

活性炭催化碳酸二甲酯水解行为的研究

郝志强 张国强 琚裕波 李 忠*

(太原理工大学,煤科学与技术教育部与山西省重点实验室,太原 030024)

摘要: 以无氯 Cu/AC 催化剂中活性炭载体为研究对象,对活性炭上 DMC 水解反应条件进行了考察,并通过 Boehm 滴定法和 XPS 对活性炭上 DMC 水解活性位点进行了分析。结果表明,温度的升高和水含量的增加对 DMC 水解有较大的促进作用,较高的压力和 CO_2 气氛对 DMC 水解有一定的抑制作用,甲醇量和 CO 、 O_2 、 N_2 气氛对 DMC 水解影响较小。不同条件处理的活性炭表面基团种类、数量均有较大变化, HNO_3 处理使活性炭碱性基团含量下降,羧基等酸性含氧官能团含量明显增加,总酸量最高可达 $1.88 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;先 HNO_3 后 NaOH 处理的活性炭上酸性基团含量大量减少,表面碱性基团含量则有较大提高,总碱量最高可达 $1.69 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。特别地,活性炭表面碱性基团是催化 DMC 水解的活性位点,在活性炭碱性基团含量由 0.16 增加到 $1.69 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的过程中,DMC 水解程度由 2.5% 增加到了 31.7%,而酸处理可以有效降低活性炭表面碱性基团含量,抑制其催化 DMC 的水解性能。

关键词: 活性炭;碳酸二甲酯;水解

中图分类号: O643.32*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)10-1763-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.242

Study on the Hydrolysis of Dimethyl Carbonate on Activated Carbon

HAO Zhi-Qiang ZHANG Guo-Qiang JU Yu-Bo LI Zhong*

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The hydrolysis conditions of DMC and the hydrolytic active sites on activated carbon were investigated. The results showed that raising the temperature or increasing water content could promote the hydrolysis of DMC, but increasing the pressure or carbon dioxide atmosphere inhibited the reaction, and no significant effect of methanol content or CO , O_2 , N_2 atmosphere on the hydrolysis of DMC was observed. The kinds and numbers of surface groups on activated carbon had great changes after different acid and alkali treatment. HNO_3 treatment could decrease the surface alkaline groups and increase acidic oxygen functional group, and total acidity could reach $1.88 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, while the surface content of alkaline groups could reach $1.69 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ after acid-base treatment. Furthermore, the acidic functional groups did not have DMC hydrolytic activity, while the alkaline groups were the main hydrolytic active sites on the activated carbon. When the content of basic groups increased from 0.16 to $1.69 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, the hydrolysis degree of DMC increased from 2.5% to 31.7%. Acid treatment could reduce the content of alkaline groups and inhibit the hydrolysis performance of DMC on activated carbon.

Keywords: activated carbon; dimethyl carbonate; hydrolysis

收稿日期: 2016-03-25。收修改稿日期: 2016-07-09。

国家自然科学基金(No.21276169, U1510203)资助项目。

*通信联系人。E-mail: lizhong@tyut.edu.cn; 会员登记号: S06N4167M1005。

碳酸二甲酯(DMC, $\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\text{OCH}_3$)是一种具有广泛用途的绿色化学品,它可用于羰基化、甲基化、甲氧基化和羰基甲基化等有机合成反应,也可用于生产碳酸二乙酯、聚碳酸酯、聚氨基甲酸酯、异氰酸酯、苯甲醚等多种化工产品^[1-4]。甲醇氧化羰基化法作为最有前途的 DMC 合成方法之一,具有产品选择性高、环境污染小、生产成本低、热力学有利等优点^[5-6]。但是在甲醇氧化羰基化反应合成 DMC 的过程中,生成 DMC 的同时会生成等物质的量的水,而 DMC 作为一种酯类化合物,在催化剂作用下易与副产物水发生水解反应^[7],制约 DMC 收率的进一步提高。

Volker 等^[8]认为铜配合物催化剂存在既能催化 DMC 生成又能催化 DMC 水解的问题,(NMI)₄CuCl₂ 催化剂催化氧化羰基化反应 4 h 时,DMC 收率即达到最大值(52%),继续延长反应时间,由于 DMC 的水解作用,甲醇转化率与 DMC 选择性均呈现下降趋势,DMC 收率在反应 16 h 后降到 41%。Itoh 等^[9]对 $\text{CuCl}_2/\text{NaOH}/\text{AC}$ 催化体系中 DMC 的合成过程进行了研究,发现循环物料中的 N_2 、 H_2 和 CO_2 对催化剂的催化活性基本没有影响,而副产物水会引起 DMC 的水解副反应,从而降低甲醇转化率和催化剂基于 CO 的 DMC 选择性;之后通过对甲醇中水含量的考察发现,随着水含量的增大(0~6%),甲醇转化率从最初的 14%降到了 10%以下。

以活性炭为载体制备的铜基催化剂,其甲醇氧化羰基化合成 DMC 的催化性能要优于以金属氧化物或分子筛为载体制备的铜基催化剂^[10-11],但 Cu/AC 催化剂的 DMC 收率一般低于 20%,且进一步提升困难^[12-14],可能也存在 DMC 水解反应的制约作用。本文重点对无氯 Cu/AC 催化剂中载体活性炭催化 DMC 的水解反应进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

活性炭(SAC,福建试剂厂,149~178 μm);去离子水(GB50172-92,自制);甲醇、硝酸、碳酸钠、碳酸氢钠(AR 级,天津市科密欧化学试剂有限公司);DMC(AR 级,天津光复精细化工研究所);氢氧化钠(AR 级,天津市风船化学试剂科技有限公司)。

N_2 、 CO 、 O_2 、 CO_2 (分别为 99.99%、99.95%、99.95%、99.999%,太原钢铁公司)。

高压搅拌反应釜(大连通达反应釜厂 CJF-0.25L

型反应釜);GC-9160 气相色谱(上海欧华分析仪器厂);TL-7 库仑微量水分测定仪(哈尔滨天龙仪器制造有限公司);贝士德 3H-2000 PS2 型静态容量法比表面积孔径分析仪;英国 VG Scientific 公司 ESCAL-ab 220i-XL 型 X 射线光电子能谱仪。

1.2 活性炭处理

无氯 Cu/AC 催化剂一般在 350 $^{\circ}\text{C}$ 氮气氛围热处理制得^[15-16],考察活性炭催化 DMC 水解反应条件时,所用活性炭由 350 $^{\circ}\text{C}$ 氮气氛围焙烧 4 h,冷却至室温后制得,标记为 HAC。

研究水解活性位点时,对活性炭进行了不同的酸碱处理。酸处理:分别配制 2、6 和 10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液,以 10 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比例处理活性炭。具体来说,将 30 g SAC 置于 500 mL 三口烧瓶中,并放入转子,随后量取 300 mL 一定浓度的硝酸溶液加入三口烧瓶中,在搅拌、回流及 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下处理 6 h。之后用去离子水洗涤至中性,100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后制得不同硝酸浓度处理的活性炭,标记为 AC-XN(X 表示酸处理浓度)。碱处理:分别配制 2、6 和 10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液,以不同碱浓度处理活性炭,具体操作同酸处理,所得活性炭标记为 AC-YS(Y 表示碱处理浓度)。酸处理后碱处理:以 AC-XN 为原料,用 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液按上述碱处理条件进行活性炭处理,标记为 AC-ZM(Z 表示其中的酸处理浓度)。

1.3 活性炭表征

N_2 吸附-脱附:在贝士德 3H-2000 PS2 型静态容量法比表面积孔径分析仪上进行,测定前样品在 250 $^{\circ}\text{C}$ 和 10 MPa 的条件下处理 4 h,然后在 -196 $^{\circ}\text{C}$ 下对样品进行氮气吸附-脱附过程,在相对压力 0.05~0.20 之间,通过 BET 方程式计算出比表面积。

Boehm 滴定法^[17]:用电子天平精确称取 4 份 1 g 的 AC 样品并分别放入编好号的三角锥形烧瓶(100 mL)中,之后分别加入 25 mL 0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 、 NaOH 、 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 标准溶液,密封振荡 24 h 后,将悬浊液过滤并用蒸馏水充分洗涤,收集所有滤液。以甲基红或酚酞为终点指示剂,用 0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 或 NaOH 标准溶液滴定滤液中尚未反应的碱液或酸液至终点。不同种类的官能团根据酸或碱的消耗量来计算,其中, HCl 中和碱性基团, NaOH 中和酸性基团, Na_2CO_3 中和羧基和内酯基团, NaHCO_3 中和羧基基团。

XPS 表征:在英国 VG Scientific 公司 ESCAL-ab

220i-XL 型 X 射线光电能谱仪进行,以 $\text{Al K}\alpha(h\nu=1\,486.6\text{ eV})$ 为激发源,功率为 300 W,工作室真空度为 $1.3\times 10^{-4}\text{ Pa}$,以污染碳峰的 $\text{C1s}(284.6\text{ eV})$ 作为内标校正。

1.4 催化性能评价

DMC 水解反应活性评价在 250 mL 高压反应釜中进行。加入 3 g 催化剂和 50 mL 液相反应物(甲醇、DMC 和水的混合物)后,向釜内通入 N_2 至 4 MPa 检测反应釜气密性,气密性良好后将 N_2 排尽。之后,在不同反应条件下反应 24 h。反应结束后,用 GC 9160 型气相色谱分析仪分析液相产品组成。DMC 水解程度按式 $D_{\text{DMC}}=(W_{\text{DMC}}-W''_{\text{DMC}})/W_{\text{DMC}}\times 100\%$ 计算,式中 W_{DMC} 、 W''_{DMC} 分别为反应前后 DMC 在液相组分中的质量百分含量。

色谱分析条件为:使用 HP-INNOWAX 毛细管柱,氢火焰离子化检测器(FID)检测。载气 N_2 流量 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, H_2 流量 $35\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,空气流量 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温 $50\text{ }^\circ\text{C}$,进样器温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$,检测器温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。色谱柱长 50 m,分流比为 50:1,样品的进样量 $0.2\text{ }\mu\text{L}$ 。采用修正归一法计算产物含量,校正因子采用外标物测定。

2 结果与讨论

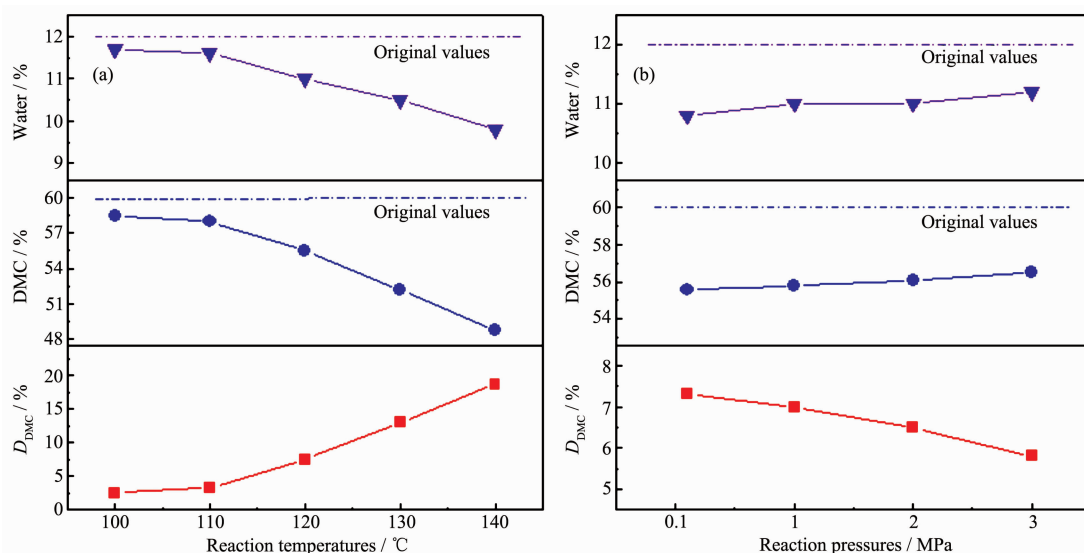
2.1 反应温度和压力对 DMC 水解反应的影响

温度是影响酯类水解的重要因素,在 $100\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内对 DMC 水解反应进行了考察,结果

见图 1(a)。由图 1(a)可以看出,随着反应温度的提高,液相组分中 DMC 与 H_2O 含量明显降低,DMC 水解反应加剧。DMC 水解程度由 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 2.5% 增加到了 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 18.7%,说明温度对 DMC 的水解速率存在较大的影响,且低温抑制水解而高温促进水解。同时,由于 DMC 的水解反应仅生成甲醇和 CO_2 ,故在液相产品中并未检测到其他副产物。当高压釜内温度降至常温后,釜内压力变化值 ΔP 随反应温度的升高而逐渐增大($100\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 0.1 MPa, $140\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 0.6 MPa),说明反应生成的气体增多,经气相色谱仪分析其气相组成仅为 N_2 、 CO_2 的混合气,进一步验证了 DMC 水解反应的发生并随温度升高而加剧。图 1(b)是同一温度下,压力对 HAC 催化 DMC 水解性能的影响。由图中可以看出,随着反应压力的增大,反应后的 DMC 和水含量有一定提高,DMC 水解程度降低,这是由于 DMC 水解反应是分子数增大的反应,且有气相物质 CO_2 的生成,随着反应压力的增大,DMC 水解反应会受到一定的抑制作用。但是在考察范围内($0.1\sim 3\text{ MPa}$,反应升温后的压力值要比初始值高约 1 MPa),压力的增长对 DMC 水解反应的抑制作用并不显著。

2.2 甲醇和水含量对 DMC 水解反应的影响

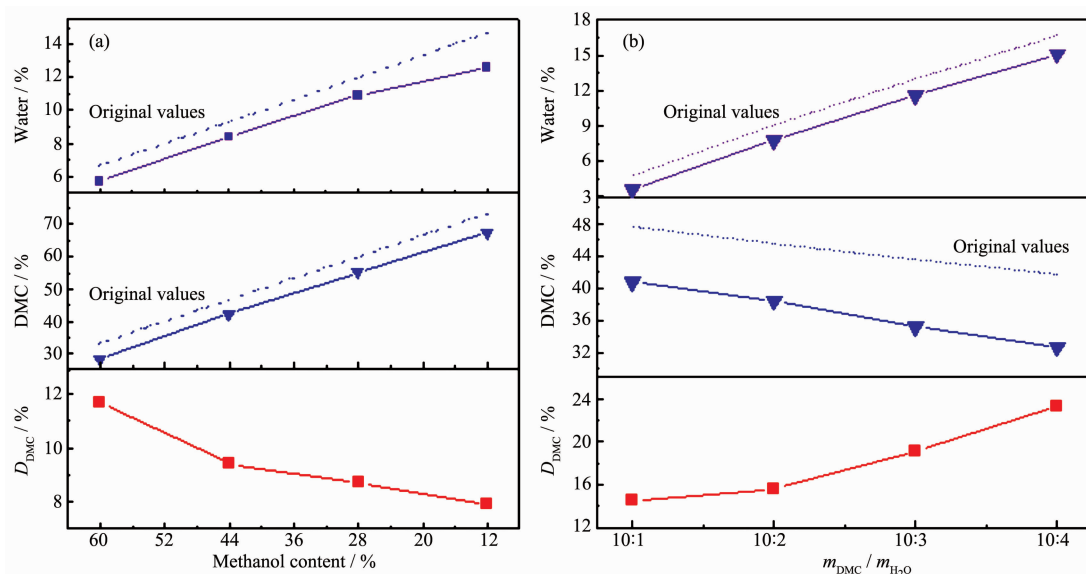
在考察甲醇量对 DMC 水解反应的影响过程中,保持加入反应体系的液相反应物体积一定且 $m_{\text{DMC}}/m_{\text{H}_2\text{O}}=5$ 的情况下,改变反应体系中甲醇的量进行反应,结果见图 2(a)。由图中可以看出,随着反应



Reaction conditions: $m_{\text{HAC}}=3\text{ g}$; $m_{\text{DMC}}/m_{\text{H}_2\text{O}}=5$; $t=24\text{ h}$; $R=500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$; and $\text{N}_2=0.1\text{ MPa}$, $T=100\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ for (a); $\text{N}_2=0.1\sim 3\text{ MPa}$, $T=120\text{ }^\circ\text{C}$ for (b)

图 1 不同温度(a)或压力(b)下 HAC 催化 DMC 水解性能

Fig.1 Hydrolysis of DMC catalyzed by HAC at different temperatures (a) or pressures (b)



Reaction conditions: $m_{\text{HAC}}=3$ g; $N_2=0.1$ MPa; $T=120$ °C; $t=24$ h; $R=500$ r·min⁻¹; and $m_{\text{DMC}}/m_{\text{H}_2\text{O}}=5$ for (a); $m_{\text{DMC}}/m_{\text{H}_2\text{O}}=10:1$ to $10:4$ for (b)

图 2 不同甲醇量或水含量下 HAC 催化 DMC 水解性能

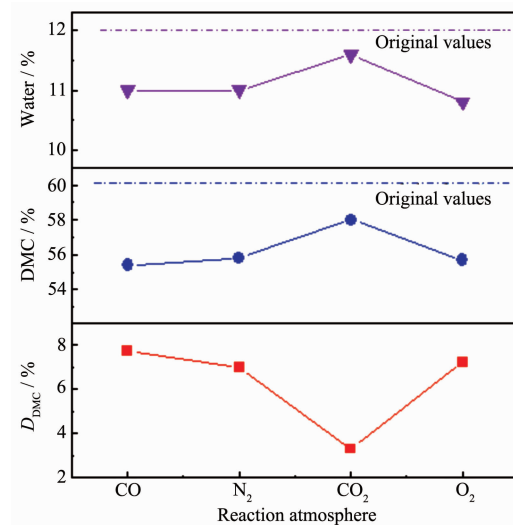
Fig.2 Hydrolysis of DMC catalyzed by HAC under different methanol or water content

体系中甲醇量的减小(60%~12%),参加反应的 DMC 量有所增加(5.3%~7.2%),而水解程度则由 11.7%降到 7.9%。这主要是由于在固定液相原料加入量和催化剂量的情况下,随甲醇量的增加,DMC 和水的浓度减小,反应物与 HAC 接触概率减小,且甲醇作为水解产物,其含量增加对水解反应有一定的抑制作用,故参加反应的 DMC 量有一定程度的降低;而水解程度增大是由于原料液中 DMC 总量减小,使计算的水解程度值对反应体系中 DMC 量的变化更加敏感所致。总体来看,甲醇量由 60%变为 12%的过程中,参加反应的 DMC 量由 5.3%变为 7.2%,DMC 水解量变化范围远远小于甲醇量的变化范围,甲醇对 DMC 水解反应的影响较小。而在考察水含量对 DMC 水解反应的影响过程中,控制反应原料中甲醇及 DMC 量一定,仅改变加入水的量,配比混匀后取 50 mL 作为反应原料,进行水解反应,结果见图 2 (b)。由图中可以看出,随着反应体系中水含量的增加(4.8%~16.7%),DMC 水解程度逐渐增大(13.8%~23.8%),水解速率逐渐提高。水作为 DMC 水解的反应物,其浓度增加能推动反应平衡右移,促进 DMC 水解。

2.3 水解反应气氛对 DMC 水解反应的影响

在甲醇液相氧化羰基化反应中,CO 和 O₂ 为反应原料气,CO₂ 为常见副产物,在研究气氛对 DMC 水解反应的影响时,以 CO、O₂、CO₂ 以及之前所用

N₂ 作为水解反应气氛,分别进行考察,实验结果见图 3。由图中可以看出,在 CO、O₂ 和 N₂ 氛围下,DMC 水解程度基本相当。结合不同压力(N₂ 氛围)下的实验结果可知,甲醇氧化羰基化反应中的原料气 CO 及 O₂ 对 DMC 水解反应基本没有影响。而在 CO₂ 气氛中,反应后的 DMC 及水含量明显高于其他反应气氛中的 DMC 及水含量,DMC 水解程度为



Reaction conditions: $m_{\text{HAC}}=3$ g; $P=2$ MPa; $m_{\text{DMC}}/m_{\text{H}_2\text{O}}=5$; $T=120$ °C; $t=24$ h; $R=500$ r·min⁻¹

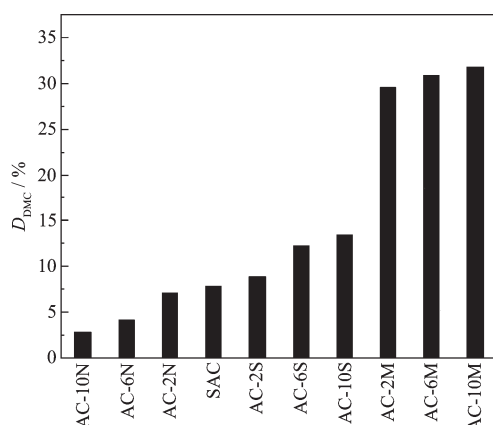
图 3 不同气氛下 HAC 催化 DMC 水解性能

Fig.3 Hydrolysis of DMC catalyzed by HAC under different atmosphere

4.8%,明显降低。这是由于 CO_2 作为 DMC 水解反应的生成物之一,对 DMC 的水解反应产生了一定的抑制作用。

2.4 活性炭表面酸碱对 DMC 水解反应的影响

酯类水解一般由酸或碱催化,为了考察活性炭表面酸碱对 DMC 水解反应的影响,对活性炭进行了不同的酸碱处理,其催化 DMC 水解性能结果见图 4。从图中可以看出,随着硝酸处理浓度的升高,活性炭催化 DMC 水解能力逐渐减弱,AC-10N 的 DMC 水解程度仅为 2.5%;而随着氢氧化钠处理浓度的升高,活性炭催化水解能力则逐渐增强,AC-10S 的 DMC 水解程度达到 13%。特别地,先由不同浓度硝酸处理,再由同一浓度碱处理的活性炭,其



Reaction conditions: $m_{\text{cat}}=3 \text{ g}$; $N_2=0.1 \text{ MPa}$; $T=120 \text{ }^\circ\text{C}$; $t=24 \text{ h}$; $R=500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$; original values of DMC and water are 60% and 12% respectively

图 4 不同酸碱处理后活性炭的 DMC 水解性能

Fig.4 DMC hydrolysis performance of activated carbon after different acid or alkali treatment

催化 DMC 水解能力提升明显,DMC 水解程度最高可达 31.7%。各活性炭催化 DMC 水解性能存在较大差别,而活性炭的表面化学特性在很大程度上是由活性炭表面官能团类别和数量决定的^[18-19],故对不同处理后活性炭的表面酸碱基团进行分析,以进一步确定活性炭上的 DMC 水解活性位点。

2.5 活性炭表面酸碱分析

2.5.1 酸碱处理后活性炭的酸碱基团

通过 Boehm 滴定法对活性炭上的酸碱官能团进行了分析,结果见表 1。从表中可以看出,经硝酸改性后,活性炭总酸量增加明显,从最初的 $0.33 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到了 $1.88 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,羧基、内酯、酚羟基等酸性含氧官能团含量均有提高,而其中羧基占比最大,AC-10N 的羧基含量达到了 $0.94 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$;同时,活性炭表面碱性基团含量则随着酸处理浓度的增大,从 $0.60 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 降到了 $0.16 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。经氢氧化钠改性后的活性炭,其表面羧基和内酯已基本检测不到,总酸量随着碱处理浓度的升高而降低 ($0.37\sim 0.08 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$),总碱量则随着碱处理浓度的增大逐渐增加 ($0.63\sim 0.73 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)。先酸后碱处理的活性炭,其总酸量介于单纯酸或碱处理的活性炭之间,而碱含量则有较大程度的提高,AC-10M 的总碱量达到 $1.69 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,是 SAC 的 2.8 倍。这说明活性炭表面碱性的增强是以其本身含氧官能团为基础的,较多的表面含氧官能团存在条件下,经碱改性后酸性基团被大量中和,活性炭表面碱性得到较大提高。另外,不同条件处理的活性炭的比表面积变化在 $\pm 11\%$ 以内,对活性炭比表面影响较小。

2.5.2 酸碱处理后活性炭的表面组成

表 1 不同条件处理后 AC 表面酸碱含量变化情况

Table 1 Changes of AC surface acidity and alkali content with different treatment

Samples	Content of carboxyl / ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Content of lactonic / ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Content of phenol / ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Total acidity / ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Total basicity / ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$S_{\text{BET}} /$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
AC-10N	0.94	0.33	0.61	1.88	0.16	1 400
AC-6N	0.74	0.30	0.56	1.60	0.19	1 409
AC-2N	0.57	0.40	0.28	1.25	0.24	1 417
SAC	0.22	0.03	0.08	0.33	0.60	1 428
AC-2S	0	0	0.37	0.37	0.63	1 521
AC-6S	0	0	0.20	0.20	0.66	1 494
AC-10S	0	0	0.08	0.08	0.73	1 494
AC-2M	0	0	0.37	0.37	0.93	1 398
AC-6M	0	0.04	0.48	0.52	1.14	1 384
AC-10M	0	0.09	0.45	0.54	1.69	1 278

表 2 列出了表面性质差别较大的活性炭样品中 C、O 含量的变化情况。可以看出,经过酸碱改性后,AC-10N 和 AC-10M 的表面氧含量较 SAC 分别增加了 90%和 79%,表明其表面含氧官能团含量均有较大提高,而碱处理会消耗部分活性炭上的含氧基团^[20],导致先酸后碱处理的活性炭表面氧含量又有所降低。

表 2 活性炭样品表面 C、O 相对含量变化情况

Table 2 Relative contents of C and O in the surface of activated carbon samples

Sample	Content of carbon / %	Content of oxygen / %
SAC	91.9	8.1
AC-10N	84.6	15.4
AC-10M	85.5	14.5

图 5 为活性炭 C1s 和 O1s 的 XPS 谱图,对 XPS 谱图进一步分峰拟合获得了活性炭表面的基团信息(详见表 3)。活性炭 C1s 的 XPS 谱图中,结合能在 284.6 eV 的是石墨碳的特征峰,而结合能 286.1、287.4、288.9、290.6、291.5 eV 处的峰分别对应于以

酚、醇和醚结构存在的碳,以羰基和酮基存在的碳,以羧基和酯基存在的碳, $\pi-\pi^*$ 振动携上峰,等离子体激元振荡损失峰^[21-23]。由 XPS 中 C1s 的分析结果可以看出,AC-10N 的石墨碳含量由 SAC 的 73.8%降低为 70.5%,而 $C_{II} \sim C_{IV}$ 类型的碳含量均有所增加,说明 AC-10N 表面含氧官能团含量增加,且羧基、内酯类官能团增幅较大;而进一步地碱处理则使 AC-10M 上石墨碳以及羰基和酮类碳增多,酚类及羧基、酯基类碳有所降低。在活性炭 O1s 的 XPS 谱图中,结合能为 531.1、532.3、533.3、534.2 eV 的氧分别对应于酮中的氧($>C=O$),内酯及酸酐中的氧($-C=O$),醚、酚、内酯或酸酐中的氧($>C-O$),羧基中的氧($-COOH$)^[22,24]。AC-10N 表面羧基氧含量增加明显,由 8.9%增加到了 18.1%,进一步碱处理则使 AC-10M 上 O_{II} 、 O_{III} 类氧减少,酮类氧增加。另外,AC-10M 的羧基氧含量仍有 16.3%,这主要是在碱处理过程中部分 $-COOH$ 转变为 $-COONa$,内酯与碱反应使酯基分解生成 COO^- 等原因造成的^[25],同时也是导致 Boehm 滴定结果中羧基和酯基基本都检测不到的原因。

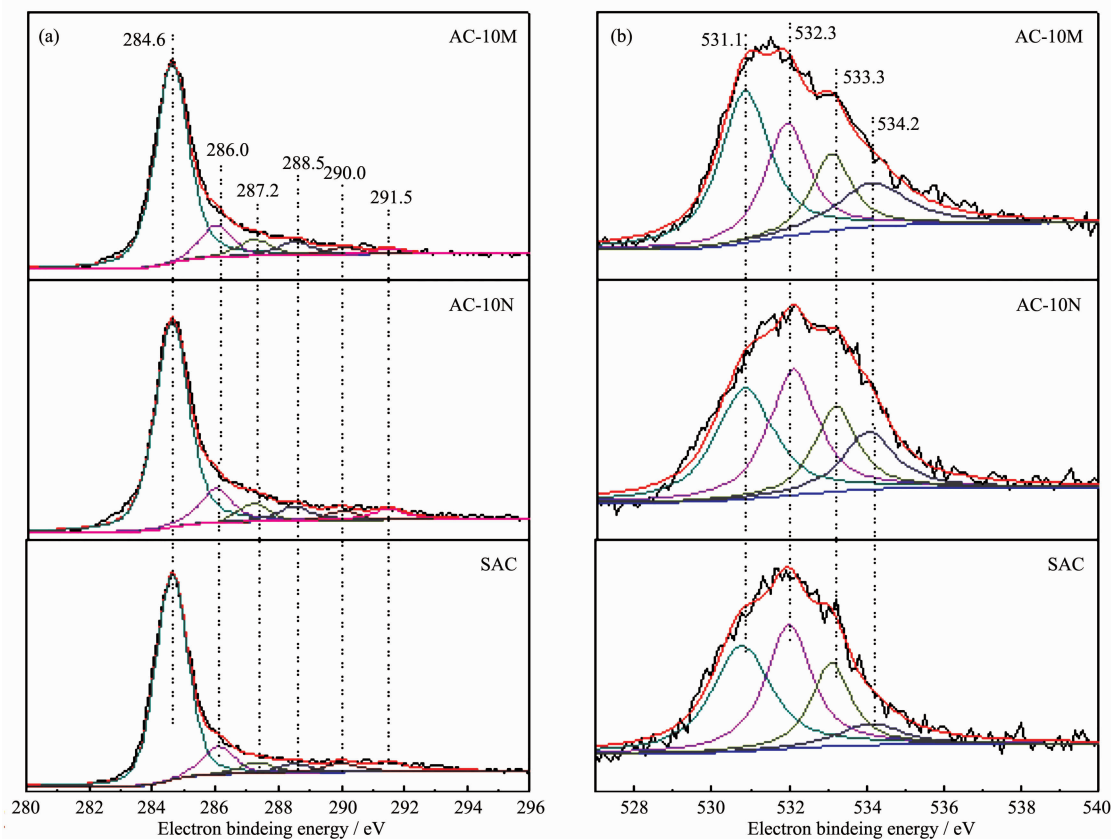


图 5 活性炭的 C1s (左)和 O1s (右) XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of C1s (Left) and O1s (Right) of activated carbon samples

表 3 不同条件处理后活性炭的 XPS 分析

Table 3 XPS analysis of activated carbon with different treatment different

Peak label	Peak position / eV	Groups	Percentage / %		
			SAC	AC-10N	AC-10M
C _I	284.6	Graphitized carbon	73.8	70.5	74.5
C _{II}	286.1	Carbon in phenoli, alcohol, ether	10.2	12.4	10.7
C _{III}	287.4	Carbonyl or quinone groups	4.3	4.7	6.2
C _{IV}	288.9	Carbon in carboxyl or ester groups	3.6	5.6	5.2
C _V	290.6	π - π^* shake-up satellite peak	3.9	2.5	1.9
C _{VI}	291.5	Plasmon	4.2	4.3	1.5
O _I	531.1	Oxygen in quinone	40.9	33.7	41.1
O _{II}	532.3	Oxygen in lactone anhydride	30.7	29.5	26.2
O _{III}	533.3	Oxygen in esters, phenol, lactone or anhydrides	19.5	18.7	16.4
O _{IV}	534.2	Oxygen in carboxyl groups	8.9	18.1	16.3

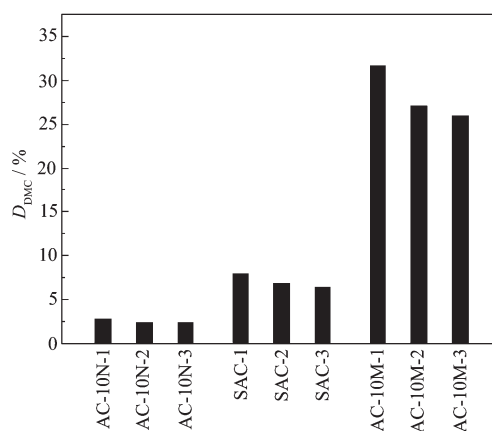
结合不同条件处理活性炭的 DMC 水解活性可知, 活性炭碱性基团含量由 $0.16 \sim 1.69 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 变化过程中, DMC 水解程度从 2.5% 增加到了 31.7%; 而酸性基团含量由 $0.33 \sim 1.88 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 变化过程中, DMC 水解程度反而减小, 故 DMC 水解活性位点主要是活性炭上的碱性基团, 而其表面酸性基团并不足以催化 DMC 水解反应进行。同时由酸碱分析可知, 活性炭表面醌类碳等碱性基团的增多以及羧基等酸性基团的缺失是导致活性炭上碱性增强的主要原因。

2.5.3 活性炭表面酸碱基团的稳定性

选择表面酸碱性相差较大的催化剂 (分别为表面富含酸性含氧官能团的 AC-10N, 表面富含碱性含氧官能团的 AC-10M 以及未经处理的 SAC), 对反应后活性炭表面的酸碱基团进行分析, 结果见表 4。结合文中表 1 可以看出, 反应一次后各活性炭表面酸碱基团含量均有较大程度的下降, 表明活性炭表面酸性或碱性含氧官能团在长时间搅拌反应过程中, 会发生不同程度的脱落, 从而降低了活性炭表面总的酸性或碱性基团数量。而循环反应两次后, 各活性炭表面酸碱基团进一步减少, 但减少程度不大, 说明不稳定基团脱落后, 剩余的含氧官能团在

反应中具有较好的稳定性。

图 6 是反应不同次数的活性炭的 DMC 水解性能图。由图中可以看出, 随着反应次数的增加, 各活性炭催化 DMC 水解的反应性能均有一定程度的下降。这主要是由于活性炭表面碱性基团含量下降, 水解位点减少引起的。



Reaction conditions: $m_{\text{cat}}=3 \text{ g}$; $N_2=0.1 \text{ MPa}$; $T=120 \text{ }^\circ\text{C}$; $t=24 \text{ h}$; $R=500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; the x of catalyst- x represent the recycle times

图 6 反应不同次数的活性炭的 DMC 水解性能

Fig.6 DMC hydrolysis performance of activated carbon with different recycle times

表 4 反应不同次数的活性炭的表面酸碱基团变化情况

Table 4 Change of surface acidity and alkali content AC with different recycle times

Samples	Recycle 1		Recycle 2	
	Total acidity / ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Total basicity / ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Total acidity / ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Total basicity / ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
AC-10N	0.98	0.09	0.83	0.09
SAC	0.20	0.31	0.19	0.28
AC-10M	0.22	0.94	0.20	0.85

3 结 论

随着反应温度的升高,活性炭上 DMC 水解反应速率有明显提高,而反应压力对 DMC 水解反应的抑制作用较小;原料中甲醇的含量对 DMC 的水解基本无影响,而水含量的增加,能促进 DMC 水解反应发生,水解速率增大;另外,DMC 在 CO、N₂ 和 O₂ 中水解程度相当,CO₂ 则对 DMC 的水解有明显的抑制作用。通过对活性炭表面酸碱分析发现,活性炭表面碱性基团是催化 DMC 水解反应的活性位点,在活性炭碱性基团含量由 0.16 增加到 1.69 mmol·g⁻¹ 的过程中,DMC 水解程度由 2.5% 增加到了 31.7%,而酸处理可以有效降低活性炭表面碱性基团的含量,抑制其催化 DMC 的水解性能。

参考文献:

- [1] Tundo P, Selva M. *Acc. Chem. Res.*, **2002**,**35**(9):706-716
- [2] Tamai S, Yamaguchi A. *Polymer*, **1996**,**37**(16):3683-3692
- [3] Allegra L, Blasi F, Diano P L, et al. *Resp. Med.*, **2005**,**99**(6):742-747
- [4] Figueiredo T R, Martínez A A, Granados L M, et al. *J. Catal.*, **1998**,**178**(1):146-152
- [5] REN Jun(任军), LI Zhong(李忠), ZHOU Yuan(周媛), et al. *Chem. Ind. Eng. Prog.*(化工进展), **2007**,**26**(11):1569-1573
- [6] Ren J, Wang W, Wang D L, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2014**,**472**(22):47-52
- [7] TANG Li-Hua(唐黎华), ZHANG Cheng-Fang(张成芳), CHEN Ling-Jun(陈玲君), et al. *J. East China Universities Sci. Technol.*(华东理工大学学报), **1998**,**24**(2):243-245
- [8] Volker R, Michael M, Jrg S. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, **175**:51-63
- [9] Itoh H, Watanabe Y, Moric K, et al. *Green Chem.*, **2003**,**5**:558-562
- [10] Curnutt G L, Harley D L. *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metal*. New York: Pleunm Publishing Co., **1988**:215-232
- [11] WEN Chun-Mei(文春梅). *Thesis for the Master Degree of Taiyuan University of Technology*(太原理工大学硕士论文), **2009**.
- [12] LI Zhong(李忠), WEN Chun-Mei(文春梅), WANG Rui-Yu(王瑞玉), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2009**,**30**(10):2024-2031
- [13] Yan B, Huang S Y, Wang S P, et al. *ChemCatChem*, **2014**, **6**:2671-2679
- [14] JU Yu-Bo(据裕波), ZHANG Guo-Qiang(张国强), LI An-Min(李安民), et al. *Natural Gas Chem. Ind.*(天然气化工), **2015**, **6**(40):39-45
- [15] LI Zhong(李忠), WEN Chun-Mei(文春梅), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2010**,**31**(01):143-152
- [16] LI Zhong(李忠), NIU Yan-Yan(牛燕燕), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(07):1277-1284
- [17] Boehm H P. *Carbon*, **1994**,**32**(5):759-769
- [18] Lemus-Yegres L J, Such-Basáñez M C, Román-Martínez M C, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**,**331**:26-33
- [19] Montes-Morán M A, Suárez D, Menéndez J A, et al. *Carbon*, **2004**,**42**(7):1219-1225
- [20] Li L, Liu S Q, Liu J X. *J. Hazard. Mater.*, **2011**,**192**(2):683-690
- [21] LI Na(李娜), ZHU Jian(朱健), ZHA Qing-Fang(查庆芳). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2012**, **33**(3):548-554
- [22] Shen Z H, Shao L, Chen J J, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**(6):4350-4358
- [23] Song W, Li Y, Guo X H, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**,**328**(1/2):53-59
- [24] Pigamoa A, Bessona M, Blanc B, et al. *Carbon*, **2002**,**40**(8):1267-1278
- [25] Phillip P, Sophie H W, Alexander B. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2002**,**246**:235-240