

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.02.005

g-C₃N₄改性 MgAl 水滑石催化酯交换 合成碳酸乙烯酯

柳娜, 王军, 路珊, 许杰, 薛冰

(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

摘要:共沉淀法制备了 MgAl 水滑石(Mg₃Al₁-LDH), 随后用超声法成功合成了 g-C₃N₄改性的 Mg₃Al₁-LDH (g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH) 催化剂。通过 XRD, TG, FT-IR, N₂-吸脱附等手段对所制备的催化剂进行表征。结果显示:样品具有典型的水滑石结构和较好的热稳定性。将 g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH 催化剂用于碳酸二甲酯(DMC)和乙二醇(EG)酯交换合成碳酸乙烯酯(EC)的反应中, 考察了不同反应工艺条件对催化性能的影响。g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH 催化剂表现出良好的催化性能。在酯醇物质的量比为 1:1、催化剂用量占 DMC 质量的 1%、反应温度为 100 °C、反应时间为 4 h 的条件下, EC 收率达到最高(55%)。催化剂可循环使用 5 次以上而催化活性没有显著下降。

关键词:共沉淀法; 水滑石; g-C₃N₄; 酯交换; 碳酸乙烯酯

中图分类号:TQ 262.2

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2021)02-0037-06

Synthesis of Ethylene Carbonate by Transesterification over g-C₃N₄ Modified MgAl Hydrotalcite Catalyst

LIU Na, WANG Jun, LU Shan, XU Jie, XUE Bing

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: MgAl hydrotalcite (Mg₃Al₁-LDH) was prepared by a simple coprecipitation method. g-C₃N₄-modified Mg₃Al₁-LDH (g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH) was successfully synthesized by ultrasonic method. The synthesized catalysts were characterized by means of XRD, TG, FT-IR, N₂-adsorption-desorption. The characterization results indicate that the synthesized sample has typical hydrotalcite structure and good thermal stability. The g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH materials were employed as catalysts

收稿日期:2020-10-15。

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(21878027);江苏省高校自然科学基金重大资助项目(18KJA150001);江苏省产业前瞻与共性关键技术竞争资助项目(BE2017088)。

作者简介:柳娜(1979—),女,河南南阳人,硕士,讲师。通信联系人:薛冰(1978—),E-mail: xuebing@cczu.edu.cn

引用本文:柳娜,王军,路珊,等. g-C₃N₄改性 MgAl 水滑石催化酯交换合成碳酸乙烯酯[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(2): 37-42.

for the synthesis of ethylene carbonate (EC) via transesterification between dimethyl carbonate (DMC) and ethylene glycol (EG). The influences of reaction conditions on catalytic performance have been investigated. Under the reaction conditions of molar ratio of ester to alcohol of 1 : 1, 1% weight percentage of catalyst in terms of DMC, reaction temperature of 100 °C, and reaction time of 4 h, the highest EC yield (55%) was achieved. Furthermore, the catalyst could be reused for at least five times without any significant loss of catalytic activity.

Key words: coprecipitation method; hydrotalcite; $g\text{-C}_3\text{N}_4$; transesterification; ethylene carbonate

碳酸乙烯酯(EC)是一种性能优良的有机溶剂,广泛应用于锂电池电解液和有机中间体的合成^[1-4]。EC的工业化生产主要有光气法、环氧乙烷与 CO_2 反应合成法、酯交换法等^[5]。传统工艺是通过乙二醇与光气合成的,但由于毒性和不安全的反应物等因素,该工艺已被逐渐淘汰。此外,环氧乙烷与 CO_2 法生产EC是目前常用的方法,李杨等^[6]以溴化四乙铵为催化剂,在5.5 MPa, 180 °C下反应2 h, EC收率可以达到98%。但该路线催化剂多为均相催化剂,存在反应过程中产生大量废液,环境污染较大,耗水量大和高反应压力的问题。近年来,以DMC和EG为原料在固体碱催化剂作用下合成EC是一种较为新型的合成路线。此工艺具有产物选择性高、原料价廉等优点。胡斌等^[7]以二丁基二月桂酸锡为催化剂,在二甲苯溶剂中,经过甲苯磺酸催化预聚、锡粉催化高温解聚得到相应的环状碳酸酯,EC收率可以达到77%。但该工艺存在所需催化剂比较复杂,反应温度较高,反应过程繁多等问题。在众多固体碱催化剂中,水滑石具有良好的稳定性、成本低、反应条件温和且环境友好等优点^[8-10],但水滑石材料本身稳定性较差。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有成本低、化学稳定性高等优点,并且与水滑石具有层状材料的相似性,通过 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 改性可进一步提高水滑石的化学稳定性。曹乐乐等^[11]通过原位合成法制备出 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnCr-LDH}$ 催化剂。NAYAK等^[12]通过浸渍法制备出 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NiFe-LDH}$ 催化剂。但此类制备方法很难得到分散性良好的催化剂。

为了得到分散性较好的负载型催化剂,本文以共沉淀法制备的 MgAl-LDH 作为前驱体,通过超声法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 改性 MgAl 水滑石固体碱催化剂,并考察其在DMC与EG酯交换反应过程中的催化性能,表现出良好的催化效果。该固体碱催化剂制备方法及其在合成EC中的应用尚鲜见报道。

1 实验材料与方法

1.1 材料与仪器

六水合硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),九水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),二氰二胺,NaOH, Na_2CO_3 ,DMC,EG,均为分析纯。

X射线粉末衍射仪,D/Max 2500PC,日本;物理吸附分析仪,ASAP2020,美国;傅里叶变换红外光谱仪,TENSOR27,美国;化学吸附仪,CHENBET-3000,美国;热重分析仪,Setaram,法国。

1.2 催化剂制备

1.2.1 $\text{Mg}_3\text{Al}_1\text{-LDH}$ 前驱体制备

首先称取7.7 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,3.8 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,溶于50 mL去离子水,再称取5.3 g Na_2CO_3 和4.0 g NaOH分别溶于100 mL和50 mL去离子水中,将混合盐溶液和NaOH溶液分别倒入恒压滴液漏斗,以恒速将混合盐溶液滴入有 Na_2CO_3 溶液的四口烧瓶中,滴加NaOH控制溶液pH在10左右,滴加完毕,强力搅拌8 h,陈化过夜,随后用去离子水洗涤至中性,所得固体在100 °C下干燥12 h,

得 Mg₃Al₁-LDH 前驱体。

1.2.2 g-C₃N₄和 g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH 催化剂的制备

将二氰二胺放入带盖子的坩埚之中,再放入马弗炉中,在 550 °C 下焙烧 3 h,得到淡黄色固体 g-C₃N₄。

使用超声法制备所需催化剂。在烧杯中加入 40 mL 去离子水,随后加入 1.0 g Mg₃Al₁-LDH,一定量的 g-C₃N₄,放入超声波清洗器中超声 2 h,随后取出,在 100 °C 下干燥过夜,研磨成粉,得到系列 x g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH 催化剂,其中 x 取值 10,30,50,80,100,分别代表 g-C₃N₄ 的质量分数为 10%,30%,50%,80%,100%。

1.3 催化剂评价

DMC 与 EG 的酯交换反应在常压玻璃反应器中进行。将 9 mL DMC,6 mL EG,一定量催化剂加入到 50 mL 单口烧瓶中,在不同温度下磁力搅拌反应一定时间,产物使用 SP-6890 型气相色谱仪进行分析,色谱柱为 SE-54 毛细管柱,FID 检测器。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH 的 XRD 表征如图 1 所示。由图可见,g-C₃N₄在 $2\theta = 11.3^\circ, 28.1^\circ$ 出现 2 个明显的特征峰,分别对应着(100)和(002)晶面。Mg₃Al₁-LDH 在 $2\theta = 11.6^\circ, 23.4^\circ$ 出现 2 个强衍射峰,归属于 LDHs 类材料的(003)(006)晶面。在 g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH 中出现了二者单一材料的所有特征峰,并没有出现其他杂峰,表明二者紧密的结合在了一起,形成了均一稳定的复合材料^[13-14]。由于水滑石结构的特征峰保持完好,因此 g-C₃N₄改性对水滑石结构没有明显影响。

g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH 的 TG 表征结果如图 2 所示。由图可知,在 450 °C 之前 Mg₃Al₁-LDH 出现明显失重(约为 45.5%),50g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH 在 550 °C 前失重约为 31%,归属于类水滑石表面吸附水和层板间水分子以及层间-OH 以及大部分-CO₃²⁻的脱除^[15]。负载 g-C₃N₄之后,在 550 °C 之前 50g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH 在热分解过程中的质量损失比 Mg₃Al₁-LDH 大幅降低,表明负载 g-C₃N₄之后,催化剂的热稳定性大大提高。50g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH 在 550 °C 之后质量损失开始大幅增加,这可能是由于所负载的 g-C₃N₄ 高温分解导致。

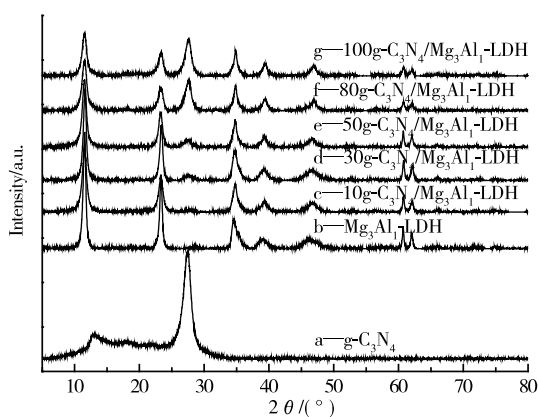


图 1 g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH

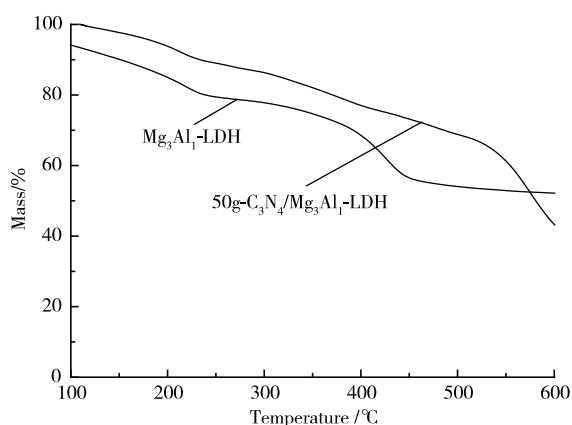


图 2 g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH 的 TG 图

Fig.2 TG patterns of g-C₃N₄/Mg₃Al₁-LDH

$g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$ 的 FT-IR 表征结果如图 3 所示。由图可见, $g-C_3N_4$ 在 $3\ 200\ cm^{-1}$ 附近较宽的谱带为吸附的水分子, 在 $1\ 700\sim1\ 200\ cm^{-1}$ 处的归属于芳香型 CN 杂环结构。此外, $810\ cm^{-1}$ 处较强的吸收峰为 $g-C_3N_4$ 材料中三均三嗪结构的变形振动(呼吸模式)^[16]。 Mg_3Al_2-LDH 在 $430\sim670\ cm^{-1}$ 附近的谱带归属于镁氧铝键($Mg-O-Al$)的伸缩振动, 在 $1\ 389\ cm^{-1}$ 处的归属于 LDHs 中 $C-O$ 的反对称伸缩振动, 在 $1\ 646\ cm^{-1}$ 处归属于层间吸附水的 $O-H$ 弯曲振动, 在 $3\ 490\ cm^{-1}$ 处的吸收峰为 LDHs 层间水分子和层板吸附水中 $O-H$ 的伸缩振动^[17]。在 $g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$ 中, 随着 $g-C_3N_4$ 负载量增加, 逐渐出现 $g-C_3N_4$ 的吸收峰, 但谱带与 Mg_3Al_2-LDH 基本表现一致, 未破坏类水滑石的结构。

$g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$ 样品的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布如图 4 所示。相应的比表面积和孔结构参数列于表 1 中。从图中可以看出, $g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$ 样品均呈现 IV 型吸附等温线和 H3 型滞后环^[12], 表明样品中存在狭缝型孔, 属于一种片层介孔结构。从表 1 中可以看到, 与载体 Mg_3Al_2-LDH 相比, $g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$ 催化剂的比表面积、孔径和孔体积均持续下降。BET 比表面积与孔体积的下降随 $g-C_3N_4$ 负载量的增加而增加, 表明沉积在表面的 $g-C_3N_4$ 阻塞了部分孔的入口。

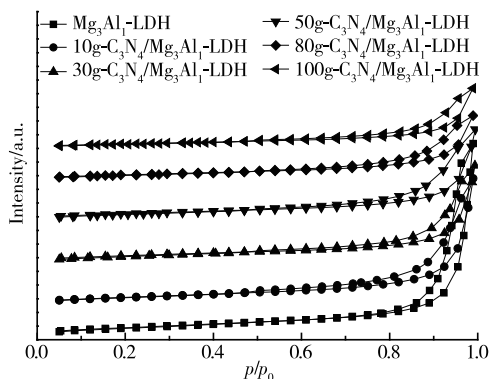
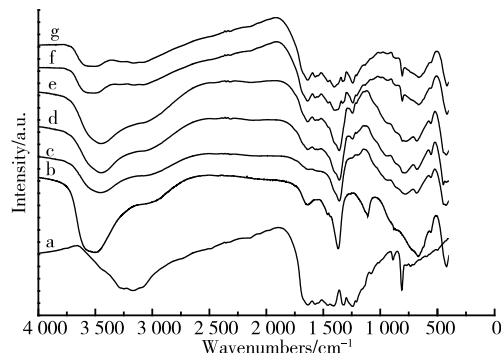


图 4 $g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$ 的 N_2 -吸脱附图
Fig.4 N_2 adsorption-desorption profile of $g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$



说明: a— $g-C_3N_4$; b— Mg_3Al_2-LDH ; c— $10g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$; d— $30g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$; e— $50g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$; f— $80g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$; g— $100g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$ 。

图 3 $g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$ 的 FT-IR 图

Fig.3 FT-IR spectras of $g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$

表 1 $g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$ 的织构参数

Table 1 Texture parameter of $g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$

序号	催化剂	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔径/ nm	孔体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
1	Mg_3Al_2-LDH	79	28	0.55
2	$10g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$	67	22.2	0.36
3	$30g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$	60	18.8	0.28
4	$50g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$	56	18.7	0.26
5	$80g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$	51	14.9	0.19
6	$100g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$	40	17.5	0.17

2.2 催化性能评价

以 DMC 和 EG 的酯交换反应作为目标反应对制备的催化剂进行催化性能测试, 见表 2。在没有催化剂的情况下进行了空白实验, DMC 转化率仅为 3%。同样, 使用 Mg_3Al_2-LDH , DMC 转化率为 30%。由此可见, Mg_3Al_2-LDH 作为固体碱可以促进 DMC 和 EG 的酯交换反应, 但活性较低。通过超声分散制备的 $g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$ 催化剂在反应中表现出明显的催化活性。碱催化反应中比表面积与孔体积是催化过程中较为重要的部分, 根据催化剂织构参数结果(表 1), $50g-C_3N_4/Mg_3Al_2-LDH$ 比表面积与孔体积数值均不是最优, 这可能是由于负载的 $g-C_3N_4$ 表面丰富的未缩聚的端氨基和桥联 N 等碱性位增强了催化剂的碱强度, 随着 $g-C_3N_4$ 负载量的增加, DMC 转化率先增加后减小, 当 $g-C_3N_4$ 负载量为

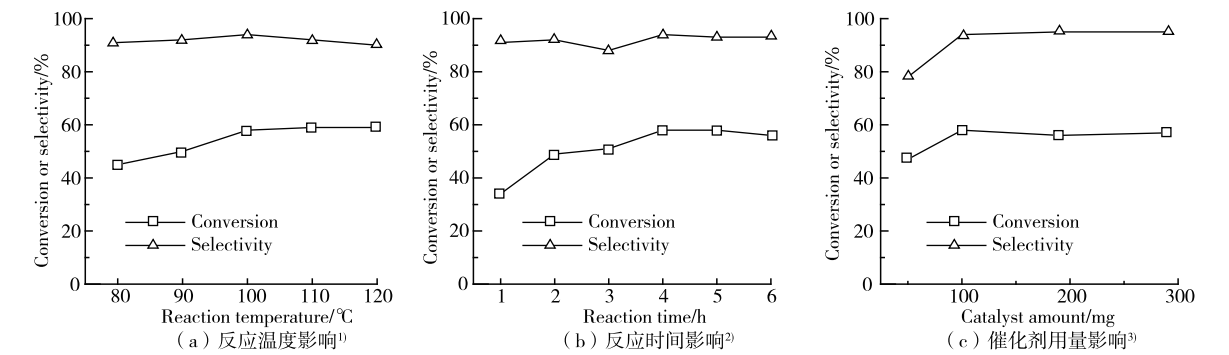
50%时,DMC 转化率达到最大值 45%。这是由于 g-C₃N₄ 过度负载会导致催化剂酸强度的增加以及碱强度的下降。

反应条件对酯交换过程的影响如图 5 所示。由图 5(a)可见,随着反应温度的增加,催化活性持续增加,在反应温度为 80 ℃ 时,EC 收率为 41%。随着反应温度进一步提高,催化活性显著提高。100 ℃ 时 EC 收率达到 55%。继续升高温度,DMC 转化率趋于稳定,EC 选择性开始降低,可能是由于高温导致的副产物增加。同样,在反应时间为 1 h 时,EC 收率仅为 31%,随着时间增加,EC 收率显著提高,反应时间为 4 h 时 EC 收率达到最大值 55%。随着反应时间进一步增加,收率几乎不变。此外,催化剂用量增加使反应收率持续增加,当催化剂用量为 100 mg(催化剂质量占 DMC 质量的 1%)时,EC 收率达到最大(55%)。然而,继续增加催化剂用量,催化活性不再增加。综合上述结果,最佳反应温度为 100 ℃,最佳反应时间为 4 h,最佳催化剂用量为 100 mg。

表 2 g-C₃N₄/Mg₃Al₂(OH)₆ LDH 催化性能比较
Table 2 Comparison of catalytic performance of g-C₃N₄/Mg₃Al₂(OH)₆ LDH

序号	催化剂	转化率	选择性
1		3	87
2	Mg ₃ Al ₂ (OH) ₆ LDH	30	96
3	10g-C ₃ N ₄ /Mg ₃ Al ₂ (OH) ₆ LDH	32	92
4	30g-C ₃ N ₄ /Mg ₃ Al ₂ (OH) ₆ LDH	36	90
5	50g-C ₃ N ₄ /Mg ₃ Al ₂ (OH) ₆ LDH	45	91
6	80g-C ₃ N ₄ /Mg ₃ Al ₂ (OH) ₆ LDH	38	87
7	100g-C ₃ N ₄ /Mg ₃ Al ₂ (OH) ₆ LDH	32	90

说明:反应条件为 9 mL DMC,6 mL EG,80 ℃,4 h,0.1 g 催化剂。



说明:1)反应条件为 9 mL DMC,6 mL EG,4 h,0.1 g 50g-C₃N₄/Mg₃Al₂(OH)₆ LDH;2)反应条件为 9 mL DMC,6 mL EG,100 ℃,0.1 g 50g-C₃N₄/Mg₃Al₂(OH)₆ LDH;3)反应条件为 9 mL DMC,6 mL EG,100 ℃,4 h。

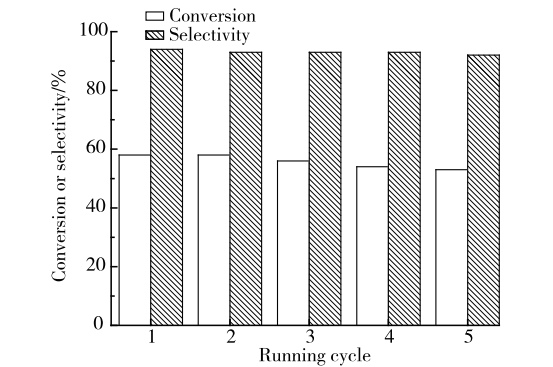
图 5 反应条件对 50g-C₃N₄/Mg₃Al₂(OH)₆ LDH 催化剂上碳酸乙烯酯合成的影响

Fig.5 Effect of reaction conditions on the synthesis of ethylene carbonate on 50g-C₃N₄/Mg₃Al₂(OH)₆ LDH catalyst

以 50g-C₃N₄/Mg₃Al₂(OH)₆ LDH 催化剂为代表,考察了其重复使用性能,如图 6 所示,每次反应之后通过离心回收 50g-C₃N₄/Mg₃Al₂(OH)₆ LDH 催化剂,用无水乙醇洗涤数次,在 100 ℃ 下干燥过夜,然后重新用于下一次循环反应。从图 6 中可以看出,催化剂表现出良好的可回收性,循环使用 5 次后活性没有明显降低,表明样品具有良好的稳定性。

3 结 论

使用共沉淀法和超声法制备的 g-C₃N₄/Mg₃Al₂(OH)₆ LDH 催化剂具有典型的类水滑石层状结



说明:反应条件为 9 mL DMC,6 mL EG,100 ℃,4 h,0.1 g 50g-C₃N₄/Mg₃Al₂(OH)₆ LDH。

图 6 催化剂重复使用性能

Fig.6 Recycling test for catalyst

构,晶相均一,结晶度较高,g-C₃N₄/Mg₃Al₂(OH)₆(NO₃)₂·xH₂O-LDH 催化剂在 DMC 和 EG 酯交换反应中表现出较高的催化活性。通过对反应温度等实验因素的优化,得到了最佳的反应条件,EC 收率达到 55%,并且 5 次循环之后仍然保持较高催化活性。

参考文献:

- [1]SU W Y, SPERANZA G P. Process for preparing alkylene carbonate: US5003084[P]. 1991-03-26.
- [2]谭亚南,何霖,王凯,等. 环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 241-246.
- [3]程牧曦,王凯,何霖,等. 环氧乙烷和二氧化碳酯化制备碳酸乙烯酯反应催化剂[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 274-277.
- [4]杨超. 碳酸乙烯酯合成及其应用的研究[D]. 西安: 西北大学, 2010.
- [5]GOMES C R, FERREIRA D M, VOMSTANTION C J L, et al. Selectivity of the cyclic carbonate formation by fixation of carbon dioxide into epoxides catalyzed by Lewis bases[J]. Tetrahedron Lett, 2008, 49(48): 6879-6881.
- [6]李杨,朱培玉,王延儒. 溴化四乙铵催化合成碳酸乙烯酯反应研究[J]. 南京师范大学学报(工程技术版), 2007, 7(1): 59-62.
- [7]胡斌,卓仁禧,范昌烈. 一种合成环状碳酸酯的新方法[J]. 化学试剂, 1998, 20(6): 355-356.
- [8]ZHANG X, MONTEZ R. Process for preparing carbonate and diol products: US8735608[P]. 2014-05-27.
- [9]GAO B, QI C, LIU Q. Immobilization of quaternary ammonium salts on grafting particle polystyrene/SiO₂ and preliminary study of application performance[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(13): 4159-4165.
- [10]吴青海,任天瑞. 固载化离子液体催化环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯[J]. 过程工程学报, 2012, 12(2): 302-309.
- [11]曹乐乐,梁锦陶,田浩洋,等. g-C₃N₄/ZnCr-LDH 复合材料制备及光催化降解甲基橙废水性能研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(12): 2451-2456.
- [12]NAYAK S, MOHAPATRA L, PARIDA K. Visible light-driven novel g-C₃N₄/NiFe-LDH composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity towards water oxidation and reduction reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(36): 18622-18635.
- [13]LI T T, ZHAO L H, HE Y M, et al. Synthesis of g-C₃N₄/SmVO₄ composite photocatalyst with improved visible light photocatalytic activities in RhB degradation[J]. Appl Catal B, 2013, 129: 255-263.
- [14]兰蒙. 基于层状双金属氢氧化物的巧基杂化催化材料的制备、结构及性能[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [15]BARBERO B P, CADUS L E. V₂O₅-SmVO₄ mechanical mixture: oxidative dehydrogenation of propane[J]. Applied Catalysis A General, 2002, 237(1): 263-273.
- [16]SHI L, WANG F X, LIANG L, et al. In site acid template induced facile synthesis of porous graphitic carbon nitride with enhanced visiblelight photocatalytic activity[J]. Catalysis Communications, 2017, 89: 129-132.
- [17]LOU S, JIA L, GUO X, et al. Synthesis of ethylene glycol monomethyl ether monolaurate catalysed by KF/NaAlO₂ as a novel and efficient solid base[J]. RSC Advances, 2016, 6(9): 6921-6931.

(责任编辑:谭晓荷)