

CaO 和 MgO 差异催化酯交换反应机制

赵井岗¹, 巩志鑫¹, 夏 锐², 王玉鑫¹, 郑 鹏^{1*}, 石 磊^{1,2*}

(1. 沈阳化工大学 特色资源化工与材料教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 2. 新疆至创新材料有限公司, 新疆 石河子 832000)

摘要: 通过实验、密度泛函理论计算、Bader 电荷分析, 系统研究了 MgO 和 CaO 差异催化环状碳酸酯、直链碳酸酯、羧酸酯、草酸酯与多种醇, 以及酯和酯之间的酯交换机制。结果表明, 对于甲醇参与或者生成甲醇的反应体系, CaO 会因活性中间体甲醇钙的形成而快速提升其催化活性, 而 MgO 表面的电子势垒效应导致甲醇较难失去质子与其结合生成甲醇镁活性物质, 仅表现出本体催化特性。乙醇体系中因 MgO 吸附能 (-0.44 eV) 比 CaO (-0.24 eV) 大及其适宜强度的亲核性而表现出优异的催化性能。在多元醇参与的酯交换反应中, CaO 较大的吸附能及较强的碱性致使其表现出更加出色的催化活性, 其过强的碱性致使反应后期的环状碳酸酯与醇发生开环反应, 导致目标产物收率因副产物的产生而有所降低。对于 MgO 和 CaO 催化的直链碳酸酯之间、草酸酯之间以及高黏度醇参与的酯交换反应过程, 具有较大比表面积及适当碱强度的 MgO 比 CaO 表现出更加匹配酯交换的催化性能。与羧酸酯相比, 环状碳酸酯结构存在环张力, 直链碳酸酯羰基存在两侧烷基而吸电性更强, 因而具有较强碱性位点的 CaO 比 MgO 表现出更好的对羧酸酯的酯交换催化活性。

关键词: CaO; MgO; 差异催化; 酯交换; 反应机制; 理论计算; 催化技术

中图分类号: O621.251 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 07-1580-13

Insights into the difference of transesterification reactions catalyzed by CaO and MgO

ZHAO Jinggang¹, GONG Zhixin¹, XIA Rui², WANG Yuxin¹, ZHENG Peng^{1*}, SHI Lei^{1,2*}

(1. Key Laboratory on Resources Chemicals and Materials of Ministry of Education, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Xinjiang Zhichuang Materials Co., Ltd., Shihezi 832000, Xinjiang, China)

Abstract: A systematic investigation was carried out on the transesterification mechanisms of various cyclic carbonates, linear carbonates, carboxylic esters and oxalates with multiple alcohols as well as between esters and esters, catalyzed by MgO and CaO, through a combination of extensive experiments, density functional theory calculation, and Bader charge analysis. The results showed that for reaction systems involving methanol participation or methanol production, CaO could rapidly enhance its catalytic activity due to the formation of the active intermediate calcium methoxide, while the electron barrier effect on the surface of MgO made it difficult for methanol to lose a proton and combine with it to form magnesium methoxide active species, only exhibiting bulk catalytic characteristics. In the transesterification system involving ethanol, MgO showed excellent catalytic performance due to its larger adsorption energy (-0.44 eV) than CaO (-0.24 eV) and its appropriate nucleophilicity. In the transesterification reactions involving polyols, CaO exhibited more outstanding catalytic activity than MgO thanks to its larger adsorption energy and stronger basicity. Meanwhile, the excessively strong basicity of CaO led to the ring-opening reaction of cyclic carbonates with alcohols in the later stage of the reaction, resulting in a

收稿日期: 2024-06-11; 定用日期: 2024-06-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240468

基金项目: 新疆生产建设兵团“揭榜挂帅”攻关项目 (2023AA005); 新疆生产建设兵团八师创新团队项目 (2024TD03); 2023 “兴辽英才”科技领军项目 (XLYC2202010); 新疆生产建设兵团重点研发计划项目 (2022AB007)

作者简介: 赵井岗 (1992—), 男, 讲师, E-mail: jgzhao_ay@126.com. 联系人: 郑 鹏 (1990—), 讲师, 男, E-mail: zhengpeng@syuct.edu.cn; 石 磊 (1982—), 男, 教授, E-mail: shilei@syuct.edu.cn.

decrease in the target-product yield due to the formation of by-products. For the transesterification processes between linear carbonates, oxalates, as well as high-viscosity alcohols containing reactions catalyzed by MgO and CaO, MgO with a larger specific surface area and appropriate basic strength showed more suitable catalytic performance for ester-ester transesterification than CaO. Compared with carboxylic esters, the cyclic carbonate structure had ring strain, and the carbonyl group of linear carbonates had stronger electron-withdrawing ability because of the presence of alkyl groups on both sides. Therefore, CaO with stronger basic sites showed better catalytic activity for the transesterification of carboxylic esters than MgO.

Key words: CaO; MgO; catalysis differentiation; ester exchange; reaction mechanism; theoretical calculation; catalysis technology

酯交换反应广泛应用于合成各种酯类精细化学品, 如碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、甘油碳酸酯 (GC) 和甲基丙烯酸酯等^[1-5]。目前, 用于酯交换反应的催化剂主要包括均相酸/碱催化剂、固体酸/碱催化剂、酶催化剂^[6-11]。其中, 均相碱催化剂容易与体系中游离脂肪酸或 H₂O 反应, 导致催化剂催化效率降低, 甚至失活^[12-13]。此外, 均相反应体系的产品和催化剂分离比较困难。因此, 固体非均相催化剂开发受到了广泛关注。

固体碱催化剂来源广泛, 在催化酯交换反应领域显示出良好的可重复使用性能^[14-15]。目前, 用于酯交换反应的固体碱催化剂包括水滑石、阴离子交换树脂^[16-18]、I A 金属负载催化剂和 II A 金属氧化物等。其中, 以 CaO 和 MgO 为代表的碱土金属氧化物为酯交换反应的催化剂在催化反应过程中可能会转化为含 Ca 或 Mg 的活性中间体^[19-21]。然而, 关于 CaO 和 MgO 催化的酯交换反应过程中活性中心的鉴定仍然存在较大争议。SIMANJUNTAK 等^[19]研究了 CaO 在甘油酯交换反应中的催化机制, 他们认为 CaO 可以与甘油形成催化活性物种甘油钙, 然后甘油钙催化甘油与 DMC 反应形成一个中间产物, 并最终催化得到甘油碳酸酯。LIU 等^[20]研究表明, CaO 催化剂表面的 O²⁻首先形成 OH⁻基团, 然后 OH⁻与甲醇的 H⁺反应形成高活性甲氧基阴离子, 并参与大豆油和甲醇的酯交换反应。HATTORI 等^[21]研究了不同固体碱催化的乙酸乙酯和不同醇之间的酯交换反应, 他们认为醇可以吸附在 MgO 催化剂的表面上, 伴随着 R—O⁻和 H⁺的生成, 随后 R—O⁻基团攻击酯的羰基碳, 产生新的酯和醇。可见, 上述研究根据特定酯交换反应提出了各自催化原理, CaO 和 MgO 催化酯交换反应的催化机制仍然存在不统一性。因此, 从多个方面系统研究 CaO 和 MgO 催化系列酯交换的反应机制具有重要意义。

本研究拟通过设计和比较 CaO 和 MgO 催化系列不同酯交换反应性能, 重点研究环状碳酸酯、直链碳酸酯、羧酸酯、草酸酯与甲醇 (MeOH)、乙醇

(EtOH)、乙二醇 (EG)、正丁醇 (*n*-BuOH) 等之间的酯交换反应, 阐明 CaO 和 MgO 催化的酯交换反应的差异性和规律性。借助密度泛函理论 (DFT) 计算和 Bader 电荷分析, 揭示不同醇在催化剂表面吸附和活化行为, 解释催化剂的差异催化性原理。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

CaCO₃、MgCO₃, 工业品, 1,2-丙二醇 (PG)、丙三醇 (GIOH)、DMC、PC、DEC、碳酸甲乙酯 (EMC)、GC、乙酸甲酯 (MA), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; *n*-BuOH、EtOH、MeOH、乙酸乙酯 (EA), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 碳酸二丁酯 (DBC)、草酸甲乙酯 (EMO)、草酸二乙酯 (DEO), 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 丁酸甲酯 (MB)、丁酸乙酯 (EB), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; EG, 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; EC, 分析纯, 胜华新材料集团股份有限公司; 草酸二甲酯 (DMO), 分析纯, 新疆天业股份有限公司。

GC-2010 Pro 气相色谱仪、IRTracer-100 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、Model Axis Supra+X 型 X 射线光电能谱仪 (XPS), 日本岛津公司; D8-ADVANCE 型 X 射线多晶衍射分析仪 (XRD), 德国 Bruker AXS 公司; SM-IT800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; Autosorb iQ Statio 型物理吸附分析仪, 美国康塔仪器公司; Autochem 2920 型化学吸附分析仪, 美国麦克仪器公司。

1.2 催化剂的制备

采用煅烧碳酸盐前驱体法分别合成了 CaO 和 MgO 催化剂。具体步骤如下: 将 10 g CaCO₃ 置于马弗炉中, 之后以 10 °C/min 的升温速率加热至 900 °C 并保持 4 h (空气气氛); 将样品自然冷却至室温并研磨造粒 (150~200 目), 得到 CaO 催化剂。MgO 催化剂制备与合成 CaO 样品条件基本一致, 只需调节 MgCO₃ 的煅烧温度为 550 °C。

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试：将催化剂和光谱级 KBr 按质量比 1 : 100 均匀混合并压片制样，在仪器分辨率为 4 cm^{-1} 条件下进行 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围的 FTIR 测试。XRD 测试：Cu K_{α} 射线光源 ($\lambda=0.154\text{ nm}$)，扫描范围 $5^{\circ}\sim 70^{\circ}$ ，扫描速率 $5(^{\circ})/\text{min}$ 。SEM 测试：在工作电压为 10 kV 下扫描记录样品微观形貌。 N_2 物理吸附-脱附测试：样品首先在 200°C 真空预处理 1 h ，之后在 -196°C 下进行 N_2 在催化剂上物理吸附-脱附测试，获得催化剂的比表面积和孔径分布信息。XPS 测试：在 Al K_{α} 作为射线源、腔体压力 $8\times 10^{-9}\text{ Pa}$ ，入射角 30° 的测试条件下，对样品进行室温 XPS 测试。TGA 测试：将盛有 10 mg 催化剂的坩埚在 N_2 气流中 ($50\text{ mL}/\text{min}$) 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至目标温度，同时用热导检测器 (TCD) 记录升温过程质量变化信号。

1.4 催化活性评价

分别评价了 CaO 和 MgO 催化的多种酯与酯和酯与醇的酯交换反应。以 DMC 和 EtOH 酯交换反应为例，将物质的量比为 1 : 10 的 DMC (0.05 mol) 和 EtOH 在 250 mL 烧瓶中混合均匀，并加热至反应温度 (表 1)。其中，表 1 中酯类反应原料添加量均为 0.05 mol 。随后将定量 (占 DMC 物质的量 5%) 的催化剂 CaO 或 MgO 加入到烧瓶中，并持续搅拌不同时间后取样，并于配备 HP-FFAP 色谱柱的气相色谱仪定量分析。

表 1 反应原料物质的量比及共沸温度

Table 1 Molar ratio of reaction materials and azeotrope temperature

反应原料	$n(\text{酯}):n(\text{醇或酯})$	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$
EC/MeOH	1 : 10	68
PC/MeOH	1 : 10	68
EC/EtOH	1 : 10	82
EC/ <i>n</i> -BuOH	1 : 10	122
DEC/MeOH	1 : 10	78
DMC/EtOH	1 : 10	68
DMC/ <i>n</i> -BuOH	1 : 10	110
DMC/DEC	1 : 1	104
DMC/EG	1 : 10	118
DMC/PG	1 : 10	140
DMC/GIOH	1 : 10	130
DEC/EG	1 : 10	130
DMO/EtOH	1 : 10	74
DEO/MeOH	1 : 10	68
DMO/DEO	1 : 1	178
MA/EtOH	1 : 10	74
EA/MeOH	1 : 10	64
MB/EtOH	1 : 10	80
EB/MeOH	1 : 10	68

根据式 (1) ~ (4) 计算 DMC 转化率 (X_{DMC} , %)、EMC 和 DEC 的选择性 (S_{EMC} 和 S_{DEC} , %) 以及 DEC 收率 (Y_{DEC} , %):

$$X_{\text{DMC}}/\% = (n_{\text{DEC}} + n_{\text{EMC}}) / (n_{\text{DMC}} + n_{\text{DEC}} + n_{\text{EMC}}) \times 100 \quad (1)$$

$$S_{\text{DEC}}/\% = n_{\text{DEC}} / (n_{\text{DEC}} + n_{\text{EMC}}) \times 100 \quad (2)$$

$$S_{\text{EMC}}/\% = n_{\text{EMC}} / (n_{\text{DEC}} + n_{\text{EMC}}) \times 100 \quad (3)$$

$$Y_{\text{DEC}}/\% = X_{\text{DMC}} \times S_{\text{DEC}} \times 100 \quad (4)$$

根据式 (5) 计算反应 30 min 的转化频率 (TOF, h^{-1}) 值:

$$\text{TOF} = (n_{\text{DEC}} \times n_{\text{EMC}}) / (n_{\text{Cat}} \times t) \quad (5)$$

式中: n_{DMC} 、 n_{DEC} 、 n_{EMC} 分别为反应后烧瓶内 DMC、DEC 和 EMC 物质的量, mol; n_{Cat} 为催化剂物质的量, mol; t 为反应时间, h。

1.5 计算方法与模型

DFT 计算采用维也纳从头算模拟软件包 (VASP) 完成^[22-23]。核心电子采用投影缀加波 (PAW) 赝势处理，交换关联泛函使用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函的广义梯度近似 (GGA) 进行描述。范德华相互作用通过 DFT-D3 方法进行校正^[24]。平面波截断能设置为 450 eV ，计算中采用 $2\times 2\times 1$ Monkhorst-Pack k 点网格。几何弛豫的收敛标准设定为 $0.02\text{ eV}/\text{\AA}$ ，其中， $1\text{ \AA}=0.1\text{ nm}$ 。此外，本研究构建了四层 CaO (001) 和 MgO (001) 面作为计算模型 (图 1)，两层底部原子被固定，其余原子进行弛豫，吸附能通过式 (6) 计算:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate}^*} - (E_{\text{adsorbate}} + E_*) \quad (6)$$

式中: E_{ads} 代表吸附能, eV; $E_{\text{adsorbate}^*}$ 代表吸附质与催化剂表面的总能量, eV; $E_{\text{adsorbate}}$ 代表吸附质能量, eV; E_* 代表催化剂表面能量, eV。

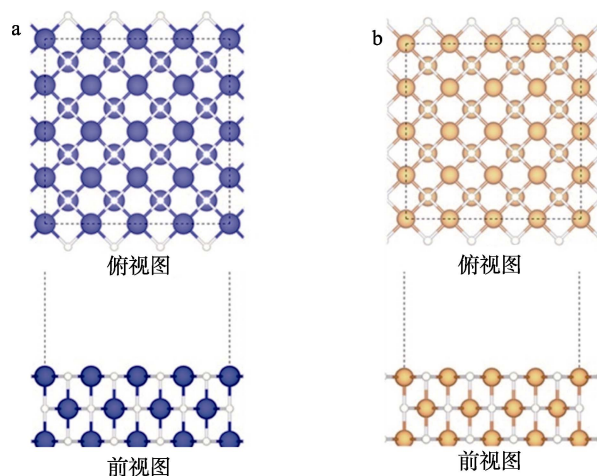


图 1 CaO(001) (a) 和 MgO(001) (b) 模型的俯视图和前视图

Fig. 1 Top views and front views of CaO(001) (a) and MgO(001) (b) models

2 结果与讨论

2.1 催化剂物化性质表征

CaO 和 MgO 的 SEM 结果如图 2 所示。由图 2a、b 可见, CaO 表面呈不规则致密颗粒团聚结构, MgO 则呈现不规则片状松散结构。此外, 根据 N₂ 吸附-脱附结果 (表 2), CaO 的平均孔径为 48.29 nm, 总孔体积为 0.16 cm³/g, 比表面积为 13.12 m²/g。而 MgO 的平均孔径为 18.49 nm, 总孔体积为 0.54 cm³/g, 比表面积为 116.90 m²/g, 可见催化剂微观结构和堆积方式对其孔结构和比表面积具有显著影响。CaO 和 MgO 催化剂的 XRD 谱图如图 2c 所示。由图 2c 可见, CaO 样品在 2 θ =34°、37°、54°、64°和 67°处出现的衍射峰是结晶性良好的 CaO 特征 (JCPDS No. 82-1690) [25], 并伴随微弱的 Ca(OH)₂ 衍射峰。MgO 样品在 2 θ =36°、42°和 62°处出现了结晶良好的 MgO 特征衍射峰 (JCPDS No. 77-2179) 及极其微量的 Mg(OH)₂ 特征衍射峰。由图 2d 可见, 制备的 CaO 和 MgO 的 FTIR 谱图中位于 3644 和 3700 cm⁻¹ 处的特征吸收峰为水分子或者氢氧化物中羟基的伸缩振动 [26], 这与 XRD 结果一致。图 2e 为 CaO 和 MgO 的 XPS 谱图, 检测出了相应的 Mg、Ca 和 O 物种信号。

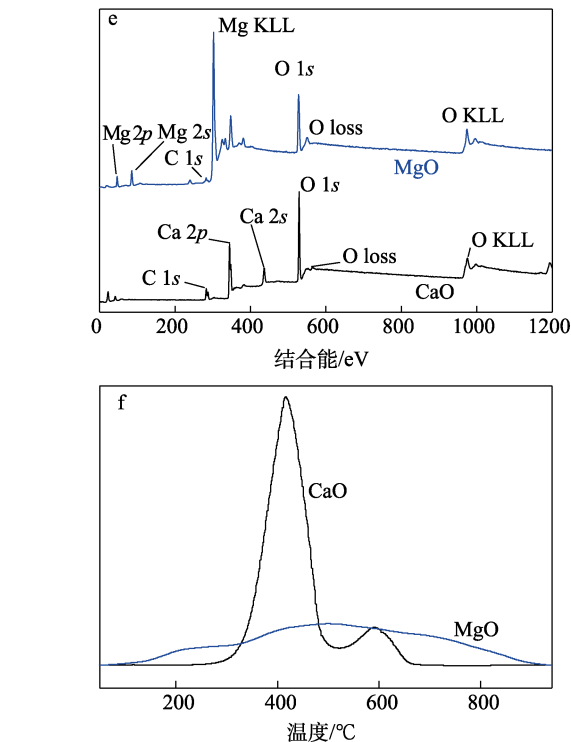
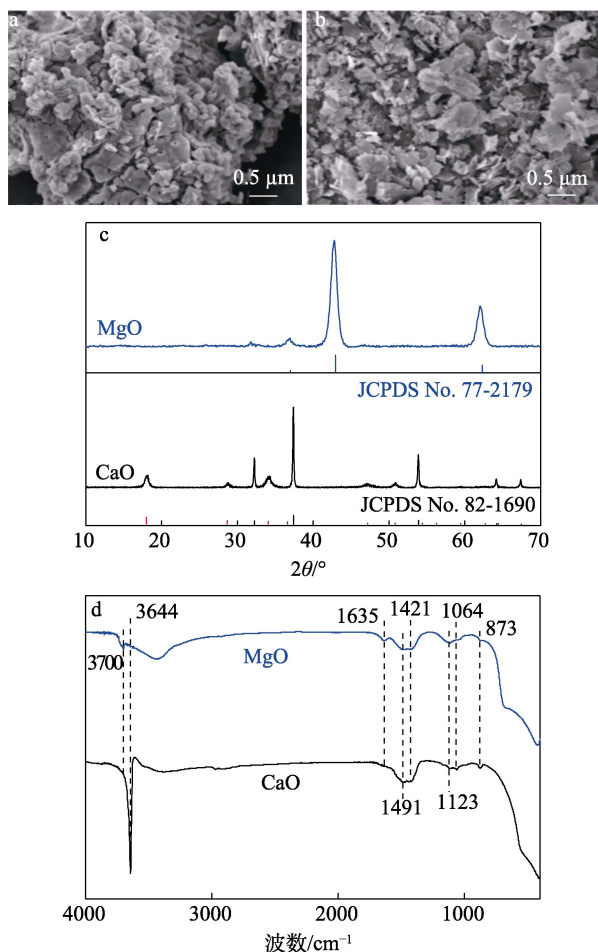


图 2 CaO (a) 和 MgO (b) 的 SEM 图; CaO 和 MgO 的 XRD 谱图 (c)、FTIR 谱图 (d)、XPS 谱图 (e) 和 CO₂-TPD 谱图 (f)

Fig. 2 SEM images of CaO (a) and MgO (b); XRD patterns (c), FTIR spectra (d), XPS spectra (e) and CO₂-TPD profiles (f) of CaO and MgO

由图 2e 可见, 对于 CaO, 530 eV 处较强的特征峰归属于晶格氧 O 1s 信号; 位于 350、430 eV 处的 Ca 2p、Ca 2s 信号峰分别来源于 Ca—O 和 Ca—OH 结构。在 MgO 的 XPS 谱中 [27], 位于 530、550 和 970 eV 处的结合能分别为来源于 MgO 的 O 1s、O loss (氧损失) 和 O KLL (氧 KLL 俄歇电子) 信号, 且强烈的 O 1s 信号 [28] 表明样品中 MgO 结构占据主导地位。在 50、95、300 eV 处的结合能分别归属于 MgO 中 Mg 2p、Mg 2s 和 Mg KLL。

图 2f 为 CaO 和 MgO 样品的 CO₂-TPD 谱图。由图 2f 可见, CaO 样品的 CO₂ 主要脱附温度位于 300~500 °C, 而 MgO 样品的 CO₂ 主要脱附温度位于 300~800 °C, 表明了后者宽泛的碱性。此外, 经计算 (表 2), CaO 样品的碱量 (2.33 mmol/g) 要高于 MgO 样品 (1.63 mmol/g)。

表 2 CaO 和 MgO 的物化特性
Table 2 Physicochemical properties of CaO and MgO

样品	平均孔径/ nm	总孔体积/ (cm ³ /g)	比表面积/ (m ² /g)	碱含量/ (mmol/g)
CaO	48.29	0.16	13.12	2.33
MgO	18.49	0.54	116.90	1.63

2.2 CaO 和 MgO 差异催化酯交换反应性能

2.2.1 环状碳酸酯与 C1、C2 和 C4 正构醇酯交换反应

EC 与 MeOH、PC 与 MeOH、EC 与 EtOH 和 EC 与 *n*-BuOH 酯交换反应结果见图 3 和表 3。

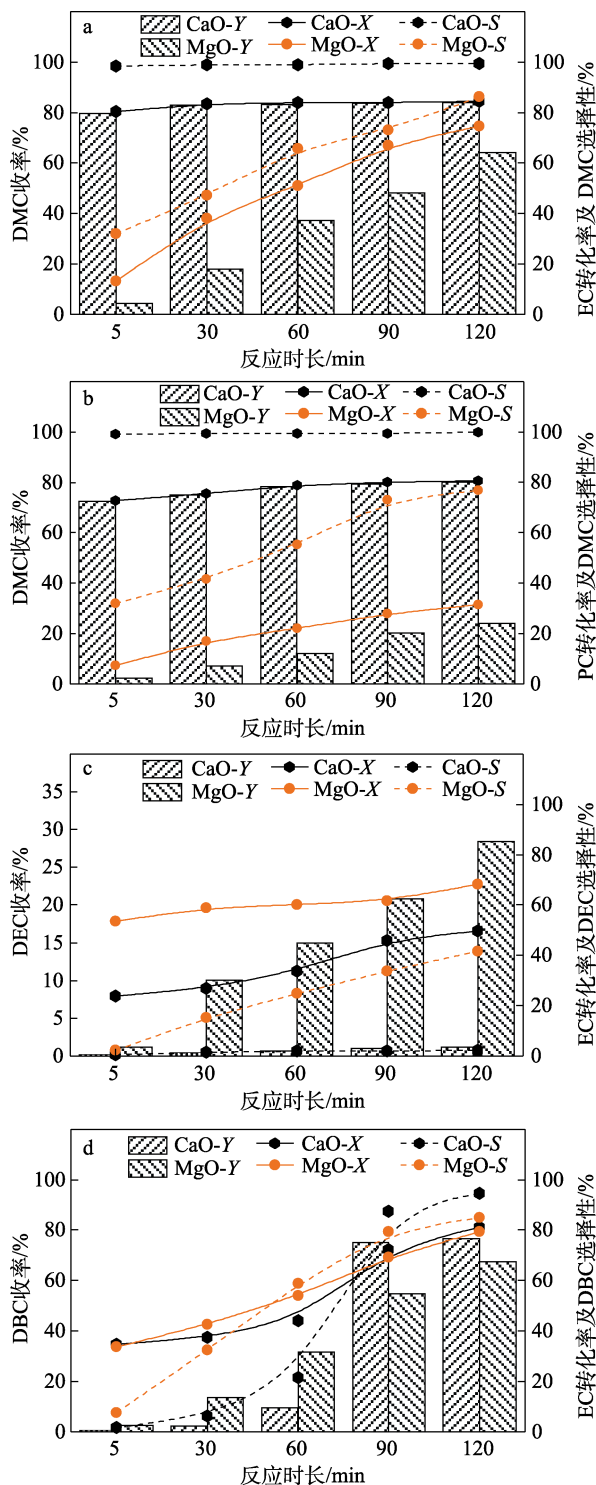


图 3 EC 与 MeOH (a)、PC 与 MeOH (b)、EC 与 EtOH (c) 和 EC 与 *n*-BuOH (d) 酯交换反应结果

Fig. 3 Results of transesterification of EC with MeOH (a), PC with MeOH (b), EC with EtOH (c), and EC with *n*-BuOH (d)

表 3 CaO 和 MgO 催化不同反应 30 min 时的 TOF 值

Table 3 TOF values in different reactions catalyzed by CaO and MgO for 30 min

反应物	TOF 值/h ⁻¹	
	CaO	MgO
EC/MeOH	34.25	7.41
PC/MeOH	30.08	3.63
EC/EtOH	0.06	0.49
EC/ <i>n</i> -BuOH	0.24	1.03
DEC/MeOH	6.50	0.20
DMC/EtOH	0.01	0.05
DMC/ <i>n</i> -BuOH	0.17	0.73
DMC/DEC	0.10	11.60
DMC/EG	39.97	29.14
DMC/PG	34.48	27.60
DMC/GIOH	20.08	21.12
DEC/EG	33.76	25.77
DMO/EtOH	0.19	8.63
DEO/MeOH	23.56	21.24
DMO/DEO	0.62	0.94
MA/EtOH	0.84	4.81
EA/MeOH	36.22	10.66
MB/EtOH	0.43	0.72
EB/MeOH	14.33	0.34

由图 3a 可见, CaO 催化的 EC 与 MeOH 酯交换反应仅 5 min 的 EC 转化率可达到 80.50%, DMC 选择性和收率分别达到 98.49% 和 79.69%。此外, CaO 催化反应 30 min 对应的 TOF 值为 34.25 h⁻¹ (表 3)。MgO 催化的 EC 转化率、DMC 选择性和收率均随着反应时间的延长缓慢提升。反应 30 min 时 EC 转化率仅为 38.03%, DMC 选择性和收率分别仅达到 47.22% 和 17.96%, 对应 TOF 值也仅为 7.41 h⁻¹ (表 3)。即使反应达到 120 min, MgO 催化的 DMC 收率仍远低于对应 CaO 收率。因此, CaO 催化 EC 与 MeOH 正向酯交换效率远高于 MgO。

由图 3b 可见, CaO 催化 PC 与 MeOH 酯交换反应仅 5 min 时, PC 的转化率可达 72.76%, DMC 选择性和收率分别达到 99.19% 和 72.58%。CaO 催化反应进行 30 min 时对应的 TOF 值达到 30.08 h⁻¹ (表 3)。MgO 催化的 PC 转化率、DMC 选择性和收率均随着反应时间的延长而缓慢提升。反应 30 min 时 PC 转化率、DMC 选择性和收率分别仅为 16.97%、41.48% 和 7.03%, 对应的 TOF 值仅为 3.63 h⁻¹。即使反应 120 min 的 DMC 收率仍较低。因此, CaO 催化 PC 与 MeOH 正向酯交换的能力远远高于 MgO 催化剂。可见, 无论是 EC 还是 PC 与 MeOH 的酯交换反应, 具备丰富碱性位点的 CaO 表现出优异的催化性能 (表 2)。此外, MgO 和 CaO 催化的 EC 与 MeOH

反应活性高于 PC 与 MeOH 反应活性,这是由于 PC 结构中的 $-\text{CH}_3$ 降低了 C—O 键中电子离域,且具有较大空间位阻。

由图 3c 可见, CaO 催化 EC 与 EtOH 酯交换反应 30 min 时, EC 转化率、DEC 选择性和收率分别为 26.83%、1.46%和 0.39%,对应 TOF 值仅为 0.06 h^{-1} (表 3)。催化效率远低于 CaO 催化 EC 与 MeOH 酯交换反应。MgO 催化该反应 30 min 时, EC 转化率已达到 58.93%,DEC 选择性和收率分别达到 15.10%和 10.10%,对应 TOF 值为 0.49 h^{-1} (表 3),但仍远低于 MgO 催化 EC 与 MeOH 酯交换的效率,相差约 15 倍 ($7.41/0.49=15.12$)。可见, MgO 和 CaO 催化的 EC 与 MeOH 酯交换效率均高于 EtOH,这是由于, EtOH 活化为乙氧基较 MeOH 活化为甲氧基困难。此外, CaO 与 MgO 催化 EC 分别与 MeOH 和 EtOH 的酯交换效率相反,这种现象有待进一步研究。

由图 3d 可见, CaO 和 MgO 催化 EC 和 *n*-BuOH 酯交换反应 30 min 时, DBC 收率分别为 2.34%和 13.67%,对应的 TOF 值为 0.24 h^{-1} 和 1.03 h^{-1} 。当 CaO 催化的反应进行至 90 min 时, EC 转化率、DBC 选择性和收率显著提升至 72.37%、87.34%和 75.02%,催化效果优于 MgO。综上, MgO 催化 EC 与 EtOH 和 *n*-BuOH 的酯交换反应初期性能均优于 CaO,但后者后期活性较优,这可能与 MgO 适当强度的碱性位点及 CaO 存在前期活化过程有关。

2.2.2 直链碳酸酯与 C1、C2、C4 正构醇和直链碳酸酯酯交换反应

DEC 与 MeOH、DMC 与 EtOH、DMC 与 *n*-BuOH、DMC 与 DEC 酯交换反应结果见图 4 和表 3。

由图 4a 可知,当 CaO 催化 DEC 与 MeOH 进行酯交换反应 30 min 时, DEC 转化率、DMC 选择性和收率分别可达 57.28%、28.46%和 16.30%,对应 TOF 值为 6.50 h^{-1} (表 3)。反应至 90 min 时, DMC 收率显著提升至 52.85%。当反应时间延长至 270 min 时, DEC 转化率达到 94.46%, DMC 选择性和收率分别达到了 70.65%和 68.14%。DMC 收率增长由快变慢,原因在于 CaO 催化 DEC 与 MeOH 进行酯交换时存在活化过程,且该过程催化酯交换效率随着反应时间的增加而提升。当 MgO 催化反应 30 min 时, DEC 转化率仅为 9.04%, DMC 选择性和收率分别为 5.61%和 0.51%,对应 TOF 值仅为 0.20 h^{-1} (表 3)。随着反应时间的延长, DEC 转化率、DMC 选择性和收率缓慢提升。反应达到 270 min 时, DMC 收率为 11.06%,仍远低于该反应条件下 CaO 的催化效率。综合比较, CaO 催化效率是 MgO 催化剂的 32 倍以上 ($6.50/0.20=32.50$)。

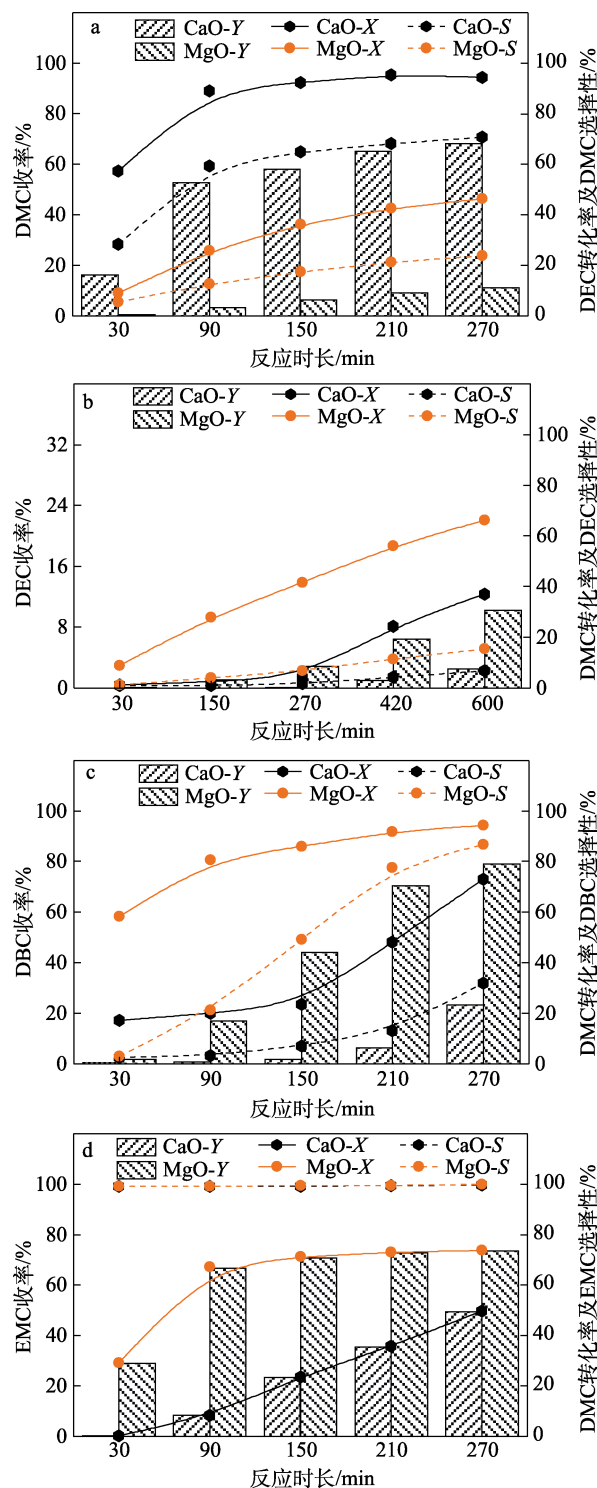


图4 DEC与MeOH(a)、DMC与EtOH(b)、DMC与*n*-BuOH(c)、DMC与DEC(d)酯交换反应结果
Fig. 4 Results of transesterification of DEC with MeOH (a), DMC with EtOH (b), DMC with *n*-BuOH (c), DMC with DEC (d)

由图 4b 可见, CaO 和 MgO 催化的 DMC 与 EtOH 酯交换反应对应的 DMC 转化率、DEC 选择性和收率均随着反应时间的延长而缓慢提升,整体催化效果较差。当 CaO 催化反应 30 min 时, DMC 转化率仅为 1.28%, DEC 选择性和收率分别为 0.99%和

0.02%, 对应的 TOF 值仅为 0.01 h^{-1} (表 3)。即使反应进行到 600 min, DEC 收率也仅为 2.57%。MgO 催化反应 30 min 时, DMC 转化率为 8.82%, DEC 选择性和收率分别达到 1.33% 和 0.12%, 对应的 TOF 值为 0.05 h^{-1} (表 3), 催化效率约为 CaO 的 5 倍, 这与两者催化 DEC 与 MeOH 酯交换效率相反。综合比较, CaO 和 MgO 催化 DEC 与 MeOH 酯交换的能力是各自催化 DMC 与 EtOH 酯交换能力的 6500 倍 ($6.50/0.01=6500$) 和 4 倍 ($0.20/0.05=4$), 说明 DEC 与 MeOH 酯交换反应的活化能更低。

由图 4c 可见, CaO 催化 DMC 与 *n*-BuOH 酯交换反应 30 min 时, DBC 收率仅为 0.42%, 对应 TOF 值为 0.17 h^{-1} (表 3)。反应进行 150 min 时, DMC 收率仅为 1.07%, 效率远低于 MgO。反应进行 270 min 时, DBC 收率显著提升至 23.28%, 这是由 CaO 催化酯交换过程中存在催化剂活化阶段所致。MgO 催化反应 30 min 时, DBC 的收率达到 1.83%, 对应 TOF 值为 0.73 h^{-1} (表 3), 且 DBC 的收率在持续反应 270 min 过程中缓慢提升。综合比较, MgO 是 CaO 催化能力的 4 倍以上 ($0.73/0.17=4.29$)。即使 CaO 被活化后, MgO 催化活性仍然优于活性钙物种。上述结果说明, MgO 催化同种直链碳酸酯 (DMC) 与不同碳链长度的醇 (EtOH 或 *n*-BuOH) 酯交换反应效率均高于 CaO, 且两者催化 DMC/EtOH 酯交换效率差异更为显著。

由图 4d 可见, 当 CaO 催化 DMC 与 DEC 两种直链碳酸酯进行酯交换反应 30 min 时, EMC 的收率仅为 0.24%, 对应 TOF 值为 0.10 h^{-1} (表 3)。反应 90 min 时, EMC 收率为 8.37%, TOF 值为 1.16 h^{-1} 。反应进行 270 min 时, EMC 收率仅达到 49.51%。当 MgO 为催化剂时, 反应仅进行 30 min, EMC 收率已达 29.04%, 对应的 TOF 值为 11.60 h^{-1} (表 3)。当反应时间为 150 和 270 min 时, EMC 收率迅速达到 70.88% 和 72.70%。综合比较, MgO 是 CaO 催化效率的 116 倍 ($11.60/0.10=116.00$)。

综上所述: (1) MgO 催化不同结构的直链碳酸酯与醇酯交换时, 随着反应时间的延长均展现出较平稳的增长规律; (2) 对于催化直链碳酸酯与 MeOH 的酯交换反应, CaO 的催化效率优于 MgO 1~2 个数量级, 且表现出明显被活化的现象; (3) 对于催化 EtOH 参与的直链碳酸酯酯交换反应, CaO 的催化效率约为 MgO 的 20%; (4) 对于催化 *n*-BuOH 参与的直链碳酸酯酯交换反应, MgO 的催化效率优于 CaO, 但 CaO 表现出被活化的现象; (5) 对于催化 DMC 和 DEC 共同参与的直链碳酸酯酯交换反应, MgO 的催化效率优于 CaO 2 个数量级。

2.2.3 直链碳酸酯与 C2、C3 醇反应生成环状碳酸酯

DMC 与 EG、DMC 与 PG、DMC 与 GIOH、DEC 与 EG 反应生成环状碳酸酯的结果见图 5 和表 3。

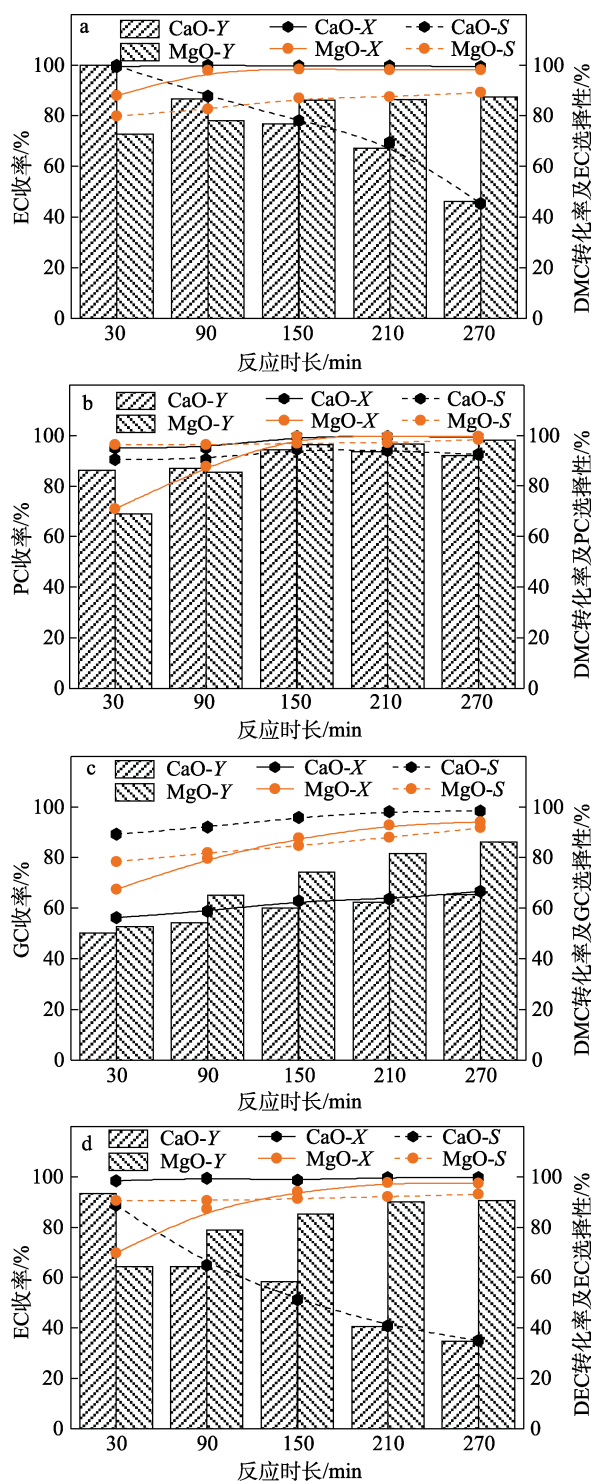


图 5 DMC 与 EG (a)、DMC 与 PG (b)、DMC 与 GIOH (c)、DEC 与 EG (d) 反应生成环状碳酸酯的结果
Fig. 5 Results of reaction of DMC with EG (a), DMC with PG (b), DMC with GIOH (c), DEC with EG (d) to produce cyclic carbonates

由图 5a 可见, CaO 催化 DMC 与 EG 酯交换反应仅 30 min 时, DMC 转化率已达 99.98%, 且 EC

选择性和收率分别达到 99.33% 和 99.93%, 对应 TOF 值为 39.97 h^{-1} (表 3)。然而, 当反应进行 270 min 时, 尽管 DMC 转化率 >99%, 但 EC 选择性和收率分别降至 45.48% 和 46.12%。同时, 产物中检测到大量副产物碳酸甲乙二醇酯 ($\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 和碳酸二乙二醇酯 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)。可以推测, CaO 能够在很短时间内催化 DMC 与 EG 发生成环酯交换反应生成 EC, 并伴随少量直链碳酸酯副产物碳酸甲乙二醇酯产生。由于体系中 EG 过量, 随后环状碳酸酯 EC 又与 EG 发生开环酯交换反应, 并随着反应时间的延长, EC 选择性和收率逐渐降低, 碳酸二乙二醇酯选择性和收率逐渐升高。MgO 催化反应 30 min 时的 EC 转化率为 88.05%, DMC 选择性和收率分别为 79.84% 和 72.84%, 对应 TOF 值为 29.14 h^{-1} (表 3), 催化效率略低于 CaO, 但当反应时间延长至 150 min 时, EC 选择性升至 98.30%, 此时 EC 收率达到 86.88%, 仅生成极少量中间产物碳酸甲乙二醇酯, 且 EC 选择性和收率在之后的 270 min 反应时间内基本保持不变, 也没有检测到碳酸二乙二醇酯。可以认为, MgO 仅能促进 DMC 和 EG 生成环状碳酸酯 EC, 而并不能克服 EC 与 EG 继续开环反应的活化能。综上, CaO 能迅速催化反应的发生, 并且能够使 EC 进一步发生开环生成直链碳酸酯。MgO 能够迅速催化生成 EC, 但并不会使 EC 发生开环而产生直链碳酸酯。综合比较, CaO 催化效率是 MgO 的 1.37 倍 ($39.97/29.14=1.37$)。

由图 5b 可见, CaO 催化反应仅 30 min 时, DMC 转化率已达到 95.02%, PC 选择性和收率分别为 90.58% 和 86.20%, 对应 TOF 值为 34.48 h^{-1} (表 3)。值得注意, 在反应温度升高 $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下, DMC 与 PG 反应的 TOF 值仍略低于 CaO 催化 DMC 和 EG 成环时的 TOF 值 (39.97 h^{-1}), 说明具有较大空间位阻的 PG 发生环加成反应活化能比 EG 更高。当反应时间延长至 150 min 时, DMC 转化率、PC 选择性和收率略有提升, 分别达到 99.74%、94.54% 和 94.29%。继续延长反应时间至 210 和 270 min, 虽然 DMC 的转化率仍 >99%, 但 PC 选择性和收率缓慢持续降低。产物中检测到的大量副产物 $\text{CH}_3\text{OCOOCHCH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和碳酸二丙二醇酯 ($\text{HOCH}_2\text{CHCH}_3\text{OCOOCHCH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 说明 PC 与过量 PG 发生开环酯交换反应生成直链碳酸酯, 但效率远低于 EC 开环。因此, 可以认为, CaO 能够催化 DMC 与 PG 在短时间内发生成环酯交换反应生成 PC, 但比生成 EC 的效率略低, 且伴随少量直链碳酸酯副产物 $\text{CH}_3\text{OCOOCHCH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的产生。随后, 环状碳酸酯 PC 又与体系中过量 PG 发生开环酯交换反应。当 MgO 催化反应 30 min 时, DMC 转化率达到 70.94%, PC 选择性和收率分别为 96.26%

和 68.99%, 对应的 TOF 值为 27.60 h^{-1} (表 3), 催化效率略低于 CaO。当反应时间延长至 150 min 时, PC 收率 (96.32%) 超越了 CaO 催化对应的 PC 收率 (94.29%)。继续延长反应时间, PC 收率缓慢提升, 且产物中没有检测到碳酸二丙二醇酯, 说明 MgO 只能促进 DMC 和 PG 发生成环反应, 而并不能克服 PC 与 PG 开环反应的活化能, 发生开环酯交换反应。综上, CaO 能够迅速催化 DMC 与 PG 进行酯交换反应, 并且能够使 PC 进一步发生开环生成直链碳酸酯。MgO 虽然能够较迅速促使反应发生, 生成 PC, 但并不会使 PC 发生开环。由图 5a 和 b 可知, MgO 催化的 DMC 与二元醇 EG 和 PG 酯交换反应中, 均不能够使环状碳酸酯进一步发生开环反应。CaO 可以使产物与 EG 和 PG 发生开环反应, 且 PG 导致的开环效率明显比 EG 差, 这是由于, 产物 PC 中含有 1 个 $-\text{CH}_3$, 降低了电子的离域, 空间位阻增大, 从而导致 PC 较 EC 开环所需活化能更高。

由图 5c 可见, CaO 催化 DMC 与 GIOH 酯交换反应 30 min 时, DMC 转化率达到 56.20%, GC 选择性和收率分别为 89.32% 和 50.20%, 对应的 TOF 值为 20.08 h^{-1} (表 3)。考虑到较高的反应温度以及 CaO 催化 DMC 和 EG 相比较低的 TOF 值, 认为 DMC 与 GIOH 发生环加成反应活化能比 EG 更高。随着反应时间延长至 270 min, DMC 转化率、GC 选择性和收率达到 66.63%、98.32% 和 65.51%。反应中未检测到副产物碳酸二甘油酯, 说明 GC 不能与过量 GIOH 发生开环酯交换反应。MgO 催化反应 30 min 时的 DMC 转化率达到 67.38%, GC 选择性和收率分别为 78.40% 和 52.83%, 对应的 TOF 值为 21.12 h^{-1} , 其催化成环效率略高于 CaO (20.08 h^{-1}), 反应 270 min 时的 DMC 转化率、GC 选择性和收率分别达到 94.02%、91.73% 和 86.24%, 仍优于 CaO 催化效率。综上, CaO 和 MgO 催化 DMC 与 GIOH 进行酯交换反应时, MgO 促进成环酯交换的能力略优于 CaO 催化剂。此外, CaO 和 MgO 均不能够促进环状碳酸酯 GC 与过量 GIOH 发生开环酯交换反应, 这是由于, 产物 GC 中含有的 1 个 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 降低了电子的离域, 使空间位阻增大, 导致 GC 较 EC 和 PC 开环时更加困难, 所需活化能更高。

由图 5d 可见, CaO 催化反应 30 min 时, DEC 转化率达到 98.42%, EC 选择性和收率分别达到 88.76% 和 93.41%, 对应 TOF 值为 33.76 h^{-1} (表 3)。TOF 值略低于 CaO 催化 DMC 和 EG 成环反应 TOF 值 (39.97 h^{-1}), 但产物中已经发现碳酸二乙二醇酯生成。当反应时间延长至 270 min 时, DEC 转化率提升至 99.61%, 但 EC 选择性和收率快速下降至 35.03% 和 34.87%。在产物中检测到的碳酸乙二醇单

乙酯 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 和碳酸二乙二醇酯, 证明 CaO 能促进 EC 与过量 EG 发生开环酯交换反应, 生成直链碳酸酯。可见, CaO 能够催化 DEC 与 EG 在短时间内发生成环酯交换反应, 生成 EC , 并伴随少量副产物产生。由于体系中 EG 过量, 随后环状碳酸酯 EC 又与 EG 发生开环酯交换反应, 导致 EC 选择性和收率逐渐降低, 副产物碳酸二乙二醇酯选择性和收率逐渐升高。 MgO 催化反应 30 min 的 DEC 转化率为 69.83%, EC 选择性和收率分别为 90.49% 和 64.43%, 对应的 TOF 值为 25.77 h^{-1} (表 3), 且催化效率低于 CaO , 同时略低于 MgO 催化 DMC 和 EG 成环酯交换效率 (29.14 h^{-1})。随着反应时间的延长, DEC 转化率、 EC 选择性和收率展现出随着反应时间延长而快速提升的趋势。继续延长反应时间, EC 收率保持稳定且缓慢提升, 且产物中没有检测到碳酸二乙二醇酯, 说明 MgO 只能促进 DEC 和 EG 发生成环反应, 而并不能克服 EC 与 EG 开环反应的活化能, 发生开环酯交换反应。综上, 当直链碳酸酯 DEC 与 EG 反应时, CaO 能够迅速催化成环酯交换反应发生, 且能够促进 EC 进一步发生开环酯交换反应, 生成直链碳酸酯。 MgO 虽然也能够较迅速促使 EC 生成, 但并不能促使 EC 发生开环反应而产生直链碳酸酯。综合比较, CaO 催化 DEC 与 EG 正向酯交换的能力约是 MgO 1.3 倍 ($33.76/25.77=1.31$)。

综上, (1) CaO 催化直链碳酸酯与 EG 和 PG 成环酯交换效率优于 MgO , 但催化与 GIOH 成环酯交换效率略低于 MgO , CaO 能够促使环状碳酸酯 EC 和 PC 继续与过量二元醇反应, 生成直链碳酸酯, 开环速率受空间结构影响, 但无法催化 GC 与过量 GIOH 发生开环酯交换反应; (2) MgO 催化直链碳酸酯与二元/三元醇成环酯交换反应收率随反应时间的延长展现出较平稳的增长规律, 但无法促使环状碳酸酯发生开环酯交换反应。

2.2.4 草酸酯与 MeOH 、 EtOH 或草酸酯反应

DMO 与 EtOH 、 DEO 与 MeOH 、 DMO 与 DEO 酯交换反应结果见图 6 和表 3。

由图 6a 可见, CaO 催化 DMO 与 EtOH 酯交换反应 30 min 时, DMO 转化率达到 8.75%, DEO 选择性达到 5.50%, 但 DEO 收率仅为 0.48%, 对应 TOF 值为 0.19 h^{-1} (表 3)。反应 150 min 时的 DEO 收率提升至 65.44%, 对应 TOF 值为 5.24 h^{-1} 。反应 270 min 的 DMO 转化率达到 98.72%, DEO 选择性和收率分别达到 74.86% 和 73.90%。

CaO 初始催化效率从极低到显著提升的过程表明, 其催化 DMO 与 EtOH 进行酯交换时有明显的活化过程。

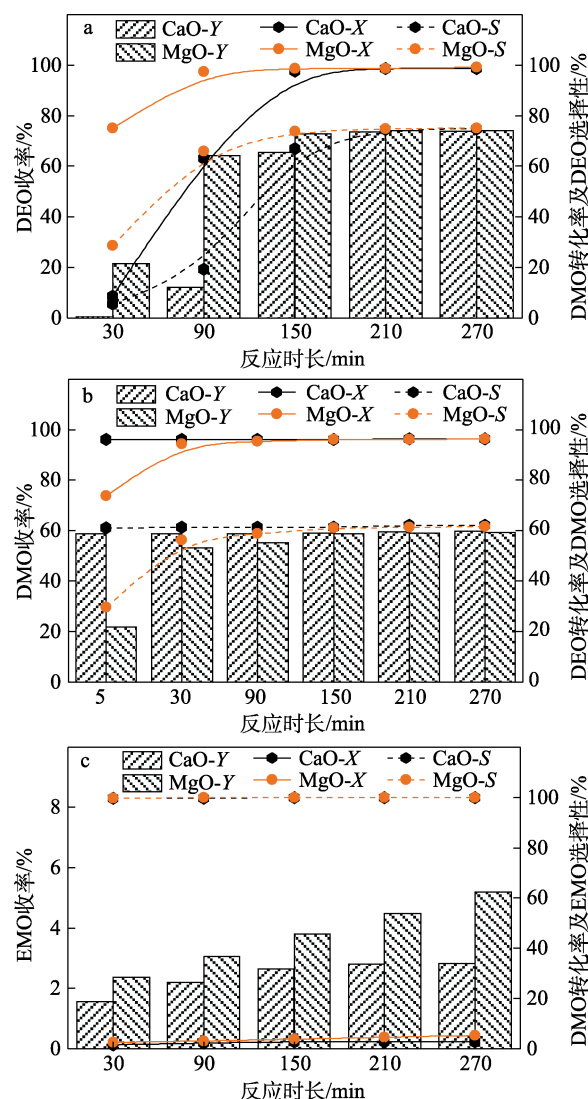


图 6 DMO 与 EtOH (a)、 DEO 与 MeOH (b)、 DMO 与 DEO (c) 酯交换反应结果

Fig. 6 Results of transesterification of DMO with EtOH (a), DEO with MeOH (b), DMO with DEO (c)

MgO 催化反应 30 min 时的 DMO 转化率达到 74.94%, DEO 选择性和收率分别达到 28.76% 和 21.57%, 对应 TOF 值为 8.63 h^{-1} (表 3)。当反应时间延长至 270 min 时, DMO 转化率、 DEO 选择性和收率逐渐提升, 且与 CaO 催化效果相差不大。综合比较, 反应初期 CaO 催化效率远低于 MgO ($8.63/0.19=45.42$), 但 CaO 存在明显的活化过程, 活化后的催化效率比 MgO 高, 而 MgO 始终保持稳定的催化效率。

由图 6b 可见, CaO 催化 DEO 与 MeOH 进行酯交换反应仅 5 min 时, DEO 转化率即可达到 96.03%, DMO 选择性和收率分别为 61.08% 和 58.73%, 对应 TOF 值为 140.95 h^{-1} 。反应进行 30 min 时的 DEO 转化率为 96.11%, DMO 选择性和收率分别为 61.32% 和 58.90%, 对应 TOF 值为 23.56 h^{-1} 。

(表3),且催化效率是CaO催化DMO与EtOH酯交换反应的124倍($23.56/0.19=124.00$)。随着反应时间的延长,DEO转化率以及DMO选择性和收率保持平稳提升。MgO催化反应5 min的DEO转化率为73.75%,DMO选择性和收率分别达到29.64%和21.86%,对应TOF值为 52.46 h^{-1} ,远低于CaO($140.95/52.46=2.69$)。反应30 min时的DEO转化率、DMO选择性和收率平稳提升,对应TOF值为 21.24 h^{-1} (表3),略低于CaO催化剂($23.56/21.24=1.11$)。该反应是MgO催化DMO与EtOH正向酯交换的能力的2倍以上($21.24/8.63=2.46$),说明DEO与MeOH反应的活化能更低。可见,MgO和CaO催化DEO与MeOH酯交换效率均高于EtOH,这是因为EtOH活化为乙氧基较MeOH活化为甲氧基困难。

由图6c可见,CaO催化DMO与DEO酯交换反应30 min时的EMO收率仅为1.56%,且TOF值仅为 0.62 h^{-1} (表3)。反应90 min时的EMO收率为2.19%,TOF值为 0.29 h^{-1} 。反应进行到270 min时的EMO收率仅达到2.84%,对应TOF值为 0.13 h^{-1} 。MgO催化反应30 min的EMO收率达到2.36%,对应TOF值为 0.94 h^{-1} (表3),略高于CaO催化剂($0.94/0.62=1.52$)。反应150和270 min时的EMO收率分别仅达4.48%和5.19%,但略优于CaO。综合比较,MgO催化效率是CaO的1.5倍以上。

综上所述,(1)MgO催化不同结构的草酸酯与醇或酯酯交换时,随着反应时间的延长均展现出较平稳的增长规律;(2)催化草酸酯与MeOH酯交换反应时,CaO展现出远优于MgO的催化效率;(3)CaO催化草酸酯与EtOH酯交换反应的效率先低于MgO后接近MgO,表现出明显被活化的现象;(4)CaO和MgO催化草酸酯间反应的效率均较低,且MgO略优于CaO,并随着反应的进行,其目标产物收率缓慢提升,但CaO催化效率逐渐降低。

2.2.5 羧酸酯与C1、C2醇酯交换反应

羧酸酯与C1、C2醇酯交换反应结果见图7和表3。

由图7a可见,CaO催化MA与EtOH酯交换反应15 min时,EA收率仅为0.72%。反应至30、45、60 min时,EA收率分别为2.09%、10.81%和47.06%,且TOF值分别为0.84(表3)、2.88和 9.41 h^{-1} 。此外,EA收率随着反应时间的延长仍快速提升。MgO催化MA与EtOH反应15 min时,EA收率达到8.18%,对应TOF值为 6.54 h^{-1} ,且在反应前45 min的催化效率高于CaO。反应60和90 min时的EA收率分别为17.19%和19.84%,低于CaO催化效率。综合比较,反应初期CaO催化效率极低,但之后快速提升并保持较高的催化效率。

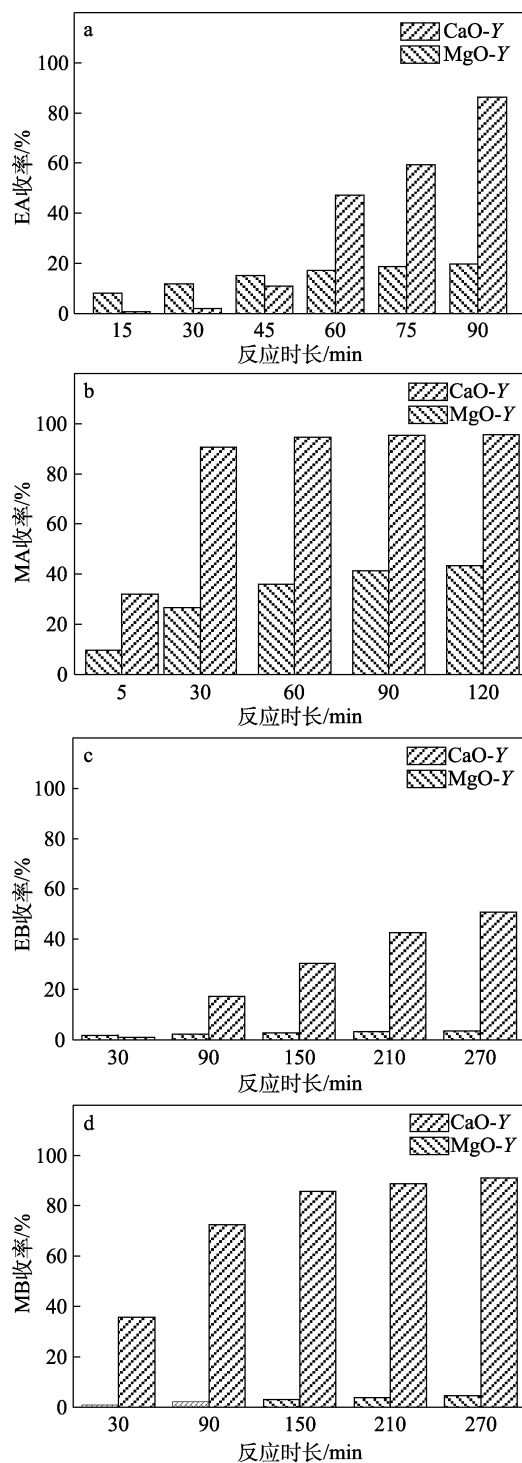


图7 MA与EtOH(a)、EA与MeOH(b)、MB与EtOH(c)、EB与MeOH(d)反应的产物收率

Fig. 7 Product yield of reaction of MA with EtOH (a), EA with MeOH (b), MB with EtOH (c), EB with MeOH (d)

MgO催化效率虽然初期比CaO高,但EA收率一直保持较低且平稳的增速。

由图7b可见,CaO催化EA与MeOH反应5 min时的MA收率达到了31.91%,对应TOF值为 76.58 h^{-1} ,远优于催化MA与EtOH酯交换反应效率。反应至30和120 min时,MA收率增至90.55%和95.58%。

MgO 催化 EA 与 MeOH 反应 5 min 时的 MA 收率达到 9.70%，对应 TOF 值为 23.28 h^{-1} ，优于催化 MA 与 EtOH 酯交换反应效率 ($23.28/6.54=3.56$)。反应进行 30 min 时，MA 收率增至 26.65%，逆反应导致 TOF 值降为 10.66 h^{-1} (表 3)，与 CaO 催化效率的 3 倍 ($36.22/10.66=3.39$) (表 3)。综上，当反应体系中存在大量 MeOH 时，CaO 反应初期展现出最高的催化效率。而无论存在大量 EtOH 还是 MeOH 时，MgO 反应初期均展现出较高的活性，随着时间的延长，催化效率逐渐降低。

由图 7c 可见，CaO 催化 MB 与 EtOH 反应 30 min 时的 EB 收率仅为 1.08%，对应 TOF 值为 0.43 h^{-1} (表 3)，约为 CaO 催化短链 MA 与 EtOH 酯交换效率的 50% ($0.43/0.84=51.2\%$)。EB 收率随着反应时间的延长而快速提升。MgO 催化 MB 与 EtOH 反应 30 min 的 EB 收率为 1.79%，TOF 值为 0.72 h^{-1} (表 3)，催化效率略优于 CaO。然而，当反应 90 和 270 min 时的 EB 收率仅为 2.34% 和 3.67%，效率远低于 CaO。综上，CaO 催化效率在反应初期略低于 MgO，但随着时间的延长，其催化效率显著提升。与 MA 和 EtOH 酯交换反应相比，CaO 和 MgO 催化反应的 EB 收率均低于 EA 收率，这是由于，MB 碳链更长，空间位阻更大，导致反应效率较低，产物收率下降。

由图 7d 可见，CaO 催化 EB 与 MeOH 反应仅 30 min 时，MB 收率已达到 35.83%，TOF 值为 14.33 h^{-1} (表 3)。随着反应的继续进行，MB 收率快速提升。MgO 催化 EB 与 MeOH 反应 30 min 时的 MB 收率仅为 0.86%，对应 TOF 值为 0.34 h^{-1} (表 3)，远低于 CaO 对该反应催化效率 (14.33 h^{-1}) 及 MgO 催化 EA 与 MeOH 酯交换效率 (10.66 h^{-1})。当反应进行到 270 min 时，MB 收率仅为 4.50%。综上，当反应原料中有大量 MeOH 存在时，CaO 在反应初期已展现出较高的催化效率，完全不受碳链长度的影响。MgO 催化羧酸酯交换效率随着羧酸碳链的增长而变差。

综上所述：(1) 当 CaO 和 MgO 催化羧酸酯与 MeOH 和 EtOH 酯交换反应时，随着羧酸酯碳链的增长，空间位阻增大，反应活化能增加，反应效率降低，产物收率逐渐下降；(2) CaO 催化 MeOH 参与的羧酸酯交换反应时，短时间内收率迅速提升，效率较高，催化 EtOH 参与羧酸酯交换反应时，收率呈先低后高的趋势，催化效率快速增长，展现出明显被活化的现象。

2.3 DFT 计算

为了进一步分析 CaO 和 MgO 的催化酯交换行为，通过 DFT 计算系统地研究了不同醇在催化剂表面的吸附行为，结果如表 4 所示。不同醇吸附在 CaO

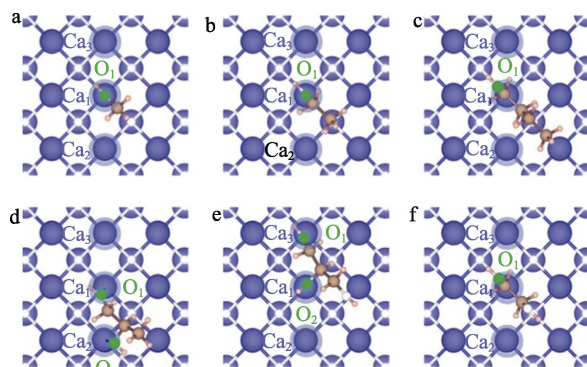
和 MgO 表面的 Ca 和 O 原子的标记示踪见图 8、9，其在 CaO 和 MgO 上的 Bader 电荷分析见表 5。不同醇吸附在 CaO、MgO 上的电荷密度差图见图 10、11。

由表 4 可知，MeOH 在 CaO 和 MgO 上的吸附能分别为 -0.29 和 -0.30 eV ，表明这两种氧化物催化剂对 MeOH 的吸附能力相似。此外，根据图 8、9 标记的 Ca、Mg 和 O 原子位置，以及表 5 中的 Bader 电荷分析结果，对吸附结构进行进一步电荷分析。

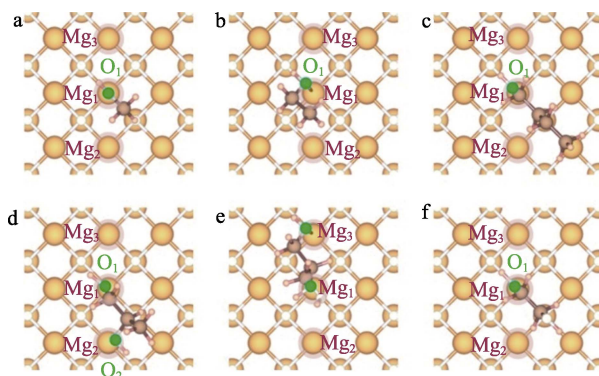
表 4 CaO 和 MgO 与不同醇的吸附能

Table 4 Adsorption energy of CaO and MgO with different alcohols

醇	E_{ads}/eV	
	CaO	MgO
MeOH	-0.29	-0.30
EtOH	-0.24	-0.44
<i>n</i> -BuOH	-0.33	-0.31
PG	-0.58	-0.53
GIOH	-0.50	-0.72
EG	-0.32	-0.30



a—MeOH; b—EtOH; c—*n*-BuOH; d—PG; e—GIOH; f—EG
图 8 不同醇吸附于 CaO 表面的 Ca 和 O 原子的标记示踪
Fig. 8 Labeling of Ca and O atoms adsorbed by different alcohols on the surface of CaO



a—MeOH; b—EtOH; c—*n*-BuOH; d—PG; e—GIOH; f—EG
图 9 不同醇吸附于 MgO 表面的 Mg 和 O 原子的标记示踪
Fig. 9 Labeling of Mg and O atoms adsorbed by different alcohols on the surface of MgO

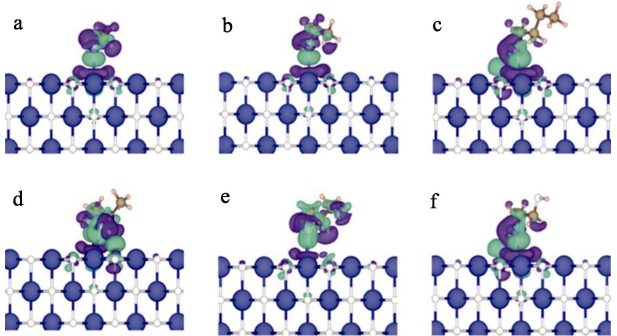
由表 5 可知, MeOH 吸附在 CaO 表面 Ca1、Ca2 和 Ca3 分别失去了 $-1.53|e|$ 、 $-1.50|e|$ 和 $-1.53|e|$ 电子。然而, 吸附在 MgO 表面的 Mg1、Mg2 和 Mg3 分别失去了 $-1.76|e|$ 、 $-1.77|e|$ 和 $-1.76|e|$ 电子, 意味着表面 Mg 原子的电荷更正, 且由于电子势垒效应, H 质子将更难从 MeOH 中解离并与桥式 O 原子结合。

由图 10、11 可知, Ca/Mg 和 O 原子之间存在明显的电荷转移, 这支持了 Bader 电荷分析结果。为了进一步验证上述结果, 构建了甲氧基和 H 质子分别位于催化剂表面的模型, 如图 12 所示。由图 12 可见, 在结构弛豫后, CaO 表面的甲氧基和 H 质子可以稳定地存在, 而 MgO 表面的 H 与甲氧基的 O 原子相互作用并形成 MeOH, 表明前者更有利于 MeOH 中末端—OH 的解离和甲醇钙的生成。研究表明, 甲醇钙可以促进酯交换反应的发生, 是一种重要的催化中间体^[29-32], 这也有效地解释了在催化 EC 与 MeOH 的酯交换反应中, CaO 相对于 MgO 的活性优势 (图 3a、b)。

表 5 不同醇吸附在 CaO 和 MgO 上的 Bader 电荷分析
Table 5 Bader charge analysis of different alcohols adsorbed on CaO and MgO

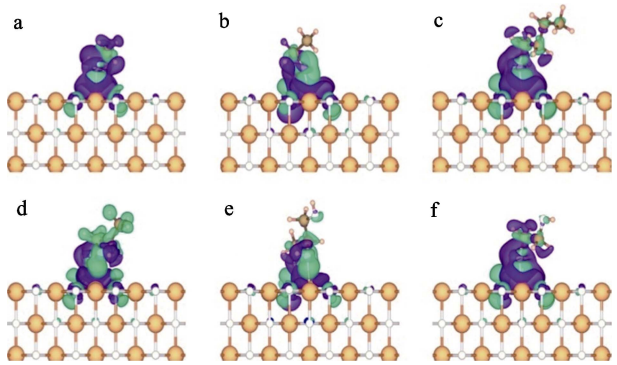
原子	Bader 电荷分析/ $ e $					
	MeOH	EtOH	<i>n</i> -BuOH	PG	GIOH	EG
Ca1	-1.53	-1.37	-1.40	-1.47	-1.47	-1.46
Ca2	-1.50	-1.46	-1.47	-1.33	-1.48	-1.48
Ca3	-1.53	-1.44	-1.46	-1.51	-1.51	-1.48
O1 _{Ca}	1.05	1.02	0.94	1.04	0.99	0.95
O2 _{Ca}	—	—	—	1.00	0.91	—
Mg1	-1.76	-1.36	-1.54	-1.65	-1.61	-1.61
Mg2	-1.77	-1.68	-1.71	-1.52	-1.67	-1.72
Mg3	-1.76	-1.52	-1.67	-1.67	-1.26	-1.68
O1 _{Mg}	1.06	1.09	0.95	1.04	1.0	0.96
O2 _{Mg}	—	—	—	0.98	1.11	—

注: 对应的 Ca、Mg、O 原子如图 8 和 9 所示; —代表无。



a—MeOH; b—EtOH; c—*n*-BuOH; d—PG; e—GIOH; f—EG, 其中, 蓝色、白色、棕色和粉红色球分别代表 Ca、O、C、H 元素, 紫色和绿色区域表示电荷耗尽和积累
图 10 不同醇吸附在 CaO 上的电荷密度差图
Fig. 10 Charge density difference diagrams of different alcohols adsorbed on CaO

此外, EtOH 在 CaO 和 MgO 上的吸附能分别为 -0.24 和 -0.44 eV。EtOH 在 MgO 上的优先吸附为在涉及 EtOH 的酯交换反应中表现出更高的催化效率提供了很好的解释 (图 3c、图 4b 和图 6a)。



a—MeOH; b—EtOH; c—*n*-BuOH; d—PG; e—GIOH; f—EG, 其中, 橙色、白色、棕色和粉红色球代表 Mg、O、C、H 元素, 紫色和绿色区域表示电荷耗尽和积累
图 11 不同醇吸附在 MgO 上的电荷密度差图
Fig. 11 Charge density difference diagrams of different alcohols adsorbed on MgO

n-BuOH 在 CaO 和 MgO 上的吸附能分别为 -0.33 和 -0.31 eV, 且 Bader 分析结果表明, Ca 原子和 Mg 原子电子损失相似。尽管与 MeOH 相比, *n*-BuOH 的吸附能更高, 但在酯交换反应中使用 *n*-BuOH 作为反应物时, 并未产生类似 MeOH 的反应效果 (图 3a 与图 3d 对比), 这与 *n*-BuOH 相对较大的黏度以及甲醇钙催化中间体生成有关^[33]。

从表 4 还可以看出, 与一元醇 (EtOH -0.24 eV 和 *n*-BuOH -0.33 eV) 相比, 多元醇 (丙二醇 -0.58 eV 和甘油 -0.50 eV) 在 CaO 上的吸附能显著增加, 且在 MgO 上也可以观察到类似的趋势。比较图 4 和图 5 可以发现, 多元醇的催化效率优于一元醇。然而, 结果表明, 在 CaO 催化 DMC/DEC 与 EG 的酯交换反应中, 产物选择性随着反应时间的延长而下降 (图 5), 这是由于, 环状碳酸酯与过量的 EG 发生开环酯交换反应。此外, 可以发现, 在线性碳酸酯 (如 DMC 和 DEC) 与醇的酯交换反应中, CaO/MgO 的催化效率被认为低于催化环状碳酸酯时的效率。特别是, 随着醇碳链长度的增加, CaO/MgO 的催化效率进一步降低。

因此, 在 CaO 和 MgO 催化的酯交换反应中, 原料特性、催化剂性质以及原料与催化剂相互作用均是影响催化效率的关键因素, 见表 6。催化剂碱强度、比表面积、亲核能力, 原料黏度、空间位阻、结构稳定程度、原料在催化剂表面吸附能以及形成活性中间体的能力等均是导致 CaO 和 MgO 差异催化酯交换反应的重要因素。

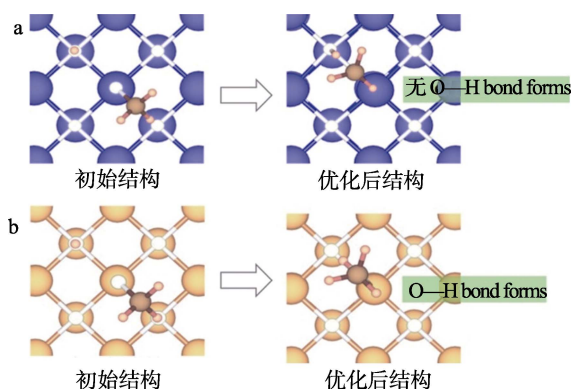


图 12 甲氧基和 H 质子在 CaO (a) 和 MgO (b) 表面的初始和优化后结构

Fig. 12 Initial and optimized structures of methoxyl and H protons on CaO (a) and MgO (b) surfaces

表 6 CaO 和 MgO 催化酯交换反应的差异性

Table 6 Difference of transesterification reaction catalyzed by CaO and MgO

反应类型	CaO	MgO
MeOH 参与的酯交换反应	易形成高活性甲醇钙物种	较难形成含镁活性物种
EtOH 参与的酯交换反应	碱强度过强, 且吸附能较小	碱强度适当, 吸附能大
直链碳酸酯与多元醇酯交换反应	吸附能较大-高活性; 亲核性强-副产物收率高	吸附能较小-低活性; 亲核性适中-副产物收率低
酯酯间以及酯与高黏度长链醇酯交换反应	比表面积小, 传质能力差	比表面积大, 传质能力优异
羧酸酯与低碳醇酯交换反应	亲核能力强	亲核能力不足

3 结论

通过实验结合理论 DFT 计算以及 Bader 电荷分析, 研究了 CaO 和 MgO 在系列酯交换反应中的催化差异性。主要结论如下:

(1) 电子势垒效应致使 MeOH 更加倾向于与 CaO 结合形成具有高催化活性的甲醇钙中间体, MgO 表面的甲氧基更加倾向于与质子形成 MeOH, 因此, CaO 催化环状碳酸酯、直链碳酸酯、草酸酯以及羧酸酯与 MeOH 酯交换反应效率均优于 MgO; (2) EtOH 在 MgO (-0.44 eV) 上表现出比 CaO (-0.24 eV) 上较大的吸附能, 结合 MgO 较大比表面积 (116.90 m²/g) 以及适宜的碱性, 在涉及 EtOH 参与的酯交换反应中表现出优异的催化性能; (3) CaO 催化直链碳酸酯与多元醇的酯交换反应活性优于 MgO (DMC 与 GIOH 除外), 同时, 碱性较强的 CaO 能够继续催化环状碳酸酯产物与多元醇发生开环反应生成副产物, 且开环速率受到原料位阻影响, 导

致目标产物收率下降; (4) 由于酯酯间以及酯与黏度较高的醇之间的酯交换传质限度, 具备适当碱强度以及较大比表面积的 MgO 更加容易与酯分子之间形成相对稳定的吸附络合物, 使得反应基团 (如羰基) 更容易发生反应; (5) 羧酸酯既无环状碳酸酯结构中的环张力, 也无带有两侧烷基的直链碳酸酯羰基较强吸电性, 其相对惰性的结构需要强碱性的 CaO 进行催化, 因而表现出比 MgO 优越的催化性能。

参考文献:

- [1] ONO Y. Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 155(2): 133-166.
- [2] TUNDO P, SELVA M. The chemistry of dimethyl carbonate[J]. Accounts of Chemical Research, 2002, 35(9): 706-716.
- [3] PARK M S, WANG G X, KANG Y M, *et al.* Preparation and electrochemical properties of SnO₂ nanowires for application in lithium-ion batteries[J]. Angewandte Chemie-international Edition in English, 2007, 46(5): 750-753.
- [4] ESAN A O, ADEYEMI A D, GANESAN S. A review on the recent application of dimethyl carbonate in sustainable biodiesel production[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 257: 120561.
- [5] WEI T, WANG M, WEI W, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate by transesterification over CaO/carbon composites[J]. Green Chemistry, 2003, 5(3): 343-346.
- [6] BAJAJ A, LOHAN P, JHA P N, *et al.* Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2010, 62(1): 9-14.
- [7] THOAI D N, C. TONGURA C, PRASERTSIT K, *et al.* A novel two-step transesterification process catalyzed by homogeneous base catalyst in the first step and heterogeneous acid catalyst in the second step[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 168: 97-104.
- [8] LIU J, LIN T, NIU S, *et al.* Transesterification of acidic palm oil using solid waste/CaO as a bifunctional catalyst[J]. Fuel, 2024, 362: 130913.
- [9] CHONG W, QI Y, JI L, *et al.* Computer-aided tunnel engineering: A promising strategy for improving lipase applications in esterification reactions[J]. ACS Catalysis, 2023, 14(1): 67-83.
- [10] SHI J, WANG H, CUI Y, *et al.* Highly efficient synthesis of unsymmetrical organic carbonates from alcohols and diethyl carbonate over mesoporous carbon-supported MgO catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2022, 411: 62-71.
- [11] POMALAZA G, CLERCQ R D, DUSSELIÉ M, *et al.* How substituent effects influence the thermodynamics and kinetics of gas-phase transesterification of alkyl lactates to lactide using TiO₂/SiO₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 300: 120747.
- [12] 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.
- [13] TANG W Q, GAO M, ZHANG B X, *et al.* Performance and deactivation mechanism of a carbon-based solid acid catalyst in the esterification of soybean saponin acid oil[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 10797.
- [14] MOHADESI M, AGHEL B, GOURAN A, *et al.* Transesterification of waste cooking oil using clay/CaO as a solid base catalyst[J]. Energy, 2022, 242: 122536.
- [15] WANG B, LI S L, TIAN S J, *et al.* A new solid base catalyst for the transesterification of rapeseed oil to biodiesel with methanol [J]. Fuel, 2013, 104: 698-703.
- [16] SÁNCHEZ-CUPIL J L, CUEVAS-GARCÍA R, GUTIÉRREZ-ALEJANDRE A, *et al.* The role of methoxy species on the transesterification reaction of castor oil on Ni-Mg-Al calcined hydrotalcites[J]. Catalysis Today, 2022, 392: 31-40.

(下转第 1606 页)