

ZnO 催化草酸二甲酯和无水乙醇酯交换合成草酸二乙酯

李红力¹, 陈芳菊¹, 王自庆^{1,2*}, 王培贤¹,
魏忠^{1,2}, 宋晓玲^{1,2*}

[1. 石河子大学 化学化工学院 新疆兵团化工绿色过程重点实验室, 新疆 石河子 832001; 2. 新疆天业(集团)有限公司, 新疆 石河子 832001]

摘要: 合成了不同形貌的 ZnO 样品, 将其作为催化剂用于催化草酸二甲酯 (DMO) 和无水乙醇 (EtOH) 酯交换法合成草酸二乙酯 (DEO) 反应。采用 XRD、N₂ 低温物理吸附、XPS、SEM 和 CO₂-TPD 对催化剂进行了表征, 讨论了 ZnO 形貌与其催化活性之间的构效关系, 考察了反应条件对 DMO 转化率和 DEO 选择性的影响, 并探究了催化剂重复使用后失活的原因和反应动力学。结果表明, DMO 与无水乙醇的酯交换反应活性与 ZnO 形貌密切相关, 其中, 花状微球 ZnO (ZnO-f) 的催化活性最高, 在最优条件下 [DMO 1.18 g、n(EtOH) : n(DMO)=12 : 1、ZnO-f 用量为 DMO 质量的 2.0%、反应温度 80 °C、反应时间 120 min], DMO 转化率和 DEO 选择性分别为 99.8% 和 75.8%。催化剂循环使用 4 次后, DEO 选择性降至 25.7%, Zn(OH)₂ 的生成导致总碱性位数量急剧下降和氧空位的丧失是催化剂失活的原因。DMO 和无水乙醇在 ZnO-f 表面的酯交换反应活化能为 35.6 kJ/mol, ZnO-f 表面存在的丰富中强碱性位活化了 DMO 和无水乙醇酯交换反应, 强碱性位的存在则会抑制该反应的进行。

关键词: 草酸二甲酯; 酯交换; 催化剂; 形貌; 花状微球 ZnO; 草酸二乙酯

中图分类号: TQ225.24; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 09-1987-09

Synthesis of diethyl oxalate by transesterification of dimethyl oxalate with ethanol over ZnO catalyst

LI Hongli¹, CHEN Fangju¹, WANG Ziqi^{1,2*}, WANG Peixian¹,
WEI Zhong^{1,2}, SONG Xiaoling^{1,2*}

[1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory for Green Process of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, Shihezi University, Shihezi 832001, Xinjiang, China; 2. Xinjiang Tianye (Group) Co., Ltd., Shihezi 832001, Xinjiang, China]

Abstract: ZnO samples, synthesized with different morphologies and characterized by XRD, N₂ low temperature physical adsorption, XPS, SEM and CO₂-TPD, were employed as catalysts for the synthesis of diethyl oxalate (DEO) from transesterification between dimethyl oxalate (DMO) and ethanol (EtOH). The structure-activity relationship between ZnO morphology and its catalytic performance was analyzed, while the influence of reaction conditions on DMO conversion and DEO selectivity were investigated. Moreover, the catalyst deactivation after repeated use and the reaction kinetics were explored. The results showed that the catalytic activity of ZnO samples was closely related to their morphologies, with the flower-like ZnO (ZnO-f) exhibiting the best performance. The DMO conversion rate and DEO selectivity over ZnO-f catalysis reached 99.8% and 75.8%, respectively, under the optimal reaction conditions of DMO 1.18 g, n(EtOH) : n(DMO)=12 : 1, ZnO-f dosage 2.0% of the mass of DMO, reaction temperature 80 °C, and

收稿日期: 2023-08-02; 定用日期: 2023-09-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230628

基金项目: 新疆生产建设兵团强青科技创新领军人才计划项目 (2021CB031); 新疆生产建设兵团区域创新引导计划项目 (2022BB003)

作者简介: 李红力 (2000—), 男, 硕士生, E-mail: lhl24k258@163.com。联系人: 王自庆 (1987—), 男, 副教授, E-mail: wzq20070420@163.com; 宋晓玲 (1970—), 女, 正高级工程师, E-mail: xjty39@163.com。

reaction time of 120 min. The DEO selectivity decreased to 25.7% after four cycles of ZnO catalyst, respectively. The deactivation of the catalyst was attributed to the formation of Zn(OH)₂ phase leading to a sharp decrease in the total number of basic sites and the loss of oxygen vacancies. The transesterification of DMO with ethanol over ZnO-f catalyst displayed an activation energy of 35.6 kJ/mol, and the abundant medium basic sites over ZnO-f contributed to its excellent catalytic activity in the transesterification reaction of DMO with ethanol, while the presence of strong basic sites would inhibit the progress of the reaction.

Key words: dimethyl oxalate; ester exchange; catalysts; morphology; flower-like ZnO microspheres; diethyl oxalate

中国资源现状是富煤、缺油、少气，石油和天然气对外依存度高，因此，以煤替代油气制备清洁燃料和高附加值化工原料对于保障国家能源安全和优化产业结构具有重大的现实意义^[1-3]。在众多转化过程中，煤经合成气制备煤基含氧化学品具有流程短、原子利用率高和碳排放强度低的优点，是煤化工产业多元化、高值化和低碳化发展的重要方向。在政策的推动下，煤经草酸二甲酯（DMO）制乙二醇在国内得到快速发展，到 2020 年，国内 DMO 产量已经达到 8×10^6 t/a^[4]。受石油价格波动的影响，煤制乙二醇行业面临着同质化竞争严重和盈利能力弱的困境。因此，以 DMO 为原料，发展煤制乙二醇联产高附加值精细化学品和新材料已成为化工领域的研究热点。

近年来，研究者不断提出由 DMO 经水解、氨解、羰基化和酯交换等反应来合成酯类化工中间体和新材料的新工艺^[5-7]。其中，以 DMO 为原料经酯交换法合成草酸二乙酯（DEO）、草酸二丁酯（DBO）和草酸二苯酯（DPO）等二烷基草酸酯具有反应流程短、附加值高和绿色环保的优点，部分工艺过程已经实现产业化。WANG 等^[8]、YANG 等^[9]、石磊等^[10]研究发现，在催化剂作用下 DMO 和苯酚经酯交换法合成 DPO 的产率可达 99%。万思玉等^[11]采用基团贡献法对 DMO 和无水乙醇（EtOH）经酯交换法合成 DEO 反应过程热力学和动力学参数进行了计算，发现在 80 °C 温和条件下 DEO 的理论产率接近 90%。采用酯交换法制备 DEO 可很好地克服酯化法强酸催化剂腐蚀和易产生三废的技术缺陷，具有广泛应用前景。DMO 经酯交换工艺生成 DEO 的反应步骤主要包括两步：DMO 生成中间产物草酸甲乙酯（MEO）、MEO 生成 DEO。为提高 DEO 生成速率和产率，DMO 和无水乙醇的酯交换反应过程需要添加高效催化剂。JI 等^[12]考察了 K₂CO₃ 在上述反应中的催化活性，发现在接近常温条件下 DMO 的转化率和 DEO 的选择性分别可达 79.8% 和 69.5%。WANG 等^[13]系统考察了均相碱在酯交换法合成 DEO 反应中的催化性能，发现均相碱阴离子的亲核性能是影响催化活性的主要因素，其中有机碱叔丁

醇钠的反应活性最高，最优条件下 DMO 的转化率为 98.7%，对应的 DEO 选择性为 69.4%，反应的活化能为 34.15 kJ/mol。为消除催化剂残留对 DEO 品质的影响，石磊等^[10]还制备了一种负载型固体碱催化剂 10% MgO-5% Al₂O₃-8% Fe₂O₃/Na-meso-Y（百分数为对应活性组分的质量分数），发现 DMO 最大转化率和 DEO 最高选择性分别可以达到 97% 和 82%。陈芳菊等^[14]系统考察了不同固体催化剂在 DMO 酯交换反应中的催化活性，发现表面富含中等碱性位点的 MgO 在该反应中活性最好，其中棒状 MgO 催化体系中 DMO 的转化率和 DEO 产率最高，可达 97.7% 和 57.7%，且表现出优异的稳定性和可再生性。但与 K₂CO₃ 相比，多相催化剂需要在高温条件下才能够表现出优异活性。因此，开发高效多相催化剂对 DEO 的酯交换法合成的工业化应用依然具有重要价值。ZnO 表面具有丰富的氧缺位，对极性酯类反应物具有很强的亲和力，作为固体碱催化剂在酯交换法合成生物柴油反应中已得到广泛应用^[15-18]。大量的研究发现，不管是作为催化剂还是作为载体，ZnO 在催化反应中表现出明显的形貌效应，即催化剂活性与 ZnO 形貌密切相关^[19-23]。但是，关于 ZnO 作为固体催化剂用于酯交换法合成 DEO 反应的研究鲜见报道。

本文拟通过调控制备工艺来合成一系列不同形貌 ZnO 样品，作为催化剂用于 DMO 和无水乙醇酯交换合成 DEO 反应，采用系列表征手段探讨 ZnO 结构与催化剂活性之间的构效关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

DMO、醋酸锌二水合物 [Zn(OAc)₂·2H₂O]，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；Zn(NO₃)₂·6H₂O，分析纯，上海麦克林生物科技股份有限公司；无水乙醇，分析纯，济南晟瑞化工有限公司；其他试剂均为分析纯，使用前未经任何处理。

X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪（XRD），荷兰 Nalytical 公司；Thermo ESCALAB 250 Xi X 射线光电子能谱仪（XPS），美国 Thermo Fisher Scientific

公司; Autosorb-iQ-C 全自动物理/化学吸附分析仪, 美国 Quantachrome Instruments 公司; SU8010 扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; GC-2014 气相色谱仪, 日本 Shimadzu 公司; AMI-300lite 化学吸附仪, 美国 Altamira Instruments 公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 片状 ZnO (ZnO-s) 的制备

将 2.40 g (0.06 mol) NaOH 和 5.95 g (0.02 mol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于 50 mL 去离子水中, 搅拌至分散均匀。将所获得的混合物转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 并在 120 °C 下保持 12 h, 然后自然冷却到室温, 过滤得到沉淀并先后使用去离子水和无水乙醇洗涤至中性, 然后将其在 80 °C 下干燥 12 h, 得到约 1.00 g 白色粉末状 ZnO-s, 产率在 60%~70% 之间。

1.2.2 花状微球 ZnO (ZnO-f) 的制备

采用液相共沉淀法制备 ZnO-f。将 0.88 g (4 mmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 2.06 g (8 mmol) 柠檬酸钠溶于 60 mL 去离子水中, 快速搅拌至透明。在搅拌条件下缓慢加入 0.60 g (15 mmol) NaOH, 将得到的白色悬浮液在室温下继续搅拌 3 h。将过滤得到的沉淀先后使用去离子水和无水乙醇洗涤多次至中性, 最后将沉淀在 80 °C 下干燥 12 h, 得到约 0.20 g 白色粉末状 ZnO-f, 产率在 60%~70% 之间。

1.2.3 片花状 ZnO (ZnO-g) 的制备

将 2.74 g (12.5 mmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 2.40 g (12.5 mmol) 柠檬酸在搅拌条件下缓慢加入到 60 mL 浓度为 1 mol/L 的 NaOH 水溶液中, 后继续搅拌 30 min。将获得的混合物转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 并在 160 °C 下保持 5 h, 然后自然冷却到室温。过滤得到的沉淀先后使用去离子水和无水乙醇洗涤沉淀至中性, 最后在 80 °C 下干燥 12 h, 约 0.70 g 白色粉末状的 ZnO-g, 产率约 70%。

1.2.4 棒状 ZnO (ZnO-b) 的制备

采用水热法制备 ZnO-b。将 8.00 g (0.2 mol) NaOH 和 4.39 g (0.02 mol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置于 50 mL 体积分数为 20% 的无水乙醇水溶液中, 搅拌至分散均匀。将获得的混合物转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 并在 200 °C 下保持 5 h, 然后自然冷却到室温, 过滤得到的沉淀先后使用去离子水和无水乙醇洗涤沉淀至中性, 最后将沉淀在 80 °C 下干燥 12 h, 得到约 1.00 g 白色粉末状的 ZnO-b, 产率在 60%~70% 之间。

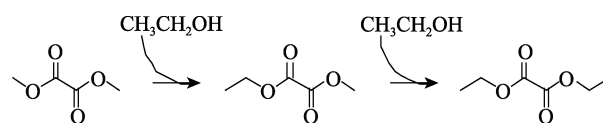
1.3 测试与表征

XRD 测试: 采用 Cu K_α 射线, 工作电压 40 kV, 工作电流 45 mA, 扫描速率 10 (°)/min, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$, 采用谢乐公式计算 ZnO 晶粒尺寸。N₂

低温物理吸附-脱附测试: 采用全自动物理/化学吸附分析仪测试 ZnO 催化剂的比表面积、孔容和孔径分布, 称取 50 mg 样品, 经 250 °C 真空脱气预处理 3 h, 在液氮下进行吸附-脱附实验, 样品的比表面积采用 BET 方程计算求得, 孔容取相对压力 (p/p_0) = 0.99 时相应的吸附体积, 孔径分布曲线由 BJH 法求出。催化剂形貌和微观结构通过 SEM 表征, 测试电压 15.0 kV, 放大倍数 $1.0 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^4$ 倍。催化剂表面元素组成和化学状态变化使用 XPS 测试。数据分析处理使用 Avantage 软件, 针对外部碳源的 C 1s 信号校正每个元素的结合能 (C 1s=284.8 eV)。ZnO 表面碱性位强度和数量采用化学吸附仪进行 CO₂-TPD 测试: 将 100 mg 样品放入 U 型管, 在 He 气流中将温度升至 500 °C, 并在该温度下吹扫样品 1.5 h, 以脱除吸附在样品表面的杂质, 然后在 He 气氛中降温至 50 °C, 而后切换为 CO₂ 恒温下吸附 1.0 h。先用 He 将 ZnO 表面物理吸附的 CO₂ 吹扫除去, 再以 10 °C/min 的速率升温至 750 °C, 记录 ZnO 表面 CO₂ 脱附情况。

1.4 催化剂活性评价

DMO 和无水乙醇的酯交换反应过程如下:



催化剂的评价是在催化反应精馏装置中完成, 将 $n(\text{EtOH}) : n(\text{DMO})=2 : 1 \sim 16 : 1$ 的无水乙醇和 DMO 加入到 100 mL 三口瓶中 [工艺优化中 DMO 用量为 1.18 g (0.01 mol), 催化剂重复使用性能和动力学测试中 DMO 用量为 7.08 g (0.06 mol)], 将温度升高至设定温度 ($\theta=40\sim90$ °C), 搅拌均匀后加入催化剂, 其中, ZnO 用量 (以 DMO 的质量计, 下同) 为 0.1%~2.5%。在设定温度下反应一段时间 ($t=10\sim150$ min) 后停止反应。固定 $n(\text{EtOH}) : n(\text{DMO})=10 : 1$ 、 $\theta=70$ °C、 $t=60$ min, 考察不同 ZnO 用量对 DMO 转化率和 DEO 选择性的影响; 固定 ZnO 用量为 2.0%、 $\theta=70$ °C、 $t=60$ min, 考察不同 $n(\text{EtOH}) : n(\text{DMO})$ 对 DMO 转化率和 DEO 选择性的影响; 固定 ZnO 用量为 2.0%、 $n(\text{EtOH}) : n(\text{DMO})=12 : 1$ 、 $t=60$ min, 考察不同反应温度对 DMO 转化率和 DEO 选择性的影响; 固定 ZnO 用量为 2.0%、 $n(\text{EtOH}) : n(\text{DMO})=12 : 1$ 、 $\theta=80$ °C, 考察不同反应时间对 DMO 转化率和 DEO 选择性的影响。重复使用性能测试在最佳工艺条件下进行。

以配有毛细管柱和 FID 检测器的气相色谱仪对产物的组成进行定量分析。以四氢呋喃 (THF) 为内标物, 通过内标法计算 DMO 转化率和 DEO 选择

性，计算公式如下所示：

$$\text{DMO转化率}/\% = \frac{n_{\text{MEO}} + n_{\text{DEO}}}{n_{\text{MEO}} + n_{\text{DEO}} + n_{\text{DMO}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{DEO选择性}/\% = \frac{n_{\text{DEO}}}{n_{\text{MEO}} + n_{\text{DEO}}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{DEO产率}/\% = \text{DMO转化率} \times \text{DEO选择性} \quad (3)$$

式中： n_{DMO} 、 n_{DEO} 和 n_{MEO} 分别代表产物中 DMO、DEO 和 MEO 的物质的量，mol。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为采用不同方法合成 ZnO 样品的 XRD 谱图。

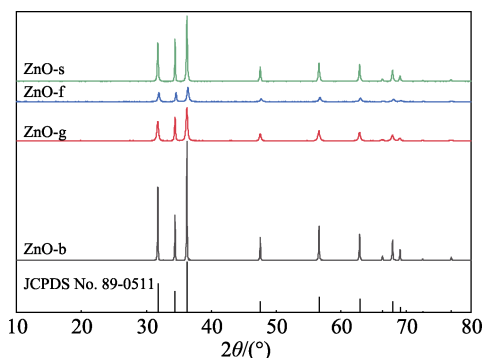


图 1 ZnO 样品的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of ZnO samples

由图 1 可以发现，不同方法获得的 ZnO 样品的衍射峰一致，均与 ZnO 的标准谱图 (JCPDS No. 89-0511) 能很好地吻合。对比不同 ZnO 样品的 XRD 衍射峰强度可以发现，ZnO-b 的衍射峰强度最高，说明其具有最高的结晶度。

采用谢乐公式对不同形貌 ZnO 样品的晶粒尺寸进行了计算，结果见表 1。

表 1 ZnO 样品的结构参数及粒径

Table 1 Texture parameters and grain size of ZnO samples

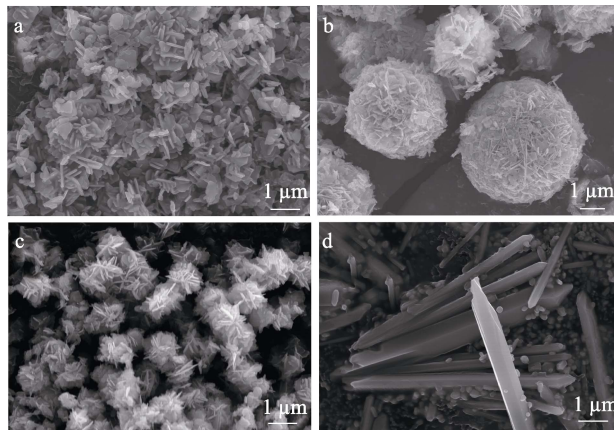
样品	晶粒尺寸/nm	比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	孔径/nm
ZnO-s	59.7	11.2	0.046	19.0
ZnO-f	33.4	7.2	0.030	18.4
ZnO-g	37.8	13.8	0.079	22.9
ZnO-b	60.7	16.7	0.053	10.9

由表 1 可以发现，不同 ZnO 样品的晶粒尺寸大小顺序为 ZnO-b>ZnO-s>ZnO-g>ZnO-f，其中 ZnO-f 的晶粒尺寸最小，为 33.4 nm，较小的晶粒尺寸可能有利于暴露其活性位点，从而增加催化活性^[24]。

2.2 SEM 分析

图 2 为不同方法获得 ZnO 样品的 SEM 图。由图 2 可以发现，采用不同方法获得的 ZnO 样品呈现出不同形貌，ZnO-s 为片状体堆叠形态；ZnO-f 的

ZnO 蜷缩形成花状微球形貌，平均直径为 3 μm；ZnO-g 则为片状体聚集成的花状形貌，对应平均直径约为 1.0 μm；ZnO-b 呈现棒状形态，其平均长度在 5~10 μm 之间，对应平均宽度约为 1.0 μm。



a—ZnO-s; b—ZnO-f; c—ZnO-g; d—ZnO-b
图 2 ZnO 样品的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of ZnO samples

2.3 N₂ 低温物理吸附分析

为了进一步了解不同形貌 ZnO 样品的结构性能，采用 N₂ 低温物理吸附对不同形貌 ZnO 样品的结构性能进行了测试，结果见表 1。由表 1 可以发现，采用水热法制备的 ZnO-b 表现出最大的比表面积，可以达到 16.7 m²/g，分别是 ZnO-f、ZnO-s 和 ZnO-g 比表面积的 2.3、1.5 和 1.2 倍。同时，ZnO-g 的孔容可以达到 0.079 cm³/g，明显大于其他形貌 ZnO。

2.4 CO₂-TPD 分析

采用 CO₂-TPD 技术对 ZnO 样品表面碱性位强度和数量进行了测试，结果见图 3 和表 2。

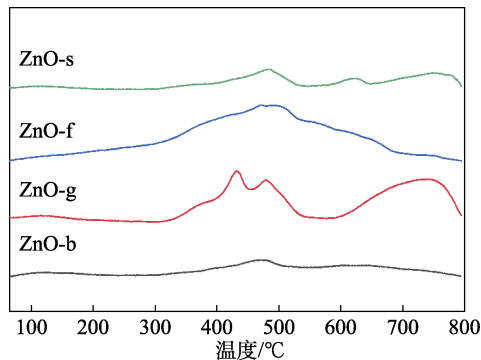


图 3 ZnO 样品的 CO₂-TPD
Fig. 3 CO₂-TPD profiles of ZnO samples

酯交换反应为典型的碱催化过程，催化剂活性主要受催化剂表面碱性位强度和数量的影响^[25-26]，根据文献^[27]，氧化物的 CO₂-TPD 曲线中在 <200、200~450 和 >450 °C 范围内，CO₂ 的脱附分别来自于弱碱性、中强碱性位和强碱性位，碱性位数量可以

用 CO₂ 的脱附量来表示。

由图 3 和表 2 可见, ZnO 样品表面碱性位强度和数量与其形貌密切相关。4 种形貌 ZnO 表面的碱性位数量从大到小的顺序均符合强碱性位、中强碱性位和弱碱性位, 且 4 种催化剂弱碱性位数量占总碱性位数量的百分比均 < 10%, 所以 4 种形貌 ZnO

表面主要为中强和强碱性位, 其中, 中强碱性位源于 Zn²⁺-O²⁻ 电子对, 而强碱性位则是由 O²⁻ 导致的^[28]。但是不同 ZnO 表面碱性位浓度明显不同, 如 ZnO-f 表面中强碱性位数量明显高于其他形貌样品, 其表面中强碱性位数量分别是 ZnO-g、ZnO-s 和 ZnO-b 的 2.2、6.2 和 6.1 倍。

表 2 形貌对 ZnO 样品表面氧空位相对质量分数、碱性位强度、数量和催化活性的影响

Table 2 Influence of morphology on oxygen vacancy relative mass fraction, basic site strength, number and catalytic activity on the surface of ZnO samples

样品	氧空位相对质量分数/%	催化剂碱性位数量/($\mu\text{mol/g}$)			催化剂活性		
		弱碱性位	中强碱性位	强碱性位	DMO 转化率/%	DEO 选择性/%	DEO 产率/%
ZnO-s	16.3	2.70	11.27	29.15	84.2	25.7	21.6
ZnO-f	46.6	8.14	70.32	94.71	97.7	53.2	52.0
ZnO-g	35.6	3.54	31.73	78.04	24.5	6.0	1.5
ZnO-b	16.3	4.66	11.55	34.32	54.5	11.2	6.1

2.5 XPS 分析

图 4a 为 4 种形貌 ZnO 催化剂的 XPS 全谱。

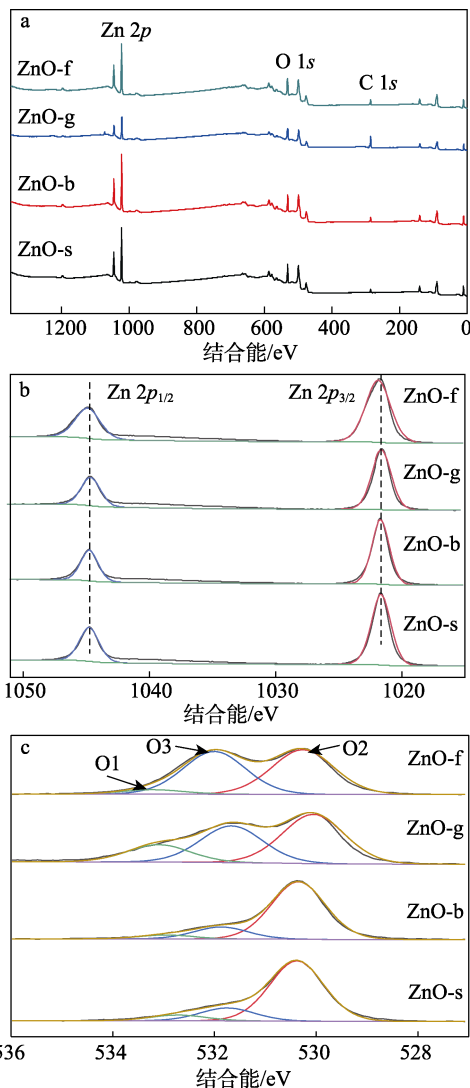


图 4 ZnO 样品的 XPS 全谱 (a)、Zn 2p (b) 和 O 1s (c) 高分辨率 XPS 谱图

Fig. 4 XPS full spectra (a) and high-resolution XPS spectra of Zn 2p (b) and O 1s (c) of ZnO samples

由图 4a 可以发现, 合成催化剂中含 Zn 和 O 元素, 与目标催化剂的元素组成一致, 无杂质存在。图 4b 为 Zn 2p 的高分辨率 XPS 谱图。由图 4b 可以发现, 结合能 1021.5 和 1044.8 eV 处的两个峰, 分别为 Zn²⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}, 表明样品中的 Zn 元素均表现为 +2 价^[18]。图 4c 为 ZnO 样品结构中 O 1s 的高分辨率 XPS 谱图。由图 4c 可以发现, 4 种 ZnO 样品表面均含有 3 种 O 物种, 结合能为 532.8 eV 处的峰是 ZnO 表面吸附羟基中 O 的特征峰, 而 530.2 和 531.8 eV 则分别为 ZnO 中的晶格氧和氧空位^[29]。根据文献^[30-31], ZnO 表面氧空位的相对质量分数 (m_{v_0}) 可以通过公式 $m_{v_0}/\% = A_{O_3}/(A_{O_1} + A_{O_2} + A_{O_3}) \times 100$ 计算获得, A_{O_1} 、 A_{O_2} 和 A_{O_3} 分别代表羟基氧 (O1)、晶格氧 (O2) 和氧空位 (O3) 对应峰的面积 (图 4c), 计算结果如表 2 所示。由表 2 可以发现, ZnO-f 表面氧空位的相对质量分数为 46.6%, 明显大于其他形貌 ZnO。

表 2 还列出了不同形貌 ZnO 催化 DMO 和无水乙醇酯交换反应合成 DEO 的性能。

由表 2 可以发现, 在 ZnO 用量 2.0%、 $n(\text{EtOH}) : n(\text{DMO}) = 10 : 1$ 、70 °C 条件下反应 60 min, 不同形貌 ZnO 在 DMO 和无水乙醇酯交换合成 DEO 反应中的催化活性 (DMO 转化率和 DEO 选择性) 由高到低顺序为 ZnO-f > ZnO-s > ZnO-b > ZnO-g。以 ZnO-f 为催化剂, DMO 转化率可以达到 97.7%, DEO 选择性可以达到 53.2%。而以 ZnO-g 为催化剂, DMO 转化率和 DEO 选择性只有 24.5% 和 6.0%。酯交换反应为典型碱催化反应过程, 产物产率主要与催化剂表面碱性强度和数量有关^[25], 但从表 2 可以发现, DMO 转化率和 DEO 选择性与弱碱性位数量无明显关系, 说明弱碱性并非 DEO 酯交换合成反应的活性位。

2.6 催化活性分析

2.6.1 催化剂筛选

参照文献^[32-35], 采用偏相关分析法分别考察

了中强碱性位和强碱性位数量与 DEO 产率之间的关系, 结果如图 5 所示。

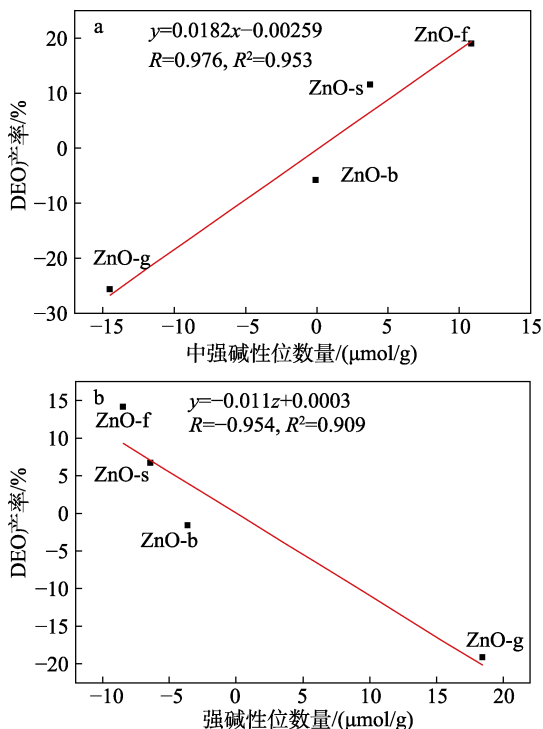


图 5 碱性位数量与 DEO 产率的偏回归分析图
Fig. 5 Partial regression analysis of basic sites number and DEO yield

由图 5a 明显可以发现, 中强碱性位数量与 DEO 产率之间呈现出明显的正相关, 也就是说, 催化剂表面中强碱性位有利于目标产物 DEO 的生成。由图 5b 可见, 催化剂表面强碱性位数量与 DMO 产率之间为负相关, 强碱性位的存在则会抑制反应的进行, 降低 DEO 的产率。结果表明, ZnO 表面的中强碱性位是 DMO 和无水乙醇酯交换反应的活性位, 而强碱性位则会抑制反应的进行, 与近期对固体催化剂体系研究获得的结论一致^[14]。

2.6.2 反应条件优化

以 ZnO-f 为催化剂, 考察反应条件对 DMO 转化率和 DEO 选择性的影响, 结果见图 6。

从图 6a 可以发现, 当 ZnO 用量由 0.1% 增至 1.5% 时, DMO 转化率和 DEO 选择性均快速上升, 当 ZnO 用量为 2.0% 时, DMO 转化率和 DEO 选择性达到最大, 分别为 97.7% 和 53.3%, 继续增加 ZnO 用量, DMO 转化率和 DEO 选择性不再发生变化。这是由于催化剂质量增加使反应活性位数量升高, 增加了反应物与活性位接触的机会。但催化剂过量时会发生团聚, 使反应活性位点和原料二者之间的传质阻力增大^[36]。因此, 选择 ZnO 用量为 2.0% 作为最佳催化剂用量。

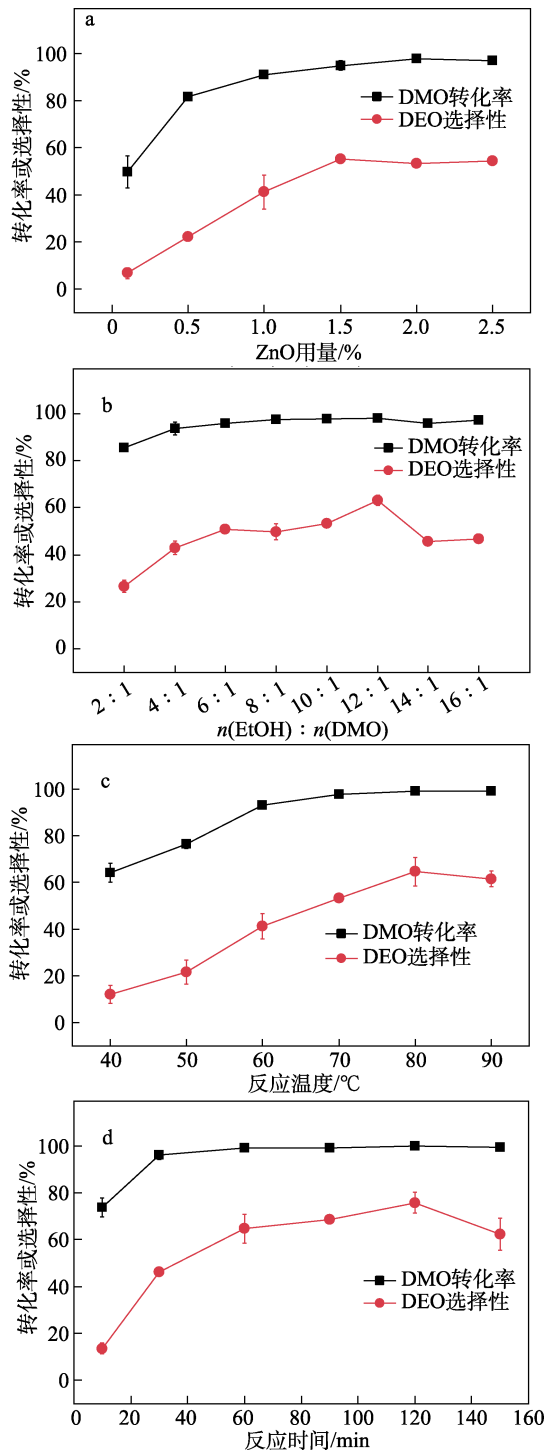


图 6 反应条件对 DMO 转化率和 DEO 选择性的影响
Fig. 6 Effects of reaction conditions on DMO conversion rate and DEO selectivity

从图 6b 可以发现, 当 $n(\text{EtOH}) : n(\text{DMO})$ 从 2 : 1 增加到 12 : 1 时, DMO 转化率和 DEO 选择性分别由 85.4% 和 26.7% 快速增加到 98.1% 和 63.1%, 继续增加无水乙醇用量 [$n(\text{EtOH}) : n(\text{DMO}) = 14 : 1 \sim 16 : 1$], DMO 的转化率无明显变化, 但 DEO 选择性略有下降。酯交换反应为典型对峙反应, 增加反应物无水乙醇物质的量有利于反应的正向移动; 但当反应接近平衡浓度时, 受热力学平衡限制, 反

应物和产物浓度不再变化。因此, $n(\text{EtOH}) : n(\text{DMO})=12 : 1$ 为最佳物料配比。

从图 6c 可以发现, 当反应温度由 40 °C 升高到 80 °C 时, DMO 转化率和 DEO 选择性分别由 64.2% 和 12.1% 快速上升到 99.0% 和 64.6%; 继续升高反应温度 ($\theta=90$ °C), 催化反应活性无明显变化。这主要是因为, 反应温度升高可以提升催化剂与反应原料的接触机会, 有利于反应进行, 因此, $\theta=80$ °C 作为酯交换反应最佳温度。

从图 6d 可以发现, 当反应时间由 10 min 延长到 120 min, DMO 转化率和 DEO 选择性分别由 73.7% 和 13.5% 快速上升到 99.8% 和 75.8%; 继续延长反应时间至 150 min, DMO 的转化率无明显变化, 但对应 DEO 的选择性略有降低。因此, 选择 $t=120$ min 为最佳反应时间。

对最优实验条件进行复核, 在以 ZnO-f 为催化剂、 $n(\text{EtOH}) : n(\text{DMO})=12 : 1$ 、 $\theta=80$ °C、 $t=120$ min、ZnO 用量为 2.0% 的条件下, DMO 转化率和 DEO 选择性分别可达 99.8% 和 75.8%, DEO 的产率为 75.6%, 该数值与最近文献报道均相碱催化体系的活性相当^[12-13]。

2.6.3 催化剂重复使用性能

图 7 为 ZnO-f 的重复使用考察结果和循环使用前后的 XRD、CO₂-TPD、XPS 对比结果。通过离心将反应液与催化剂分离, 然后使用无水乙醇对催化剂洗涤 2~3 次, 在 80 °C 下干燥 4 h 后, 完成催化剂的回收。

从图 7a 可以发现, ZnO-f 催化剂循环使用 3 次后, DMO 转化率和 DEO 选择性基本没有降低, 循环 4 次时, DMO 转化率降低了 3.0%, DEO 选择性由 64.2% 快速降低到 25.7%。

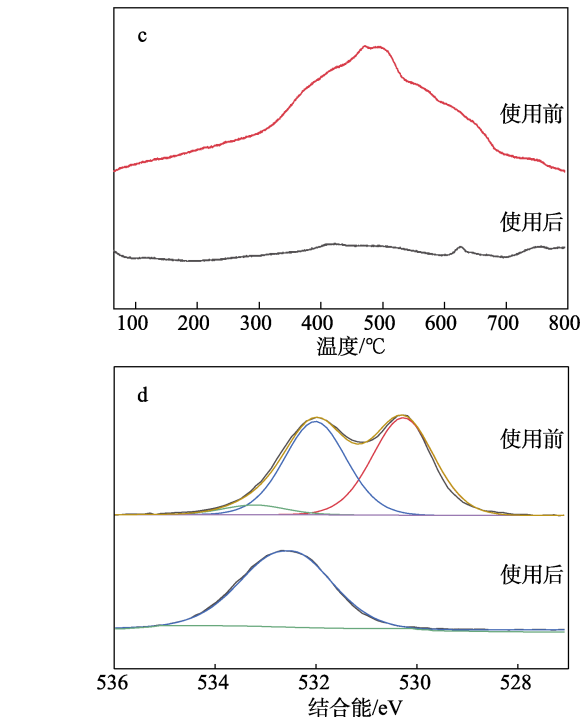
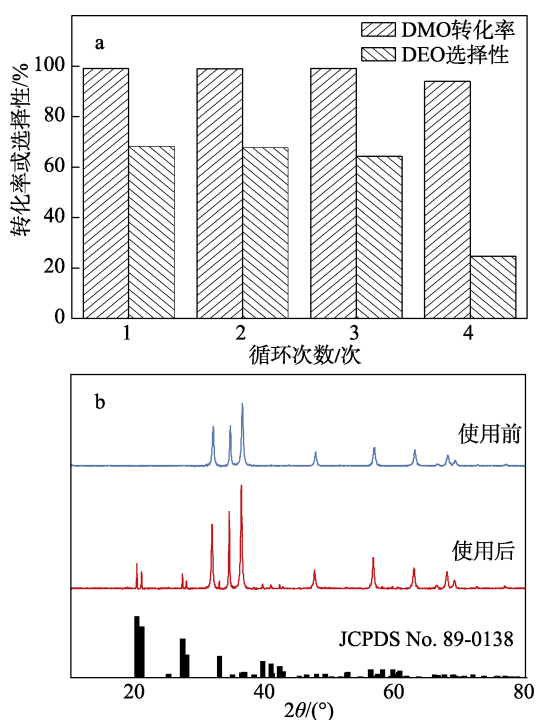


图 7 ZnO-f 重复使用性能 (a) 及其重复使用前后 XRD 谱图 (b)、CO₂-TPD (c) 和 O 1s XPS 谱图 (d)

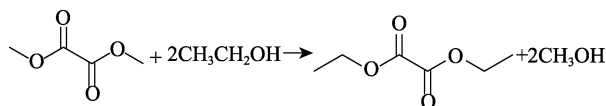
Fig. 7 Reusable performance of ZnO-f (a), XRD patterns (b), CO₂-TPD profiles (c) and XPS O 1s spectra (d) of ZnO-f before and after use

为进一步探究 ZnO-f 活性导致 DEO 选择性快速下降的原因, 采用 XRD 对循环 4 次后的催化剂进行表征 (图 7b) 后发现, 与新鲜 ZnO-f 催化剂相比, 除了 ZnO 的特征衍射峰外, 循环 4 次后催化剂在 $2\theta=20.9^\circ$ 、 27.2° 、 32.9° 等处出现了 Zn(OH)₂ 的特征衍射峰 (JCPDS No. 89-0138), 这可能是 ZnO-f 在回收和重复利用过程中与物料中的水反应所致。

采用 CO₂-TPD 技术对 ZnO-f 重复使用前后表面碱性位强度和数量进行了测试 (图 7c) 发现, 在循环 4 次后, ZnO-f 催化剂的总碱性位数量急剧下降, 总碱性位数量由 173.17 $\mu\text{mol/g}$ 降低到 24.29 $\mu\text{mol/g}$, 碱性位数量的急剧下降可能是重复使用后活性大幅下降的主要原因。由反应前后催化剂 O 1s 的 XPS 谱图 (图 7d) 可以发现, 在重复使用后的催化剂中晶格氧消失。根据文献^[37], Zn(OH)₂ 的 XPS O 1s 谱图在 532 eV 处存在单峰, 进一步佐证了 XRD 结果。因此, ZnO-f 在重复使用后不再具有氧空位, 这是活性下降的另一原因。

2.7 反应动力学探究

DMO 与无水乙醇合成 DEO 的总反应式如下:



该反应的速率方程可写为式 (4):

$$r = -\frac{dc_{\text{DMO}}}{dt} = k(c_{\text{DMO}})^\alpha (c_{\text{EtOH}})^\beta \quad (4)$$

式中： r 为反应速率， $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ ； c_{DMO} 和 c_{EtOH} 分别为反应体系内 DMO 和无水乙醇的浓度， mol/L ； k 为反应速率常数， min^{-1} ； α 、 β 分别为 DMO 和无水乙醇反应级数。

由于反应过程中，反应物料无水乙醇是极过量的，因此，无水乙醇浓度可视为常数，式 (4) 可以写为式 (5)：

$$r = -\frac{dc_{\text{DMO}}}{dt} = k'(c_{\text{DMO}})^\alpha \quad (5)$$

早期大量研究均发现，在 DMO 和无水乙醇酯交换合成 DEO 反应中，反应速率 r 和 DMO 浓度 (c_{DMO}) 成正比，因此，该酯交换反应对反应物 DMO 表现为一级反应^[12-13]，所以式 (5) 中 $\alpha=1$ 。设 DMO 初始浓度为 c_0 ， t 时刻 DMO 对应的浓度为 c_t ，则式 (5) 可以变换为定积分式 (6)：

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = kt \quad (6)$$

t 时刻对应的 DMO 转化率为 x ，因为 $c_t=c_0(1-x)$ ，则式 (6) 可以进一步变换为式 (7)：

$$\ln \frac{1}{1-x} = kt \quad (7)$$

当 DMO 用量 0.06 mol，催化剂用量为 DMO 质量的 1.0%， $n(\text{EtOH}) : n(\text{DMO})=12 : 1$ 时，在不同温度下分别测试了 ZnO-f、ZnO-g、ZnO-b 和 ZnO-s 催化体系中不同 t 时刻对应 DMO 转化率，而后代入式 (7) 进行线性拟合，获得相应温度下 DMO 和无水乙醇酯交换合成 DEO 的速率常数 k ，结果见表 3。

表 3 ZnO 样品的动力学数据
Table 3 Dynamics data of ZnO samples

催化剂	T/K	k/min^{-1}	$E_a/(\text{kJ}/\text{mol})$
ZnO-s	303.15	0.0068	50.6
	308.15	0.0075	
	313.15	0.012	
	318.15	0.0167	
ZnO-f	303.15	0.0125	35.6
	308.15	0.0149	
	313.15	0.0197	
	318.15	0.0239	
ZnO-g	313.15	0.0046	81.7
	318.15	0.008	
	323.15	0.0145	
	328.15	0.0185	
ZnO-b	313.15	0.0046	56.6
	318.15	0.0069	
	323.15	0.0101	
	328.15	0.0122	

该反应的表现活化能可以通过阿伦尼乌斯公式获得，具体公式见式 (8)：

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

式中： k_0 为指前因子， min^{-1} ； E_a 为反应活化能， kJ/mol ； R 为理想气体常数， $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ； T 为反应温度， K 。

图 8 为 $\ln k$ 与 $1/T$ 线性关系拟合结果。由图 8 可知，在 303.15~328.15 K 范围内， $\ln k$ 和 $1/T$ 之间存在良好的线性关系，通过阿伦尼乌斯方程获得不同形貌 ZnO 催化剂体系中 DMO 和无水乙醇酯交换反应的活化能，结果见表 3。

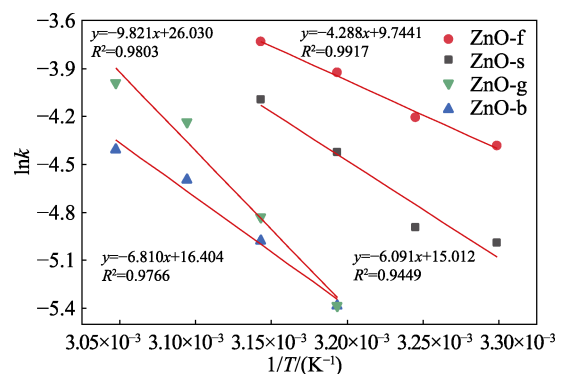


图 8 $\ln k$ 与 $1/T$ 的函数关系图
Fig. 8 Plots of $\ln k$ as a function of $1/T$

由表 3 可以发现，ZnO-f 催化体系中酯交换反应的活化能为 35.6 kJ/mol ，明显小于其他形貌 ZnO 体系中 DMO 和无水乙醇酯交换反应的活化能，与文献报道的均相有机碱催化体系相当^[13]。

3 结论

(1) ZnO 形貌是影响 DMO 与无水乙醇酯交换合成 DEO 反应活性的重要因素，具有花状微球形貌的 ZnO-f 表面丰富的中强碱性位是酯交换反应的活性位，强碱性位的存在则会抑制酯交换反应。

(2) 在 $n(\text{EtOH}) : n(\text{DMO})=12 : 1$ 、 $\theta=80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t=120 \text{ min}$ 、ZnO-f 用量为 2.0% 的最优条件下，DMO 转化率和 DEO 选择性分别可达 99.8% 和 75.8%，与均相碱催化体系的反应活性相当。循环 4 次后，DEO 的选择性由 64.2% 快速降低到 25.7%， $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的生成导致总碱性位数量急剧下降和氧空位的丧失，是催化剂失活的原因。

(3) ZnO-f 催化体系中 DMO 与无水乙醇酯交换合成 DEO 反应活化能为 35.6 kJ/mol ，明显小于其他形貌 ZnO。

参考文献：

[1] ZHAI P, LI Y W, WANG M, et al. Development of direct conversion

- of syngas to unsaturated hydrocarbons based on Fischer-Tropsch route[J]. Chem, 2021, 7(11): 3027-3051.
- [2] RASHID M I, ISAH U A, ATHAR M, *et al.* Energy and chemicals production from coal-based technologies: A review[J]. ChemBioEng Reviews, 2023, 10: 1-12.
- [3] LU Y (鲁旂), WU H F (吴浩飞), JIANG Z D (江志东). Hydrothermal synthesis of Cu-ZnO catalysts for hydrogenation of ethyl acetate[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(5): 988-993.
- [4] CHU G Y (储根云), FAN Y J (范英杰), ZHANG D W (张大伟), *et al.* Progress in key unit technologies and low-carbon integrated processes of coal to ethylene glycol process[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2022, 41(3): 1654-1666.
- [5] TU Z, LU Y, WEI Z Y, *et al.* Development of poly(*n*-alkylene oxalate)s toward a new kind of seawater degradable plastics[J]. Materials Today Sustainability, 2023, 22: 100378.
- [6] ZHANG H X (张红旭), LIU G G (刘蝈蝈), YU J F (俞佳枫), *et al.* Technological advances in the production of high value oxygen-containing chemicals from coal via dimethyl oxalate[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2023, 51: 1-17.
- [7] YAN C (严超). Dibutyl oxalate prepared by transesterification[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2018.
- [8] WANG S P, LIU Y, SHI Y, *et al.* Dispersion and catalytic activity of MoO₃ on TiO₂-SiO₂ binary oxide support[J]. AIChE Journal, 2008, 54(3): 741-749.
- [9] YANG X, MA X B, WANG S P, *et al.* Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over TiO₂/SiO₂: Catalyst screening and reaction optimization[J]. AIChE Journal, 2008, 54(12): 3260-3272.
- [10] SHI L (石磊), YU Y (于悦), ZHAO F X (赵福鑫), *et al.* One-step synthesis of symmetrical oxalate esters from dimethyl oxalate and alcohols: CN108911975A[P]. 2018-11-30.
- [11] WAN S Y (万思玉), SHI L (石磊). Thermodynamic analysis and experimental verification of a new route for direct diethyl oxalate synthesis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2021, 49(1): 121-128.
- [12] JI G J, DING J, ZHONG Q. Microreactor technology for synthesis of ethyl methyl oxalate from diethyl oxalate with methanol and its kinetics[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2020, 98(11): 2321-2329.
- [13] WANG Q, WAN S Y, XIA R, *et al.* Efficient synthesis of diethyl oxalate from transesterification of dimethyl oxalate and ethanol using alkaline catalysts and kinetic studies of transesterification[J]. New Journal of Chemistry, 2023, 47(11): 5510-5518.
- [14] CHEN F J (陈芳菊), FENG J (冯俊), LI J (李进), *et al.* Rod-shaped MgO catalyzed transesterification of dimethyl oxalate to synthesize diethyl oxalate[J]. Natural Gas Chemical Industry (天然气化工—C1化学与化工), 2022, 47(4): 138-144.
- [15] LAMBA N, GUPTA R, MODAK J M, *et al.* ZnO catalyzed transesterification of *Madhuca indica* oil in supercritical methanol[J]. Fuel, 2019, 242: 323-333.
- [16] SALIM S M, IZRIQ R, ALMAKY M M, *et al.* Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for the production of biodiesel by transesterification: Kinetic and thermodynamic studies[J]. Fuel, 2022, 321: 124135.
- [17] SOLIMAN M M A, KARMAKAR A, ALEGRIA E C B A, *et al.* ZnO nanoparticles: An efficient catalyst for transesterification reaction of α -keto carboxylic esters[J]. Catalysis Today, 2020, 348: 72-79.
- [18] MALHOTRA R, ALI A. 5-Na/ZnO doped mesoporous silica as reusable solid catalyst for biodiesel production via transesterification of virgin cottonseed oil[J]. Renewable Energy, 2019, 133: 606-619.
- [19] CHEN H, CUI H S, LYU Y, *et al.* CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts: Effects of ZnO morphology and oxygen vacancy[J]. Fuel, 2022, 314: 123035.
- [20] CHANG T H, LU Y C, YANG M J, *et al.* Multibranch flower-like ZnO particles from eco-friendly hydrothermal synthesis as green antimicrobials in agriculture[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 262: 121342.
- [21] LIN Y, HU H, HU Y H. Role of ZnO morphology in its reduction and photocatalysis[J]. Applied Surface Science, 2020, 502: 144202.
- [22] DUAN Y L, MA J, DAI J N, *et al.* Morphology engineering of ZnO nanostructures for enhanced photocatalytic efficiency of In(OH)₃/ZnO nanocomposite[J]. Applied Surface Science, 2021, 535: 147657.
- [23] VAN EMBDEN J, GROSS S, KITTILSTVED K R, *et al.* Colloidal approaches to zinc oxide nanocrystals[J]. Chemical Reviews, 2022, 123(1): 271-326.
- [24] ZONG X, JIN Y M, LI Y M, *et al.* Morphology-controllable ZnO catalysts enriched with oxygen-vacancies for boosting CO₂ electroreduction to CO[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2022, 61: 102051.
- [25] MARWAHA A, DHIR A, MAHLA S K, *et al.* An overview of solid base heterogeneous catalysts for biodiesel production[J]. Catalysis Reviews, 2018, 60(4): 594-628.
- [26] LIU J, CHEN F, YANG W B, *et al.* Excess soluble alkalis to prepare highly efficient MgO with relative low surface oxygen content applied in DMC synthesis[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 20931.
- [27] SULAIMAN N F, LEE S L, TOEMEN S, *et al.* Physicochemical characteristics of Cu/Zn/ γ -Al₂O₃ catalyst and its mechanistic study in transesterification for biodiesel production[J]. Renewable Energy, 2020, 156: 142-157.
- [28] SHEN T D, ZHANG X F, LIN K Y A, *et al.* Solid base Mg-doped ZnO for heterogeneous catalytic ozonation of isoniazid: Performance and mechanism[J]. Science of the Total Environment, 2020, 703: 134983.
- [29] SUN H, LI H, CHANG X Y, *et al.* Nitrogen-doped carbon supported ZnO as highly stable heterogeneous catalysts for transesterification synthesis of ethyl methyl carbonate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 581: 126-134.
- [30] YU S Y, DONG J S, WANG H, *et al.* High-performance trimethylamine gas sensors based on defect-engineering MOF-derived ZnO nanoclusters with tunable surface oxygen vacancies[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(48): 25453-25462.
- [31] BASKAR G, GURUGULLADEVI A, NISHANTHINI T, *et al.* Optimization and kinetics of biodiesel production from Mahua oil using manganese doped zinc oxide nanocatalyst[J]. Renewable Energy, 2017, 103: 641-646.
- [32] GUO S (郭尚), XU L N (徐莉娜), LI Y T (李艳婷), *et al.* Preparation and property analysis of polypeptides in *Cordyceps militaris*[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(12): 2481-2491.
- [33] HUANG L M (黄路敏), YANG W C (杨维成), LUO Y (罗勇), *et al.* Synthesis of tulobuterol-D9 labeled by stable isotope[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2015, 32(5): 561-564, 597.
- [34] POTNURI R, RAO C S, SURYA D V, *et al.* Utilizing support vector regression modeling to predict pyro product yields from microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of biomass and waste plastics[J]. Energy Conversion and Management, 2023, 292: 117387.
- [35] XU D, ZHANG Z H, HE Z J, *et al.* Machine learning-driven prediction and optimization of monoaromatic oil production from catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic wastes[J]. Fuel, 2023, 350: 128819.
- [36] ZHU J Y, CHEN D Y, WANG Z Q, *et al.* Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate over CaO-SBA-15 catalyst[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 258: 117760.
- [37] DUCHOSLAV J, STEINBERGER R, ARNDT M, *et al.* XPS study of zinc hydroxide as a potential corrosion product of zinc: Rapid X ray induced conversion into zinc oxide[J]. Corrosion Science, 2014, 82: 356-361.