

文章编号: 1673-3193(2024)02-0229-10

Zr_xCe_{1-x}O₂/NC催化CO₂和苯乙烯-锅法制环碳酸酯

周钰森¹, 梁栋¹, 姚悦华¹, 武越², 赵婷², 朱娜³

(1. 中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051; 2. 山西新华化学防护设备研究所, 山西 太原 030008;
3. 山西大学 环境与资源学院, 山西 太原 030006)

摘要: CO₂与烯烃转化为环碳酸酯是当前一种有效的固碳策略, 为此设计了一种掺氮多孔碳负载锆铈双金属(Zr_xCe_{1-x}O₂/NC)催化剂。通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、N₂-吸附、CO₂和NH₃程序升温脱附(CO₂-TPD和NH₃-TPD)等表征了催化剂的形貌、物相、孔结构以及酸碱两性特征。结果表明, 该催化剂可在无卤条件下催化CO₂和苯乙烯-锅法制备环碳酸酯, 特别是Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC在2 MPa CO₂下, 采用80 °C/8 h和150 °C/8 h分段工艺, 实现了74.87%的转化率和80.43%的环碳酸酯选择性, 这归因于氧化铈(CeO₂)和氧化锆(ZrO₂)在碳载体上的均匀分散, 以及丰富的酸-碱性位点协同作用。

关键词: CO₂; 苯乙烯; CeO₂; ZrO₂; 多孔碳; 环碳酸酯

中图分类号: TQ134.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.02.013

引用格式: 周钰森, 梁栋, 姚悦华, 等. Zr_xCe_{1-x}O₂/NC催化CO₂和苯乙烯-锅法制环碳酸酯[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(2): 229-238.

ZHOU Yumiao, LIANG Dong, YAO Yuehua, et al. One-pot synthesis of cyclo-carbonate from styrene and CO₂ over the Zr_xCe_{1-x}O₂/NC catalyst[J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2024, 45(2): 229-238.

One-Pot Synthesis of Cyclo-Carbonate from Styrene and CO₂ over the Zr_xCe_{1-x}O₂/NC Catalyst

ZHOU Yumiao¹, LIANG Dong¹, YAO Yuehua¹, WU Yue², ZHAO Ting², ZHU Na³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;
2. Shanxi Xinhua Chemical Defense Equipment Research Institute Co., Ltd., Taiyuan 030008, China;
3. School of Environmental and Resource Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The conversion of CO₂ and olefin to cyclo-carbonate is one of effective carbon-immobilizing strategies. The zirconium-cerium bimetallic catalysts supported on the nitrogen-doped porous carbon (Zr_xCe_{1-x}O₂/NC) were designed and prepared. Their morphology, crystal, pore structure and acid-base characters of the catalysts were monitored by X-Ray Diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), N₂ adsorption-desorption isotherm (N₂-adsorption), CO₂-temperature program desorption (CO₂-TPD) and NH₃-temperature program desorption (NH₃-TPD). The results show that the catalyst can catalyse the one-pot synthesis of cyclo-carbonate by CO₂ and styrene with halogen-free conditions. The Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC show the best conversion of 74.87% and selectivity of 80.43% under 2 MPa CO₂

收稿日期: 2023-08-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22176117); 山西省自然科学基金资助项目(201901D1111171)

作者简介: 周钰森(1999-), 女, 硕士生, 主要从事CO₂资源化转化研究。

通信作者: 梁栋(1979-), 男, 副教授, 博士, 主要从事绿色催化工艺研究。E-mail: liangdong@nuc.edu.cn.

through a bi-period of 80 °C/8 h and 150 °C/8 h. This is attributed to the uniform dispersion of CeO₂ and ZrO₂ on the carbon support, as well as the synergistic effect of acid-base sites.

Key words: CO₂; styrene; CeO₂; ZrO₂; porous carbon; cyclo-carbonate

0 引言

二氧化碳(CO₂)不仅是一种经典的温室气体,也可作为丰富的资源被转化为高附加值化学品。其中由CO₂制备环碳酸酯,是一种有效减少碳排放的合理化路线^[1]。环碳酸酯产品主要用于聚碳酸酯和精细化工中间体的溶剂、锂电池的电解质以及石油加工的添加剂^[2]。CO₂与环氧化物环加成制备环碳酸酯是少数商业化的工艺之一^[3],但环氧化物相对昂贵且不稳定,因此,以环氧化物前体之一的烯烃为原料与CO₂直接转化为环碳酸酯,则更加环保经济且具有较好的工业前景。目前为止,已有诸多催化剂被设计研发用于CO₂和烯烃制环碳酸酯,例如金属配合物、卤代季铵盐和离子液体等均相催化体系,以及金属氧化物、沸石和金属有机框架(MOF)等^[4]多相催化体系。

以稀土金属及其氧化物为核心的多相催化剂,可表现出一定的酸性或碱性、氧化或还原性,在气体吸附活化以及催化转化等方面有广泛的应用。纳米CeO₂可作捕获CO₂的吸附剂^[5],也能用于高效催化CO₂与醇类制备碳酸酯^[6]和CO₂甲烷化^[7]。与纯CeO₂相比,Zr插入原有晶格会导致晶体缺陷变形,提高晶格氧的迁移率和氧空位密度,有利于CO₂与甲醇制碳酸二甲酯的反应^[8]。虽然CeO₂纳米棒在CO₂与环氧化物的环加成反应中表现出一定的催化活性,而Zr掺杂形成CeO₂-ZrO₂,改善了CeO₂的表面电荷分布、影响了催化剂的酸碱性^[9]。研究表明,采用共沉淀法^[10]、溶胶-凝胶法^[11]和水热法^[12]等不同方法制备的CeO₂-ZrO₂用于CO₂转化反应时,较单一氧化物表现出良好的催化活性^[12-14]。由CO₂与烯烃制备碳酸酯,大多数文献结果认为该反应是含有多步反应的串联型反应,包括烯烃的环氧化、环氧化物与CO₂的加成^[15],需要碱催化中心和酸催化中心的协同作用,因此,Zr与Ce相互掺杂的CeO₂-ZrO₂复合催化剂是CO₂和烯烃反应较好的选择之一。

将金属催化剂分散于载体之上,可以节省金属用量和提高金属利用率。其中碳基载体成本最低,一般具有较好的韧性、硬度以及热稳定性和化学稳

定性^[16],常用浸渍法^[17-18]、沉积法^[19]、离子交换法等将金属前驱体引入其中,热解可获得金属氧化物/碳的复合物,但会有金属团聚、堵塞活性位点等不足。在碳骨架中掺入氮元素可以改善碳材料的电学性能,增加对CO₂的亲合力,有利于CO₂的吸附^[20-22],还能与稀土金属形成有效络合,借助金属-载体的相互作用来改善金属组分在碳载体上的分散度^[21,23]。因此,本文采用三聚氰胺甲醛树脂与金属直接形成前驱体,仅通过高温热解炭化,可一步获得高分散负载Zr/Ce双金属的掺氮碳基复合物(Zr_xCe_{1-x}O₂/NC),对其结构形貌等特征进行表征,并考察其在CO₂和苯乙烯反应中的应用。

1 实验

1.1 材料与试剂

甲醛(CH₂O,质量分数30%~40%)和磷酸(H₃PO₄,质量分数≥85%)购买于天津科密欧化学试剂有限公司;氧氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O,质量分数98%)购买于天津光复精细化工研究所;苯乙烯(C₈H₈,纯度99%)、氧化苯乙烯(C₈H₈O,纯度99%)、三聚氰胺(C₃H₆N₆,纯度99%)、硝酸铈铵(Ce(NH₄)₂(NO₃)₆,质量分数99%)和叔丁基过氧化氢(TBHP,质量分数70%)均购买于上海阿拉丁试剂有限公司;CO₂(纯度>99%)由太原泰能气体有限公司提供。所有试剂在使用时都没有进一步纯化。

1.2 Zr_xCe_{1-x}O₂/NC催化剂的制备

参照文献[24]制备催化剂,步骤略有修改,具体如下:称取2.5 g三聚氰胺(0.02 mol)于200 mL水中加热至80 °C溶解,加入不同比例的ZrOCl₂·8H₂O和Ce(NH₄)₂(NO₃)₆(总金属用量为0.005 mol),待出现絮状沉淀时向溶液中滴加1.6 mL甲醛,用1.0 mL磷酸调节pH值至2.5,继续加热搅拌反应6 h后过滤。滤饼经真空冷冻干燥处理48 h,样品充分研磨后置于管式炉内,在N₂气氛中以10 °C·min⁻¹速率升至目标温度750 °C后保温2 h,得到Zr_xCe_{1-x}O₂/NC催化剂。其中,*x*表示Ce摩尔分数变化(*x*=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)。基于Ce的摩尔分数,Zr_xCe_{1-x}O₂/NC催化剂分

别记为 CeO₂/NC、Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC、Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂/NC、Zr_{0.25}Ce_{0.75}O₂/NC、ZrO₂/NC。

1.3 Zr_xCe_{1-x}O₂/NC 催化剂表征

扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi Regulus 8100) 表征催化剂结构形态。用康塔表面分析仪 (AUTOSORB IQ) 在 77 K 下利用 N₂ 物理吸附研究催化剂的结构性质。根据 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 理论确定比表面积, 用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 算法进行孔隙度分析。在 XQ 5080B 型热重分析仪上进行 NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 研究。催化剂的晶体结构通过 Rigaku D/max-2550 型射线衍射仪 (XRD) 测试, 扫描衍射角 (2θ) 的范围为 10°~80°, 扫描速度为 2°·min⁻¹。

1.4 催化剂活性测试

1.4.1 CO₂ 和氧化苯乙烯的环加成反应

CO₂ 和氧化苯乙烯的反应在体积为 100 mL 高压微型反应釜中进行。将 20 mL 乙腈、100 μL 氧化苯乙烯和 20 mg 催化剂装入聚四氟乙烯内衬并放入反应釜中, 然后用 CO₂ 吹扫反应器三次后加压。在目标温度下反应一定时间, 待反应结束后冷却到室温后减压。对反应产物进行采样过滤, 在高效液相色谱 (HPLC) 中用面积归一化法分析产物的组成。

1.4.2 苯乙烯和 TBHP 的环氧化反应

苯乙烯氧化反应在体积为 100 mL 高压反应釜中进行。将 20 mL 乙腈、100 μL 苯乙烯、1 mL TBHP 和 20 mg 催化剂装入聚四氟乙烯内衬并放入反应釜中, 在目标温度下反应一定时间。待反应结束后冷却至室温, 产物后处理同 1.4.1。

1.4.3 CO₂ 和苯乙烯的串联反应

CO₂ 和苯乙烯的反应在体积为 100 mL 高压微型反应釜中进行。将 20 mL 乙腈、一定量的苯乙烯、1 mL TBHP 和 20 mg 催化剂装入聚四氟乙烯内衬并放入反应釜中, 然后用 CO₂ 吹扫反应器三次后加压。催化反应分成两段进行, 在 80 °C 下反应 8 h 后、升温至 150 °C 反应 8 h, 待反应结束后冷却到室温后减压, 产物后处理同 1.4.1。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的孔结构特征

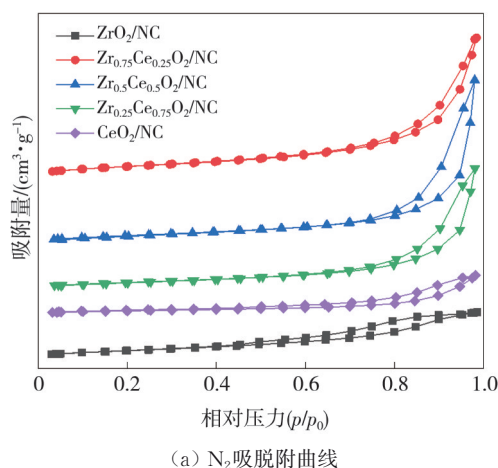
催化剂的比表面积、孔径及孔容等数据如表 1 所示。由表 1 可知, 随着 Ce 摩尔分数增加, 样品

Zr_xCe_{1-x}O₂/NC 的比表面积、孔容和孔径呈下降趋势。CeO₂/NC 的 BET 表面积最小, 可能是由于煅烧温度下微观结构的不均匀性造成烧结时的金属团聚现象, Zr 与 CeO₂ 复合可提高催化剂热稳定性和分散性, 进而导致在高温退火时金属分布均匀, 未发生明显的团聚^[10]。相比其他催化剂, Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 具有较高的比表面积 (78.53 m²·g⁻¹)、最大的孔容 (0.42 cm³·g⁻¹) 和孔径 (18.11 nm)。

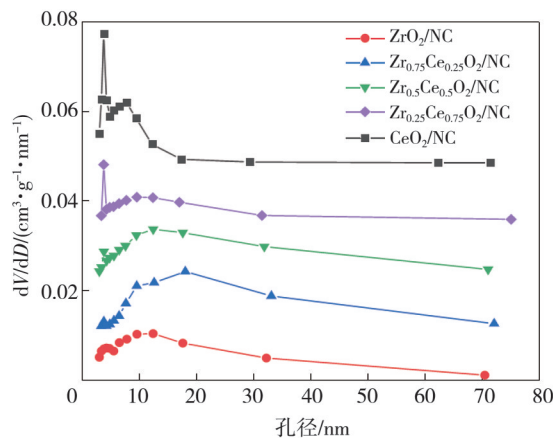
表 1 催化剂 Zr_xCe_{1-x}O₂/NC 的孔结构数据
Tab. 1 Pore structure data of catalysts Zr_xCe_{1-x}O₂/NC

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
CeO ₂ /NC	63.00	0.12	3.82
Zr _{0.25} Ce _{0.75} O ₂ /NC	65.43	0.11	3.83
Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂ /NC	68.00	0.32	12.50
Zr _{0.75} Ce _{0.25} O ₂ /NC	78.53	0.42	18.11
ZrO ₂ /NC	97.15	0.35	12.47

催化剂的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布如图 1 所示。



(a) N₂ 吸脱附曲线

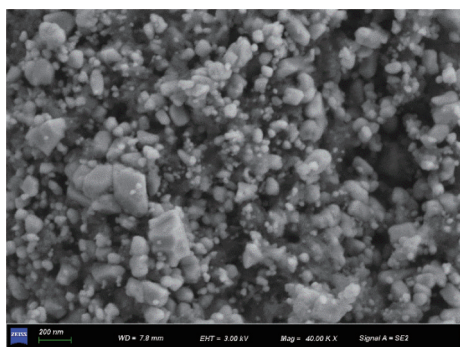
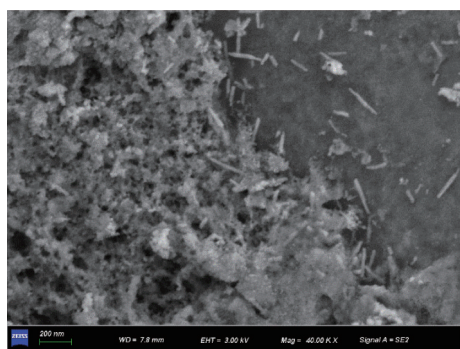
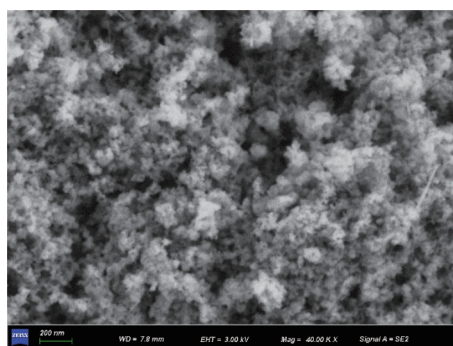
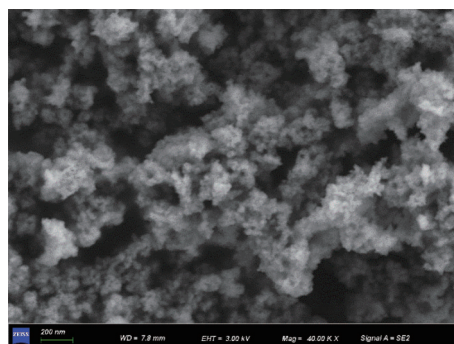


(b) BJH 孔径分布图

图 1 Zr_xCe_{1-x}O₂/NC 的 N₂ 吸脱附曲线和 BJH 孔径分布图
Fig. 1 N₂ adsorption-desorption curves and BJH pore size distribution plots of Zr_xCe_{1-x}O₂/NC

由孔径分布可以看出,样品的孔径主要分布在20 nm以下,表明所得催化剂都含有介孔结构。根据IUPAC分类^[25],所有催化剂的 N_2 等温吸附曲线被归类为IV型等温线,属于介孔材料的特征。其中, $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2/NC$ 、 $Zr_{0.75}Ce_{0.25}O_2/NC$ 和 ZrO_2/NC 在 $0.7 < P/P_0 < 0.95$ 高压区, N_2 存在快速吸附现象,为H3型迟滞回线,这表明Zr含量较多的催化剂孔容孔径较大。 CeO_2/NC 和 $Zr_{0.25}Ce_{0.75}O_2/NC$ 在高压区 N_2 吸附缓慢进行,为H2型迟滞回线,这表示样品存在复杂的孔隙结构且孔隙结构内网络效应明显^[26]。

由SEM可展示催化剂的微观形貌,如图2所示。在图2(a)的 CeO_2/NC 中可以看到不规则的氧化物颗粒,与Yoshihiro等^[27]的研究结果一致。在 $Zr_xCe_{1-x}O_2/NC$ 催化剂中, CeO_2 的微观形貌随Ce摩尔分数的变化而发生明显变化,当Zr掺杂时催化剂出现了规则的 CeO_2 晶体,可能是因为 Zr^{4+} 与 CeO_2 相互掺杂作用影响其晶体结构,形成纳米棒状或纤维状晶体,且 $Zr_{0.25}Ce_{0.75}O_2/NC$ 和 $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2/NC$ 样品中最为明显。但是,Zr含量过多时又掩盖了少量的 CeO_2 晶体,例如 $Zr_{0.75}Ce_{0.25}O_2/NC$ 的整体形貌较为蓬松^[28],而 ZrO_2/NC 表现为均匀且细致的 ZrO_2 颗粒。

(a) CeO_2/NC SEM图(b) $Zr_{0.25}Ce_{0.75}O_2/NC$ SEM图(c) $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2/NC$ SEM图(d) $Zr_{0.75}Ce_{0.25}O_2/NC$ SEM图(e) ZrO_2/NC SEM图图2 $Zr_xCe_{1-x}O_2$ 的SEM图Fig. 2 SEM images of catalysts $Zr_xCe_{1-x}O_2$

利用XRD研究 $Zr_xCe_{1-x}O_2/NC$ 催化剂物相结构,结果见图3。 $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2/NC$ 、 $Zr_{0.75}Ce_{0.25}O_2/NC$ 和 ZrO_2/NC 的衍射谱图呈现低强度、大宽度的包峰,表明Ce含量低的催化剂主要为无定型结构,未发现明显的金属晶体衍射峰,证明了活性组分金属分散的均匀性。随着Ce摩尔分数的增加,金属催化剂的衍射峰逐渐变窄、尖锐,氧化铈的结晶度提高,这与SEM观察结果相符。无Zr掺杂时, CeO_2/NC 在 $2\theta = 28.6^\circ$, 31.1° , 48.5° 和 57.6° 时显示出尖锐的衍射峰,分别对应(111)、(200)、(220)和(311)晶面,与 CeO_2 的标准衍射卡(JCPDS NO. 34-0394)一致,推测 CeO_2/NC 存在类立方萤石结构^[29]。

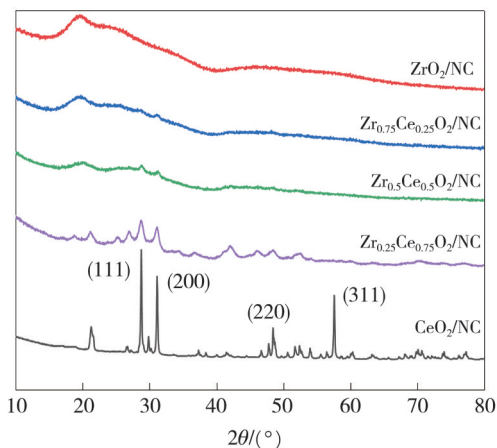


图 3 Zr_xCe_{1-x}O₂/NC 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of catalysts Zr_xCe_{1-x}O₂/NC

2.2 催化剂的酸碱两性特征

催化剂酸碱性的含量和强度通过 NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 评估列于表 2 中。结果表明,所有样品同时具有酸性和碱性位点, ZrO₂/NC 的酸量 (1.049 mmol·g⁻¹) 和碱量 (0.431 mmol·g⁻¹) 最多,约为 CeO₂/NC 酸量 (0.147 mmol·g⁻¹) 的 7 倍和碱量 (0.103 mmol·g⁻¹) 的 4 倍,这可能是 ZrO₂/NC 比表面积和孔容大于 CeO₂/NC,所以暴露的酸碱位点更多。随着 Zr 摩尔分数的增大,催化剂的酸碱位点数量逐渐增大,依次为 ZrO₂/NC > Zr_{0.25}Ce_{0.75}O₂/NC > Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂/NC > Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC > CeO₂/NC。

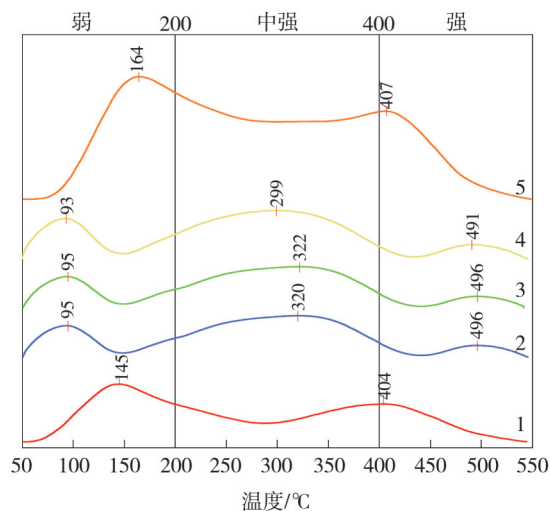
表 2 催化剂的酸碱量分布

Tab. 2 Acid and base characteristics of catalysts

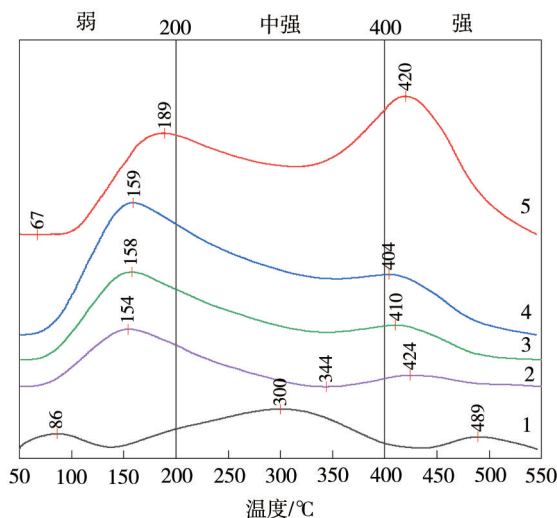
催化剂	CO ₂ 脱附量/ (mmol·g ⁻¹)	NH ₃ 脱附量/ (mmol·g ⁻¹)
CeO ₂ /NC	0.103	0.147
Zr _{0.25} Ce _{0.75} O ₂ /NC	0.114	0.162
Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂ /NC	0.225	0.173
Zr _{0.75} Ce _{0.25} O ₂ /NC	0.378	0.195
ZrO ₂ /NC	0.431	1.049

由图 4(a) 可知,小于 200 °C、200~400 °C 和 400~600 °C 范围内的解吸峰,可归为弱吸附、中等吸附和强吸附的酸性位点^[28], CeO₂/NC 和 ZrO₂/NC 只有弱酸和强酸性位点,而 Zr_{0.25}Ce_{0.75}O₂/NC、Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂/NC、Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 还有中强酸位点。由图 4(b) 可知, Zr_xCe_{1-x}O₂/NC 对 CO₂ 的吸附量呈火山型曲线,而且都含有弱碱和强碱性位点。相较而言, CeO₂/NC 还存在一定的中强碱性位点, ZrO₂/NC 的脱附峰略高于 Zr、Ce 复合催化剂。不同比例的 Zr、Ce 复合催化剂弱碱性脱附峰位置相近,其中 Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 的弱脱附峰

面积最大,即弱碱性位点最多。



(a) Zr_xCe_{1-x}O₂/NC 的 NH₃-TPD 图



(b) Zr_xCe_{1-x}O₂/NC 的 CO₂-TPD 图

1—CeO₂/NC; 2—Zr_{0.25}Ce_{0.75}O₂/NC; 3—Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂/NC; 4—Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC; 5—ZrO₂/NC

图 4 Zr_xCe_{1-x}O₂/NC NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 曲线图

Fig. 4 NH₃-TPD and CO₂-TPD profiles of catalysts Zr_xCe_{1-x}O₂/NC

3 催化剂活性测试

3.1 CO₂和氧化苯乙烯环加成反应

Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 在不同的温度 (130, 150, 170 °C)、压强 (0.5, 1, 1.5, 2 MPa)、时间 (5, 8, 11 h) 和不同催化剂催化 CO₂ 和氧化苯乙烯的反应结果分别如图 5(a)~图 5(d) 所示。其中,氧化苯乙烯 100 μL, 催化剂 Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 用量 20 mg, 乙腈溶剂 20 mL。经实验研究得出,最佳

的反应温度为 150 °C, 反应压力为 2 MPa CO₂, 反应时长为 8 h。温度过高过低和压力较低时都不利于产物的生成; 苯乙烯碳酸酯产率随时间的延长而增加, 但超过 8 h 后没有明显增加。在最佳反应条件下, Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 表现出最佳活性, 100 μL 氧化苯乙烯转化率为 97.76%, 苯乙烯碳酸酯选择性为 100%。除此之外, 还发现 CeO₂/NC

的催化活性较差, 而 ZrO₂/NC 表现出较高的催化活性, 这说明在 CO₂ 与氧化苯乙烯的反应中 ZrO₂ 起到了更为重要的作用。据文献报道, ZrO₂ 具有一定的酸性中心, 可用作 CO₂ 和醇类反应的催化剂^[26,30], 此时也可用于活化氧化苯乙烯^[31], 同时碳骨架的氮位点有利于捕集和激活 CO₂。

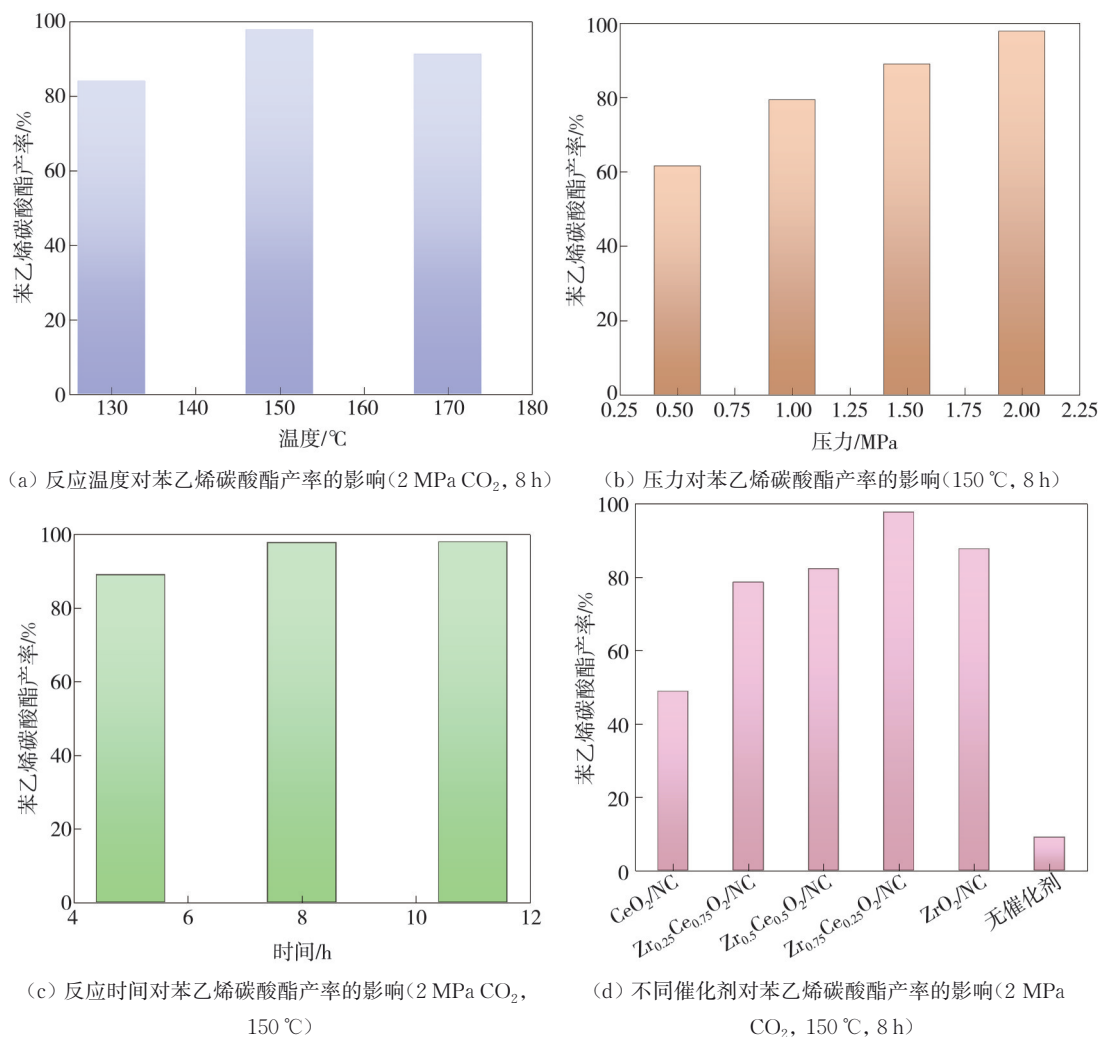


图 5 工艺条件对苯乙烯碳酸酯的影响

Fig. 5 Effects of process conditions on the yield of styrene carbonate

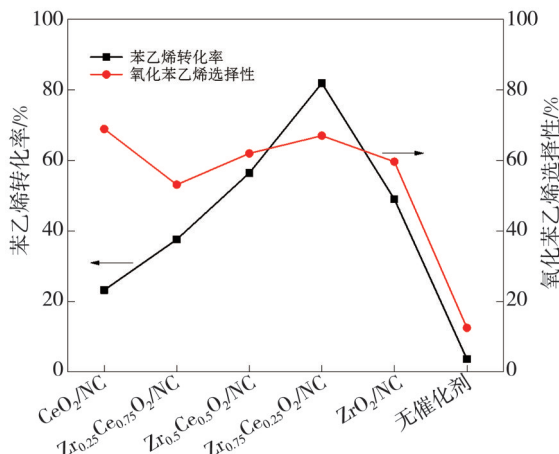
3.2 苯乙烯环氧化反应

在苯乙烯氧化反应中, 研究了以 Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 为催化剂催化苯乙烯环氧化时, 不同的催化剂(见图 6(a))、反应温度(70, 80, 90 °C)(见图 6(b))和时间(6, 8, 10, 12 h)(见图 6(c))对苯乙烯转化率的影响。其中, 苯乙烯 100 μL, TBHP 氧化剂 1 mL, 乙腈溶剂 20 mL, 催化剂 Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 用量为 20 mg。实验结果表明, 在 80 °C 下反应 8 h, Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 催化苯乙烯环氧化, 苯乙烯转化率

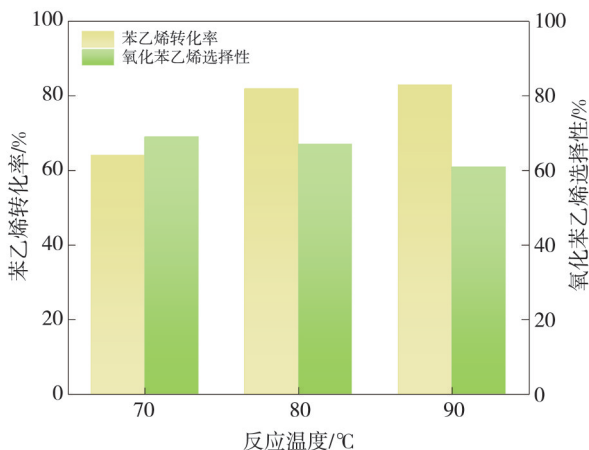
为 81.9%, 氧化苯乙烯选择性为 67%。苯甲醛为主要的副产物, 可能是氧化苯乙烯过度氧化所致^[32]。ZrO₂/NC 在烯烃环氧化的过程中催化活性差, 添加 Ce 后的催化剂催化活性有所增加, 但过多 Ce 的加入, 导致金属氧化物的团聚现象严重、分散性变差, 催化活性反而有所降低, 这表明 Zr 和 Ce 适当比例的共存利于苯乙烯氧化。Liu 等^[8]研究苯乙烯环氧化反应时, 推测烯烃的环氧化涉及 CeO₂ 晶体的氧空位机理, 热解过程中形成的 Ce³⁺ 离子与晶格中的氧空位耦合, 苯乙烯被催化剂表面活性位点吸附, 氧空位活化

TBHP 提供的超氧自由基使苯乙烯转化为氧化苯乙烯。半径较小 Zr⁴⁺ 的掺杂可以诱导晶格收缩, 促进

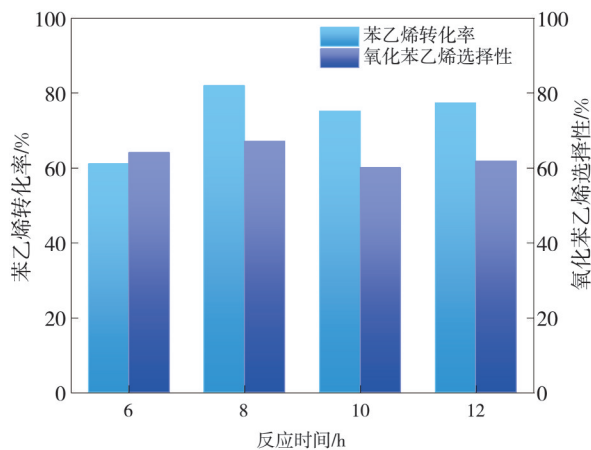
Ce⁴⁺ 向较大的 Ce³⁺ 转变而增加更多的氧空位, 提高了苯乙烯环氧化反应的转化率。



(a) 不同催化剂对苯乙烯氧化反应的影响(80 °C, 8 h)



(b) 反应温度对苯乙烯氧化反应的影响(8 h)



(c) 反应时间对苯乙烯氧化反应的影响(80 °C)

图 6 工艺条件对苯乙烯氧化反应的影响

Fig. 6 Effect of process conditions on the styrene oxidation

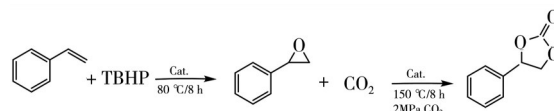
3.3 CO₂和苯乙烯一锅反应

在 CO₂ 和苯乙烯反应制苯乙烯碳酸酯的反应中, 研究了不同催化剂(见图 7(a))、底物的量(100, 150, 200 μL 苯乙烯)(见图 7(b)), 以及结合 TPD 表征结果计算得到的催化剂中各种酸碱位点的分布(图 7(c)和(d))对苯乙烯碳酸酯产率的影响。反应条件为苯乙烯 100 μL, TBHP 氧化剂 1 mL, 乙腈溶剂 20 mL, 催化剂 Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 用量为 20 mg, 2 MPa CO₂, 80 °C/8 h 和 150 °C/8 h。实验结果表明, Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 的催化活性最高, 2 MPa CO₂ 和 100 μL 苯乙烯在 80 °C/8 h 和 150 °C/8 h 进行两段式加热反应, 转化率为 74.87%, 苯乙烯碳酸酯选择性为 80.24%。为了证明催化剂的有效性, 进行了空白对照实验, 结果表明, 无催化剂的条件下, 苯乙烯转化率为

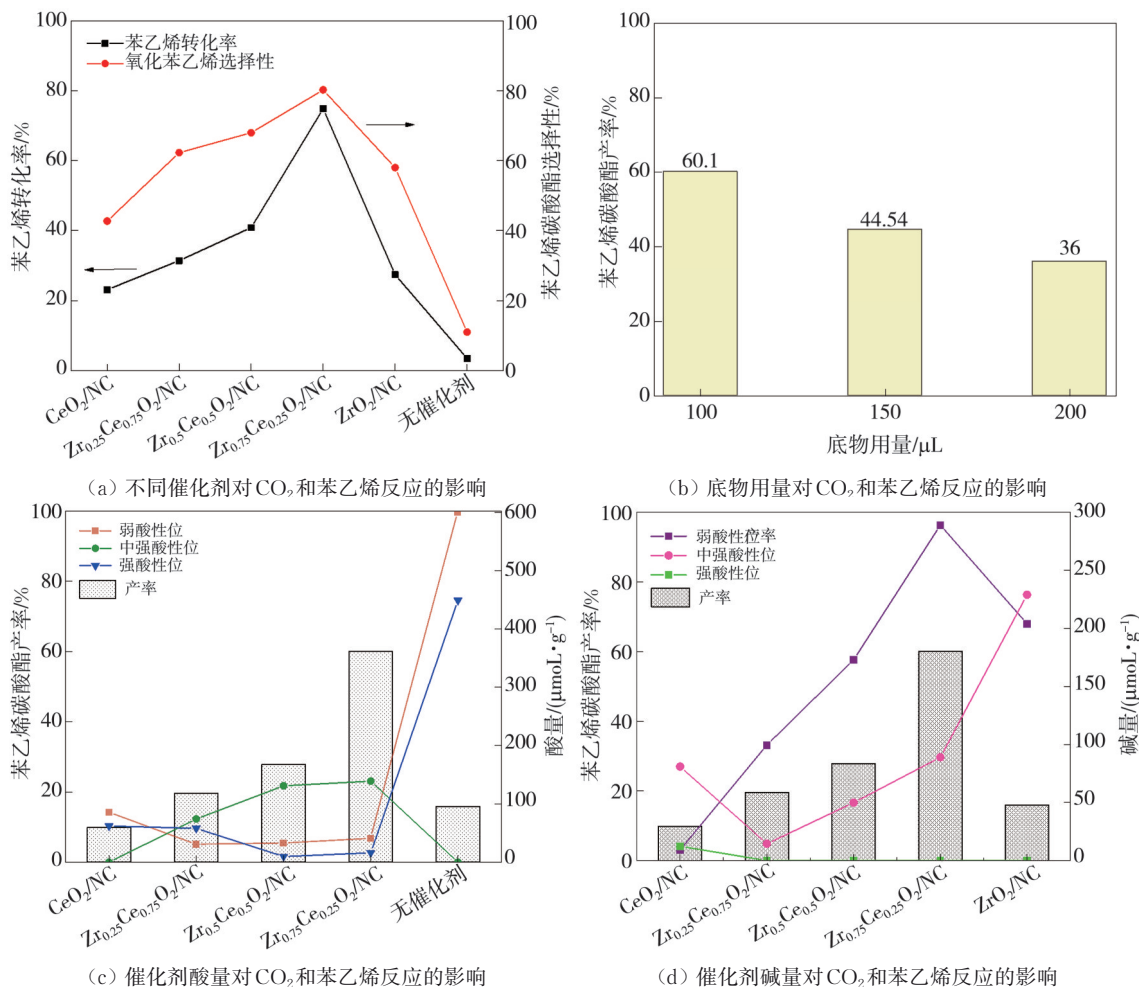
3.49%, 苯乙烯碳酸酯选择性为 11%。

Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 在 CO₂ 与苯乙烯串联反应合成苯乙烯碳酸酯中表现出最佳活性, 这可能是其大的孔容和孔径为反应物的吸附提供了场所。根据 TPD 的表征结果, 由峰面积积分可知各种酸性或碱性位点的数量分布^[11], 结果见图 7(c) 和图 7(d)。从图 7(c) 中可以发现, CeO₂/NC 和 ZrO₂/NC 只含有明显的弱酸性和强酸性位点, 并且 ZrO₂/NC 的位点最多, 但是 Zr、Ce 复合催化剂增加较多的中强酸性位点, 其中 Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 的中强酸性位点最多。从图 7(d) 中可以发现, CeO₂/NC 的弱碱性位点最少, Zr 元素的掺杂增多了催化剂的弱碱性位点, Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 包含最多的弱碱性位点, 而 ZrO₂/NC 的强碱性位点最多。综上, Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 与其他催化剂相比, 含有最多的中强酸性位点和弱碱性位点, 中强酸性位

点促进了苯乙烯的环氧化和环氧化物的开环,弱碱性位点有利于吸附和激活 CO_2 ,从而表现出最佳的反应活性。反应式为



(1)

图7 工艺条件对 CO_2 和苯乙烯反应的影响Fig. 7 Effects of process conditions on the conversion of CO_2 and styrene

3.4 催化剂回收实验

催化剂的可回收性是衡量催化剂性能的重要指标之一,因此,在苯乙烯和 CO_2 反应中进行了连续4次循环测试。反应条件为苯乙烯 $100\ \mu\text{L}$, 催化剂 $\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2/\text{NC}$ 用量为 $20\ \text{mg}$, $2\ \text{MPa}\ \text{CO}_2$, 乙腈溶剂 $20\ \text{mL}$, 氧化剂 TBHP (70% 水溶液) $1\ \text{mL}$, $80\ ^\circ\text{C}/8\ \text{h}$ 和 $150\ ^\circ\text{C}/8\ \text{h}$ 。通过从反应溶液中离心分离重复使用的 $\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2/\text{NC}$ 催化剂,用蒸馏水和乙醇洗涤3次后在 $80\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 $6\ \text{h}$ 。图8说明了催化剂 $\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2/\text{NC}$ 在连续6次运行中用于苯乙烯和 CO_2 反应的连续性。回收实验证明,掺氮多孔碳负载锆铈双金属氧化物作为非均相催化剂稳定有效,在6次重复反应后未明显失去活性。

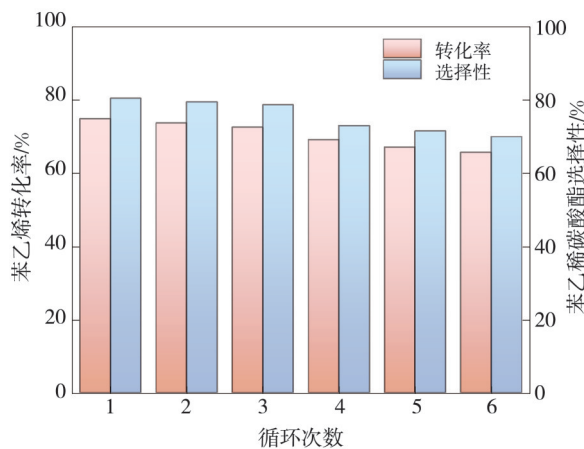


图8 $\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2/\text{NC}$ 用于苯乙烯与 CO_2 反应的循环测试
Fig. 8 Recycling test of $\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2/\text{NC}$ for the conversion of CO_2 and styrene

4 结论

本文由简单的一步水热法制备了具有酸碱双功能的 Zr_xCe_{1-x}O₂/NC 催化剂, 在 CO₂ 和苯乙烯-锅法无卤合成环碳酸酯的反应中具有较好的催化活性。调整 Zr 和 Ce 的掺杂比例, 可改变 Zr_xCe_{1-x}O₂/NC 的微观形貌和表面酸碱性分布, 其中 Zr_{0.75}Ce_{0.25}O₂/NC 活性最佳, 归因于催化剂中较为丰富的酸碱性中心协同作用、以及多孔结构特征。此外, 催化剂在重复使用 6 次后没有明显的活性损失, 说明该催化剂有良好的稳定性。未来将尝试催化多种烯烃与 CO₂ 制备环碳酸酯的反应。

参考文献:

- [1] PHUONG T K N, HUONG T D N, HUNG N N, et al. New metal-organic frameworks for chemical fixation of CO₂[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(1): 733-744.
- [2] GU B B, XU T, XU G R, et al. Synthesis of styrene carbonate from styrene and CO₂ catalyzed by walnut-like zeolite LZ-276[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 293: 109779.
- [3] DU Y, CAI F, KONG D L, et al. Organic solvent-free process for the synthesis of propylene carbonate from supercritical carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by insoluble ion exchange resins[J]. Green Chemistry, 2005, 7(7): 518-523.
- [4] 胡启鲁, 赵国英, 于彩虹. 烯烃和 CO₂ 直接合成环状碳酸酯的催化剂研究进展[J]. 过程工程学报, 2021, 21(7): 762-773.
- HU Qilu, ZHAO Guoying, YU Caihong. Recent advances in catalysts for direct synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO₂[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2021, 21(7): 762-773. (in Chinese)
- [5] WANG F, WEI M, Evans D G, et al. CeO₂-based heterogeneous catalysts toward catalytic conversion of CO₂[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 5773-5783.
- [6] TOMISHIGE K, TAMURA M, NAKAGAWA Y, et al. Catalytic function of CeO₂ in non-reductive conversion of CO₂ with alcohols[J]. Materials Today Sustainability, 2020, 9: 100035.
- [7] WANG X L, ZHU L J, LIU Y C, et al. CO₂ methanation on the catalyst of Ni/MCM-41 promoted with CeO₂[J]. Science of the Total Environment, 2018, 625: 686-695.
- [8] LIU X, DING J, LIN X, et al. Zr-doped CeO₂ nano-rods as versatile catalyst in the epoxidation of styrene with tert-butyl hydroperoxide as the oxidant [J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 503: 117-123.
- [9] POSTOLE G, CHOWDHURY B, KARMAKAR B, et al. Knoevenagel condensation reaction over acid-base bifunctional nanocrystalline Ce_xZr_{1-x}O₂ solid solutions[J]. Catalysis Today, 2010, 269: 110-121.
- [10] WANG W, WANG S P, MA X B, et al. Crystal structures, acid-base properties, and reactivities of Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts[J]. Catalysis Today, 2009, 148: 323-328.
- [11] LEE H J, JOE W, SONG I K. Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over transition metal oxide/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalysts: Effect of acidity and basicity of the catalysts [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29(3): 317-322.
- [12] GAO J, YUE C G, 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]. Catalyst, 2022, 12(6): 632.
- [13] ADELEYE A I, PATEL D, NIYOGI D, et al. Efficient and greener synthesis of propylene carbonate from carbon dioxide and propylene oxide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53: 18647-18657.
- [14] PRYMAK I, PRYMAK O, WANG J. Phosphate functionalization of CeO₂-ZrO₂ solid solutions for the catalytic formation of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide[J]. ChemCatChem, 2018, 10(2): 391-394.
- [15] HAN F, LI H, ZHUANG H F, et al. Direct synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO₂: Single- or multi-component catalytic systems via epoxide or halohydrin intermediate [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2021, 53: 101742.
- [16] 张通, 宋焕玲, 丑凌军. 碳/金属氧化物复合材料的合成及催化应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(2): 502-512.
- ZHANG Tong, SONG Huanling, CHOU Lingjun. Research progress in synthesis and catalytic application of carbon/metal oxide composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(2): 502-512. (in Chinese)
- [17] PERINI L, DURANTE C, FAVARO M, et al.

- Metal-support interaction in platinum and palladium nanoparticles loaded on nitrogen-doped mesoporous carbon for oxygen reduction reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(2): 1170-1179.
- [18] 于丽媛, 朱波. 活性碳纤维表面加载催化剂工艺研究[J]. *高科技纤维与应用*, 2016, 41(5): 53-60.
YU Liyuan, ZHU Bo. Study on technology of loading catalyst on the surface of activated carbon fiber[J]. *Hi-Tech Fiber and Application*, 2016, 41(5): 53-60. (in Chinese)
- [19] ZHANG D D, XU T, LI C P, 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(C): 716-724.
- [20] MA C D, LU T Y, MUSLUN D, et al. Polyacrylonitrile-derived N-doped nanoporous carbon fibers for CO₂ adsorption [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5: 13473-13481.
- [21] HAO G P, LI W C, QIAN D, et al. Rapid synthesis of nitrogen-doped porous carbon monolith for CO₂ capture[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22: 853-857.
- [22] WEI X, LIU C, ZHOU Z Y, et al. Superior CO₂ uptake of N-doped activated carbon through hydrogen-bonding interaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5: 7323-7327.
- [23] 李宇明, 刘梓焯, 张启扬, 等. 氮掺杂碳材料的制备及其在催化领域中的应用[J]. *化工学报*, 2021, 72(8): 3919-3932.
LI Yuming, LIU Ziyue, ZHANG Qiyang, et al. Preparation of nitrogen-doped carbon materials and their applications in catalysis[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(8): 3919-3932.
- [24] 武越, 周慧晴, 梁栋, 等. 磷酸锆/介孔密胺树脂复合吸附材料的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(2): 124-128.
WU Yue, ZHOU Huiqing, LIANG Dong, et al. Study on preparation and property of Zr(HOP₄)₂ and mesoporous melamine resin as composite sorbent[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(2): 124-128. (in Chinese)
- [25] SING K S W, EVERETT D H, HAU R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-619.
- [26] DENARDIN F G, VALENCA G P. Synthesis of diethyl carbonate from ethanol and CO₂ over ZrO₂ catalysts [J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2021, 38: 77-87.
- [27] KAMIMURA Y, SHIMOMURA M, ENDO A. Simple template-free synthesis of high surface area mesoporous ceria and its new use as a potential adsorbent for carbon dioxide capture[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014, 436: 52-62.
- [28] LIU B, ZHANG G Q, LI C M, 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.
- [29] UNNIKIRISHNAN P, SRINIVAS D. Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over CeO₂ catalysts of different morphologies[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2016, 128: 957-965.
- [30] TAKAYUKI A, YUSUKE M, SHINYA S, et al. ZrO₂ Nanocrystals as catalyst for synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide: Catalytic activity and elucidation of active sites[J]. *Langmuir*, 2018, 34(1): 23-29.
- [31] NAGENDRA K, VAISHNAVI V, GANAPATI V S. 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.
- [32] JYOTIRMOY H, TARUN R, SAYON S, et al. Insight of solvent effect on CeO₂ catalyzed oxidation of styrene with tert-butyl hydroperoxide: A combined experimental and theoretical approach [J]. *Catalysis Communications*, 2022, 164: 106413.