

• 研究论文 •

高稳定性 CaO-ZrO₂ 固体碱催化剂的表征和催化性能

王 慧^{a,b} 刘水刚^{a,b} 张文郁^{a,b} 赵 宁^a 魏 伟^{*a} 孙予罕^a

(^a中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室 太原 030001)

(^b中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 用共沉淀法经高温焙烧制备了 CaO 摩尔分数从 10% 至 50% 的 CaO-ZrO₂ 系列催化剂, 将其应用于碳酸丙烯酯和甲醇酯交换合成碳酸二甲酯过程, 并通过 XRD, FT-IR, BET, ICP, CO₂-TPD, XPS 等表征手段研究了催化剂的物性及其催化性能随组成变化的规律. 结果表明, 当 CaO 摩尔分数高于 30% 时, 表面出现游离的 CaO, 虽然具有强碱性和高活性, 但是稳定性差; 而当 CaO 摩尔分数低于 30% 时, Ca²⁺ 进入 ZrO₂ 晶格, CaO 与 ZrO₂ 形成连续固溶体, 并且随着 CaO 含量的增加, 晶格氧的电荷密度增加, 催化剂的碱性增强, 使得 CaO-ZrO₂ 催化剂在碳酸丙烯酯和甲醇酯交换合成碳酸二甲酯过程中获得了高活性和高稳定性.

关键词 固体碱; 稳定性; 固溶体; 碳酸二甲酯

Characterization and Catalytic Properties of Highly Stable CaO-ZrO₂ Catalysts

WANG, Hui^{a,b} LIU, Shui-Gang^{a,b} ZHANG, Wen-Yu^{a,b} ZHAO, Ning^a
WEI, Wei^{*a} SUN, Yu-Han^a

(^a State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(^b Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract CaO-ZrO₂ catalysts with CaO content ranging from 10% to 50% were prepared by coprecipitation and their catalytic performances were evaluated in the synthesis of dimethyl carbonate from propylene carbonate and methanol. The characterization by XRD, FT-IR, BET, ICP, XPS and CO₂-TPD indicated that when CaO content was higher than 30%, CaO segregated at grain boundaries and the catalysts showed high activity but low stability. Whereas, Ca²⁺ ion substituted for Zr⁴⁺ ions in the host lattice to form homogeneous CaO-ZrO₂ solid solution when CaO content changed from 10% to 30%, as a result, the base strength were enhanced and the catalysts showed both high activity and stability towards the synthesis of dimethyl carbonate. The formation of homogeneous CaO-ZrO₂ solid solution was responsible for the stability of catalysts.

Keywords solid base; stability; solid solution; dimethyl carbonate

随着人们环保意识的增强和绿色化学的发展, 固体碱催化剂由于具有活性高、选择性好及反应条件温和、产物易于分离等优点, 在合成精细化学品等环境友好新催化工艺中占有重要地位^[1~4]. 但是相对于固体酸在工

业生产中的广泛应用, 固体碱催化剂的工业应用进程却相对落后, 其中重要原因是由于固体碱, 尤其是超强固体碱大多制备复杂、成本昂贵并且容易失活^[5]. 在将固体碱催化剂应用于碳酸丙烯酯和甲醇酯交换法合成碳

* E-mail: weiwei@sxicc.ac.cn; Tel.: 0351-4049612.

Received April 10, 2006; revised July 18, 2006; accepted August 21, 2006.

国家自然科学基金(No. 3070408)和山西省自然科学基金(No. 29625307)资助项目.

酸二甲酯过程中出现了同样的问题. 以 CaO 为活性组分的负载型催化剂具有很高的初活性^[6], 但是反应进行一段时间后催化剂活性急剧下降. 经进一步研究表明, 催化剂的活性组分流失是催化剂失活的主要原因^[7]. 利用离子交换的碱性沸石, 水滑石层状材料, 锚定在载体表面的有机碱往往能有效地解决流失问题^[8], 如 Feng 等^[9]报道将伯胺嫁接到 MCM-41 表面, 在碳酸乙烯酯和甲醇酯交换的反应中, 催化剂获得了高稳定性, 反应进行 100 h, 碳酸乙烯酯的转化率维持在 30% 左右. 但是此类催化剂存在热稳定性较差、制备过程复杂、价格昂贵等问题而尚未能工业应用. 因此, 设计制备方法简单, 活性位稳定的负载型固体碱催化剂具有重要意义.

CaO 掺杂稳定 ZrO₂ 形成的 CaO-ZrO₂ 固溶体, 因其良好的热稳定性和化学稳定性而被广泛地应用于陶瓷材料和耐火材料^[10], 但是作为催化剂特别是碱性催化剂却少有研究^[11]. 在以前的工作中, 我们以 CaO-ZrO₂ 为催化剂高活性、高稳定性地由碳酸丙烯酯和甲醇酯交换合成碳酸二甲酯^[12]. 本文制备了不同 CaO 含量的 CaO-ZrO₂ 催化剂, 通过一系列的表征, 考察了催化剂的结构性质及其催化性能随组成变化的规律, 并初步探讨了催化剂碱性形成和稳定性的机理.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

分别将 ZrOCl₂ 和 CaCl₂ 配制成 0.15 mol/L 的溶液后, 根据催化剂组成, 将其混合均匀, 连续加热及搅拌下, 将混合溶液与 1:1 的氨水同时滴加至反应器内沉淀, 控制沉淀 pH=9~10, 沉淀完全后在母液中老化 3 h, 过滤再用去离子水反复洗涤沉淀物至无 Cl⁻ 检出. 所得的沉淀物 383 K 下干燥 12 h, 于 1073 K 空气中焙烧 4 h, 制得 CaO-ZrO₂ 催化剂. 制得的催化剂破碎成 20~40 目用于催化精馏装置, 100~200 目用于高压釜反应器. CaO 为 CaCO₃ 于 N₂ 气氛下, 1073 K 焙烧 2 h 制得, 四方氧化锆依文献^[13]制得. 文中 CaO 含量为摩尔分数.

1.2 催化剂的表征

样品的粉末 X 射线衍射实验 (XRD) 在日本理学 D/Max-γA 型 X 射线衍射仪上进行, 使用铜靶, 石墨单色器, 管压和管流分别为 40 kV 和 40 mA, 闪烁计数器记录强度; 在 Nicolet Magna550-II 红外光谱仪上测定 FT-IR 光谱, CsI 压片; 样品的元素含量采用原子发射光谱 (ICP) 的测试美国 TJA 公司的 AtomsScan16 电感耦合等离子体发射光谱仪; 催化剂的比表面积及孔结构测试在 ASAP2000 型自动吸附仪上测定, 用 BET 法计算试样的比表面积, BJH 法计算孔分布; XPS 实验采用英国 VG 公

司的 ESCALAB X 光电子能谱仪, X 射线光源为 Mg Kα, 待分析样品经研磨压片后, 在 553 K 下还原 3 h, 经高纯氮气保护下放入预处理室, 抽至高真空后移入分析室进行 XPS 测定, 分析室真空保持在 10⁻⁹ Pa; 催化剂的碱性用 CO₂-TPD 法测定, U 形石英反应管, 载气高纯 N₂ 流量 50 mL/min, 催化剂用量 0.1 g, 试样活化后冷却至室温吸附 CO₂ 至饱和, 经 N₂ 吹扫除去物理吸附的 CO₂, 然后以 10 K/min 的升温速率进行脱附, 脱附出来的 CO₂ 由质谱检测.

1.3 催化剂的性能评价

催化剂的催化性能评价分别在高压釜反应器和催化精馏反应器中进行. 催化剂的活性评价在 75 mL 的高压釜内进行, 碳酸丙烯酯 (PC) 与甲醇的摩尔比为 1:6, 催化剂用量为 $w=1.5\%$, 反应 2 h. 稳定性评价在催化精馏装置内进行, 催化精馏装置见文献^[9]. 将 15 g 催化剂填充于反应段, PC 进料空速为 0.03 h⁻¹, 反应温度为 423 K, 压力为 0.5 MPa, 回流比为 4:1, 每隔 12 h 从塔顶和塔釜分别取样. GC-950 气相色谱分析.

2 结果和讨论

2.1 催化剂的活性和稳定性比较

图 1 给出了不同反应温度下, CaO-ZrO₂ 催化剂在高压釜反应器中的催化活性随组成变化曲线. 甲醇和 PC 酯交换是一微放热反应, 一方面温度的升高迅速提高了反应速度, 另一方面, 随着反应温度的升高, 反应的平衡常数降低, 所以不同催化剂达到平衡转化率的温度能反映其催化活性的高低. 可以看到, 随着 CaO 含量的增加, 催化剂的活性不断提高, 当 CaO 含量为 40% 时, 在反应温度为 393 K 时即已经达到平衡转化率^[14], 此后继续增加 CaO 含量, 催化活性变化不大.

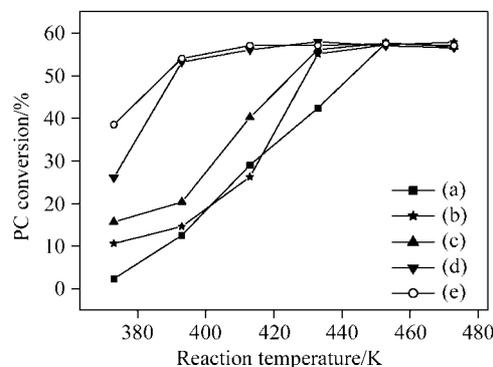


图 1 不同 CaO 含量 CaO-ZrO₂ 催化剂高压釜反应活性
Figure 1 Catalyst performance of CaO-ZrO₂ catalysts with different CaO contents in a batch reactor at different reaction temperatures

CaO content: (a) 10%; (b) 20%; (c) 30%; (d) 40%; (e) 50%

图 2 为不同 CaO 含量 CaO-ZrO₂ 催化剂在催化精馏装置中的稳定性实验结果. 当 CaO 含量高于 30% 时, 虽然催化剂初活性很高, 但是稳定性却不好, 反应活性随着时间的延长急剧下降, CaO 含量为 10%~30% 时, 反应 200 h 过程中, PC 的转化率维持在 95% 左右, 说明此时 CaO-ZrO₂ 催化剂在催化精馏装置中, 高活性、高稳定性地由甲醇和碳酸丙烯酯合成了碳酸二甲酯. 对 CaO 含量为 20% 的反应后的催化剂进行了表征(见表 1), 可以看到无论是催化剂的晶相、组成还是结构都没有明显改变. 催化活性和稳定性的差异与催化剂的结构、表面性质密切相关, 因此以下考察了不同 CaO 含量催化剂的结构和表面性质.

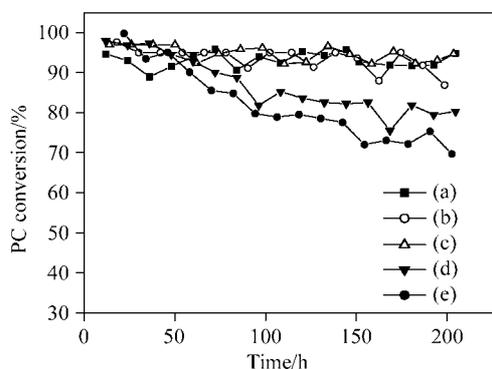


图 2 不同 CaO 含量 CaO-ZrO₂ 催化剂催化精馏装置中反应稳定性

Figure 2 Catalytic performance of CaO-ZrO₂ catalysts with different CaO contents in reactive distillation

CaO content: (a) 10%; (b) 20%; (c) 30%; (d) 40%; (e) 50%

表 1 反应前后的催化剂的表征

Table 1 The characterizations of fresh and used catalysts

Catalyst	Phase	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	CaO content/%
Fresh	Tetragonal	12.9	21.1
Used	Tetragonal	12.6	20.9

2.2 催化剂的物相结构

图 3 为共沉淀法合成的不同 CaO 含量的 CaO-ZrO₂ 催化剂的 XRD 谱. 当 CaO 含量在 10%~30% 范围内时, CaO-ZrO₂ 催化剂为四方氧化锆晶相, 没有检测到其它物质的衍射峰, 当 CaO 含量高于 30% 时, 则出现了游离的 CaO 和钙钛矿结构的 CaZrO₃ 的特征衍射峰, 这与 Dwived 等^[15]绘制的 CaO-ZrO₂ 固溶体相图结果相符. 将氧化锆(111)晶面衍射峰区域放大可以看到, 随着 CaO 含量的增加, (111)面的特征衍射峰向低 θ 角位移, 这是由于 CaO 的掺入使得 ZrO₂ 晶相发生扭曲, 而 Ca²⁺ 离子半径(0.99 Å)比 Zr⁴⁺ 的离子半径(0.86 Å)大, 从而使得衍射峰向低角度位移, 说明在 CaO 含量为 10%~30% 范围内时, 形成了连续均相的 CaO-ZrO₂ 固溶体.

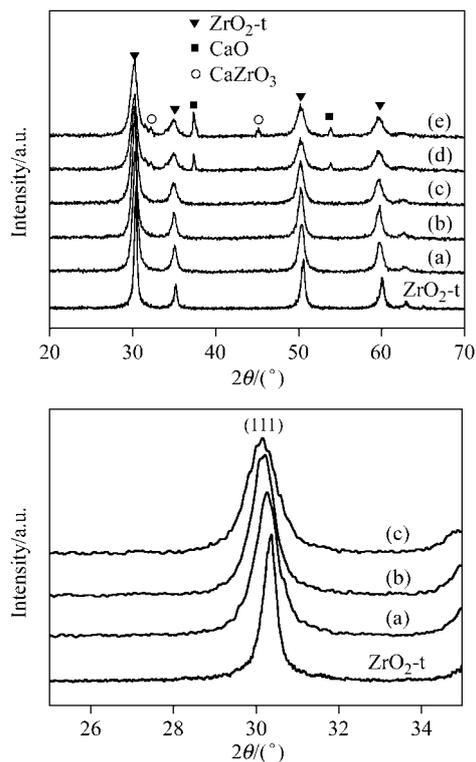


图 3 不同 CaO 含量 CaO-ZrO₂ 催化剂的 XRD 图

Figure 3 XRD patterns of CaO-ZrO₂ catalysts with different CaO contents

CaO content: (a) 10%; (b) 20%; (c) 30%; (d) 40%; (e) 50%

2.3 催化剂骨架振动

用 FT-IR 考察了不同 CaO 含量的 CaO-ZrO₂ 催化剂的骨架结构特征, 所得光谱图如图 4 所示. ZrO₂-t 在 509 cm⁻¹ 处的振动峰可以归属于 Zr—O 键的振动峰^[16]. 随着 CaO 含量的增加, Zr—O 键的振动峰逐渐向低波数位移, 表明加入 CaO 后, 由于 Ca²⁺ 取代 ZrO₂ 晶格中的部分 Zr 质点, 形成了 Ca—O—Zr 结构, 使得 Zr—O 键的共价性减弱, 从而发生红移. 而当 CaO 含量高于 30% 时, 在

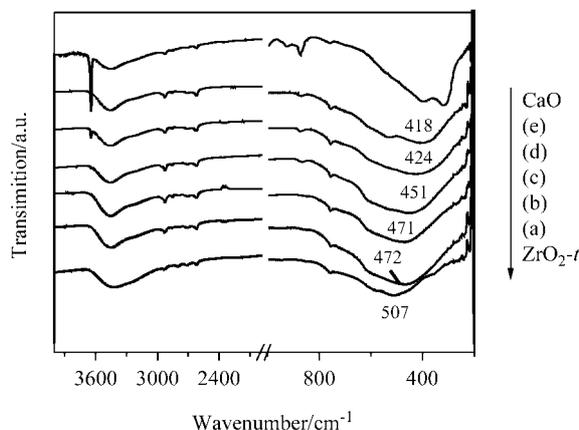


图 4 不同 CaO 含量 CaO-ZrO₂ 催化剂的 FT-IR 骨架振动
Figure 4 FT-IR framework of CaO-ZrO₂ catalysts with different CaO contents

CaO content: (a) 10%; (b) 20%; (c) 30%; (d) 40%; (e) 50%

3643 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 归属为结晶水的O—H振动, 这与CaO表面类似, 说明表面已经出现了游离的CaO晶相, 这与XRD结果一致。

2.4 催化剂织构和组成

表2给出了不同CaO含量催化剂的孔结构及组成。从中可以看出, 当CaO含量为10%~30%时, 表面组成低于或接近体相组成, 进一步证明在这个范围内形成的CaO-ZrO₂固溶体是连续、均一的; 而当CaO含量高于30%时, 表面Ca/(Ca+Zr)比远远大于体相Ca/(Ca+Zr)比, 说明CaO在表面富集。CaO含量的不同也引起了催化剂孔结构的变化, 当CaO掺入到ZrO₂中后, ZrO₂的比表面由55.2 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降至31.6 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 并且随着CaO含量的增加, 由于表面的烧结, 催化剂的比表面(S_{BET})减少, 孔容(V_{p})和平均孔径(D_{p})出现相应的变化; 而当CaO含量高于30%时, 催化剂的比表面反而有所增加, 这可能是由于表面覆盖了游离的CaO相, 而CaO的比表面(S_{BET})比固溶体的表面略大(12.3 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 使得催化剂的比表面(V_{p})略有所增加。

表2 不同CaO含量CaO-ZrO₂催化剂的织构和组成

Table 2 Pore structure and composition of samples

CaO content/%	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{p}}^a/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
ZrO ₂	55.2	0.12
10%	31.6	0.063
20%	12.9	0.025
30%	2.2	0.075
40%	3.9	0.015
50%	9.6	0.045
CaO	12.3	0.033

D_{p}/nm^a	Ca (Surface) ^b	(Ca+Zr) (Bulk) ^c
5.3	—	—
8.0	0.12	0.10
7.6	0.18	0.21
26.1	0.28	0.30
15.8	0.45	0.38
12.3	0.60	0.49
6.3	—	—

^a Calculated by the BJH method from the desorption isotherm; ^b measured by XPS; ^c measured by ICP-AES.

2.5 催化剂的表面碱性

图5给出了不同CaO含量催化剂的CO₂-TPD图, 并用Gaussian分峰程序进行了处理, 所得的数据列于表3。可以看到, 随着CaO含量的增加, 催化剂的碱性增强, 这与催化活性呈顺变关系, 与文献报道相符^[14]——碱性越强, 催化活性越高。进一步观察发现, 催化剂的脱附峰可以分为三种: α 峰(350~525 K), β 峰(640~800 K), γ 峰(800~900 K)。当CaO含量为10%~30%时, 催化剂

脱附峰分为 α 峰和 β 峰, 并且 β 峰随着CaO含量的增加向高温区位移, 峰面积也逐渐增加(见表3), 当CaO含量高于30%时, β 峰脱附温度和脱附峰量保持不变, 这时出现了 γ 峰。根据XRD表征结果进行分析推测, α 峰类似于纯氧化锆的CO₂脱附峰^[13], 可认为是表面ZrO₂的脱附峰; γ 峰的脱附温度与纯氧化钙的脱附温度接近, 可归属于表面CaO的脱附峰; 而 β 峰则为均相CaO-ZrO₂固溶体吸附CO₂后的脱附峰。当CaO含量较低时, 催化剂表面仍然存在ZrO₂的CO₂吸附, 随着CaO含量的增加, CaO-ZrO₂固溶体的碱性逐渐增强, 碱密度增加, 当出现游离的CaO和CaZrO₃相时, 催化剂的表面碱性实际上表现出CaO的强碱性。

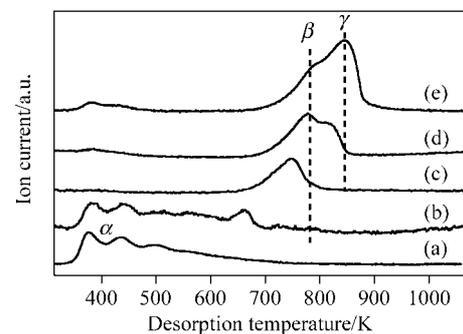


图5 不同CaO含量CaO-ZrO₂催化剂的CO₂-TPD图
Figure 5 CO₂-TPD profiles of CaO-ZrO₂ catalysts with different CaO contents

CaO content: (a) 10%; (b) 20%; (c) 30%; (d) 40%; (e) 50%

表3 不同CaO含量CaO-ZrO₂催化剂的CO₂脱附量

Table 3 The CO₂ uptakes of CaO-ZrO₂ catalysts with different CaO content

CaO content/%	CO ₂ uptake/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	site (α)	site (β)	site (γ)
10	4.4	1.2	—
20	7.3	5.4	—
30	—	9.0	—
40	—	8.8	15.7
50	—	8.2	25.2

2.6 催化剂元素表面结合能的变化

当CaO与ZrO₂形成连续固溶体时催化剂中, 由于Ca²⁺的掺入, 必然会引起元素电子环境的改变。表4列出了用XPS得到了不同CaO含量催化剂中各元素结合能的变化。可以看出, Zr3d和Ca2s结合能变化不大, 而O1s的结合能随着CaO含量的增加而单调降低, 说明Ca²⁺的掺入使得晶格氧电荷密度增加。

2.7 CaO-ZrO₂碱性位形成机理探讨及催化剂稳定性规律

以CaO-ZrO₂作为碱性催化剂很少有报道, 其中

表 4 不同 Ca/(Ca+Zr)比 CaO-ZrO₂ 催化剂的结合能变化
Table 4 The binding energy of CaO-ZrO₂ with different CaO content

Sample	Binding energy/eV		
	O1s	Ca2s	Zr3d _{5/2}
ZrO ₂	530.5	—	—
0.1	530.1	483.0	181.6
0.2	529.8	483.3	181.8
0.3	529.6	483.2	181.4
CaO	529.0	—	181.2

Feng 等^[17]在以改性 ZrO₂ 为催化剂由合成气选择合成 *i*-C₄ 的反应中发现, CaO 改性的 ZrO₂ 使得表面碱性增强, *i*-C₄ 选择性增加, 但是没有提及表面碱性的来源. 众所周知, 金属氧化物固体碱中表面晶格氧的碱性同金属离子的性质密切相关: 金属离子的给电子能力越强, 氧的碱性越强^[18]. 当 CaO 与 ZrO₂ 形成连续固溶体时, Ca²⁺ 取代晶格中 Zr⁴⁺ 质点的位置, 形成了 Ca—O—Zr 结构, 使得晶格发生变形, 从而表现为 XRD 衍射峰和 FT-IR 骨架振动峰的偏移; 同时, 由于 Ca²⁺ 的给电子能力比 Zr⁴⁺ 强, 当形成了 Ca—O—Zr 结构, 使得晶格氧的负电性增强, 表现为 XPS 中 O1s 的结合能减少, 这说明在 CaO-ZrO₂ 固溶体催化剂中, 其表面强碱性可能来自于晶格氧.

同时, 结合反应数据和表征结果, 可以认为, 当催化剂表面存在游离 CaO, 虽然拥有强碱性和高活性, 但是催化剂却容易失活; 只有形成均一连续的 CaO-ZrO₂ 固溶体时, 形成了化学键这样强的相互作用, 催化剂才获得了较高的稳定性.

References

- Hattori, H. *Chem. Rev.* **1995**, 95(3), 537.
- Ono, Y. *J. Catal.* **2003**, 216, 406.
- Hattori, H. *Appl. Catal. A: General* **2001**, 222(1/2), 247.
- Li, X.-Z.; Jiang, Q. *Nat. Gas. Chem. Ind.* **2005**, 30, 42 (in Chinese).
(李向召, 江琦, 天然气化工, **2005**, 30, 42.)
- Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Santhi, P. L. *Catal. Today* **2000**, 57, 17.
- Wang, H.; Wei, T.; Wang, X.-Z.; Wei, W.; Sun, Y.-H. *Petrochem. Technol.* **2003**, 32, 1017 (in Chinese).
(王慧, 魏彤, 王秀芝, 魏伟, 孙予罕, 石油化工, **2003**, 32, 1017.)
- Wang, H.; Wei, T.; Wang, X.-Z.; Wei, W.; Sun Y.-H. *Petrochem. Technol.* **2004**, 33, 777 (in Chinese).
(王慧, 魏彤, 王秀芝, 魏伟, 孙予罕, 石油化工, **2004**, 33, 777.)
- Besson, M.; Gallezot, P. *Catal. Today* **2003**, 81, 547.
- Feng, X.; Lu, X.; He, R. *Appl. Catal. A: General* **2004**, 272, 347.
- Saavedra, M. J.; Parada, C. *Solid State Ionics* **1993**, 63~65, 231.
- Plater, E. E.; Mentrui, M. P.; Fernandez, M. J. T.; Lopez, M. R. A.; Scarano, D. *Langmuir* **1997**, 13, 3150.
- Wang, H.; Wang, M.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. *Catal. Lett.* **2005**, 105(3~4), 253.
- Ma, Z.; Xu, R.; Yang, C.; Wei, W.; Li, W.; Sun, Y. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2005**, 217, 119.
- Wei, T.; Wang, M.; Wei, W.; Sun, Y.; Zhong, B. *Fuel Proc. Tech.* **2003**, 87, 175.
- Dwived, E. *Phase Diagrams for Ceramics*, Ceramic Society, Westerville, **1996**, p. 105.
- Zhao, H.-X., *Ph.D. Thesis*, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, **2004** (in Chinese).
(赵红霞, 博士学位论文, 中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原, **2004**.)
- Feng, Z.; Postula, W. S.; Erkey, C.; Philip, C. V.; Akgerman, A.; Anthony, R. G. *J. Catal.* **1994**, 149, 84.
- Zecchina, A.; Lamberti, C.; Bordiga, S. *Catal. Today* **1998**, 41, 169.