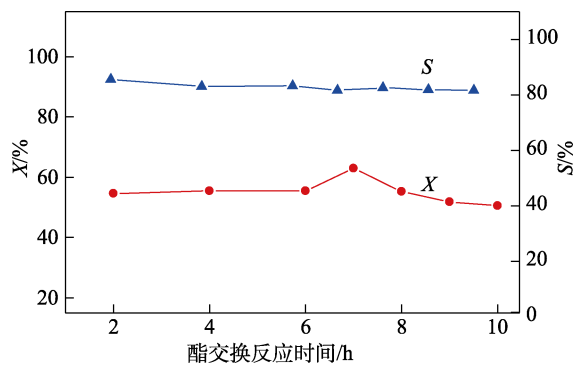


图 10 不同反应时间对酯交换反应的影响

Fig. 10 Effect of different reaction time on transesterification

在控制  $n(\text{DMC}) : n(\text{EtOH}) = 2 : 1$ 、 $78\text{ }^{\circ}\text{C}$  反应 7 h 的条件下，考察了 TEPA-EC 用量对酯交换反应的影响，结果如图 11 所示。

从图 11 可见，TEPA-EC 用量从 0.5% 增加到 1%， $X$  从 48.60% 增加到接近峰值的 59.50%， $S$  则从 87.71% 降低到 83.77%；当其用量再进一步增加， $X$  和  $S$  变化不明显。因此，TEPA-EC 的适宜用量应为 1%。

在控制催化剂用量为 1%、 $78\text{ }^{\circ}\text{C}$  反应 7 h 的条件下，考察了 DMC 与 EtOH 物质的量比对酯交换反应的影响，结果如图 12 所示。

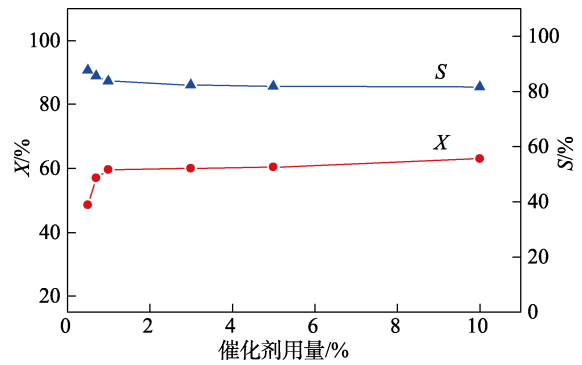


图 11 不同 TEPA-EC 用量对酯交换反应的影响

Fig. 11 Effect of different TEPA-EC amount on transesterification

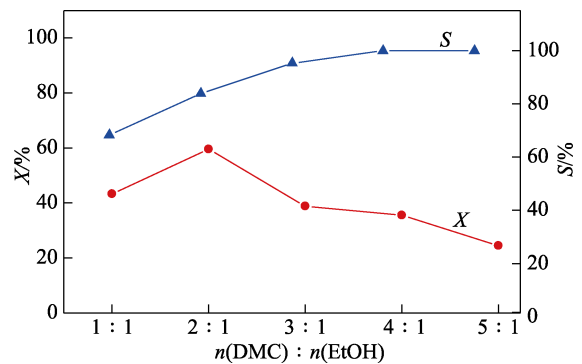


图 12 不同  $n(\text{DMC}) : n(\text{EtOH})$  对酯交换反应的影响

Fig. 12 Effect of different  $n(\text{DMC}) : n(\text{EtOH})$  on transesterification

从图 12 可见，相对于  $X$ ，DMC 用量增加更有利于提高  $S$ ；当  $n(\text{DMC}) : n(\text{EtOH})$  从 2 : 1 上升到 4 : 1 时， $X$  从最高值 59.50% 降至 35.66%， $S$  则从 83.77% 上升到 100.00%，说明过高的 DMC 用量反而会使  $X$  降低。这是由于过量、高浓度的 DMC 虽然能快速地使 EtOH 转化为 EMC，但高过量的 DMC 及 EMC 都会与尚未反应的 EtOH 形成共沸物，造成 EtOH、EMC 逸出反应体系<sup>[28-29]</sup>，使  $X$  降低。因此，最适宜的  $n(\text{DMC}) : n(\text{EtOH}) = 2 : 1$ 。

综上，TEPA-EC 的适宜应用条件为：用量为反应原料总质量的 1%、 $n(\text{DMC}) : n(\text{EtOH}) = 2 : 1$ 、酯交换反应温度和时间分别为  $78\text{ }^{\circ}\text{C}$  和 7 h。在这一条件下 TEPA-EC 的催化效率 ( $X$ 、 $S$ ) 与文献[12]报道的碱性离子液体[Bmim]Br 催化剂在用量为 DMC 质量的 2%、 $n(\text{DMC}) : n(\text{EtOH}) = 2 : 1$ 、酯交换反应温度和时间分别为  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  和 12 h 条件下的催化效率相近。还要强调的是，在 2.3、2.4 节进行的酯交换实验中，所有反应体系均呈均相状态，说明 TEPA-EC 与酯交换反应体系的相容性良好。

### 2.5 催化剂的稳定性和耐水性

对用量 3% 的 TEPA-EC、乙醇钠的循环使用稳定性对比测试结果如图 13 所示。从图 13 可见，乙醇钠的循环使用稳定性较差，其催化效率在第 3 次



使用时即开始大幅度降低, 到第 5 次时  $X$  低至 7.34%、仅为初次使用时的 12.5%。而 TEPA-EC 的循环使用稳定性明显优于乙醇钠, 在 8 次循环使用过程中  $X$ 、 $S$  分别在各自平均值 62.35%、86.03% 附近小范围波动, 说明 TEPA-EC 催化剂的重复使用稳定性优良。这里还可以看到, 在用量均为 3%、同样的酯交换反应条件下, 初次使用时 TEPA-EC 的  $X$ 、 $S$  分别为 59.89% 和 82.33%, 而乙醇钠的  $X$ 、 $S$  则分别为 58.71%、85.14%; 说明 TEPA-EC 的总体催化效率与工业化应用的乙醇钠催化剂相近。

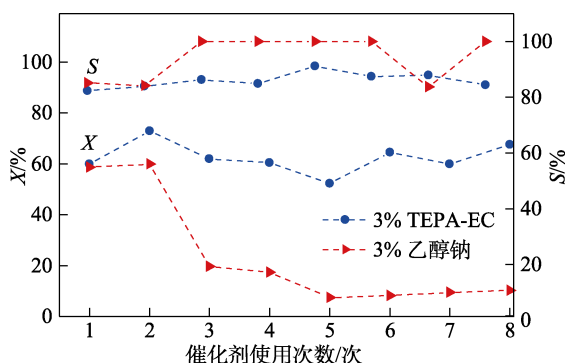


图 13 用量 3% 的 TEPA-EC 与乙醇钠的重复使用稳定性  
Fig.13 Repeatability of 3% TEPA-EC and sodium ethanol

用量 1%、3% 的 TEPA-EC 和用量 3% 的乙醇钠的耐水性测试结果如图 14 所示。

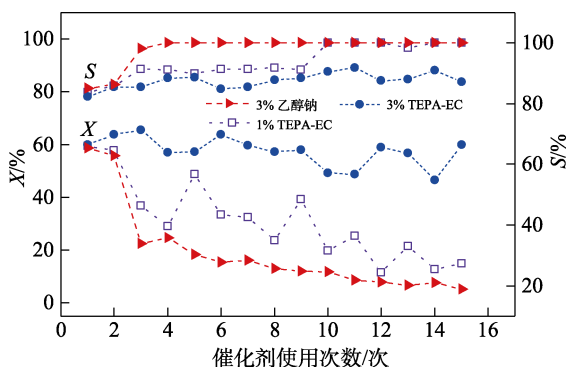


图 14 乙醇钠和 TEPA-EC 催化剂的耐水性  
Fig. 14 Water resistance test for sodium ethoxide and TEPA-EC

从图 14 可知, 乙醇钠带水循环时催化活性下降速度非常快, 经历 2 次带水循环,  $X$  即从初次无水使用时的 58.71% 下降为 22.56%;  $S$  从 85.14% 上升为 98.11%; 再增加循环次数,  $X$  继续下降,  $S$  则维持在 100.00% (这与 TEPA-EC 等催化剂的  $X$  升高必引起  $S$  降低、或低  $X$  必然伴随有高  $S$  的规律一致); 乙醇钠经历 14 次带水循环后,  $X$  降至 5.25%, 催化活性几乎丧失殆尽。与用量 3% 的乙醇钠相比, 用量 1% 的 TEPA-EC 在初次无水使用时的  $X$  略高 (59.50%);

带水循环使用后, 其催化活性呈波动式下降, 但下降速度较乙醇钠慢; 并且平行对比时, TEPA-EC 在同样循环次数时的催化活性也明显高于乙醇钠, 表现出了一定的耐水性。当将 TEPA-EC 用量提高到 3% 时, 其耐水性表现得更为突出, 在带水循环中,  $X$ 、 $S$  分别在各自平均值 57.33%、87.91% 附近小范围波动, 表现出了几乎和无水重复使用时 (图 13) 一致的稳定性, 说明 TEPA-EC 催化剂的耐水性远优于乙醇钠。

### 3 结论

(1) TEPA-EC 中含有仲胺基甲酸羟乙基酯和叔胺基甲酸羟乙基酯基团, 其中叔胺基甲酸羟乙基酯基团对 EtOH 与 DMC 的酯交换反应具有催化作用;

(2) TEPA 与 EC 按照  $n(\text{EC}) : n(\text{TEPA}) = 5 : 1$ , 在 140 °C 反应 2 h 所合成的 TEPA-EC 具有较高的催化活性, 其催化效率与工业化应用的乙醇钠催化剂相近;

(3) DMC 与 EtOH 物质的量比为 2 : 1、在 78 °C 下反应 7 h、TEPA-EC 用量为原料总质量 1%、该酯交换反应的  $X$ 、 $S$  可分别达到 59.50%、83.77%; 占原料总质量 3% 的 TEPA-EC 在 8 次重复使用和 14 次带水循环使用过程中,  $X$  与  $S$  分别在 62.35%、86.03% 和 57.33%、87.91% 附近波动;

(4) TEPA-EC 的重复使用稳定性、耐水性及与反应体系的相容性均优于乙醇钠, 其制备方法简便、原料廉价易得, 在酯交换合成 EMC 领域具有较为广阔的应用前景。

### 参考文献:

- [1] WANG P X, LIU S M, MA X Y, *et al.* Binary Mg-Fe oxide as a highly active and magnetically separable catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate[J]. RSC Advances, 2015, 5(33): 25849-25856.
- [2] WANG H F, WANG Y Y, LIU W R, *et al.* Amorphous magnesium substituted mesoporous aluminophosphate: An acid-base sites synergistic catalysis for transesterification of diethyl carbonate and dimethyl carbonate in fixed-bed reactor[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 292: 109757.
- [3] SHI L (石磊), YU Y (于悦), WANG J Y (王吉宇), *et al.* Recent advances of studies in ethyl methyl carbonate synthesis via transesterification process[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2019, 47(12): 1504-1521.
- [4] DESIDERY L, CHAEMCHEUN S, YUSUBOV M, *et al.* Dimethyl carbonate transesterification with EtOH over MOFs: Basicity and synergic effect of basic and acid active sites[J]. Catalysis Communications, 2018, 104: 82-85.
- [5] LV J H, CAI H H, GUO Y, *et al.* Selective synthesis of ethyl methyl carbonate via catalytic reactive distillation over heterogeneous MgO/HZSM-5[J]. Chemistryselect, 2019, 4(24): 7366-7370.
- [6] ZIELINSKA-NADOLSKA I, WARMUZINSKI K, WARMUZINSKI K. Zeolite and other heterogeneous catalysts for the transesterification reaction of dimethyl carbonate with ethanol[J]. Catalysis Today, 2006, 114: 226-230.
- [7] 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.
- [8] WANG H X (王红星), LI H Y (李海勇), ZHANG X (张希), *et al.* Reaction kinetics of trans-esterification between dimethyl carbonate and ethanol[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2014(3): 580-585.
- [9] DENG W J, SHI L, YAO J, *et al.* A review on transesterification of propylene carbonate and methanol for dimethyl carbonate synthesis[J]. *Carbon Resources Conversion*, 2019, 2(3): 198-212.
- [10] YU Y, SHI L, GUO J J, *et al.* In-depth understanding of soluble base deactivation during the carbonate transesterification process[J]. *Fuel*, 2021, 285: 119201.
- [11] YAO J (姚洁), WANG G Y (王公应). Study on catalysts in transesterification of dimethyl carbonate and ethanol to diethyl carbonate[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas (石油与天然气化工)*, 2003, 32(5): 267-268, 259.
- [12] QI H (齐虎), XUE B (薛冰), XU J (许杰), *et al.* Ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of ethyl methyl carbonate via transesterification of dimethyl carbonate and ethanol[J]. *Industry Catalysis (工业催化)*, 2013, 21(2): 58-62.
- [13] LIU J (刘菊), SHI L (石磊), CHEN F (陈飞), *et al.* Thermostable strong alkalinity ionic liquid using for synthesis of dimethyl carbonate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(7): 1438-1446.
- [14] ZHANG D W, JARDEL D, PERUCH F, *et al.* Azaphosphatranes as hydrogen-bonding organocatalysts for the activation of carbonyl groups: Investigation of lactide ring-opening polymerization[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2016, (8): 1619-1624.
- [15] JARDEL D, DAVIES C, PERUCH F, *et al.* Protonated phosphazenes: Structures and hydrogen-bonding organocatalysts for carbonyl bond activation[J]. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2016, 358(7): 1110-1118.
- [16] OSAKI M, TAKASHIMA Y, YAMAGUCHI H, *et al.* Switching of polymerization activity of cinnamoyl- $\alpha$ -cyclodextrin[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2009, 7(8): 1646-1651.
- [17] SAMUILOV A Y, SAMUILOV Y D. Theoretical study of transesterification of diethyl carbonate with methanol catalyzed by base and Lewis acid[J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2019, 138(2): 24.
- [18] CLEMENTS J H. Reactive application of cyclic alkylene carbonates[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(4): 663-674.
- [19] PRETSCH E, BUHLMANN P, BADERTSCHER M. Structure determination of organic compounds tables of spectra data[M]. RONG G B (荣国斌), Translation. Beijing: Science Press (科学出版社), 2013: 269-335.
- [20] WENG S F (翁诗甫), XU Y Z (徐怡庄). Interpretation of FTIR Spectra[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2016: 287-450.
- [21] NING Y C (宁永成). Interpretation of organic spectra[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2010: 1-43.
- [22] KAMBER N E, JEONG W, WAYMOUTH R M, *et al.* Organocatalytic ring-opening polymerization[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(12): 5813-5840.
- [23] CROCELLA V, CERRATO G, MAGNACCA G, *et al.* Adsorption of acetone on nonporous and mesoporous silica[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(37): 16517-16529.
- [24] CROCELLÀ V, TABANELLI T, VITILLO J G, *et al.* A multi-technique approach to disclose the reaction mechanism of dimethyl carbonate synthesis over amino-modified SBA-15 catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 211: 323-336.
- [25] LYNCH D E, REEVES C R. Statistical analysis of the effect of a single OH hydrogen-bonding interaction on carbonyl bond lengths[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1180: 158-162.
- [26] KASHID S M, BAGCHI S. Experimental determination of the electrostatic nature of carbonyl hydrogen-bonding interactions using IR-NMR correlations[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(18): 3211-3215.
- [27] UNNIKRIISHNAN P, SRINIVAS D. Highly active and reusable ternary oxide catalyst for dialkyl carbonates synthesis[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 398: 42-49.
- [28] 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.
- [29] MEI F M, CHEN E X, LI G X. Effective and recoverable homogeneous catalysts for the transesterification of dimethyl carbonate with ethanol: Lanthanide triflates[J]. *Kinetics and Catalysis*, 2009, 50(5): 666-670.
- (上接第 2695 页)
- [10] SERRA M, SALAGRE P, CESTEROS Y, *et al.* Evolution of several Ni and Ni-MgO catalysts during the hydrogenation reaction of adiponitrile[J]. *Applied Catalysis A General*, 2004, 272(1): 353-362.
- [11] LIU S H (刘四化). Study on the process of hydrogenation of adiponitrile and nitrocyclohexane[D]. Xiangtan: Xiangtan University (湘潭大学), 2015.
- [12] ALINI S, BOTTINO A, CAPANNELLI G, *et al.* Preparation and characterisation of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and their application in the adiponitrile partial hydrogenation and styrene hydroformylation[J]. *Applied Catalysis A General*, 2005, 292: 105-112.
- [13] CHATTERJEE M, SATO M, KAWANAMI H, *et al.* An efficient hydrogenation of dinitrile to aminonitrile in supercritical carbon dioxide[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2010, 352(14/15): 2394-2398.
- [14] LYU J K (吕金昆). Preparation of supported nickel and skeletal ruthenium catalysts for the transformation of biomass-derived levulinic acid[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2018.
- [15] LIU D N (刘东妮), GUO F (郭方), RONG Z M (荣泽明), *et al.* Selective catalytic hydrogenation of styrene-isoprene-styrene block copolymer[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(6): 1183-1191.
- [16] PUTRO W S, KOJIMA T, HARA T, *et al.* Selective hydrogenation of unsaturated carbonyls by Ni-Fe-based alloy catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(16): 3637-3646.
- [17] FENG P, HUANG K, XU Q, *et al.* Ni supported on the CaO modified attapulgite as catalysts for hydrogen production from glycerol steam reforming[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(15): 8223-8233.
- [18] YU W C (于伟臣), LI S J (李少杰), LUO J J (罗靖洁), *et al.* Ni-based catalysts for basic-free hydrogenation of adiponitrile to 1,6-hexamethylenediamine: A comparative study on synthesis method [J]. *Molecular Catalysis (分子催化)*, 2021, 35(3): 252-262.
- [19] ZHANG C X, LUO J J, ZHOU Y N, *et al.* Metal oxide sub-nanoclusters decorated Ni catalyst for selective hydrogenation of adiponitrile to hexamethylenediamine[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 381: 14-25.
- [20] ASHOK J, KATHIRASER Y, ANG M L, *et al.* Bi-functional hydrotalcite-derived NiO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for steam reforming of biomass and/or tar model compound at low steam-to-carbon conditions[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 172/173: 116-128.
- [21] HUYNH H L, ZHU J, ZHANG G H, *et al.* Promoting effect of Fe on supported Ni catalysts in CO<sub>2</sub> methanation by *in situ* DRIFTS and DFT study[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 392: 266-277.
- [22] DENG Q Y (邓芹英), LIU L (刘岚), DENG H M (邓慧敏), *et al.* Spectral analysis tutorial[M]. Beijing: Beijing Science Press (北京科学出版社), 2007.