

CeO₂ 催化剂的制备条件对甲醇和二氧化碳合成碳酸二甲酯的影响

卢惠, 张新堂*

(山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要:采用沉淀法制备 CeO₂ 催化剂,考察了 KOH 溶液浓度、硝酸铈溶液浓度、焙烧温度等制备条件对催化甲醇与 CO₂ 直接合成碳酸二甲酯(DMC)反应性能的影响,并利用 XRD 和 SEM 表征分析了催化剂的晶核和粒径。实验结果表明,在 KOH 溶液浓度为 6 mol/L,硝酸铈溶液浓度为 0.360 mol/L,焙烧温度为 700℃时,CeO₂ 催化活性最高;通过正交试验得出,3 种因素的影响顺序为:硝酸铈溶液浓度>焙烧温度>KOH 溶液浓度。

关键词:二氧化碳;甲醇;碳酸二甲酯;CeO₂;催化剂

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)02-0177-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.02.037

Effect of preparation conditions of CeO₂ catalyst on its catalytic performance in synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide

LU Hui, ZHANG Xin-tang*

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: CeO₂ catalysts are prepared by precipitation method. The effects of prepared conditions of the catalysts on their performances in catalyzing synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide are investigated, including the concentrations of KOH solution and cerium nitrate solution, and calcination temperature. The crystal nucleus and particle size of the catalysts are characterized by XRD and SEM. Experimental results show that the highest catalytic activity can be gained by the CeO₂ catalyst that is prepared under the following conditions: the concentration of KOH solution is 6 mol·L⁻¹, the concentration of cerium nitrate solution is 0.36 mol·L⁻¹, and the calcination temperature is at 700℃. It is concluded from the orthogonal test that cerium nitrate solution concentration has the biggest influence, followed by calcination temperature and KOH solution concentration.

Key words: carbon dioxide; methanol; dimethyl carbonate; cerium oxide; catalyst

碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)是一种重要的有机合成中间体,是一种无毒或微毒的化学试剂,被誉为 21 世纪有机合成的“新基块”^[1]。DMC 分子结构中含有羰基、甲基和甲氧基等官能团,可以替代光气作甲基化试剂,可以替代剧毒且致癌的硫酸二甲酯(DMS)用于农药、医药中间体及抗氧化剂、塑料加工稳定剂等重要的精细化工产品中^[2];DMC 含氧量高达 53%,可代替甲基叔丁基醚(MTBE)作汽油添加剂,提高汽油辛烷值,降低环境污染,减少废气排放^[3];此外,DMC 在锂离子电池中也有广泛地应用。因此,碳酸二甲酯具有广阔的应用前景。

DMC 常用的合成方法有光气法、甲醇氧化羰基化法、酯交换法等^[4]。传统的光气法工艺路线较为成熟,DMC 收率高,但此方法中光气有剧毒,且反应过程中产生的 HCl 会给设备带来不同程度的腐蚀^[5],因此逐渐被淘汰。由美国 Texaco 公司开发的

酯交换法虽已实现工业化^[6],但工艺复杂、成本高,原料环氧乙烷或环氧丙烷受石化行业的限制,投资风险大,而且联产的丙二醇现阶段在国内市场容量有限,远远大于需求量^[7],并非合成碳酸二甲酯的理想路线。甲醇氧化羰基化法原料易得,但存在催化剂选择性差,有一定的腐蚀性,对设备的控制和要求较高^[8]。

目前,CO₂ 和甲醇为原料直接合成 DMC 受到了人们的广泛关注^[9],该反应能够有效利用煤化工初级产品甲醇和温室气体 CO₂,且不会造成环境污染,成本大大降低。然而,CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应是放热且吉布斯自由能增加的过程,热力学上较难进行,因此对催化剂的研究成为人们的研究热点。

铈基催化剂有较大的酸碱活性位点,可以促进 DMC 的合成,因为酸碱活性位点的存在可以活化甲醇生成甲氧基进一步与 CO₂ 反应^[10]。因此,笔者利用自制的 CeO₂ 固体为催化剂,催化 CO₂ 与甲醇直接

收稿日期:2019-04-27;修回日期:2019-12-18

作者简介:卢惠(1992-),女,硕士研究生,研究方向为工业催化,1741077168@qq.com;张新堂(1963-),男,硕士,教授,主要从事工业催化方面的教学与科研工作,通讯联系人,zhangxt966@126.com。

合成 DMC 反应。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: SLM 250 微型反应釜, 北京世纪森朗实验仪器有限公司生产; GC-2020 气相色谱仪; 磁力搅拌器, 大龙仪器有限公司生产。

试剂: 硝酸亚铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 麦克林生产; 片状氢氧化钾, 天津市致远化学试剂有限公司生产; 无水甲醇, 成都市科隆化学品有限公司生产; 二氧化碳, 山东泓达生物科技有限公司生产; 碳酸二甲酯, 天津市凯信化学工业有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 CeO_2 催化剂的制备

准确量取 80.0 mL $M \text{ mol/L Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KOH 溶液作沉淀剂, 磁力搅拌器转速为 500 r/min, 滴加至 pH=10, 继续搅拌 1 h, 静置 24 h, 用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤得滤饼, 然后 100℃ 干燥 24 h, $L^\circ\text{C}$ 下焙烧 6 h, 不同条件下制得的 CeO_2 催化剂如表 1 所示。

表 1 制备 CeO_2 催化剂的条件

序号	KOH 浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	硝酸铈浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	焙烧温度/ $^\circ\text{C}$
1	2	0.288	550
2	4	0.288	550
3	6	0.288	550
4	8	0.288	550
5	10	0.288	550
6	6	0.144	550
7	6	0.216	550
8	6	0.288	550
9	6	0.360	550
10	6	0.432	550
11	6	0.360	550
12	6	0.360	600
13	6	0.360	650
14	6	0.360	700
15	6	0.360	750

1.2.2 碳酸二甲酯的合成

称取 0.8 g 催化剂及 30.0 g 无水甲醇, 放入微型反应釜釜体内, 盖上高压釜釜盖并拧紧。打开 CO_2 气体和高压釜进气阀, 通入 2.0 MPa 的 CO_2 后排出, 反复此步骤, 清洗釜内空气 3 次, 然后一次性通入 CO_2 到既定压力 (3.0 MPa)。打开控制面板的加热电源, 待温度上升至反应温度时打开搅拌控制

器, 并开始计时。反应完毕后关闭加热电源和搅拌控制器, 待反应釜体温度降至室温后, 卸压打开釜盖, 取上层清液进行气相色谱分析, 并计算 DMC 的产率 (mmol/g 催化剂) 和甲醇转化率:

$$\text{DMC 产率} = \frac{\text{生成的 DMC 物质的量}}{\text{催化剂质量}}$$

$$\text{甲醇的转化率 \%} = \left[\frac{2 \times \text{DMC 生成的物质的量}}{\text{甲醇最初的量}} \right] \times 100\%$$

2 实验结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 KOH 浓度对合成 DMC 的影响

在反应温度为 150℃、 CO_2 通入压力为 3.0 MPa、反应时间为 5 h、催化剂与无水甲醇质量比为 1:62.5、微型反应釜转速为 500 r/min 时, 考察了 KOH 浓度对合成 DMC 的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 随着 KOH 溶液浓度的升高, DMC 的产率先升高后降低。当 KOH 溶液浓度为 6 mol/L 时, 催化剂活性最好, DMC 产率为 1.936 mmol/(g 催化剂); 随着 KOH 溶液浓度的继续增加, 催化剂活性渐渐下降。这是由于碱浓度较低时, Ce^{3+} 在沉降过程中晶核生长慢, 晶粒较大; 随着碱溶液浓度的增大, 滴加过程中, 晶核形成速度加快, 晶粒变小; 当碱溶液浓度增加到一定程度后, KOH 溶液浓度过高, 晶核形成较快是导致晶粒非常小的原因。

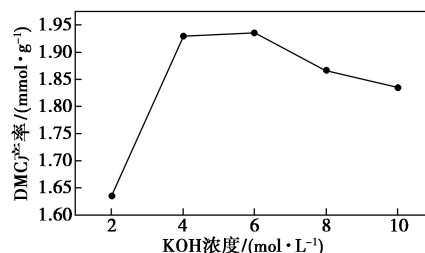
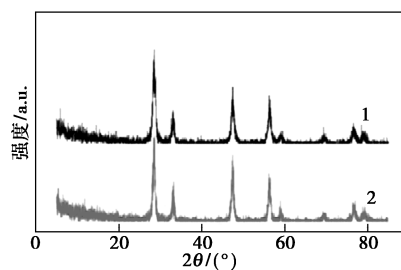


图 1 KOH 浓度对合成 DMC 的影响

不同浓度的 KOH 制备的催化剂的 X 射线衍射分析结果如图 2 所示。

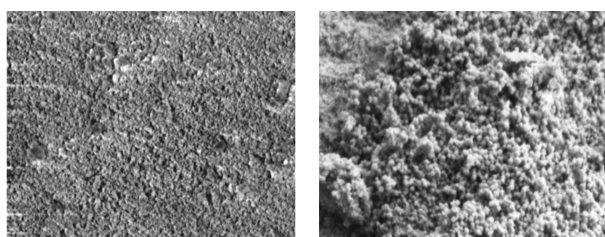


1—2 mol/L; 2—6 mol/L

图 2 不同浓度 KOH 溶液制备的 CeO_2 催化剂的 XRD 图

从图2中可以看出,2个浓度下都有8个主要的特征峰,其中位于28、33、47、56°的衍射峰分别对应CeO₂的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,并且不存在Ce(OH)₃或Ce(OH)CO₃的衍射峰,说明制备的催化剂纯度比较高。2种催化剂的4个主要衍射峰的强度和宽度基本相似,所以两者的晶相结构基本相似。

不同浓度的KOH制备的催化剂的扫描电镜分析结果如图3所示。



(a) 2 mol/L

(b) 6 mol/L

图3 CeO₂ 催化剂的扫描电镜图

由图3可以看出,不同浓度的KOH制备的CeO₂催化剂形貌相差很大。当KOH溶液浓度为6 mol/L时,CeO₂催化剂呈规则的球状,晶核比较多,但有微小的团聚现象。这是因为晶体拥有小的表面是其稳定存在的必要条件,所以晶体通过趋向于团聚来减小表面能。KOH溶液浓度为6 mol/L时制备的CeO₂催化剂的催化性能高于2 mol/L时制备的CeO₂催化剂的催化性能。

2.1.2 硝酸铈浓度对合成DMC的影响

在反应温度为150℃、CO₂通入压力为3.0 MPa、反应时间为5 h、催化剂与无水甲醇质量比为1:62.5、微型反应釜转速为500 r/min时,考察各硝酸铈浓度对合成DMC的影响,结果如图4所示。由图4可以看出,随着制备的硝酸铈溶液浓度的增加,DMC的产率先增加后减小。0.360 mol/L的硝酸铈溶液制备的催化剂活性最好,DMC产率为1.974 mmol/g催化剂。随着硝酸铈溶液浓度的继续增加,活性下降,这与KOH浓度的影响相同。

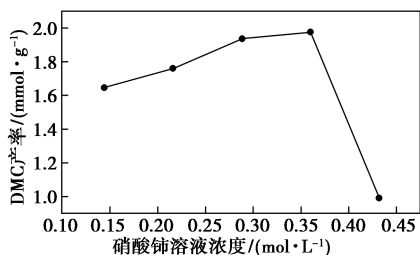
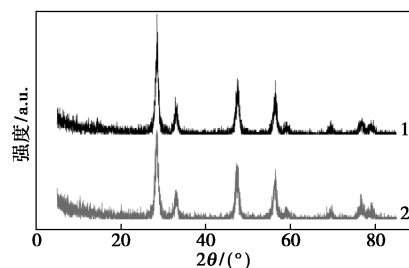


图4 硝酸铈浓度对合成DMC的影响

不同浓度的硝酸铈制备的CeO₂催化剂的X射

线衍射分析结果如图5所示。

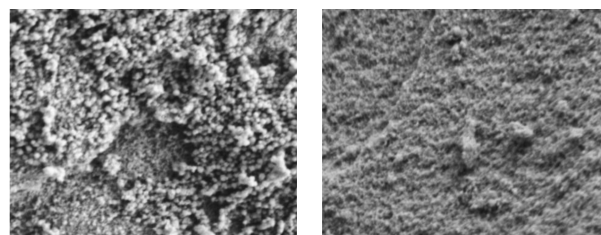


1—0.360 mol/L; 2—0.144 mol/L

图5 不同浓度硝酸铈制备的催化剂XRD图

由图5可以看出,0.360 mol/L硝酸铈溶液制备的催化剂在2θ为28°时的衍射峰的峰型比较尖锐,说明其晶体结晶性较强。

不同浓度硝酸铈制备的催化剂扫描电镜图如图6所示。由图6可以看出,低浓度的硝酸铈溶液制备的催化剂没有规律的结构和成熟的晶核,0.360 mol/L的硝酸铈制备的催化剂的形状为较小的球状,晶核比较多,所以浓度0.360 mol/L的硝酸铈溶液制备的CeO₂催化剂催化活性相对较高。



(a) 0.360 mol/L

(b) 0.144 mol/L

图6 不同浓度硝酸铈制备的催化剂扫描电镜图

2.1.3 焙烧温度对合成DMC的影响

在反应温度为150℃、CO₂通入压力为3.0 MPa、反应时间为5 h、催化剂与无水甲醇质量比为1:62.5、微型反应釜转速为500 r/min时,考察各硝酸铈溶液浓度对合成DMC的影响,结果如图7所示。由图7可以看出,随着焙烧温度的升高,合成DMC的产率先增加然后减小,700℃下制备的催化剂的催化活性最好,DMC产率为3.202 mmol/(g催化剂)。

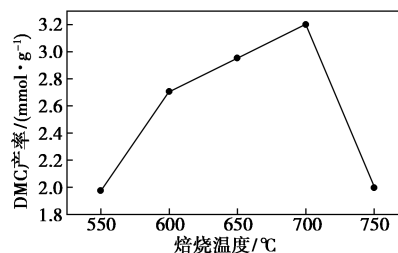


图7 焙烧温度对合成DMC的影响

当焙烧温度较低时, CeO_2 催化剂的结晶差, 颗粒粒径小, 催化剂活性不好; 焙烧氢氧化铈温度继续升高到 700°C 过程中, 随着温度的升高, 催化剂结晶逐渐变好, 颗粒粒径变大, 催化效果增强; 700°C 以上高温焙烧时, CeO_2 催化剂内部结构坍塌, 活性位减少, 催化剂活性降低。

不同焙烧温度制备的 CeO_2 催化剂的 X 射线衍射分析结果如图 8 所示。由图 8 可以看出, 2 个焙烧温度下催化剂的衍射峰明显不同, 焙烧温度为 750°C 时, 衍射峰较为宽泛; 焙烧温度为 700°C 时, 衍射峰峰型都很尖锐, 峰宽较窄, 说明其晶粒结晶性较好。

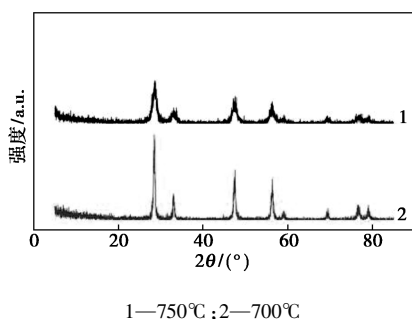


图 8 不同焙烧温度下 CeO_2 催化剂的 XRD 图

不同焙烧温度下 CeO_2 催化剂的扫描电镜图如图 9 所示。

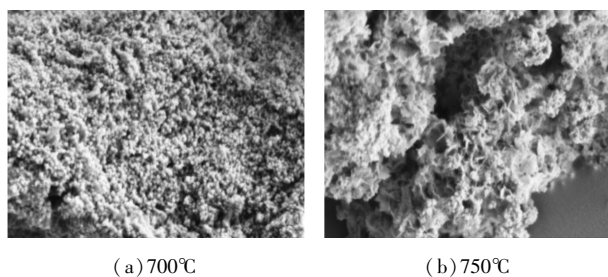


图 9 不同焙烧温度下 CeO_2 催化剂的扫描电镜图

由图 9 可以看出, 700°C 焙烧得到的 CeO_2 催化剂粒径分布大小均一。当焙烧温度升高到 750°C 时, 晶体出现大面积的团聚现象, 使得 CeO_2 催化剂暴露的活性中心面积减小, 活性位减少, 催化性能大大降低。

2.2 合成 DMC 的正交试验

在合成 DMC 的单因素实验的基础上, 选用 KOH 浓度、硝酸铈浓度、焙烧温度 3 个因素为主要影响因素, 按照 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交试验设计, 正交实验设计表如表 2 所示, 正交试验结果如表 3 所示。

表 2 正交试验因素设计表

因素	KOH 浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	硝酸铈浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	焙烧温度/ $^\circ\text{C}$
1	5	0.32	660
2	6	0.36	700
3	7	0.40	740

表 3 正交试验结果

编号	KOH 浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	硝酸铈浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	焙烧温 度/ $^\circ\text{C}$	XDM 产率/[$\text{mmol}\cdot$ (g 催化剂) $^{-1}$]
1	1(5)	1(0.32)	1(660)	2.395
2	1	2(0.36)	2(700)	2.467
3	1	3(0.40)	3(740)	2.248
4	2(6)	1	2	2.518
5	2	2	3	2.549
6	2	3	1	1.633
7	3(7)	1	3	1.880
8	3	2	1	2.399
9	3	3	2	2.448
K_{1j}	7.111	6.794	6.427	—
K_{2j}	6.701	7.415	7.434	—
K_{3j}	6.727	6.330	6.677	—
\bar{K}_1	2.370	2.265	2.142	—
\bar{K}_2	2.234	2.472	2.478	—
\bar{K}_3	2.242	2.110	2.226	—
R_j	0.137	0.362	0.335	—

由正交试验和分析方法计算所得的极差值 R_j 可知, 3 种因素的影响顺序为: 硝酸铈浓度 > 焙烧温度 > KOH 浓度。其中, 硝酸铈浓度最为明显, 其次是催化剂的焙烧温度, KOH 溶液的浓度影响效果最小。

3 结语

通过考察沉淀法制备氧化铈催化剂对合成 DMC 的影响, 结果表明在 KOH 溶液浓度 6 mol/L 、硝酸铈溶液浓度 0.360 mol/L 、焙烧温度 700°C 条件下, 制备的氧化铈催化剂的催化活性最高; 正交试验结果表明, 硝酸铈溶液浓度对催化剂的催化活性影响最为明显, 其次是催化剂的焙烧温度, KOH 溶液的浓度影响效果最小。

参考文献

- [1] 杨笑春, 张青, 邢鑫, 等. 铜改性 $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 及其对 CO_2 和 CH_3OH 合成碳酸二甲酯的催化性能研究[J]. 中国稀土学报, 2016, 34(2): 151-157.

(下转第 186 页)

壳结构的磁性碳微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 的比表面积为 $204 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔结构以微孔为主, 介孔的孔容占比仅为 18%, 其对红霉素的吸附量仅为 20.3 mg/g 。采用 TEOS 作为硅前体合成硅模板, 得到的磁性碳微球为中空核壳结构, 比表面积提高至 $318 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔结构以介孔为主, 其对红霉素吸附量达到 63.8 mg/g 。采用 TPOS 作硅前体, 中空层不明显, 孔径结构仍然以介孔为主, 介孔孔容占比可达 90% 以上。TPOS 分批加料方式优于一次性加料, 可使比表面积和介孔结构显著提升。在 2 h 内分 4 批次加 TPOS 的方式, 得到的磁性碳微球对红霉素的吸附量可达 112.4 mg/g 。该材料具有的磁性可方便其在使用后快速地与处理液分离, 同时, 表面的介孔碳层除了有利于扩大该材料在吸附领域的应用, 同时, 在药物包埋控释和示踪粒子等领域也有着较高的应用潜力。

参考文献

- [1] Liu D H, Guo Y, Zhang L H, *et al.* Switchable transport strategy to deposit active Fe/Fe₃C cores into hollow microporous carbons for efficient chromium removal [J]. *Small*, 2013, 9(22): 3852–3857.
- [2] Yang T Y, Zhou R F, Wang D W, *et al.* Hierarchical mesoporous yolk-shell structured carbonaceous nanospheres for high performance electrochemical capacitive energy storage [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(13): 2518–2521.
- [3] 孙涛, 王光辉, 陆安慧, 等. 磁性氧化铁纳米颗粒的研究进展 [J]. *化工进展*, 2010, 29(7): 1241–1250.
- [4] Lu A H, Salabas E L, Schuth F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2010, 46(8): 1222–1244.
- [5] Morel A L, Sergei I N, Gionnet K, *et al.* Sonochemical approach to the synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles with tunable properties [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(5): 847–856.
- [6] Hyeon T, Lee S S, Park J, *et al.* Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(51): 12798–12801.
- [7] Deng H, Li X, Peng Q, *et al.* Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres [J]. *Angew Chem*, 2005, 117(18): 2842–2866.
- [8] Li M, Li W, Liu S. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose [J]. *Carbohydrate Research*, 2011, 346(8): 999–1004.
- [9] Hano N, Takafuji M, Ihara H. One-pot preparation of polymer microspheres having wrinkled hard surfaces through self-assembly of silica nanoparticles [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53: 9147–9150.
- [10] 张雅心, 张学军. 酚醛树脂对介孔碳孔结构及有序性的影响 [J]. *化工进展*, 2010, 29(9): 1700–1704.
- [11] Shi J, Li W, Dan L. Synthesis, nickel decoration, and hydrogen adsorption of silica-templated mesoporous carbon material with high surface area [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(41): 23430–23435.
- [12] Wang J, Chen Q, Liu X, *et al.* Hard-templating synthesis of mesoporous carbon spheres with controlled particle size and mesoporous structure for enzyme immobilization [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2011, 129(3): 1035–1041.
- [13] Zhang H, Noonan O, Huang X, *et al.* Surfactant-free assembly of mesoporous carbon hollow spheres with large tunable pore sizes [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4579–4586.
- [14] Liu J, Qiao S, Liu H, *et al.* Extension of the Stober method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2011, 50(26): 5947–5951.
- [15] 傅燕芳. 硫酸呈色—分光光度法测定红霉素片的溶出度 [J]. *中国药科大学学报*, 1994, (1): 18–19.
- [16] 周志明, 李卓, 程振民, 等. 加温加压下苯和环己烷在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附 [J]. *自然科学进展*, 2004, 14(2): 161–165. ■

(上接第 180 页)

- [2] 姜旭萍, 张楠, 姜晓晴, 等. Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂ 催化超临界二氧化碳与甲醇直接合成碳酸二甲酯的研究 [J]. *河北科技大学学报*, 2013, 34(2): 147–151.
- [3] Michael A P, Christopher L M. Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive [J]. *Energy Fuels*, 1997, 11(1): 2–29.
- [4] 纪莹莹, 徐瑶, 牛梦婷, 等. La₂O₃ 加入分子筛催化甲醇与 CO₂ 反应合成碳酸二甲酯的研究 [J]. *化学工程师*, 2015, 243(12): 4–7.
- [5] 杨永红. 碳酸二甲酯的催化偶联合成及作汽油添加剂探索 [J]. *当代化工*, 2014, 43(12): 2539–2541.
- [6] 郝小兰, 姚晓明, 徐卡秋. 碳酸二甲酯生产工艺的分析比较 [J]. *天然气化工*, 2003, 28(4): 42–46.
- [7] 董睿敏, 刘致强. 浅析碳酸二甲酯生产工艺的发展 [J]. *西部煤化工*, 2014, (1): 61–63.
- [8] Xu J, Long K, Wang Y, *et al.* Fast and facile preparation of metal-doped g-C₃N₄ composites for catalytic synthesis of dimethyl carbonate [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 496: 1–8.
- [9] 王宝荣, 林民, 朱斌, 等. 碳酸二甲酯的合成与应用研究进展 [J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)*, 2014, 39(6): 90–96.
- [10] Kumar P, With P, Srivastava V C, *et al.* Conversion of carbon dioxide along with methanol to dimethyl carbonate over ceria catalyst [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(4): 2943–2947. ■