

ZnO-CuO 负载 ZSM-5 催化 CO₂ 与环氧丙烷环加成反应的研究

史博林^{1,2}, 郭豹^{1,2}, 李文松^{1,2}, 刘继东^{1,2}, 吕建华^{1,2*}

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300131; 2. 河北工业大学过程工业安全研究中心, 天津 300131)

摘要:采用共沉淀浸渍法制备了以 ZSM-5 分子筛为载体的 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂, 利用 XRF、XRD、XPS、BET、SEM、TEM、NH₃-TPD、CO₂-TPD 对催化剂进行表征。探究了 ZnO-CuO/ZSM-5 在无溶剂、无助剂条件下对环氧丙烷与二氧化碳环加成反应的影响。结果表明, 当反应温度为 130°C、二氧化碳压力为 3 MPa、反应时间为 10 h、催化剂质量为环氧丙烷质量的 4% 时, 催化活性达到最高, 即环氧丙烷的转化率为 81.64%, 碳酸丙烯酯的选择性为 90.11%; 催化剂循环使用 5 次后仍具有良好的催化性能。

关键词: ZSM-5 分子筛; 二氧化碳; 金属氧化物; 环加成反应; 非均相催化剂

中图分类号: TQ072

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)12-0192-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.035

ZnO-CuO loaded ZSM-5 in catalyzing cycloaddition between CO₂ and propylene oxide

SHI Bo-lin^{1,2}, GUO Bao^{1,2}, LI Wen-song^{1,2}, LIU Ji-dong^{1,2}, LV Jian-hua^{1,2*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300131, China;

2. Process Industry Safety Research Center, Hebei University of Technology, Tianjin 300131, China)

Abstract: ZnO-CuO/ZSM-5 catalyst is prepared via coprecipitation impregnation method with ZSM-5 molecular sieve as the carrier, and characterized by means of XRF, XRD, XPS, BET, SEM, TEM, NH₃-TPD and CO₂-TPD. The influences of ZnO-CuO/ZSM-5 catalyst on the cycloaddition reaction between propylene oxide and carbon dioxide are investigated without the existence of solvent and promoter. It is indicated that the catalytic activity reaches the highest with a propylene oxide conversion of 81.64%, and a propylene carbonate selectivity of 90.11% when reaction temperature is 130°C, carbon dioxide pressure is 3 MPa, reaction time is 10 h, and the dosage of catalyst is 4% of the mass of propylene oxide. The catalyst remains good catalytic performance after having been recycled for 5 times.

Key words: ZSM-5 molecular sieve; CO₂; propylene carbonate; cycloaddition reaction; heterogeneous catalyst

二氧化碳(CO₂)引起的温室效应对地球生态环境造成严重的影响, 但将 CO₂ 转化为高附加值的化学品是解决环境问题的一种很有前景的方法^[1-2]。其中碳酸丙烯酯(PC)是一种具有沸点高、溶解性好、易生物降解且环境友好等优良特性的无色无臭无味的液体, 广泛应用于各种领域^[3-4]。CO₂ 与环氧丙烷(PO)环加成反应是当前应用最广泛的一种 PC 合成方法, 该反应是一个原子利用率为 100% 的绿色经济的合成路径^[5]。

目前工业上用于 CO₂ 和 PO 环加成反应的均相催化剂虽具有优异的溶解性和催化活性^[6], 但存在使用后分离困难、循环使用性差等问题, 先前研究的均相催化剂固载化虽表现出高反应活性^[7-8], 但存在活性组分流失的情况, 因此开发稳定性好、易分离的高效非均相催化剂具有很大的应用前景。

利用 2 种金属的协同作用能显著提高催化剂的

催化性能^[9-10]。双金属氧化物催化剂在 CO₂ 环加成反应中也有广泛的应用^[11-12]。Gao 等^[13]合成了 CeO₂-ZrO₂ 复合氧化物, 其在 CO₂ 和环氧化物的环加成反应中起着关键的作用。Zhong^[14]用一锅法合成了 Zn/SBA-15 催化剂作为路易斯酸, 溶剂 DMF 可作为催化剂提供路易斯碱, PC 的产率可以达到 92.3%。此外, Cu、Mn、Ba、Ni 等几种金属也被报道可以促进环加成反应^[15-16], 其中, Zn 系催化剂由于其优异的催化效果备受关注。同时, 单纯的金属氧化物催化剂存在活性低、易积碳失活等问题^[17], 因此, 选用一种合适的载体是提高催化活性的关键。

高硅 ZSM-5 由于其独特的孔隙结构、高比表面积、热稳定性好和良好的酸碱性质, 已被广泛应用于石油工业的择形催化反应中^[18-19]。因此, 笔者将 ZnO 作为第 1 金属氧化物组分, 考察第 2 金属氧化物组分 CuO 的影响, 制备了 ZnO-CuO 负载型双金

收稿日期: 2024-02-28; 修回日期: 2024-09-24

作者简介: 史博林(1999-), 男, 硕士生, 研究方向为工业催化, bl20170929@163.com; 吕建华(1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为催化反应工程与催化剂研究, 通讯联系人, ctstljh@hebut.edu.cn。

属氧化物催化剂,并研究了 ZnO/CuO 质量比的影响,同时优化了反应条件,进一步研究了 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂的稳定性。

1 材料和方法

1.1 材料

氯化锌、氯化铜、*N,N*-二甲基甲酰胺、氨水,上海麦克林生化科技有限公司生产;环氧丙烷、ZSM-5 分子筛原粉,天津昊永化学工程有限公司生产。

1.2 催化剂制备

采用共沉淀浸渍法制备 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂。将适量 ZnCl₂ 和 CuCl₂·2H₂O ($m_{Zn}/m_{Cu} = 1:1$, 总金属氧化物负载量为 30%) 溶解在 30 mL 去离子水中,搅拌 1 h 后加入一定量的 NH₃·H₂O,继续搅拌 1 h 后加入 2 g ZSM-5 载体,搅拌 4 h 后水浴加热到 75℃,不断搅拌至 pH = 7。过滤洗涤 3 次后将样品放置在 110℃ 的烘箱中干燥 10 h,然后放入马弗炉中在 400℃ 下焙烧 5 h,得到的催化剂命名为 ZnO-CuO/ZSM-5。保持总负载量不变,改变 Zn²⁺/Cu²⁺ 的质量比,采用相同的方法制备了 ZnO/ZSM-5、CuO/ZSM-5、2ZnO-1CuO/ZSM-5 和 1ZnO-2CuO/ZSM-5。

1.3 催化剂表征和产物分析

利用 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线荧光光谱仪(XRF)、ASAP 2020 HD88 型吸附仪(N₂ 等温吸附-脱附)、光电子能谱仪(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、程序升温化学吸附仪(TPD)对催化剂进行表征。

1.4 反应条件和产物分析

PO 与 CO₂ 的环加成反应在高压反应釜中进行。固定每次反应 PO 的质量,研究反应温度、CO₂ 压力、反应时间与催化剂质量分数对催化剂活性的影响,并进行催化剂的稳定性研究。利用气相色谱-质谱联用分析仪对反应后的液相产物进行定性及定量分析,并采用外标法对 PO 的转化率及 PC 的选择性进行数据分析。

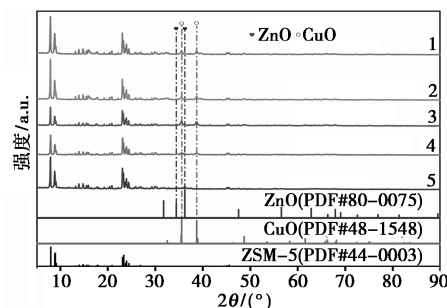
2 结果和表征

2.1 催化剂表征

2.1.1 催化剂的 XRD 表征

对不同 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 的 ZnO-CuO/ZSM-5 样品进行 XRD 表征,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在 2θ 为 7.9、8.8、23.0、23.8° 和 24.3° 处的特征峰分别对应于(101)、(200)、(332)、(151)和

(133)晶面的 MFI 拓扑结构,表明 ZSM-5 为典型的 MFI 型分子筛。ZnO 和 CuO 负载后 ZSM-5 的特征衍射峰未发生变化,表明活性组分的负载并没有破坏分子筛原有的 MFI 结构,在 2θ 为 34.4、36.2° 检测到 ZnO 的衍射峰,在 2θ 为 35.5° 和 38.7° 处检测到 CuO 的衍射峰,随着 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 的减小,ZnO 的衍射峰逐渐减小,CuO 的衍射峰逐渐增加,在 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO}) = 1:1$ 时,ZSM-5 载体的衍射峰强度降到最低,这是因为活性组分的高度分散降低了载体的结晶度,从而降低了衍射峰的强度^[20]。



1—CuO/ZSM-5; 2—1ZnO-2CuO/ZSM-5; 3—ZnO-CuO/ZSM-5; 4—2ZnO-1CuO/ZSM-5; 5—ZnO/ZSM-5

图 1 不同 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 下 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂的 XRD 谱图

2.1.2 催化剂的 XRF 分析及 N₂ 吸附-脱附表征

对不同 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 的 ZnO-CuO/ZSM-5 样品进行 XRF 和 N₂ 吸附-脱附分析,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,这些催化剂实际的 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 与理论值相差不到 10%。其次,催化剂比表面积从 294 m²/g 下降至 186 m²/g,同时孔体积和平均孔径随 CuO 质量分数的增加呈下降趋势。这是因为共沉淀过程中 CuO 物种会附着在 ZSM-5 载体上,当 CuO 负载质量分数过大时,CuO 物种会占据 ZSM-5 载体部分孔道所致。

表 1 不同 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 下 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂的结构参数

催化剂	$m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
ZnO/ZSM-5	—	294	0.44	1.33
2ZnO-1CuO/ZSM-5	1.91	283	0.37	1.15
ZnO-CuO/ZSM-5	1.05	251	0.32	0.88
1ZnO-2CuO/ZSM-5	0.53	214	0.26	0.63
CuO/ZSM-5	—	186	0.17	0.42

2.1.3 催化剂的 XPS 表征

2ZnO-1CuO/ZSM-5、ZnO-CuO/ZSM-5、1ZnO-

2CuO/ZSM-5 催化剂的 XPS 表征结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, Cu 2p_{1/2} 和 Cu 2p_{3/2} 的结合能分别为 954.9 eV 和 935.1 eV, 表明 Cu 为二价离子态, 在 963.1 eV 和 943.3 eV 观察到了 Cu²⁺ 的 2 组卫星峰^[21]。此外, Zn 的能谱中有 2 个峰, 分别对应于 Zn 的 2p_{1/2} 和 Zn 的 2p_{3/2}, 表明锌是以离子状态而不是金属状态存在的^[22]。随着 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 的减小, Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 的结合能未发生偏移, 但峰面积发生了变化, Cu²⁺ 的质量分数增加, Zn²⁺ 的质量分数减小。

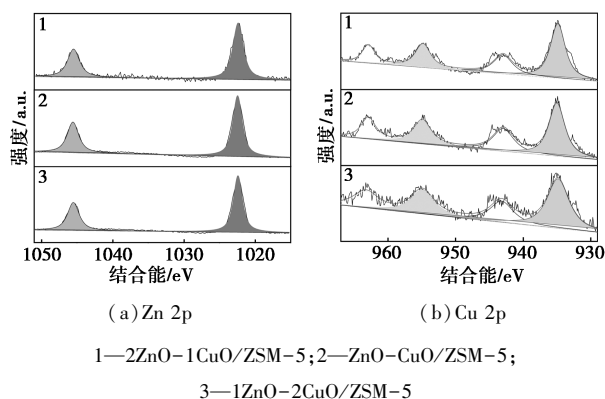


图 2 2ZnO-1CuO/ZSM-5、ZnO-CuO/ZSM-5、1ZnO-2CuO/ZSM-5 中 Zn 2p、Cu 2p 的 XPS 谱图

ZnO/ZSM-5、CuO/ZSM-5、ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂中 Si 2p、Al 2p 和 O 1s 的 XPS 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 与 ZnO/ZSM-5、CuO/ZSM-5

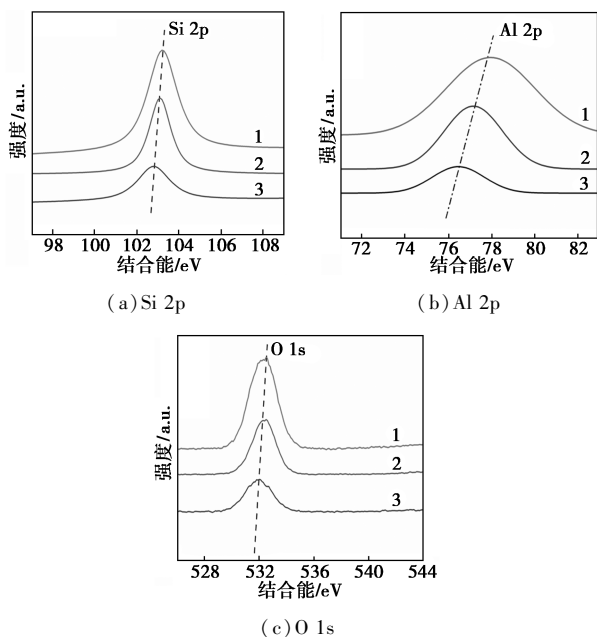


图 3 ZnO/ZSM-5、CuO/ZSM-5、ZnO-CuO/ZSM-5 中 Si 2p、Al 2p、O 1s 的 XPS 谱图

相比, ZnO-CuO/ZSM-5 中 Si 2p、Al 2p 和 O 1s 的结合能向结合能低的方向偏移, 表明 ZnO-CuO 之间存在相互作用^[23]。

2.1.4 催化剂的 SEM 测试

利用 SEM 表征研究不同 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 的 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂的表面形貌, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, ZSM-5 分子筛是由大小尺寸为 1~2 μm 的独特的长方体颗粒组成。从图 4(a) 中可以看出, ZnO/ZSM-5 催化剂形貌清晰、表面光滑、结构分布均匀。从图 4(b)~图 4(d) 中可以看出, CuO 负载后的催化剂表面变得粗糙, 载体分布逐渐紧凑, 有堆积现象的产生, 随着 CuO 负载量的进一步增加, 沸石表面会有一定程度的团聚, 从而导致其比表面积逐渐减小, 这与 N₂ 吸附-脱附测试结果一致。从图 4(e) 中可以看出, 仅负载 CuO 的 ZSM-5 的表面比较粗糙, 且晶粒边缘变得模糊。

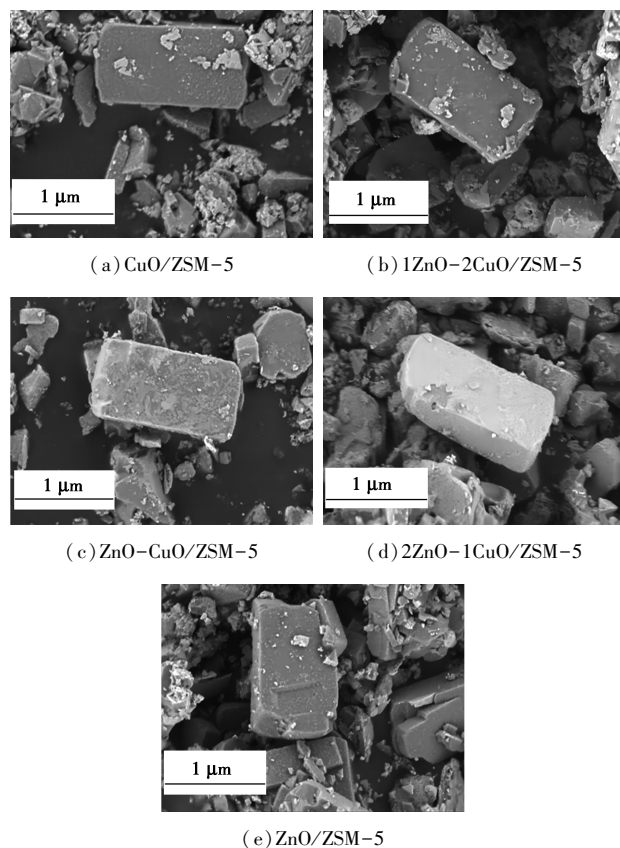


图 4 不同 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 下 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂的 SEM 图

2.1.5 催化剂的 TEM 表征

利用 TEM 表征了不同 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 的 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂的微观结构, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 在 ZSM-5 分子筛的内部和表面均有棒状 ZnO 和黑色 CuO 颗粒的负载, 催化

剂的表面保持光滑,说明 ZnO 和 CuO 的分布比较均匀。同时,在催化剂的边缘 ZnO 和 CuO 颗粒有一定程度的堆积,这是因为高负载量所导致的。 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})=1:1$ 的 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂的 EDS-mapping 图如图 6 所示。由图 6 可知,在催化剂上观察到了 Zn、Cu、O 3 种元素且分布均匀,证明活性组分 ZnO 和 CuO 在 ZSM-5 分子筛上分散性比较好。

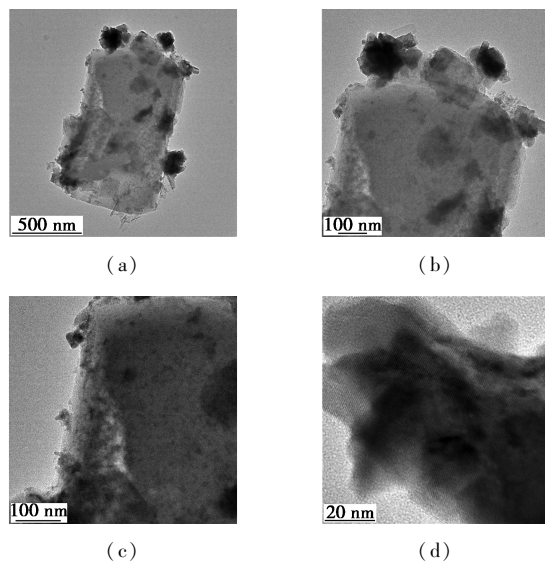


图 5 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})=1:1$ 的 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂的 TEM 图

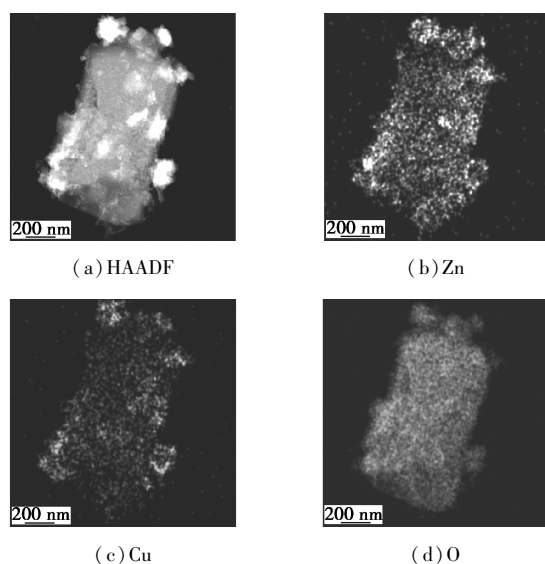
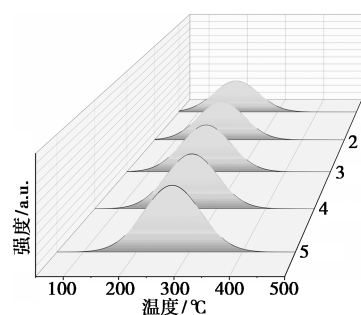


图 6 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})=1:1$ 的 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂的 EDS-mapping 图

2.1.6 催化剂的 TPD 表征

利用 NH₃-TPD 对不同 ZnO 和 CuO 质量比的 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂的酸强度和酸量进行了研究,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,ZnO/

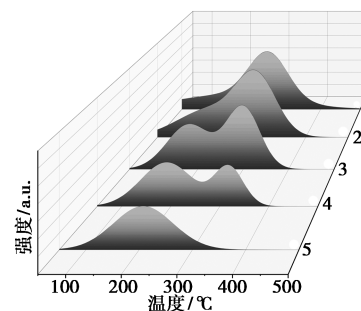
ZSM-5 催化剂中弱酸位点含量高,这是因为 Zn 与 ZSM-5 末端内 Si-OH 产生强烈的相互作用,Zn 会夺取质子形成 Si-O-Zn 结构,从而增加弱酸位点^[24]。随着 CuO 的负载,催化剂的低温脱附峰温度向左偏移,且随着 CuO 负载量的升高,峰面积减小,从而弱酸中心的酸含量减小,这是因为 CuO 的负载覆盖了基本酸性位点。仅负载 CuO 时,催化剂的酸强度和酸量都降到最低,这是因为催化剂仅剩高硅 ZSM-5 分子筛本身含有的弱碱性中心^[25]。



1—CuO/ZSM-5; 2—1ZnO-2CuO/ZSM-5; 3—ZnO-CuO/ZSM-5; 4—2ZnO-1CuO/ZSM-5; 5—ZnO/ZSM-5

图 7 不同 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 下 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂的 NH₃-TPD 图

通过 CO₂-TPD 研究了不同 ZnO 和 CuO 质量比的 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂的碱性性质,结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,ZnO/ZSM-5 催化剂中仅在 150~210℃ 处有弱碱性峰,这是因为 ZSM-5 分子筛中的金属离子和 CO₂ 的相互作用所形成。负载 CuO 后,碱性强度有所下降,但碱量随着 CuO 质量分数的升高而增加,随着 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 的增加,催化剂弱碱中心的碱量稍有增加,而强碱量持续升高明显。当 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})=1:2$ 时,总碱量达到最高。仅负载 CuO 时,催化剂的碱量下降,这是由于过量的 CuO 在催化剂表面发生团聚,将碱性



1—CuO/ZSM-5; 2—1ZnO-2CuO/ZSM-5; 3—ZnO-CuO/ZSM-5; 4—2ZnO-1CuO/ZSM-5; 5—ZnO/ZSM-5

图 8 不同 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 下 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂的 CO₂-TPD 图

位点覆盖导致的。

2.2 催化剂上环加成反应性能

2.2.1 不同 ZnO 和 CuO 质量比的影响

以 ZSM-5 为载体制备了不同 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 的负载型催化剂(总金属氧化物负载量为 30%),并对其催化 PO 与 CO_2 环加成反应生成 PC 的催化性能进行了评价,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,对比单金属氧化物催化剂而言,ZnO-CuO 双金属氧化物催化剂提高了催化剂的性能。随着 CuO 负载量的逐渐增大,PO 的转化率和 PC 的选择性均先增大后降低。当 ZnO-CuO/ZSM-5 作为酸碱催化剂催化 PO 与 CO_2 环加成反应生成 PC 时,酸位点是反应的主要活性中心,用于活化开环 PO,这是反应的速率控制步骤。ZnO 掺杂越多,提供的酸位点就越多,同时,CuO 可以提供一定的碱性,ZnO 与 CuO 共同组成了酸碱二元性,其协同作用具有良好的催化性能,而且 ZSM-5 作为载体可以有效地分散 ZnO-CuO 物种,使催化剂表面具有更多的活性位点。当 $m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$ 为 1:1 时,PO 的转化率和 PC 的选择性达到最高。这是因为催化剂酸量和碱量适中,因此反应效果最好。但当 $m(\text{ZnO}):m(\text{CuO})$ 为 1:2 时,PO 转化率和 PC 选择性都会下降,这是因为 CuO 的高负载量堵塞了孔道,且活性物种没有得到很好的分散,阻碍了反应物和产物的扩散,并覆盖了基本酸性位点,导致催化活性的下降。

表 2 $m(\text{ZnO}):m(\text{CuO})$ 对 ZnO-CuO/ZSM-5 催化 CO_2 环加成反应的影响

$m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})$	PO 转化率/%	PC 选择性/%
1:0	65.74	80.12
2:1	78.32	86.35
1:1	81.64	90.11
1:2	75.11	82.11
0:1	60.12	75.96

注:反应条件: $m(\text{PO})=5\text{ g}$, $T=130^\circ\text{C}$, $p(\text{CO}_2)=3\text{ MPa}$, $t=10\text{ h}$,催化剂质量分数为 4%。

2.2.2 反应温度的影响

反应温度对 CO_2 环加成反应的影响如表 3 所示。从表 3 中可以看出,反应温度从 90°C 升高到 130°C 时,PO 的转化率和 PC 的选择性都逐渐升高;但当反应温度继续增大,PO 转化率和 PC 选择性却下降,这是因为反应温度过高,副反应也会相应增多,如 PO 的异构化、PC 的聚合等^[26]。

表 3 反应温度对 CO_2 环加成反应的影响

温度/ $^\circ\text{C}$	PO 转化率/%	PC 选择性/%
90	62.17	71.24
110	75.53	84.63
130	81.64	90.11
150	78.24	88.77
170	70.11	86.34

注:反应条件: $m(\text{PO})=5\text{ g}$, $p(\text{CO}_2)=3\text{ MPa}$, $t=10\text{ h}$,催化剂质量分数为 4%。

2.2.3 CO_2 压力的影响

CO_2 压力对 CO_2 环加成反应的影响如表 4 所示。从表 4 中可以看出, CO_2 的压力从 1 MPa 上升到 3 MPa 时,PO 的转化率以及 PC 的选择性都逐渐提高,这是因为 CO_2 作为反应物之一,其压力的升高导致浓度增大,因此加快了反应速率。但 CO_2 压力大于 4 MPa 时,体系中 CO_2 浓度过高会稀释反应物 PO 的浓度,不利于高反应速率的获得,从而降低了催化活性^[27]。

表 4 CO_2 压力对 CO_2 环加成反应的影响

CO_2 压力/MPa	PO 转化率/%	PC 选择性/%
1	65.33	80.12
2	74.31	86.33
3	81.64	90.11
4	78.22	89.34
5	75.33	87.36

注:反应条件: $m(\text{PO})=5\text{ g}$, $T=130^\circ\text{C}$, $t=10\text{ h}$,催化剂质量分数为 4%。

2.2.4 反应时间的影响

反应时间对 CO_2 环加成反应的影响如表 5 所示。从表 5 中可以看出,随着反应时间的增长,PO 的转化率和 PC 的选择性会先增大后趋向稳定。这是由于随着时间的增加,PO 不断被消耗同时 CO_2 压力不断降低,并且没有外来补充。

表 5 反应时间对 CO_2 环加成反应的影响

时间/h	PO 转化率/%	PC 选择性/%
6	58.66	84.23
8	73.26	88.02
10	81.64	90.11
12	82.55	90.52
14	82.61	91.01

注:反应条件: $m(\text{PO})=5\text{ g}$, $T=130^\circ\text{C}$, $p(\text{CO}_2)=3\text{ MPa}$,催化剂质量分数为 4%。

2.2.5 催化剂质量分数的影响

催化剂质量分数对 CO₂ 环加成反应的影响如表 6 所示。从表 6 中可以看出,当催化剂质量分数过少时,催化活性位点不足以催化 PO 与 CO₂ 反应生成 PC,因此反应活性较低;但当催化剂质量分数增加时,催化活性位点饱和,足以达到最好的催化性能,无需过量的催化剂参与反应。

表 6 催化剂质量分数对 CO₂ 环加成反应的影响

$m_{\text{催化剂}}/m_{\text{PO}}/\%$	PO 转化率/%	PC 选择性/%
1	75.21	85.32
2	77.96	87.65
3	79.33	89.01
4	81.64	90.11
5	81.71	90.20

注:反应条件: $m(\text{PO})=5\text{ g}$, $T=130^\circ\text{C}$, $p(\text{CO}_2)=3\text{ MPa}$, $t=10\text{ h}$ 。

2.2.6 催化剂的稳定性研究

催化剂的稳定性测试结果如表 7 所示。由表 7 可知,催化剂循环使用 5 次后,PO 的转化率由最初的 81.64% 下降到 77.11%,PC 的选择性由 90.11% 降到 88.89%,仍然保持优异的催化效率。下降的主要原因是有机物粘连在催化剂表面或者堵塞在催化剂的孔道中,导致了反应效果有所降低。

表 7 ZnO-CuO/ZSM-5 在 CO₂ 环加成反应中的稳定性

循环次数	PO 转化率/%	PC 选择性/%
1	81.64	90.11
2	81.11	90.08
3	80.15	90.01
4	78.63	89.54
5	77.11	88.89

注:反应条件: $m(\text{PO})=5\text{ g}$, $T=130^\circ\text{C}$, $p(\text{CO}_2)=3\text{ MPa}$, $t=10\text{ h}$, 催化剂质量分数为 4%。

3 CO₂ 环加成反应机理

基于已发表的文献及笔者的研究结果^[28-29],提出了 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂的可能反应机理,如图 9 所示。首先,Zn 的酸中心活化 PO 并使其开环,随后,Cu 的碱性位点活化 CO₂ 分子形成羧酸阴离子;羧酸阴离子攻击 PO 空间位阻较小的碳原子,从而将 Cu-CO₂ 的负电荷转移到 PO 的氧原子中;氧阴离子通过分子内亲核攻击 CO₂ 与 Cu 结合的碳原子;最后,通过分子内闭环生成 PC 并释放催化剂。

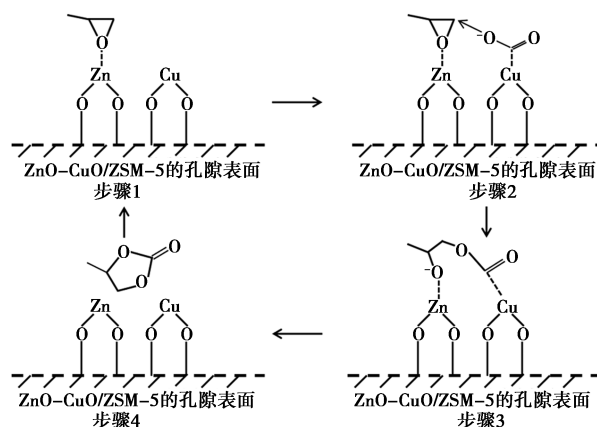


图 9 CO₂ 和 PO 在 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂上环加成反应的机理

4 结论

(1) 通过共沉淀浸渍法制备了不同 ZnO 和 CuO 质量比的 ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂。在优化的反应条件下 [$m(\text{ZnO})/m(\text{CuO})=1:1$, $T=130^\circ\text{C}$, $p(\text{CO}_2)=3\text{ MPa}$, $t=10\text{ h}$, 催化剂质量分数为 4%], PO 转化率为 81.64%, PC 选择性为 90.11%。

(2) 研究表明,ZnO-CuO/ZSM-5 催化剂兼具酸性中心和碱性中心,且 ZSM-5 可以有效分散活性组分,该催化剂在 PO 与 CO₂ 环加成反应生成 PC 中具有良好的催化性能以及高稳定性,为一种绿色、低成本的非均相催化剂。

参考文献

- [1] Sarkar S, Ghosh S, Sani R, *et al.* Covalent immobilization of quaternary ammonium salts on covalent organic framework: Sustainable intensification strategy for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11 (39): 14422-14434.
- [2] 赵兴雷, 叶舫, 杨川箬. CO₂ 制备高附加值材料的研究进展 [J]. 现代化工, 2023, 43 (6): 81-85.
- [3] Payal T, Devender S, Neeti M, *et al.* Metal catalyst for CO₂ capture and conversion into cyclic carbonate: Progress and challenges [J]. Materials Today, 2023, 65: 133-165.
- [4] Kolle J M, Sayari A. Novel porous organocatalysts for cycloaddition of CO₂ and epoxides [J]. RSC Advances, 2019, 9 (42): 24527-24538.
- [5] 史亚飞, 王海玥, 王昊楠, 等. 硅烷偶联 HY 分子筛固载离子液体催化剂的制备与性能研究 [J]. 现代化工, 2023, 43 (10): 201-207.
- [6] Hernández E, Belinchón A, Santiago R, *et al.* Solvent-catalyst optimization of ionic liquid-based CO₂ conversion to propylene carbonate: Laboratory validation and techno-economic analysis [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2023, 69: 102417.
- [7] 崔钟艺, 郭立颖, 石开宇, 等. 改性 SBA-15 固载离子液体催化

- 剂的制备与性能[J].现代化工,2019,39(12):72-75.
- [8] Shi Z, Su Q, Ying T, *et al.* Ionic liquids with multiple active sites supported by SBA-15 for catalyzing conversion of CO₂ into cyclic carbonates[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 39: 101162.
- [9] Xiong B, Yang Y, Liu J, *et al.* Electrochemical conversion of CO₂ to syngas over Cu-M (M=Cd, Zn, Ni, Ag, and Pd) bimetal catalysts[J]. *Fuel*, 2021, 304: 121341.
- [10] Deng D, Qian J, Liu X, *et al.* Non-Covalent interaction of atomically dispersed Cu and Zn pair sites for efficient oxygen reduction reaction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32 (32): 2203471.
- [11] Dai C, Zhu Q, Pang H, *et al.* Rapid copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by double metal cyanide complexes in an ultrasonic field[J]. *Materials Letters*, 2016, 180: 89-92.
- [12] Liu N, Du J, Xu J, *et al.* Efficient synthesis of cyclic carbonate via transformation of CO₂ catalyzed by solid-base bifunctional graphitic carbon nitride materials[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2022, 48(12): 4883-4900.
- [13] Gao J, Yue C, Wang H, *et al.* CeO₂-ZrO₂ solid solution catalyzed and moderate acidic-basic sites dominated cycloaddition of CO₂ with epoxides: Halogen-free synthesis of cyclic carbonates[J]. *Catalysts*, 2022, 12(6): 632.
- [14] Zhong S, Liang L, Liu M, *et al.* DMF and mesoporous Zn/SBA-15 as synergistic catalysts for the cycloaddition of CO₂ to propylene oxide [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2015, 9: 58-65.
- [15] Kunal N, Vasista V, Shanbhag G V. Identification and tuning of active sites in selected mixed metal oxide catalysts for cyclic carbonate synthesis from epoxides and CO₂[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 33: 434-444.
- [16] Liu N, Wu F, Xu J, *et al.* ZrO₂ supported on graphitic carbon nitride based on metal-nitrogen interaction for enhanced catalytic cycloaddition of CO₂ to cyclic carbonates[J]. *Catalysis Letters*, 2023, 153(5): 1483-1494.
- [17] 张斌,陈晓亚,罗聪颖,等.磁性氧化镁催化尿素与1,2-丙二醇合成碳酸丙烯酯的研究[J].现代化工,2017,37(7):91-95.
- [18] Guo B, Liu J, Tang S, *et al.* Hydrolysis of dimethyl terephthalate to terephthalic acid on Nb-modified HZSM-5 zeolite catalysts [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2022, 97(7): 1695-1704.
- [19] 马北冰,李晓雪,牛晓坡,等.多级孔 ZSM-5 负载 PtNi 催化木质素衍生物选择性加氢脱氧制备环烷烃的研究[J].现代化工,2022,42(7):213-218,223.
- [20] Pei F, Wang Z, Lv J, *et al.* Efficient catalytic transfer hydrogenation of acetophenone to 1-phenylethanol over Cu-Zn-Al catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(16): 5419-5428.
- [21] Shao X, He J, Su Q, *et al.* Synergy effect of CuO on CuCo₂O₄ for methane catalytic combustion[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(27): 17490-17497.
- [22] Zhang D, Xu T, Li C, *et al.* Synthesis of carbon fibers support graphitic carbon nitride immobilize ZnBr₂ catalyst in the catalytic reaction between styrene oxide and CO₂[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 34: 716-724.
- [23] Suib S L, Liu J, Wang F, *et al.* Aerobic oxidation of alcohols over Ru-Mn-Ce and Ru-Co-Ce catalysts; The effect of calcination temperature[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 535: 77-84.
- [24] Tang S, Li F, Liu J, *et al.* MgO/NaY as modified mesoporous catalyst for methanolysis of polyethylene terephthalate wastes [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(4): 107927.
- [25] Jokar F, Alavi S M, Rezaei M. Investigating the hydroisomerization of n-pentane using Pt supported on ZSM-5, desilicated ZSM-5, and modified ZSM-5/MCM-41[J]. *Fuel*, 2022, 324: 124511.
- [26] Wang J Q, Kong D L, Chen J Y, *et al.* Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide over silica-supported quaternary ammonium salts under supercritical conditions[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2006, 249(1): 143-148.
- [27] Meunier F C, Domokos L, Seshan K, *et al.* In situ IR study of the nature and mobility of sorbed species on H-FER during But-1-ene isomerization[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 211(2): 366-378.
- [28] 张广宇,赵健,孙峰,等.CO₂催化转化制碳酸丙烯酯研究进展:催化剂设计、性能与反应机理[J].化工进展,2022,41(S1):177-189.
- [29] Mihara M, Nakao S, Nakai T, *et al.* Zinc iodide-metal chloride-organic base; An efficient catalytic system for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides under ambient conditions[J]. *Catalysts*, 2023, 13(8): 1214. ■

(上接第191页)

- [10] Zhang Jun, Yao Ming, Chen Jianjun, *et al.* Synthesis and properties of polyurethane elastomers based on renewable castor oil polyols [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(14): 47309.
- [11] Zhang Jinlong, Wu Shanshan, Zhang Kaiting, *et al.* Novel polyurethane viscoelastic foam modified with discarded luffa seed oil in accordance with cleaner production [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 341: 130795.
- [12] Przemysław Bartczak, Marcin Wysokowski, Kacper Szylińczuk, *et al.* Green synthesis of chitin/lignin based-polyurethane composites[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 204: 117237.
- [13] Ma Qiulin, Fu Kai, Zhang Jingyang, *et al.* New bio-based polyurethane (PU) foams synthesized using crude glycerol-based biopolyol and humin-based byproducts from biomass hydrolysis[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 205: 117548.
- [14] 赵志颖,江皓,李晓东,等.闭孔率及密度对聚氨酯弹性体泡沫力学性能及吸能性的影响[J].高分子材料科学与工程,2023,39(12):35-44.
- [15] 谢贵堂,李满霞,姚明,等.聚乙二醇基聚氨酯形状记忆泡沫的制备与性能研究[J].现代化工,2023,43(3):187-191.
- [16] 王松.聚氨酯泡沫孔结构控制研究[D].长沙:国防科学技术大学,2003.
- [17] 王维,王冬,东为富.新型疏水聚氨酯硬质泡沫的绿色制备及其性能研究[J].中国塑料,2021,35(4):23-29. ■