

超重力法制备铈锆固溶体及其催化CO₂合成DMC的性能研究

王雅宁^{1,2}, 李 宁^{1,2}, 郭豫晋^{1,2}, 何景婷^{1,2}, 祁贵生^{1,2}

(1. 中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051; 2. 中北大学 化工过程强化山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要: 为改善共沉淀法制备铈锆固溶体(CeZrO₂)存在的纳米颗粒团聚严重、粒径大且分布不均的问题, 本文将超重力技术和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)改性相耦合来制备CeZrO₂。将其应用于催化二氧化碳(CO₂)和甲醇直接转化成碳酸二甲酯(DMC), 并对其催化活性进行研究。首先研究了分散剂PVP质量分数、超重力因子 β 和撞击初速度 u 对CeZrO₂活性和粒径分布的影响, 确定撞击流-旋转填料床(IS-RPB)的最适宜操作条件为PVP质量分数为6%, β 为105.81, u 为5.31 m/s。此操作条件下可得到性能最优的CeZrO₂, DMC产量为5.54 mmol/g。采用XRD、FTIR、DLS、SEM、EPR对最适宜条件下不同反应器制备的CeZrO₂进行表征。利用XRD测定了催化剂晶型结构, 结果表明成功制备了CeZrO₂且其为立方萤石结构; 利用FTIR进行了化学组成分析, 结果表明PVP成功掺杂进入催化剂中且并未改变催化剂组成; 利用DLS来测量其水力学粒径分布, 结果表明IS-RPB制备的催化剂粒径分布均匀; 利用SEM进行形貌分析, 结果表明IS-RPB中制得的催化剂形貌明显优于搅拌槽式反应器, 且平均粒径为30 nm左右; 利用EPR来表征催化剂的表面氧空位和Ce³⁺含量, 结果显示IS-RPB能明显增加催化剂表面的Ce³⁺含量。与文献中DMC的产量相比, 本文制备的IS-RPB-CZ的催化性能处于中上等水平。

关键词: 共沉淀法; 撞击流-旋转填料床; CeZrO₂; PVP改性; CO₂利用

中图分类号: TQ139.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2024.11.0014

引用格式: 王雅宁, 李宁, 郭豫晋, 等. 超重力法制备铈锆固溶体及其催化CO₂合成DMC的性能研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2025, 46(4): 469-479.

WANG Yaning, LI Ning, GUO Yujin, et al. Preparation of cerium-zirconium solid solution by high-gravity method and its performance in catalysing the synthesis of DMC from CO₂[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2025, 46(4): 469-479.

Preparation of Cerium-Zirconium Solid Solution by High-Gravity Method and Its Performance in Catalysing the Synthesis of DMC from CO₂

WANG Yaning^{1,2}, LI Ning^{1,2}, GUO Yujin^{1,2}, HE Jingting^{1,2}, QI Guisheng^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;
2. Shanxi Province Key Laboratory of Chemical Process Intensification, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: In order to improve the problems of serious agglomeration, large particle size and uneven distribution of nanoparticles in cerium-zirconium solid solution (CeZrO₂) prepared by co-precipitation method, CeZrO₂

收稿日期: 2024-11-25

基金项目: 山西省科技成果转化引导专项(202204021301047); 山西省基础研究计划青年科学研究项目(202203021212134)

作者简介: 王雅宁(1998-), 女, 硕士生, 主要从事催化剂制备及应用的研究。

通信作者: 祁贵生(1974-), 男, 教授, 博士, 主要从事超重力环境下材料制备及反应过程的研究。E-mail: zbdxqgs@126.com。

was prepared by coupling high-gravity technology with polyvinylpyrrolidone (PVP) modification. It was applied to catalyze the direct conversion of carbon dioxide (CO_2) and methanol into dimethyl carbonate (DMC), and its catalytic activity was studied. The effects of PVP mass fraction, high gravity factor β and impact initial velocity u on the activity and particle size distribution of CeZrO_2 were investigated. The optimal operating conditions of the impinging stream-rotating packed bed (IS-RPB) were determined as PVP mass fraction is 6%, β is 105.81 and u is 5.31 m/s. The optimum performance of CeZrO_2 was obtained under these operating conditions, and the yield of generated DMC was 5.54 mmol/g. The CeZrO_2 prepared under the optimum conditions was later characterized by XRD, FTIR, DLS, SEM and EPR. The crystalline structure of the catalyst can be determined by XRD, the results showed that CeZrO_2 was successfully prepared with cubic fluorite structure, chemical composition was analyzed by FTIR, the results showed that PVP was successfully doped into the catalyst but did not change the structure of the catalyst, according to the DLS hydraulic particle size distribution and it was clear from the particle size distribution graphs that the catalysts prepared by IS-RPB had uniform particle size. SEM was used for morphology analysis, and the results showed that the morphology of catalysts produced in IS-RPB was significantly better than that of stirred-tank reactor, and the average particle size was about 30 nm, and EPR was used to characterize the oxygen vacancies and the Ce^{3+} content on the surface of the catalysts, and the results showed that IS-RPB significantly increased the Ce^{3+} content of catalysts surface. Compared with the DMC yield in the literature, the catalytic performance of IS-RPB-CZ prepared in this paper is at an upper level.

Key words: co-precipitation; impinging stream-rotating packed bed; CeZrO_2 ; PVP modification; CO_2 utilization

0 引言

工业的飞速发展造成了 CO_2 的过度排放,因此降低 CO_2 浓度已然成为当前全球环境领域关注的核心问题^[1-2],其中,以 CO_2 和甲醇为原料合成碳酸二甲酯(DMC)的反应备受关注^[3]。DMC是一种重要的绿色化学品,广泛应用于溶剂、燃料添加剂、聚碳酸酯合成等领域。该反应不仅能够实现 CO_2 的高值化利用,还具有原子经济性高、环境友好等优点,符合绿色化学和可持续发展的理念^[4-5]。近年来, CO_2 与甲醇合成DMC的研究取得了显著进展。研究者开发了多种催化体系,包括均相催化剂(如有机碱、金属配合物)、多相催化剂(如金属氧化物、负载型催化剂)以及离子液体等^[6]。其中,一些催化剂在特定条件下表现出较高的催化活性和选择性。然而,该反应仍面临诸多挑战。首先,反应受热力学限制, CO_2 的平衡转化率较低^[7];其次,催化剂的稳定性不足,容易失活;此外,反应过程中水的生成会导致催化剂中毒,并增加产物分离的难度^[8]。这些问题严重制约了该反应的工业化应用。铈基催化剂作为一种多相催化剂,结构稳定且表面含有丰富的活性位点,将其用于催化二氧化碳(CO_2)和甲醇直接转化

成碳酸二甲酯(DMC)时展现出了较为出色的活性状况^[9]。二氧化铈(CeO_2)表面Ce以+3和+4两种价位存在,两种价位的转化可产生氧空位^[10],从而影响 CO_2 的吸附。通过向 CeO_2 中掺杂其他金属元素可调控催化剂表面活性位点数量。铈锆固溶体(CeZrO_2)由于Zr的加入使 CeO_2 的稳定性和活性增强,同时对Ce表面的价态产生影响,是一种研究广泛的催化剂^[11]。

目前, CeZrO_2 固溶体的制备主要集中在以下若干种方法上,具体包括共沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法、表面活性剂辅助法以及反相微乳液法等^[12]。其中,共沉淀法因其工艺相对简单,成本较低等特点脱颖而出,但该方法存在沉淀速度不均匀、沉淀效果差等缺点。方中心等^[13]采用共沉淀法合成平均粒径约3 μm 的混合 CeO_2 - ZrO_2 - La_2O_3 粉末,混合效果不均匀,粒径较大。高典楠等^[14]通过共沉淀法制备的 CeZrO_2 存在样品颗粒形状不规则且粒度分布不均匀的问题。徐青文等^[15]采用共沉淀法制备了 $\text{Cu/Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 形貌不规则的片状结构。李华东^[16]研究发现 CeZrO_2 沉淀反应的最适温度为40 $^\circ\text{C}$,温度过低时产物粒径增大且分布不均。Nelson等^[17]对 CeZrO_2 的结构的研究表明,制备方法对催化剂的结构和晶型存在较大影响。Wang等^[18]开发了不同形态的 CeO_2 催化剂,

发现纺锤状 CeO₂ 具有较高 DMC 产率, 当采用传统方法制备 CeO₂ 时, 其催化氧化反应活性较低, 当 CeO₂ 粒度为纳米级别时, 其活性显著提高^[19-20], 原因是当 CeO₂ 粒径减小时, 其比表面积和缺陷浓度显著增加, 从而提高了 CeO₂ 催化反应的催化活性。Zarur 等^[21] 采用反相微乳液法制备了 CeO₂-BHA 催化剂, 并探究了其对甲烷燃烧反应的性能, 结果表明具有高比表面积的 CeO₂ 具有较高的催化活性和较好的热稳定性。这些结果表明, 催化剂活性受其粒径的影响较大, 粒径的不同可能会使催化剂的活性发生明显变化。因此, 针对传统磁力搅拌器制备纳米材料存在的反应时间长、产量小、粒径分布范围宽和颗粒分散性差的问题, 寻找一种简易、成核均匀且粒径分布窄的 CeZrO₂ 制备方法被作为研究重点。

超重力技术是一种利用高速旋转的填料产生巨大剪切力, 从而强化流体间传质过程的一种过程强化手段。撞击流-旋转填料床 (IS-RPB) 作为一种新型超重力装置可强化液-液混合与接触的过程。在该装置中旋转的填料使液体被多次切割、凝聚及分散, 增大了液体接触面积, 增强了混合效果。以 IS-RPB 为纳米材料制备的反应器已成功制备出了氢氧化镁、纳米 CoFe₂O₄ 等材料^[22-23], 相较于传统磁力搅拌反应器, 它不仅能极大地缩短反应时间, 还能使粒径达到更小的程度, 同时在性能上也有着更优的表现, 具有明显的优势^[24-25]。

柳召永等^[26] 对不同粒径分布的催化剂进行了催化裂化反应性能评价, 结果表明粒径较小的催化剂比表面积大, 反应分子在催化剂孔道中的扩散速率更快, 裂化性能最优。高雨松^[27] 利用超重力技术耦合 L-半胱氨酸表面改性方法制备出粒径小、分布窄的 MnFeO₄-Cys 磁性纳米颗粒, 表现出了更加优异的结晶度和磁性性质。聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 是一种水溶性高分子化合物, 易溶于水和多种有机溶剂, 无毒、无刺激性, 具有良好的生物相容性, 能与多种小分子、离子和聚合物形成络合物, 具有优异的分散和稳定作用, 常在纳米材料制备中用作分散剂和表面修饰剂。李明伟等^[28] 选用共沉淀法探究了不同含量 PVP 改性剂制备的 NiMn₂O₄ 电极材料, 结果表明, 添加 PVP 后, NiMn₂O₄ 的微观结构由团聚颗粒状变为疏松细粉末状, 电化学性能也随之变化。因此, 本文拟采用 IS-RPB 制备粒径小、分布窄且分散性高的 CeZrO₂ 催化剂, 从而使其催化活性得到提升。添加 PVP 具有同时完成制备和改性的技术优势。本

文将具体探究 PVP 添加量、超重力因子和撞击初速度对 CeZrO₂ 催化剂粒径分布及催化 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 性能的影响, 确定 IS-RPB 制备 CeZrO₂ 的最适宜操作参数, 并采用 X 射线衍射 (XRD)、动态光散射 (DLS) 等表征手段对不同制备条件下制得的催化剂性质进行分析。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氢氧化钠 (NaOH, 分析纯, 天津凯通试剂有限公司), 六水合硝酸铈 (Ce(NO₃)₃·6H₂O, 分析纯, 麦克林试剂公司), 八水和合氧氯化锆 (ZrOCl₂·8H₂O, 分析纯, 麦克林试剂公司), PVP ((C₆H₅NO)_n, 分析纯, 麦克林试剂公司), 去离子水 (H₂O, 自制), 甲醇 (MeOH, 分析纯, 天津北辰方正试剂厂), 无水乙醇 (EtOH, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司), CO₂ (体积分数 99.99%, 太原市泰能气体有限公司)。所有试剂可直接使用, 无需进一步纯化。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂制备

配制浓度均为 0.4 mol/L 的 Ce(NO₃)₃ 和 ZrOCl₂ 溶液, 向其中加入不同质量分数的 PVP (0%, 3%, 6%, 9%, 15%) 混合于 500 mL 去离子水烧杯中, 记为溶液 A, 其中 PVP 的质量分数为 PVP 的质量与混合物 (PVP、Ce(NO₃)₃ 和 ZrOCl₂) 的质量之比。称取 NaOH 96 g, 溶解于 500 mL 去离子水中, 记为溶液 B。待溶液 A、B 均全部溶解后, 放置于 40 °C 的水浴锅中进行水浴加热。催化剂制备反应器采用图 1 所示的装置, 将制备好的溶液 A、B 分别置于储罐 1、2 中, 采用蠕动泵将其输入反应装置, 通过调节转速和流量实现催化剂在不同条件下的制备。当两股液体进入反应装置后, 快速收集产物至储罐 3, 此溶液为催化剂前驱体, 对其洗涤过滤至中性后得到淡紫色物质, 80 °C 干燥 10 h, 600 °C 焙烧 3 h, 得到淡黄色 CeZrO₂ 催化剂。

1.2.2 催化剂表征测试

采用 X 射线衍射仪 (Rigaku Ultima IV X-ray Diffractometer, XRD) 分析样品的晶相组成, 扫描角度为 10°~80°, 扫描速率 5°/min; 采用扫描电子显微镜 (SEM, SU3500) 捕获材料的形貌和微观结构; 采用顺磁共振仪 (EPR, Bruker A320X) 测定催化剂表面的 Ce³⁺; 采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR,

Nicolet iS50)对样品表面特征进行分析,采用KBr压片,测定范围为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;采用动态光散射

仪(DLS, Malvern, UK)测定催化剂的粒径大小及分布。催化剂活性测试在高压反应釜中进行。

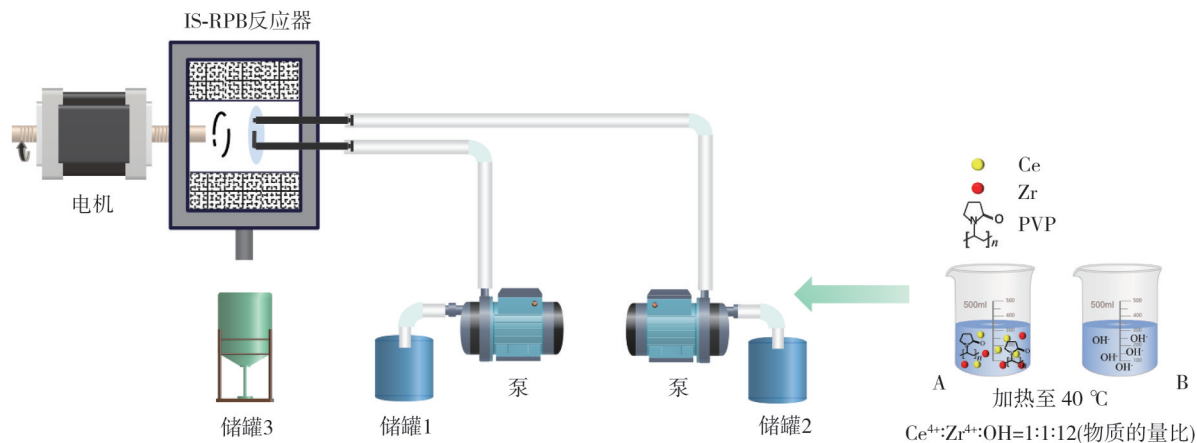


图1 IS-RPB制备 CeZrO_2 催化剂的装置

Fig. 1 IS-RPB preparation of CeZrO_2 catalyst device

1.2.3 催化剂活性评价

CO_2 和甲醇直接合成DMC的性能测试使用高温反应釜作为催化剂活性评价装置(YZQR-100)。催化剂用量为 0.2 g ,加入 20 mL MeOH ,在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 、 2.5 MPa 的条件下反应 3 h ,所制备的催化剂均采用相同的测试条件。值得注意的是,反应釜使用前应先检查阀门是否拧紧,并保证釜套干净无杂质后方可开始实验。将催化剂和甲醇加入反应釜中,安装釜盖后连接 CO_2 气体管路,打开进气阀,缓慢冲入 CO_2 气体至 0.5 MPa ,后将气体排出,重复冲压3次,将釜内空气置换出后,关闭出口阀,冲压至 2.5 MPa 后不排出,达到反应温度后,反应釜压力可达到 5 MPa 左右,反应结束后停止计时,待反应釜内温度降至室温后,打开排气口将釜内气体缓慢排出。产物采用气相色谱仪进行分析,利用式(1)和式(2)分别计算产物中DMC的质量及催化剂活性。

$$m_{\text{DMC}} = 2.9744 \times \frac{S_{\text{DMC}} \cdot m_{\text{n-propanol}} \cdot m_1}{S_{\text{n-propanol}} \cdot m_2} + 0.0073, \quad (1)$$

$$\text{催化剂活性} = \frac{m_{\text{DMC}}}{M_{\text{DMC}} \cdot m_{\text{cat}}} \times 1000, \quad (2)$$

式中: m_{DMC} 为产物中DMC的总质量, g ; S_{DMC} 为气相分析结果中DMC的峰面积; $S_{\text{n-propanol}}$ 为正丙醇的峰面积; $m_{\text{n-propanol}}$ 为加入的正丙醇的质量, g ; M_{DMC} 为DMC的摩尔质量; m_{cat} 为加入催化剂的质量, g ;以每克催化剂上制备的DMC物质的量作为评价指标(催化剂活性), mmol/g 。利用式(3)计算甲醇的转化率。

$$\text{甲醇转化率} = \frac{2n_{\text{DMC}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}} \times 100\%, \quad (3)$$

式中: n_{DMC} 、 $n_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 分别为液相产物中DMC和 CH_3OH 的物质的量, mmol 。

2 结果与讨论

2.1 IS-RPB操作参数的确定

2.1.1 PVP质量分数对催化剂性能及粒度的影响

PVP的质量分数为 0% 、 3% 、 6% 、 9% 、 15% ,超重力因子 β 为 105.81 ,撞击初速度 u 为 5.31 m/s 时制得 CeZrO_2 ,分别记为CZ- 0% 、CZ- 3% 、CZ- 6% 、CZ- 9% 、CZ- 15% 。

图2为不同PVP质量分数下测定的催化剂性能,随着PVP质量分数的增加,催化剂活性呈先升高后降低的趋势,在PVP的质量分数为 6% 时,制备的催化剂CZ- 6% 活性最高,生成的DMC量达到 5.54 mmol/g ,甲醇转化率约为 0.51% 。

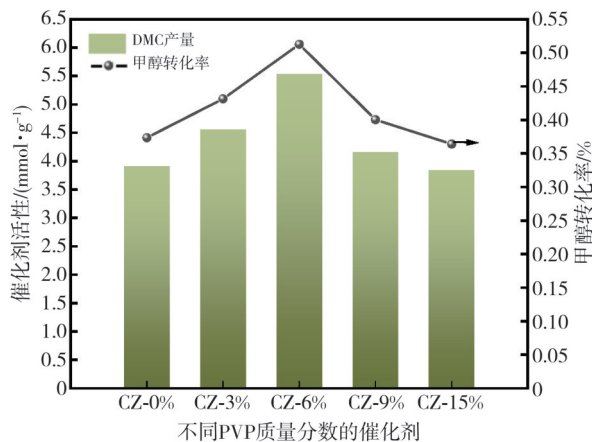


图2 不同PVP质量分数制备 CeZrO_2 催化剂的性能图

Fig. 2 Performance diagram of CeZrO_2 catalyst prepared with different PVP mass fraction

由图 2 可知,通过添加一定质量的 PVP 可以有效提高催化剂的活性。这是由于 PVP 是一种高分子表面活性剂,在材料制备过程中可作为分散剂,降低了催化剂制备过程中的团聚现象^[29]。团聚的降低有利于催化活性位点的暴露,从而促进催化效率的提升。结合图 3 可知,催化剂性能与粒径变化趋势一致,催化剂 CZ-6% 对比其他催化剂粒径最小且分布最窄。颗粒的粒径可直接影响其比表面积,减小粒径可增加比表面积,从而增加表面暴露的活性位点数量。

PVP 在一定的质量分数条件下可改善催化剂的团聚现象,采用 DLS 分析测量催化剂的水力学粒径大小及分布,结果如图 3 所示。当 PVP 的质量分数为 6% 时,测得的催化剂平均粒径最小,且分布最窄,平均粒径为 152 nm。总体来看,不同 PVP 质量分数对催化剂的粒径分布范围产生了一定的影响,但大部分都集中于 0~300 nm 范围内,而当 PVP 质量分数过高时,可能会包覆纳米颗粒,从而影响了成核粒子的分散。因此,后续实验均选用 6% PVP 作为最适添加量。

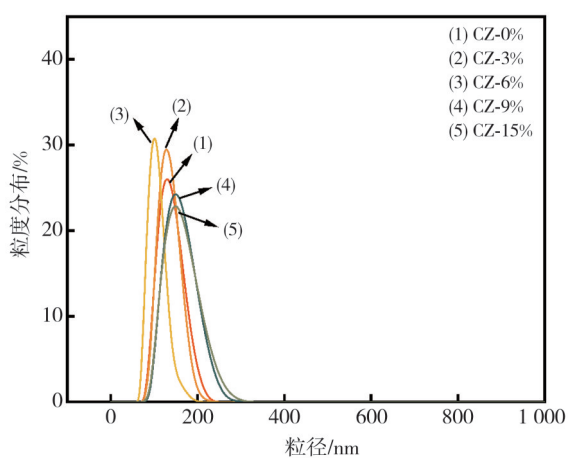


图 3 不同 PVP 质量分数制备的 CeZrO₂ 催化剂粒径分布图
Fig. 3 Particle size distribution of CeZrO₂ catalyst prepared with different PVP mass fraction

2.1.2 超重力因子对催化剂性能及粒度的影响

超重力因子 β 是设计和优化超重力设备的关键参数,直接影响设备的性能和效率,其值越大表明离心加速度越大,能够显著提高传质、反应和分离过程。其公式为

$$\beta = \frac{2\pi^2 N^2 (r_1^2 + r_1 r_2 + r_2^2)}{3 \times 900 (r_1 + r_2) g}, \quad (4)$$

式中: N 代表 IS-RPB 的转速, $r \cdot \text{min}^{-1}$, r_1 、 r_2 分别代表填料的内径和外径, m ; g 代表重力加速度。

PVP 的质量分数为 6%, 超重力因子 β 为 1.31, 11.76, 47.03, 105.81 和 188.12, 撞击初速度 u 为 5.31 m/s 时制得 CeZrO₂, 分别记为 CZ-1.31, CZ-11.76, CZ-47.03, CZ-105.82 和 CZ-188.12。

图 4 为不同超重力因子制备的催化剂的性能测试图,可以看出不同超重力因子下催化剂的性能有较大差异。随超重力因子的升高,催化性能呈先升高后降低的趋势,说明适宜的转速有利于催化剂性能的提升,转速过小时,液体在腔体内无法得到较好的分散,而当转速过大时,混合液体在腔体内停留时间过短,无法得到有效混合,当超重力因子为 105.81 时, CZ-105.82 催化剂的性能达到最好。

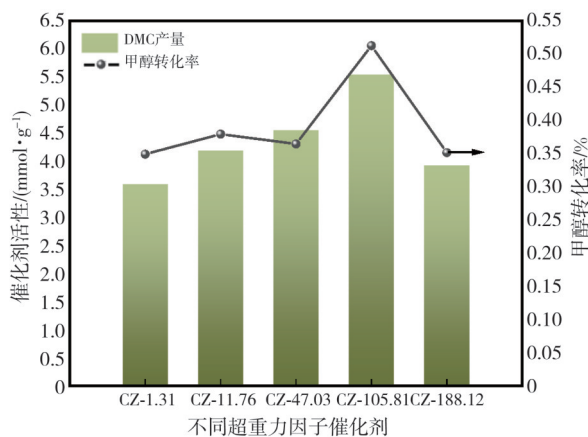


图 4 不同超重力因子制备的 CeZrO₂ 催化剂性能图
Fig. 4 Performance diagram of CeZrO₂ catalyst prepared by different high gravity factors

材料制备过程的操作条件很大程度上会对催化剂粒径产生直接影响。测定不同超重力因子条件下催化剂的粒径分布,结果如图 5 所示。

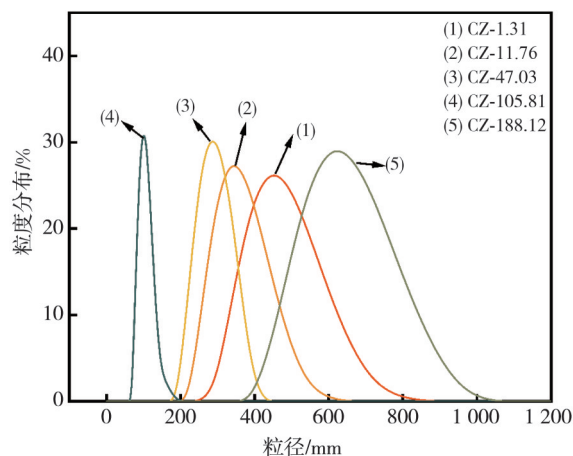


图 5 不同超重力因子制备的 CeZrO₂ 催化剂的粒径分布图
Fig. 5 Particle size distribution of CeZrO₂ catalyst prepared by different high gravity factors

由图5可知,当转速较低时,反应器内丝网对液体的切割并未发挥出作用,液体的二次混合效果较差,形成了较大的粒径和较宽的分布,随着转速的升高,可观察到催化剂的粒径明显变小,当超重因子 β 为105.81时,催化剂CZ-105.81的粒径达到最小,继续升高转速,催化剂粒径分布范围再次变大,此时粒径也达到了最大。由于转速过大,使得液滴被迅速甩到反应器壁面而流出,无法得到有效混合。因此,选择适宜的转速有利于制备粒径小的催化剂,选择适宜的超重因子对液体的微观混合有促进作用,本文将 $\beta=105.81$ 作为最适宜的超重因子。

2.1.3 撞击速度对催化剂性能及粒度的影响

撞击初速度反映了颗粒或流体在超重力场中的运动状态,直接影响碰撞的动能和动量传递,是分析超重力环境下传质、混合和反应效率的重要指标。PVP的质量分数为6%,超重因子 β 为105.81,撞击初速度 u 为1.77, 3.54, 5.31, 7.08和8.85 m/s时制得 CeZrO_2 ,分别记为CZ-1.77, CZ-3.54, CZ-5.31, CZ-7.08和CZ-8.85。

由图6可以看出,随着撞击速度的逐步提升,催化剂的催化性能会出现先上升而后下降的走势。其中,当撞击速度 u 为5.31 m/s时,催化剂的性能达到了峰值状态。

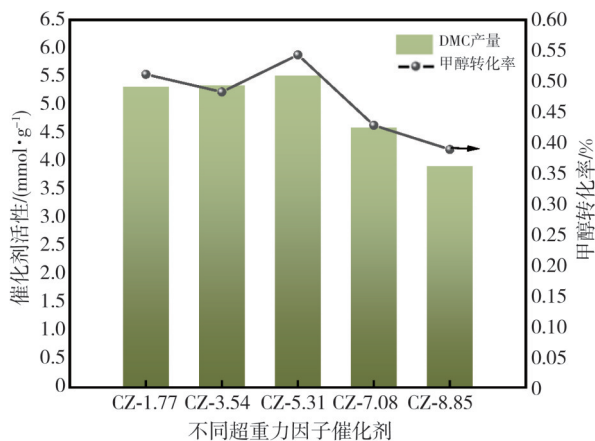


图6 不同撞击初速度制备的 CeZrO_2 催化剂的性能图

Fig. 6 Performance diagram of CeZrO_2 catalyst prepared at different initial impact velocities

当撞击速度较小时,高速旋转的丝网无法捕获足够的液体,因此无法使撞击后并未完全混合的部分达到第二次均匀混合,当撞击速度提高时,相向撞击的液体产生一个高度湍流区,两者之间碰撞产生的剪切力可使液滴破碎,产生雾面边缘,并进入高速旋转的腔体,经过多次切割混合后实现均匀混

合,使得催化剂的催化性能逐渐提高。而当撞击速度进一步提高时,两股液体相撞产生巨大的涡流,腔体内液体的停留时间延长,微元体积变大,影响了混合效果,从而导致催化性能降低。

图7为不同撞击初速度条件下得到的催化剂粒径分布图,当撞击初速度较小时,可观察到粒径分布较宽,随着撞击初速度的增大,粒径分布逐渐变窄,当撞击初速度为5.31 m/s时制备的催化剂CZ-5.31粒径分布最窄,继续增大转速,粒径分布再次变宽。可见,较低的撞击速度不利于合成粒径较小的催化剂,而较高的撞击速度会对催化剂粒径产生负面影响。综上所述,确定最适宜的撞击初速度为5.31 m/s。

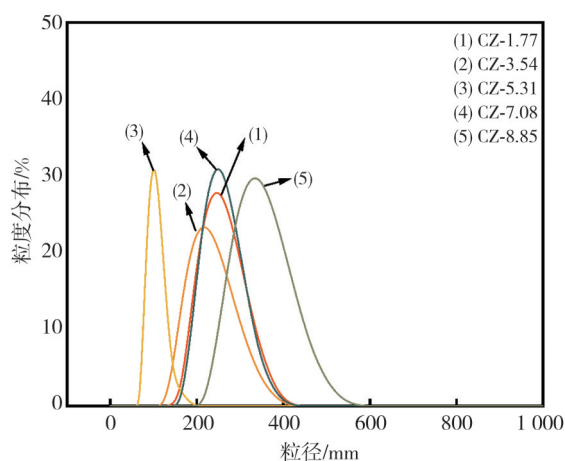


图7 不同撞击初速度制备的 CeZrO_2 催化剂的粒径分布图

Fig. 7 Particle size distribution of CeZrO_2 catalyst prepared at different initial impact velocities

2.2 催化剂的XRD分析

催化剂的晶体结构和物相组成可根据XRD衍射峰来确定。分别选取在适宜条件下制得的催化剂(IS-RPB装置制备的未改性催化剂IS-CZ、IS-RPB装置制备的PVP质量分数为6%的改性催化剂IS-CZ-PVP、磁力搅拌反应器制备的催化剂STR-CZ)为研究对象,分别测定3种催化剂的XRD图,结果如图8所示。其中,PDF: 28-0271对应 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$,产物为立方相固溶体;PDF: 38-1437对应 $\text{Zr}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{O}_2$,产物为稳定四方相^[30]。可以看出,不同制备条件下的催化剂均存在立方萤石结构。晶面衍射峰的 2θ 为 28.5° , 33.0° , 47.5° , 56.5° , 59.3° 和 69.6° 时分别对应 CeO_2 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面,分析图谱时,并未发现有明显的 ZrO_2 峰出现,其 2θ 为 30.2° , 50.3° 和 60.2° 的衍射峰,证实Zr与Ce形成了固溶体,合成的为 CeZrO_2 材料。图中衍射峰均出

现分叉, 在 2θ 为 29.8° , 34.1° , 49.5° 和 58.5° 时分别对应 $Zr_{0.84}Ce_{0.16}O_2$ 的 (101)、(002)、(112) 和 (103) 晶面, 说明合成的催化剂存在两种晶型。IS-RPB 制备的催化剂衍射峰分叉程度降低, 表明晶型更完整。IS-CZ 与 IS-CZ-PVP 对比, 衍射峰位置未发生明显变化, 表明 PVP 的掺杂并未改变催化剂晶相结构。

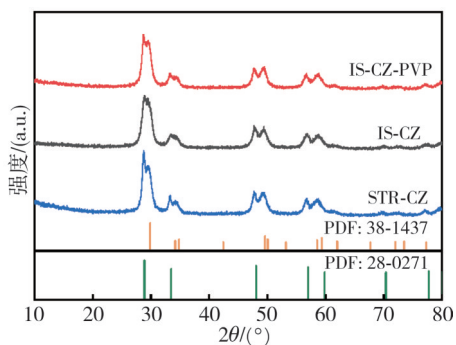


图 8 不同制备条件下 CeZrO₂ 催化剂的 XRD 图

Fig. 8 XRD pattern of CeZrO₂ catalyst with different preparation condition

通过 XRD 分析可知, IS-RPB 由于极大地强化了两股液体间的传递过程, 离子之间的混合效果得到了增强, 使得制备的催化剂晶型更完全。

2.3 催化剂的 FTIR 分析

为探究 PVP 改性剂是否成功对催化剂进行了改性, 分别选取在适宜条件下制得的催化剂 (IS-RPB 装置制备的未改性催化剂 IS-CZ、IS-RPB 装置制备的 PVP 质量分数为 6% 的改性催化剂 IS-CZ-PVP、磁力搅拌反应器制备的催化剂 STR-CZ) 为研究对象, 分别对 3 种催化剂的 FTIR 进行表征, 结果如图 9 所示。

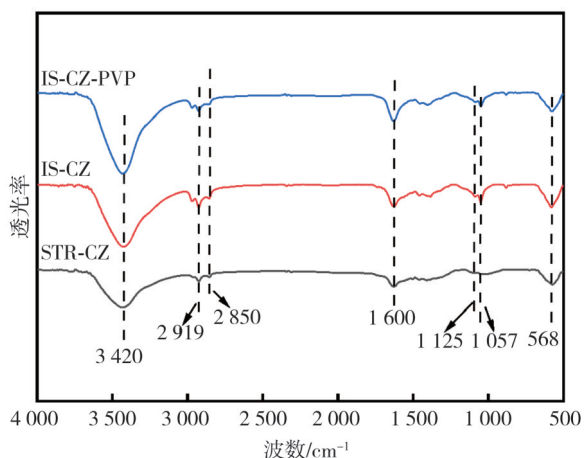


图 9 不同制备条件下 CeZrO₂ 催化剂的 FTIR 图

Fig. 9 FTIR images of CeZrO₂ catalyst under different preparation conditions

图 9 中, 1125 cm^{-1} 和 1057 cm^{-1} 处的峰对应 -OH 的弯曲振动, 证明其中含有氢氧化铈或氢氧化锆。 568 cm^{-1} 处的峰表明有氧化铈或氧化锆存在。 2919 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处的较小的吸收峰对应亚甲基中 C-H 的反对称伸缩和对称收缩振动。 3420 cm^{-1} 处的较宽的峰对应 CeZrO_2 中表面吸附水分子中 H-O-H 的伸缩振动, 因为 PVP 具有较强的吸水性, 所以添加了 PVP 的催化剂在 3420 cm^{-1} 处的峰值更明显; 1600 cm^{-1} 处的峰对应 PVP 分子中 C=O 键的伸缩振动, 当未添加 PVP 时, 峰值不明显, 而随着 PVP 添加量的增加此处峰值逐渐尖锐, 由此证明, PVP 成功对 CeZrO_2 的表面进行了改性, 且并未改变催化剂的结构^[31]。

2.4 催化剂的 DLS 分析

DLS 用来测量颗粒的水力学粒径, 当纳米颗粒粒径较小时, 其比表面积大, 表面能高, 颗粒状态不稳定, 易团聚从而达到稳定状态, 因此通过 DLS 测得的粒径并不是单一粒子的粒径^[32]。可用 DLS 测得的粒径代表其在水中的分散程度, 分别选取在适宜条件下制得的催化剂 (IS-RPB 装置制备的未改性催化剂 IS-CZ、IS-RPB 装置制备的 PVP 质量分数为 6% 的改性催化剂 IS-CZ-PVP、磁力搅拌反应器制备的催化剂 STR-CZ、STR-CZ-PVP) 为研究对象, 分别对 4 种催化剂进行 DLS 表征, 结果如图 10 所示。

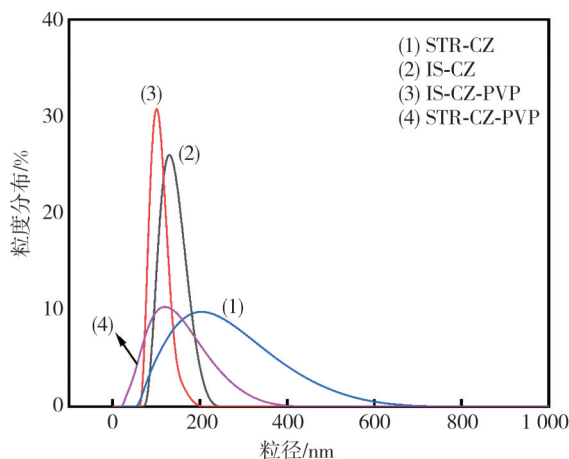


图 10 不同制备条件下 CeZrO₂ 催化剂的粒径分布图

Fig. 10 Particle size distribution of CeZrO₂ catalyst under different preparation conditions

STR-CZ 的水力学粒径分布较宽, 添加 PVP 制得的 STR-CZ-PVP 的粒径较 STR-CZ 有所减小, 但仍分布较宽, 而利用超重力技术制备的催化剂 IS-CZ 的粒径明显变窄, 添加 PVP 后 IS-CZ-

PVP呈现出最窄的粒径分布,说明超重力技术可降低催化剂的粒径,且PVP的添加有效改善了其分散性。

2.5 催化剂的SEM分析

分别选取在适宜条件下制得的催化剂(IS-RPB装置制备的未改性催化剂IS-CZ、IS-RPB装置制备的PVP质量分数为6%的改性催化剂IS-CZ-PVP、磁力搅拌反应器制备的催化剂STR-CZ)为研究对象,分别对3种催化剂进行SEM表征,结果如图11所示,图像标尺均为1 μm 。由分析可知,3种不同条件下制得的催化剂结构相似,均呈现棒状。由Marin等^[33]的研究可知,棒状 CeO_2 催化剂具有较高的DMC催化性能。IS-CZ明显比STR-CZ颗粒更小,添加PVP后制备的IS-CZ-PVP催化剂虽依然存在团聚现象,但与IS-CZ未改性材料相比,材料的分散性在某一区域有所提高,这一表现有利于反应物进入催化剂孔道进行反应。3种制备条件下的催化剂粒径分布

的SEM图,如图12所示,可以看出,STR-CZ粒径大且分布范围宽,而利用IS-RPB制备的催化剂粒径小且分布范围窄,改性后的IS-CZ-PVP催化剂粒径分布均匀。超重力法可有效减小催化剂粒径,且添加PVP改性后,颗粒间团聚现象减少,使得催化剂暴露完整度得到了提高。SEM与DLS的粒径测量结果对比存在差异,其原因是SEM测量的是微观结构下的颗粒尺寸分布,而DLS是基于颗粒在溶液中分散状态来测量流体动力学直径,由于溶液中的颗粒存在团聚现象,分辨率有限,难以测量单独纳米颗粒的尺寸,即DLS是宏观上的粒径测量,因此出现了粒径分布图的差异。



图11 不同制备条件下 CeZrO_2 催化剂的SEM图
Fig. 11 SEM diagram of CeZrO_2 catalyst under different preparation conditions

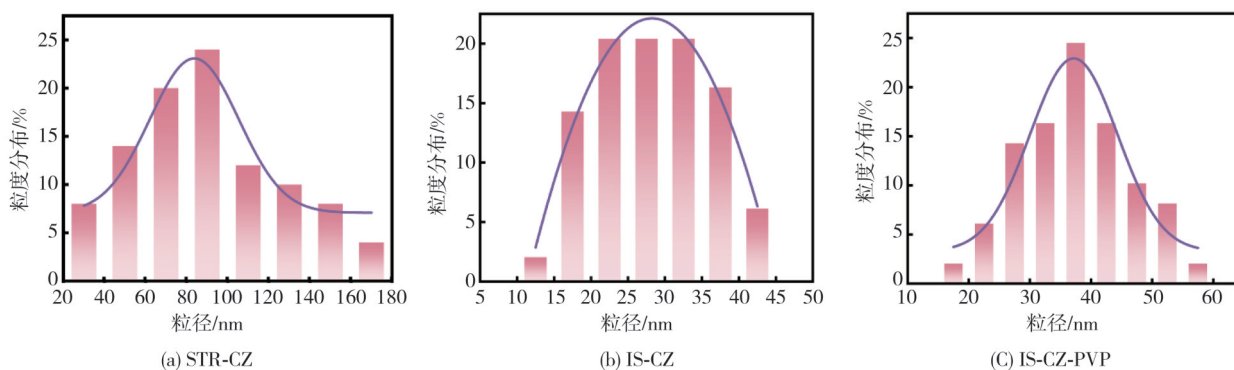


图12 不同制备条件下 CeZrO_2 催化剂的粒径分布图

Fig. 12 Particle size distribution of CeZrO_2 catalyst under different preparation conditions

2.6 催化剂的EPR分析

图13为3种不同实验条件制备的 CeZrO_2 的EPR谱图,用来分析表征催化剂表面氧空位和 Ce^{3+} ,以及 g 值为1.95~1.97对应的体相和表面中的 Ce^{3+} 。由Wada等^[34]的研究可知 CeO_2 表面 Ce^{3+} 浓度的提高有利于DMC产率的提升。由图13可以看出,在IS-RPB中制备的催化剂表面的 Ce^{3+} 含量明显提高,说明超重力技术有利于催化剂表面Ce价态的转化,而 Ce^{3+} 的生成代表催化剂表面的氧空位含量的提升^[35-36]。其中未观察到明显的氧空位,可能是在催化剂焙烧过程中氧空位被空气中的氧占据,因此后续应选择 N_2 气氛中进行焙烧。

由SEM和EPR分析可知,超重力技术在制备催化剂过程中发挥出超强的液-液混合能力,改变

了催化剂的粒径及表面元素的价态,使催化剂的催化性能得到了提升。

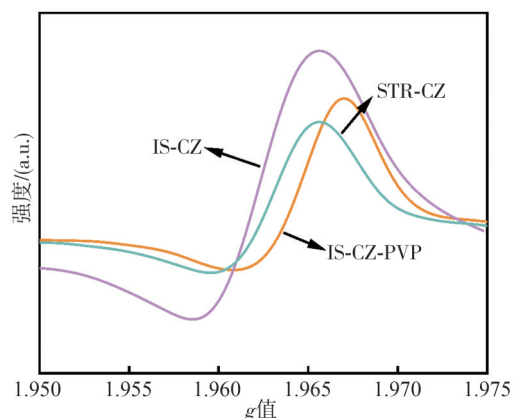


图13 不同制备条件下 CeZrO_2 催化剂的EPR图
Fig. 13 EPR diagram of CeZrO_2 catalyst under different preparation conditions

2.7 催化剂性能对比

图 14 为 4 种不同实验条件制备的 CeZrO₂ 的性能图。可以看出, IS-CZ 与 STR-CZ 表现出相近的催化性能, 根据图 11 的 SEM 表征分析可知, 与 STR-CZ 相比, IS-CZ 催化剂粒径更小, 其具有极高的表面能, 粒子间易发生吸附进而产生团聚, 而颗粒间的聚集导致比表面积减少, 暴露的活性位点减少, 导致活性降低。PVP 的加入在一定程度上提高了颗粒间的分散性, 使得 IS-CZ-PVP 催化活性提升。对比 IS-CZ-PVP 与 STR-CZ-PVP 的性能可知, IS-CZ-PVP 明显优于 STR-CZ-PVP, 也可说明超重力技术在催化剂制备方面具有优势。

表 1 为本文制备的催化剂与近几年文献中不同催化剂的 DMC 产量的对比情况。对比结果表

表 1 各文献催化剂生成 DMC 产量的对比
Tab. 1 Comparison of production of DMC generated by catalyst in different literature

催化剂	制备方法	t/h	t/°C	p/MPa	DMC 产量/(mmol·g ⁻¹)	文献
Ce ₂ Zr _{1-x} O ₂	溶胶-凝胶法	4	140	2.5	3.084	[37]
ZIF-67/CeO ₂	沉淀法	4	140	4.5	3.79	[38]
CaO@CeO ₂	水热法	—	140	3	2.47	[39]
CeO ₂	溶胶-凝胶法	2	140	5	5.34	[40]
CeZrO ₂	超重力法	3	140	2.5	5.54	本文
CeZrO ₂	沉淀法	3	140	2.5	3.91	本文
Mn/CeO ₂ -BTC	牺牲模板法	2	140	3	6.53	[41]
Ce _{0.5} (LaPrSmY) _{0.5} O _{2-y}	锚定法	3.5	140	8	8	[42]

3 结论

本文利用超重力技术和 PVP 改性相耦合来制备 CeZrO₂, 并将其应用于 CO₂ 和甲醇直接催化合成 DMC 的研究中, 分别探究了 PVP 的质量分数、超重力因子和撞击初速度对催化剂合成过程的影响, 确定了催化剂制备的最佳条件, 并对其性质进行物理表征, 结论如下:

1) 以催化剂催化性能作为参照依据, 通过单因素实验的方式来确定最适操作条件。当 PVP 的质量分数为 6%, 超重力因子为 105.81, 撞击初速度为 5.31 m/s 时, 得到的催化剂粒径分布最窄、催化性能最佳, DMC 产量为 5.54 mmol/g。

2) XRD 和 FTIR 结果证明, 所制备的催化剂均为立方萤石结构且 PVP 成功掺杂进入催化剂中且未改变催化剂的结构。由 DLS 测量的水力学粒径分布可知, IS-RPB 制备的催化剂粒径分布窄, 说明超重力技术可有效改善催化剂粒径分布大的问题, 其中超重力因子和撞击初速度对催化剂粒径的影响起决定性作用, 因此, 适宜的操作条件可强化液-液之间

的混合, 制备更加均匀的前驱体。

明, 本文中利用超重力法制备的 CeZrO₂ 的 DMC 产量处于中上等水平, 说明超重力法可提高 CeZrO₂ 的催化活性。

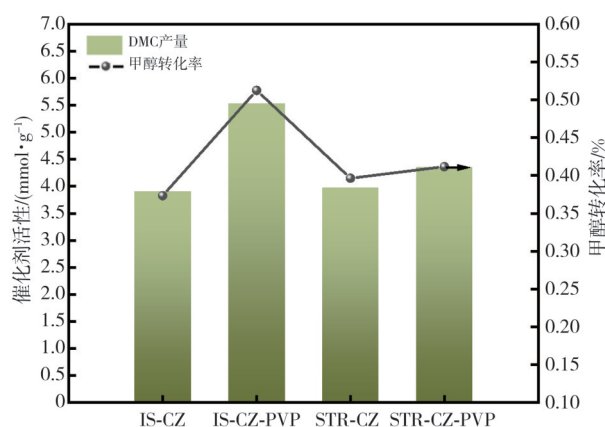


图 14 不同制备条件下 CeZrO₂ 催化剂的性能图

Fig. 14 Properties of CeZrO₂ catalyst under different preparation conditions

的混合, 制备更加均匀的前驱体。

3) SEM、EPR 及粒径分布结果显示, 与搅拌釜反应器对比, IS-RPB 作为反应器制得的催化剂形貌更规整, 平均粒径为 30 nm 左右, 且能明显增加催化剂表面的 Ce³⁺ 含量, 有助于提升催化剂表面活性位点的含量。适宜条件下制备的催化剂 DMC 产量与文献相比处于中上等水平, 体现出良好的催化性能。

参考文献:

[1] OLIVIER J G J, SCHURE K M, PETERS J. Trends in global CO₂ and total greenhouse gas emissions [J]. PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 2017, 5: 1-11.

[2] ZABIHIAN F, FUNG A. Fuel and GHG emission reduction potentials by fuel switching and technology improvement in the Iranian electricity generation sector [J]. International Journal of Engineering (IJE), 2009, 3(2): 159.

[3] 张志智, 周明东, 孙京, 等. 二氧化碳羧基化利用探讨[J]. 化工进展, 2019, 38(1): 229-243.

ZHANG Zhizhi, ZHOU Mingdong, SUN Jing, et al.

- Carboxylative utilization of carbon dioxide[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(1): 229-243. (in Chinese)
- [4] 薛建荣, 钟宏, 符剑刚. 碳酸二甲酯的用途及合成研究进展[J]. *化工技术与开发*, 2006, 35(3): 8-13. XUE Jianrong, ZHONG Hong, FU Jiangang. Usage of dimethyl carbonate and its synthesis development[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2006, 35(3): 8-13. (in Chinese)
- [5] 方云进, 肖文德. 绿色工艺的原料——碳酸二甲酯[J]. *化学通报*, 2000, 63(9): 19-25. FANG Yunjin., XIAO Wende. Material of green technology: dimethyl carbonate[J]. *Chemistry*, 2000, 63(9): 19-25. (in Chinese)
- [6] 彭善俊, 李雅慧, 冯泰量, 等. CO₂和甲醇直接合成碳酸二甲酯催化剂的研究进展[J]. *石化技术*, 2024, 31(10): 33-35. PENG Shanjun, LI Yahui, FENG Tailiang, et al. Research progress of catalyst for direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol[J]. *Petrochemical Industry Technology*, 2024, 31(10): 33-35. (in Chinese)
- [7] 李建国, 贾爱忠, 薛伟, 等. CeO₂催化CO₂与甲醇合成碳酸二甲酯[J]. *化学工程*, 2024, 52(1): 54-58. LI Jianguo, JIA Aizhong, XUE Wei, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol catalyzed by CeO₂[J]. *Chemical Engineering (China)*, 2024, 52(1): 54-58. (in Chinese)
- [8] WANG K, LI S, YU M, et al. Enhancing DMC production from CO₂: Tuning oxygen vacancies and in situ water removal[J]. *Energies*, 2024, 17(4): 839.
- [9] TOMISHIGE K, KUNIMORI K. Catalytic and direct synthesis of dimethyl carbonate starting from carbon dioxide using CeO₂-ZrO₂ solid solution heterogeneous catalyst: effect of H₂O removal from the reaction system[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 237(1/2): 103-109.
- [10] ESCH F, FABRIS S, ZHOU L, et al. Electron localization determines defect formation on ceria substrates[J]. *Science*, 2005, 309(5735): 752-755.
- [11] LIU B, LI C, ZHANG G, et al. Oxygen vacancy promoting dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol over Zr-doped CeO₂ nanorods[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(11): 10446-10456.
- [12] DUBEY M, WADHWA S, MATHUR A, et al. Progress in mesoporous ceria: A review on synthesis strategies and catalytic applications[J]. *Applied Surface Science Advances*, 2022, 12: 100340.
- [13] 方中心, 苗学玲, 孙信梅. 铈锆氧化物粉末制备工艺及其优化[J]. *无机盐工业*, 2006, 38(2): 22-24. FANG Zhongxin, MIAO Xueling, SUN Xinmei. Optimum process of preparing CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ ultra-fine powder[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2006, 38(2): 22-24. (in Chinese)
- [14] 高典楠, 刘娜, 杜霞如, 等. 不同制备方法对铈锆复合氧化物结构及性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2006, 24(S1): 6-9. GAO Diannan, LIU Na, DU Xiaru, et al. Study on structure and performance of Ce-Zr-O mixed oxides prepared by different methods[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2006, 24(S1): 6-9. (in Chinese)
- [15] 徐青文, 柯举仓, 李蕊, 等. 制备方法对Cu/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂催化剂催化甲醇水蒸气重整制氢性能的影响[J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49(9): 33-40. XU Qingwen, KE Jucang, LI Rui, et al. Effects of preparation methods on catalytic performances of Cu/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts for methanol steam reforming to produce hydrogen[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, 49(9): 33-40. (in Chinese)
- [16] 李华东. 铈锆固溶体的制备及其改性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- [17] NELSON A E, SCHULZ K H. Surface chemistry and microstructural analysis of Ce_xZr_{1-x}O_{2-y} model catalyst surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 210(3/4): 206-221.
- [18] WANG S P, ZHAO L F, WANG W, et al. Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO₂ with methanol[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(12): 5582-5588.
- [19] ZHANG Y, SI R, LIAO C, et al. Facile alcohol-thermal synthesis, size-dependent ultraviolet absorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(37): 10159-10167.
- [20] YUAN Q, DUAN H H, LI L L, et al. Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 335(2): 151-167.
- [21] ZARUR A J, YING J Y. Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion[J]. *Nature*, 2000, 403(6765): 65-67.
- [22] SHEN H, LIU Y. One-step synthesis of hydrophobic magnesium hydroxide nanoparticles and their application in flame-retardant polypropylene composites[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(10): 2199-2205.

- [23] QI G, REN H, FAN H, et al. Preparation of CoFe₂O₄ nanoparticles based on high-gravity technology and application for the removal of lead[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, 147: 520-528.
- [24] 白俊红. 改性超细氢氧化镁阻燃剂的制备[D]. 太原: 中北大学, 2014.
- [25] 张东升. 超重力法制备纳米零价铁及对重金属离子铅、铬的去除[D]. 太原: 中北大学, 2019.
- [26] 柳召永, 王艳飞, 刘涛, 等. 催化裂化装置催化剂粒径分布对产品分布影响分析[J]. *炼油技术与工程*, 2025, 55(1): 49-51.
LIU Zhaoyong, WANG Yanfei, LIU Tao, et al. Analysis of the influence of catalyst particle size distribution on product distribution in fluid catalytic cracking unit [J]. *Petroleum Refinery Engineering*, 2025, 55(1): 49-51. (in Chinese)
- [27] 高雨松. 超重力法制备 MnFe₂O₄ 磁性纳米材料及吸附 Pb(II) 性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2022.
- [28] 李明伟, 杜梦蝶, 杨芳, 等. 表面活性剂对 NiMn₂O₄ 电极材料形貌及超级电容性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(5): 1209-1214.
LI Mingwei, DU Mengdie, YANG Fang, et al. Effect of surfactant on the morphology and supercapacitor properties of NiMn₂O₄ electrode material [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(5), 1209-1214. (in Chinese)
- [29] QIU L, MEI D, CHEN W H, et al. Organic-inorganic hybrid electron transport layer of PVP-doped SnO₂ for high-efficiency stable perovskite solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 248: 112032.
- [30] AFANASIEV P. Ce-Zr mixed oxides prepared in molten nitrates[J]. *ChemInform*, 2002, 33(52): 25.
- [31] 袁国栋, 张森林, 王冬艳. 聚乙烯基吡咯烷酮在银粉合成过程中的作用机制[J]. *山东化工*, 2023, 52(18): 11-15.
YUAN Guodong, ZHANG Senlin, WANG Dongyan. Mechanism of polyvinylpyrrolidone in the synthesis process of silver particles [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2023, 52(18): 11-15. (in Chinese)
- [32] KHALIGH N G, JOHAN M R. Recent application of the various nanomaterials and nanocatalysts for the heavy metals' removal from wastewater [J]. *Nano*, 2018, 13(9): 1830006.
- [33] MARIN C M, LI L, BHALKIKAR A, et al. Kinetic and mechanistic investigations of the direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide over ceria nanorod catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 340: 295-301.
- [34] WADA S, OKA K, WATANABE K, et al. Catalytic conversion of carbon dioxide into dimethyl carbonate using reduced copper-cerium oxide catalysts as low as 353 K and 1.3 MPa and the reaction mechanism [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2013, 1: 8.
- [35] NAGAI Y, YAMAMOTO T, TANAKA T, et al. X-ray absorption fine structure analysis of local structure of CeO₂ - ZrO₂ mixed oxides with the same composition ratio (Ce/Zr=1)[J]. *Catalysis Today*, 2002, 74(3/4): 225-234.
- [36] CAI W, ZHONG Q, ZHAO W. Solvent effects on formation of Cr-doped Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ synthesized with cinnamic acid and their catalysis in oxidation of NO[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246: 328-336.
- [37] 郑谦, 官修帅, 靳山彪, 等. 铈锆固溶体 Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂ 光热协同催化 CO₂ 与甲醇合成 DMC [J]. *化工进展*, 2023, 42(S1): 319-327.
ZHENG Qian, GUAN Xiushuai, JIN Shanbiao, et al. Photothermal catalysis synthesis of DMC from CO₂ and methanol over Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂ solid solution [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(S1): 319-327. (in Chinese)
- [38] 胡丽华, 王晓, 胡恺然, 等. ZIF-67/CeO₂ 催化 CO₂ 和甲醇直接合成碳酸二甲酯 [J]. *无机化学学报*, 2023, 39(7): 1315-1324.
HU Lihua, WANG Xiao, HU Kairan, et al. Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over ZIF-67/CeO₂ [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2023, 39(7): 1315-1324. (in Chinese)
- [39] LIU B, LI C, ZHANG G, et al. Oxygen vacancy promoting dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol over Zr-doped CeO₂ nanorods [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(11): 10446-10456.
- [40] CHEN L, WANG S, ZHOU J, et al. Dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over CeO₂ versus over ZrO₂: comparison of mechanisms [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(59): 30968-30975.
- [41] WANG F, JIN Y, XUE Y, et al. Mn-doped CeO₂ derived from Ce-MOF porous nanoribbons as highly active catalysts for the synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31(35): 47911-47922.
- [42] GU Y, CHENG Q, LI X, et al. Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by cerium-based high-entropy oxides [J]. *Catalysis Letters*, 2024, 154(2): 513-523.