

Synthesis of Nanoscale Ag-MnO₂ Supports with Different Morphologies and Study on Oxidative Carbonylation of Diphenyl Carbonate

Fu Li^{1,2}, Qifeng Tian^{1,2}, Xiaojun Yang^{1,2}

¹Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

²Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Hubei

Email: 183641755@qq.com

Received: Nov. 23rd, 2018; accepted: Dec. 14th, 2018; published: Dec. 21st, 2018

Abstract

Silver manganese oxide carriers with three different morphologies of urchin, wire and rod were prepared by different methods. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), hydrogen temperature programmed reduction (H₂-TPR) and other techniques were used to characterize the composition, morphology, redox properties of different supports, and the active component palladium was supported by precipitation. The effect of this on the oxidative carbonylation of phenol was investigated. The results showed that urchin Pd/Ag-MnO₂ had the highest activity of 20.4%.

Keywords

Diphenyl Carbonate, Silver Manganese Oxide, Oxidative Carbonylation, Morphological Effect

不同形貌纳米级Ag-MnO₂载体的合成及其氧化羰基化合成碳酸二苯酯的研究

李 富^{1,2}, 田琦峰^{1,2}, 杨小俊^{1,2}

¹武汉工程大学, 湖北 武汉

²绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉

Email: 183641755@qq.com

收稿日期: 2018年11月23日; 录用日期: 2018年12月14日; 发布日期: 2018年12月21日

摘要

以不同方法制作海胆状、线状、棒状三种不同形貌的银锰氧化物载体。利用X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、程序升温(H₂-TPR)等技术对其表征,分析不同载体的组成、微观形貌、氧化还原性质,并用沉淀法负载活性组分钯后探究其在苯酚氧化羰基化反应中的影响。结果表明海胆状Pd/Ag-MnO₂具有最高活性,为20.4%。

关键词

碳酸二苯酯, 银锰氧化物, 氧化羰基化, 形貌效应

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碳酸二苯酯(DPC)是合成制造塑料聚碳酸酯的主要中间体,在工业生产中有很广泛的用途。国内外DPC的主要合成路线有光气法[1]、酯交换法[2]、苯酚氧化羰基化法等。现阶段国内生产DPC的主要途径为光气法,但光气为有毒有害气体,会对环境造成污染,且由于其强腐蚀性会腐蚀生产设备,导致生产成本大大增加。酯交换法由于副产物较多,导致产物分离工艺复杂,反应耗能较大。苯酚氧化羰基化法[3]是由苯酚、CO、O₂在催化剂的作用下一步制得DPC的绿色合成线路,它具有转换率高,污染小等优势。近年来过渡金属氧化物负载的贵金属催化剂因良好的低温氧化还原性能成为科研热点。锰氧化物[4]拥有较好的储氧和放氧能力,能够在不同价态之间转换从而进行快速的氧化还原反应,使锰氧化物[5]成为较为优质的载体材料。银具有价格相对低廉、易加工低温活性较好等优点,可以作为很好的掺杂金属。本文制作三种不同形貌Ag-MnO₂载体并利用H₂-TPR、TEM和XRD测试手段对催化剂的形貌、组成和氧化还原性进行了表征。并以金属钯为活性组分,将钯负载于载体后,对其进行活性测试。

2. 实验部分

2.1. 载体的制备

海胆状Ag-MnO₂载体的制备:称取2.74 g过硫酸钾并溶解完全,将2.8 g MnSO₄固体和1.74 g硫酸钾固体加入已溶解好的过硫酸钾溶液中,等待完全溶解后加入0.31g硝酸银固体,在60℃水浴锅中缓慢加热0.5 h后静置12 h。真空抽滤,得到白色固体,依次使用蒸馏水,乙醇洗涤三次。将产物在400℃条件下干燥12 h,将其记为Ag-MnO₂ urchin。

线状Ag-MnO₂载体的制备:将0.338 g MnSO₄·H₂O和1.68g NaHCO₃分别溶于140 mL去离子水中,在MnSO₄溶液中加入14 mL乙醇搅拌均匀,将两种溶液混合继续搅拌,随后,将2.642 g (NH₄)₂SO₄加入到上述混合溶液中继续搅至溶解,在50℃条件下维持6 h。将反应得到的白色沉淀收集,抽滤并用无水乙醇洗涤,所得产物在90℃下干燥12 h。将一定量MnCO₃固体溶于去离子水中,投入0.05 M的高锰酸钾溶液,在600℃下搅拌30 min。将所得的混合溶液转入不锈钢反应釜中,170℃下反应14 h。将反应釜中的物质抽滤、洗涤、干燥。将0.03 g AgNO₃溶于蒸馏水中配成0.01 M的AgNO₃溶液,随后加入上述

方法制备的二氧化锰粉末搅拌 1 h, 取硼氢化钠 0.5 M 作为还原剂加入到上述混合液中, 继续搅拌 1 h, 将得到的固体样品离心洗涤, 在 60℃ 烘箱中干燥 12 h, 将其记为 Ag-MnO₂ wire。

棒状 Ag-MnO₂ 载体的制备: 将 1.25 KMnO₄ 和 0.53 g MnSO₄·H₂O 固体溶解在 80 mL 去离子水中, 搅拌 30 min 后移至 100 mL 反应釜中制得 MnO₂, 在温度为 160℃ 条件下反应 12 h。将 0.05 g AgNO₃ 溶于蒸馏水中配成 0.01 M 的 AgNO₃ 溶液, 随后加入上述二氧化锰粉末搅拌 2 h, 取一定量水合肼作为还原剂加入到上述混合液中, 继续搅拌 2 h, 最后将得到的产物离心洗涤, 在 800℃ 烘箱中干燥 12 h, 制备的棒状银锰氧化物记为 Ag-MnO₂ rod。

2.2. 催化剂的制备方法

选用 PdCl₂ 作为活性 Pd 源, Pd 负载量为载体质量的 0.5%。准确称取所需质量的 PdCl₂, 加入一定体积的去离子水中, 用盐酸调 pH 值直至 PdCl₂ 完全溶解形成棕色溶液, 加入载体搅拌 30 min 后用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节至 pH 值为 9~10, 搅拌 30 min 后滤出载体。用上述方法得到的催化剂用去离子水洗涤 3 次, 并在烘箱 110℃ 环境下烘干 12 h 后在马弗炉中 300℃ 焙烧 3 h 即制得催化剂。

2.3. 催化剂的表征仪器

催化剂的物相及晶型由德国 BRUKER 公司生产的 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)测得。辐射源是 CuK α 射线, 管流和管压分别为 40 mA 和 40 kV, 扫描范围为 10°至 80°, 扫描速率为每分钟 10°。

催化剂的氧化还原性采用美国 Micromeritics 公司生产的 Auto Chem 2920 化学吸附仪进行检测:将 U 型石英管中放置样品 70 mg, 在一定温度的氮气保护下(30 mL/min)通入样品及 1 h 后降低至 25℃。待检测信号平稳后, 在 H₂/Ar(1:9)的还原气混合气环境下, 以 8℃/min 的速度升温至 800℃并用 TCD 检测信号进行检测, 即所得催化剂氧化还原性的 H₂-TPR 图谱。

催化剂的表面形貌 FEI Tecnai G2 F30 型高分辨透射电镜(TEM)测得, 观察样品的微观形貌、颗粒大小。将少量样品研成粉末, 并分散于无水乙醇中超声分散 30 分钟然后, 滴加适量于电镜承载样品的铜网上, 待自然晾干后将铜网放入电镜中进行观测。仪器参数 2.04Å 分辨率, 放大率 30 万倍, 加速 300 kV 电压。催化剂表面元素的类别及含量由能量色散 X 射线光谱仪(EDAX)探测。

2.4. 催化剂的活性测试

氧化羰基化反应在 250 ml 的高压间歇反应釜中进行。苯酚 50.0 g、4A 分子筛 2 g、四丁基溴化铵(TBAB) 1 g 以及制备的催化剂 2 g 加入到反应釜中。将 CO 和 O₂(CO/O₂ = 9/1)充满整个反应釜, 总压为 5.5 MPa, 加热反应釜。在 75℃下反应 4 h, 搅拌器转速为 600 r·min⁻¹。反应结束后, 产物在 GC-8000 型(北京)气相色谱仪中通过毛细管柱进行分离, 采用氢火焰进行检测分析, 利用面积校正归一法计算 DPC 收率[6]。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 表征

图 1 为不同银锰氧化物的 XRD 图, d 为未掺杂 Ag 的锰氧化物 α -MnO₂ 平滑后的 XRD 曲线。通过与标准谱图(JCPDS42-1349)比对, a、b、d 样品在 $2\theta = 28^\circ, 37^\circ, 41^\circ, 50^\circ, 59^\circ$ 均出现衍射峰, 与 K_{2-x}Mn₈O₁₆ 的特征衍射峰位置一致, 说明银的加入未改变海胆及线状 MnO₂ 晶型。在 a、b、c 样品中均在 65°出现了 Ag(220)和 Ag(311)晶面的衍射峰, 这说明 Ag 粒子在锰氧化物的表面形成了固定的晶相。相比于纯的 K_{2-x}Mn₈O₁₆, AgMnO_x-urchin、AgMnO_x-wires 样在 37°的峰强有稍许增强, 表明在这些样品中银锰之间形成了相互作用。

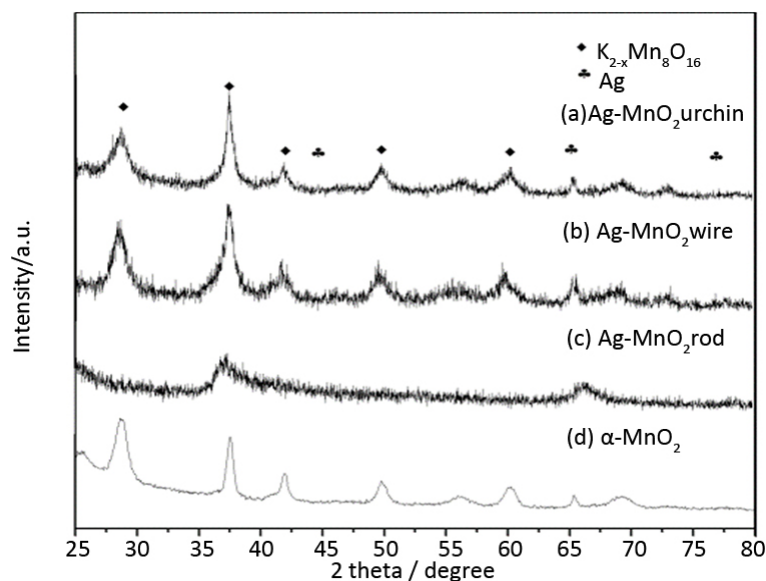


Figure 1. XRD spectra of different supports

图 1. 不同载体的 XRD 图谱

3.2. 载体 H₂-TPR 表征

图 2 为不同形貌锰氧化物和 α -MnO₂ 的 H₂-TPR 谱图,从图可以看出,4 个样品都出现了两个强的峰,温区较低归属于 Mn⁴⁺ 的还原峰[7],高温区的为 Mn³⁺ 还原峰。在 α -MnO₂ 样中, Mn⁴⁺ 的还原峰出现在 330°C~410°C 的温区。相比于 α -MnO₂, Ag-MnO₂ urchin、Ag-MnO₂ wire 和 Ag-MnO₂ rod 的 Mn⁴⁺ 还原峰向低温区产生了不同程度的偏移,这说明银的参杂增强了 α -MnO₂ 的氧化还原性能。而苯酚氧化羰基化合成 DPC 一般在温度为 50°C~100°C 下反应速率较快,其中反应的活性组分为 Pd²⁺,低温下氧化还原性的提高有利于 Pd²⁺ 的氧化再生,提升催化剂的性能。Ag-MnO₂ urchin、Ag-MnO₂ wire 和 Ag-MnO₂ rod 的 Mn⁴⁺ 还原峰分别出现在 285°C~305°C、290°C~310°C 和 295°C~340°C,其中 Ag-MnO₂ urchin 有更好的氧化还原性。

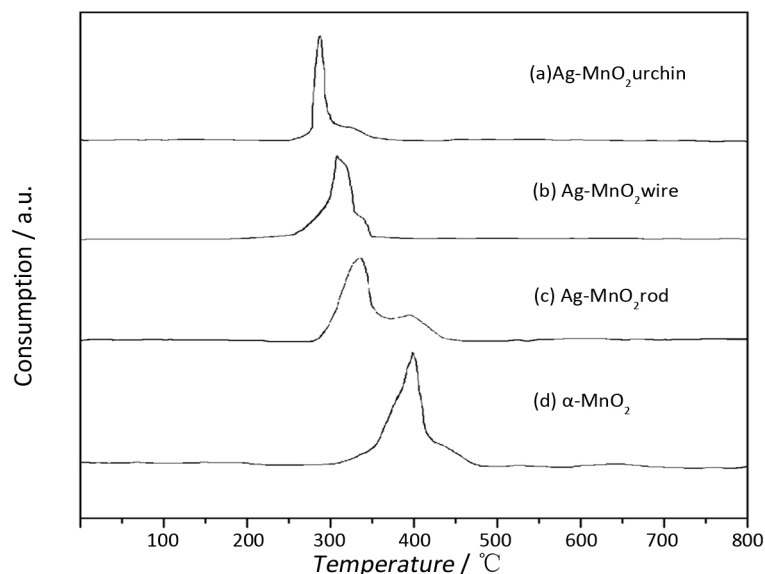


Figure 2. H₂-TPR profiles for different morphology of AgMn oxides and MnO₂

图 2. 不同形貌银锰氧化物和 MnO₂ 的 H₂-TPR 谱图

3.3. 载体 TEM 表征

图 3~图 5 的 TEM 图像为不同形貌银锰氧化物透射电镜图。从图 3 中可以看出, Ag-MnO₂ urchin 银锰氧化物形貌为海胆状, 其直径约为 1~2 μm, 其中银粒子很好的镶嵌在二氧化锰载体表面海胆型结构的触须上, 微晶尺寸约为 40 至 80 nm。图 4 Ag-MnO₂ rod 为棒状的银锰氧化物, 其直径约为 40 nm, 从 b 中可以看出粒径约为 20 nm 纳米银粒子不规则的分布在 MnO₂ 纳米棒表面。图 5 为线状 Ag-MnO₂ wire 形貌及银粒子的分布情况, 直径大约为 25~35 nm 半球形、小颗粒的银粒子均匀地分散在线状 MnO₂ 表面, 其粒径大约为 8 nm。比较三种不同类型的 Ag-MnO₂ 载体的形貌及 Ag 在锰氧化物上分布的情况, 可以看出微观结构较复杂 Ag-MnO₂ urchin 载体能促进 Ag 与锰氧化物更好地结合。

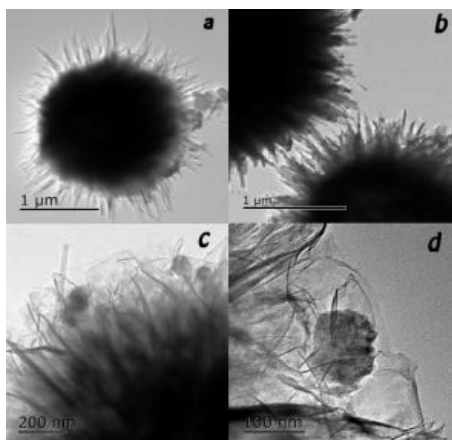


Figure 3. TEM of Ag-MnO₂ urchin

图 3. Ag-MnO₂ urchin 透射电镜图

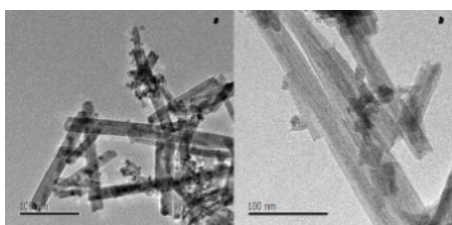


Figure 4. TEM of Ag-MnO₂ rod

图 4. Ag-MnO₂ rod 透射电镜图

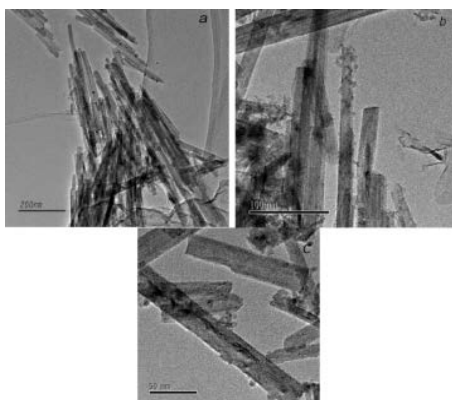


Figure 5. TEM of Ag-MnO₂ wire

图 5. Ag-MnO₂ wire 透射电镜图

3.4. 催化剂的活性评价

将三种形貌催化剂应用于氧化羰基化, 反应结束后抽滤, 洗涤后, 将滤渣进行二次反应, 所得活性评价如表 1。不同形貌锰氧化物载体的催化剂催化活性和催化剂寿命并不相同。Ag-MnO₂ urchin 催化活性更高, 这是因为其特殊结构能使银较好的镶嵌在二氧化锰表面; 但催化能力下降较快, 是因为 Ag-MnO₂ urchin 形貌较为复杂, 在氧化羰基化的反应条件下微观形貌会有所改变导致的。银的加入能提高二氧化锰的还原性, 故银掺杂的二氧化锰的催化活性高于 α -MnO₂ 载体的催化活性。

Table 1. The catalytic performance of different morphologies of Pd/AgMnO_x and Pd/ α -MnO₂ catalyst

表 1. 不同形貌 Pd/AgMnO_x 和 Pd/ α -MnO₂ 催化剂的催化性能

载体类型	MnO ₂	Ag-MnO ₂ urchin	Ag-MnO ₂ wire	Ag-MnO ₂ rod
一次反应(%)	12.4	20.4	18.7	15.8
二次反应(%)	11.6	13.6	14.9	14.4

4. 结论

载体形貌的差异导致载体的氧化还原性能的差异, 高的氧化还原性能对于氧化羰基化中 Pd²⁺的氧化再生至关重要。本文制作了不同形貌的银锰氧化物载体, 探究了载体形貌对苯酚氧化羰基化的影响。RXD 表征显示银的掺杂并没有改变海胆、线状 α -MnO₂ 的晶型。TEM 表征看出, 海胆状载体的特殊结构使银锰结合更为紧密, 通过 H₂-TPR 图谱得出, 银的掺杂不同程度增强了 α -MnO₂ 的氧化还原性, 氧化还原性的强弱具体表现为: Ag-MnO₂ urchin > Ag-MnO₂ wire > Ag-MnO₂ rod > α -MnO₂。在不同载体负载活性组分后, 经过活性测试结果, 发现银的掺杂提升了催化剂活性。不同形貌的 Pd/AgMnO_x 催化剂在苯酚氧化羰基化反应中的催化活性分别为: 海胆状 20.4%; 线状 18.7%; 棒状 15.8%。

致 谢

本人由衷感谢学校, 感谢武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室提供的实验环境与科研氛围, 同时也感谢诸位老师的悉心指导。

参考文献

- [1] 阳清, 包建国, 文彬, 等. 碳酸二苯酯生产技术进展[J]. 广东化工, 2013, 40(5): 77-78.
- [2] 梅付名, 李光兴. 酯交换法合成碳酸二苯酯的反应工艺[J]. 现代化工, 2001, 21(3): 45-47.
- [3] 刘敏, 吴元欣, 杜治平, 等. 钨/锰氧化物催化氧化羰基化合成碳酸二苯酯[J]. 石油化工, 2008, 37(7): 672-676.
- [4] 张晓东, 李红欣, 侯扶林, 等. 锰氧化物材料的制备及应用进展[J]. 化工学报, 2017, 68(6): 2249-2257.
- [5] 李佳敏. Ag-MnO₂ 催化剂构建及其催化氧化甲苯性能研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [6] 纪洁. 气相色谱相对质量校正因子引用方式对归一化法计算质量分数的影响[J]. 化学分析计量, 2007, 16(4): 68-69.
- [7] Wu, Y., Lu, Y., Song, C., *et al.* (2013) A Novel Redox-Precipitation Method for the Preparation of α -MnO₂, with a High Surface Mn⁴⁺, Concentration and Its Activity toward Complete Catalytic Oxidation of o-Xylene. *Catalysis Today*, 201, 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.032>