

ZnO-SiO₂ 复合催化剂的制备及其在碳酸二甲酯合成中的作用

魏彩虹,童益波,孟 龙,张 力,严 军,郭效军¹
(西北师范大学 化学化工学院,甘肃 兰州 730070)

摘 要:以沉淀法制备出了复合催化剂 ZnO-SiO₂,用 XRD、SEM、FT-IR 等手段对该催化剂进行了表征。考察了摩尔比、煅烧温度不同的 ZnO-SiO₂ 复合催化剂对尿素醇解合成碳酸二甲酯的催化活性。结果表明,ZnO-SiO₂ 复合催化剂的活性随摩尔比增大逐渐降低,摩尔比为 1 时活性达到最高;煅烧温度不同时,催化剂具有不同的活性,在 600℃下煅烧制得的催化剂的活性最好;当 n(ZnO):n(SiO₂)为 1,煅烧温度为 600℃时,碳酸二甲酯(DMC)收率达到 5.42%。

关键词:ZnO-SiO₂ 复合催化剂;制备;尿素醇解;碳酸二甲酯;催化活性

中图分类号:TQ426.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1673-5285(2008)02-0018-04

氧化锌由于具有优异的光学、电学、化学和生物等多种效应而被广泛应用于化工、电子、生物等行业^[1-2]。化学工业中,氧化锌常用作催化剂、脱硫剂^[2]。制备氧化锌的方法主要有溶胶-凝胶法、均匀沉淀法和水热法等^[3-4]。近年来研究发现氧化锌对尿素醇解合成碳酸二甲酯有较好的催化作用^[5-7]。作为一种有机合成中间体,碳酸二甲酯分子中含有甲基、甲氧基及羰基而使其具有多种反应活性,近年来已在农药、医药、高分子合成、燃料添加剂及溶剂中得到了广泛应用,由于在使用过程中对环境几乎无污染,在强调绿色化学的今天越来越受到人们的重视^[8-10]。目前,国内外合成碳酸二甲酯的

方法中,由于尿素醇解法具有原料价廉易得、工艺简单、操作条件温和且产物后续分离简单等特点,已成为近期研究的热点^[11-13]。但该路线不利于热力学的反应,必须采取一些物理或化学的方法,促使反应向生成物方向移动以提高产率^[14-15]。迄今对该过程的研究主要集中在考察不同制备方法所得 ZnO 催化剂的活性上^[16-18],然而在上述研究的实验过程中,均需通过开启调节阀排出体系产生的氨气以保证产物有较高产率,且操作过程繁琐。另外在尿素醇解制备碳酸二甲酯的反应过程中,随着碳酸二甲酯(DMC)浓度的增加,会发生降低产率的副反应。



已有学者报道 ZnO-SiO₂ 复合物有望具有较好的催化性能^[19]。然而现今的研究中,以 ZnO 为催化主体的二元或多元复合催化剂的相关报道很少。针对上述情况,笔者采用沉淀法制备了一系列摩尔比不同、煅烧温度不同的 ZnO-SiO₂ 复合催化剂,利用 XRD、SEM、FT-IR 等手段对所制备的催化剂进行了表征,考察了复合

催化剂对尿素醇解合成碳酸二甲酯的催化作用。在实验过程中,根据孙建军等人^[20]的研究成果,将二氧化碳导入反应体系以抑制副反应的进行,同时在反应体系中添加少量的多聚磷酸(PPA)作为氨气吸收剂,避免了在反应过程中需排出体系产生的氨气的不便,从而简化了工艺过程。

* 收稿日期:2008-01-23

作者简介:魏彩虹(1981-),女(汉族),甘肃兰州人,在读硕士生;通讯联系人:郭效军(1969-),男(汉族),山西万荣人,西北师范大学副教授,博士,主要从事纳米材料化学的研究工作。

1 实验部分

1.1 试剂和药品

碳酸二甲酯、无水甲醇、尿素、氨水等均为国产分析纯试剂;多聚磷酸(PPA)为市售工业品。SiO₂(SP1)平均粒径(20±5)nm,比表面积(640±30) m²/g。

1.2 催化剂的制备 取 1 mL 氨水以蒸馏水稀释至 10 mL,放置备用;称取 4.9507 g 硝酸锌溶于一定体积的蒸馏水中,搅拌后加入 1 g 成品二氧化硅并加以搅拌,然后超声分散约 10 min,接着将分散好的乳液进行高速磁力搅拌,同时缓慢滴加稀氨水至反应结束。将实验所得白色沉淀分离,转移至表面皿,干燥数小时。最后将干燥所得白色固体分别于 400、500、600、700 °C 下煅烧 3 h,得到 ZnO 和 SiO₂ 摩尔比为 1:1 的复合催化剂。同法可得 ZnO 和 SiO₂ 摩尔比分别为 2:1, 3:1 的复合催化剂。

1.3 催化剂表征

用日本 D/max-2400 型 X 射线仪对催化剂进行物相分析。测试条件:Cu K α 辐射,管电压 40 kV,管电流 60 mA,扫描范围为 10~90°。测试样品制备方法:将少量样品撒在显微镜载片上,然后加入一定量的酒精,使粉末成为薄层浆液状,均匀涂布开来,待酒精蒸发后,粉末粘附在玻璃片上即可测定。

用日本 JSM-5600LV 型低真空扫描电子显微镜观察样品粒度和形貌。测试样品制备方法:取少量催化剂粉末分散到铜台上,然后滴几滴酒精使粉末均匀分布,晾干后经过一定时间的喷金处理,即可测定。

用德国 Bruke 公司生产的 Equinox55 型傅立叶红外光谱仪对催化剂颗粒的表面结构进行分析。待测样的处理:取少量待测粉末与 KBr 以质量比约 1:100 进行研磨混匀,然后取适量压片后待测。

1.4 活性测试

1.4.1 活性测试实验 反应在带有搅拌器的间歇釜中进行。准确称取一定量的尿素加入到一定体积的甲醇溶液中,溶解后转移到高压反应釜中,加入一定量的催化剂,再加入约 3 mL 的多聚磷酸,安装好反应釜后,通入二氧化碳使釜内压力在 0.5 MPa 左右,接着在高速搅拌下加热升温到 160 °C,在此温度下反应一段时间,然后降至室温,过滤,蒸馏,得到的馏分封装待测。样品用 GC2000 气相色谱仪进行测定,色谱数据通过面积外标法进行计算。

1.4.2 色谱分析 色谱柱为 Rtx-1 型毛细管柱(15 m \times 0.53 mm \times 1.5 μ m),FID 检测器。氮气(\geq 99.999%)为载气,载气流量 7.05 mL/min,助燃气为氢气和空气,流量分别为 47.0 mL/min 和 400 mL/min,样品分流比 10,采用非程序升温,进样器温度 120 °C,柱温 60 °C,检测

器温度 120 °C,进样量为 1 μ L。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 为不同摩尔配比的 ZnO-SiO₂ 复合粉体在 500 °C 温度下煅烧的 XRD 图。由谱图可见,2 θ =36°为 ZnO 的最强特征吸收峰;当 ZnO-SiO₂ 摩尔配比为 1 时,ZnO 特征峰不明显,且峰强度较弱,说明 ZnO 结晶性较差。比较图 1(a),(b),(c)可以看出,随着 ZnO 在复合粉体中所占比例的增加,ZnO 的特征吸收峰越来越明显,强度也越来越大,其晶面距 d 值已逐渐与粉末衍射 JCPDS 标准卡 PDF 卡片 00-005-0664 标准谱图相一致;图(b),(c)中,衍射峰相当尖锐,表明其结晶性良好,衍射峰峰形较窄,说明其晶粒较大。另外,谱图中出现几个较小的峰无法归属,可能是制备过程中引入的杂质所产生的峰。

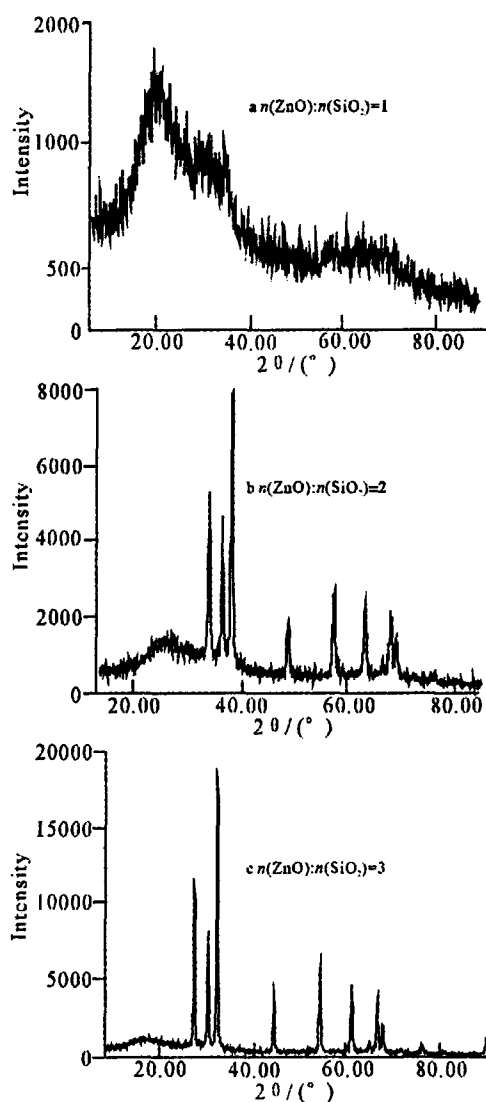
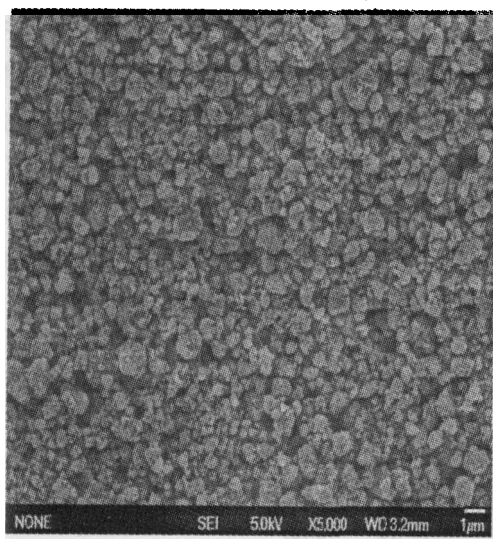


图 1 不同配比的氧化锌和二氧化硅复合粉体在 500 °C 煅烧下的 XRD 图

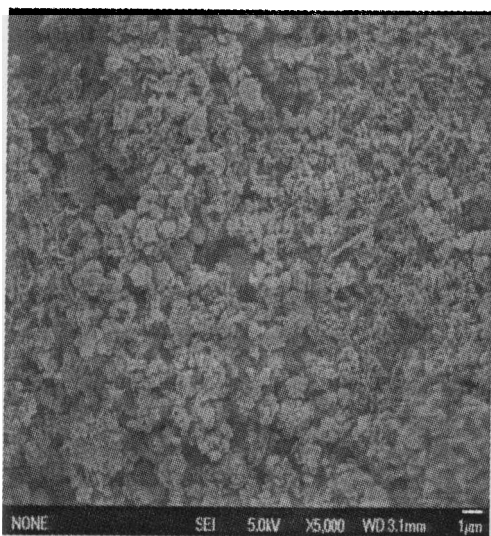
2.2 扫描电镜测试分析

用扫描电镜对 $n(\text{ZnO}):n(\text{SiO}_2)$ 为 1 与 3 的复合催化剂进行了表征,以观察催化剂的形貌和晶粒大小。表征结果如图 2 所示。

比较图 2(a), (b) 可发现,当 $n(\text{ZnO}):n(\text{SiO}_2)$ 为 1 时,催化剂颗粒大小较为均匀,分散性较好,粒子呈不规则形状;随着两相比的增加,催化剂颗粒大小未发生明显的改变,但分散性有较大变化,当 $n(\text{ZnO}):n(\text{SiO}_2)$ 增大到 3 时发生团聚现象。



a $n(\text{ZnO}):n(\text{SiO}_2)=1$



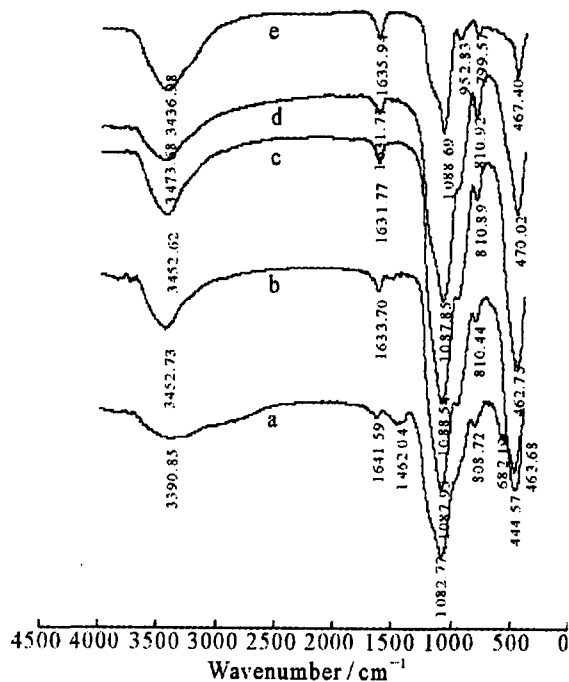
b $n(\text{ZnO}):n(\text{SiO}_2)=3$

图 2 不同摩尔比氧化锌和二氧化硅复合粉体在 700 °C 煅烧下的 SEM 形貌图

2.3 红外谱图分析

由红外谱图可发现,3400~3800 cm^{-1} 为 SiO_2 及 ZnO-SiO_2 复合粉末表面 -OH 或者水分子的 -OH 伸缩振动^[2], 1631 cm^{-1} 左右的峰则由毛细孔水和放置后表面吸附水的弯曲振动所引起。而 799.57, 1088.69 cm^{-1} 处的峰由 SiO_2 的 Si-O 键的振动产生, 467.40 cm^{-1} 处为 Si-O 键的摇摆振动峰。ZnO 的伸缩振动峰应在 463.22 cm^{-1} ^[22], 但

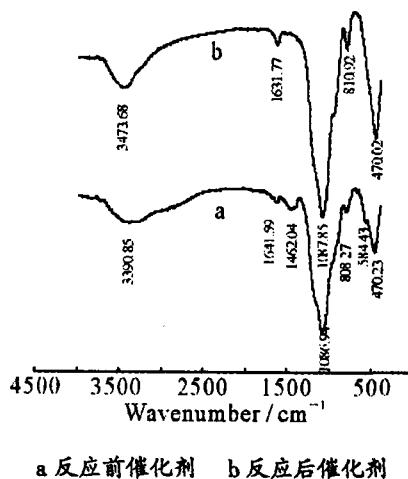
随着氧化锌和二氧化硅摩尔配比的不同,其红外吸收也有一定的变化:当 $n(\text{ZnO}):n(\text{SiO}_2)$ 从 1 变化到 3 时,这一吸收呈现小幅度的由小变大的趋势,从 444.57 cm^{-1} 变化到 470.02 cm^{-1} 。从红外谱图还可发现,ZnO 量的多少对复合催化剂分子结构的影响不大,摩尔比不同的 ZnO-SiO₂ 复合粉末的谱图大体相同。



(a) ZnO; (b) $n(\text{ZnO}):n(\text{SiO}_2)=1$, 煅烧温度为 700 °C; (c) $n(\text{ZnO}):n(\text{SiO}_2)=2$, 煅烧温度为 700 °C; (d) $n(\text{ZnO}):n(\text{SiO}_2)=3$, 煅烧温度为 700 °C; (e) SiO_2

图 3 FT-IR 谱图

图 4 为煅烧温度 600 °C, $n(\text{ZnO}):n(\text{SiO}_2)=1$ 的 ZnO-SiO₂ 复合催化剂在反应前后的红外谱图。从图 4 可知,用过的催化剂在 1462.04 cm^{-1} 和 584.43 cm^{-1} 处新增两个峰。根据分散于氧化硅气溶胶上氧化锌对二氧化碳的吸附研究^[23],可推测这 2 处新增峰为 ZnO-SiO₂ 吸附了二氧化碳后所产生的峰。



a 反应前催化剂 b 反应后催化剂

图 4 $n(\text{ZnO}):n(\text{SiO}_2)=1$ 的 ZnO-SiO₂ 复合催化剂的 FT-IR 谱图

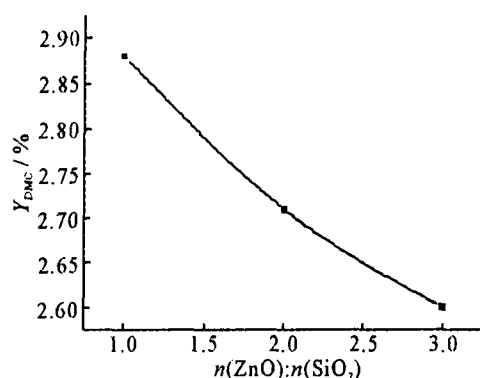


图5 DMC的收率与不同配比的前体的关系

2.4 活性测试分析

首先对不同比例催化剂的前体进行了活性测试。测试条件为:尿素 6.06 g, 甲醇 60.0 mL, 催化剂占整个反应物质量的 2%, 添加少量的 PPA 作为氨气吸收剂, 反应体系引入 CO₂ 以抑制副反应, 反应时间 6 h, 温度为 160 ℃, 压力介于 2.5~2.9 MPa。反应产物通过气相色谱分析, 计算出 DMC 的产率, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 催化剂前体的活性在锌硅比为 1 时最高, 然后随锌硅比的增加而逐渐减小, 在比例为 3 时为最小。

在相同条件下又测试了不同催化体系的活性, 结果如图 6 所示。

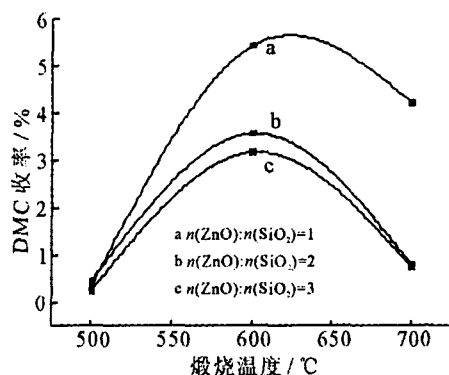


图6 不同配比的催化剂催化合成 DMC 的收率与煅烧温度的关系

由图 6 可见, 同一种复合催化剂随组分数量的差异, 活性不同; 而同一比例的催化剂在不同的煅烧温度下具有不同的活性。当 ZnO 与 SiO₂ 的摩尔比为 1 时, 催化活性最高, 摩尔比为 2 和 3 时催化剂活性相差较小, 这与催化剂前体的活性测试结果相一致; 而且三种配比的催化剂均在 600 ℃煅烧温度下呈现出最优的催化活性: ZnO 与 SiO₂ 的摩尔比为 1, 2 和 3 时, 产率分别为 5.42%, 3.16% 和 3.56%。碳酸二甲酯(DMC)收率在 ZnO 与 SiO₂ 摩尔比为 1, 煅烧温度为 600 ℃时最高, 达到 5.42%。这同催化剂的 SEM 表征结果正好保持一

致。原因在于催化剂的分散性随着 ZnO 与 SiO₂ 两相比例的增大而变差, 团聚现象的发生将在一定程度上减少催化剂表面积, 同时覆盖一定的活性位, 降低催化剂催化活性, 因此 ZnO 与 SiO₂ 在比例为 1 时表现出最好的催化活性。

3 结论

以沉淀法制备出复合催化剂 ZnO-SiO₂, 采用 XRD, SEM, FT-IR 等手段对该催化剂进行了表征。并考察了摩尔比不同、煅烧温度不同的 ZnO-SiO₂ 复合催化剂对尿素醇解合成碳酸二甲酯的催化活性, 结果表明催化剂的组成情况和煅烧温度对 ZnO-SiO₂ 复合催化剂合成碳酸二甲酯的活性有一定影响。ZnO-SiO₂ 复合催化剂的活性随摩尔比增大逐渐降低, 并同煅烧温度的高低有关。当 ZnO-SiO₂ 复合催化剂摩尔比为 1 时活性最高; 在 600 ℃下煅烧制得的催化剂活性达到最高; 当 n(ZnO):n(SiO₂) 为 1, 煅烧温度为 600 ℃时 DMC 收率达到 5.42%。

参考文献:

- [1] 林传金, 田强, 王引书. 氧化锌及纳米氧化锌研究进展[J]. 物理实验, 2006, 26(6):12-19.
- [2] 袁方利, 李晋林, 黄淑兰, 等. 超细氧化锌的制备及应用新进展[J]. 材料导报, 1998, 12(6):32-35.
- [3] 何勇宁, 沈孝良, 马礼敦. 纳米氧化锌的制备与表征[J]. 应用化学, 1996, 13(4):92-94.
- [4] 张士成, 李春和, 李星和. 纳米氧化锌的粒度控制与表征[J]. 物理化学学报, 2004, 20(专刊):902-905.
- [5] 赵新强, 王廷吉, 申群兵, 等. 金属氧化物催化剂上尿素与甲醇合成碳酸二甲酯[J]. 石油学报, 2002, 18(5):47-52.
- [6] 郇长城. 尿素与甲醇非均相催化合成碳酸二甲酯反应研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2003.
- [7] Mouhua Wang, Ning Zhao, Wei Wei, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over ZnO[J]. Ind. Chem. Res, 2005, 44:7596-7599.
- [8] Yoshio Ono. Catalysis in the Production and Reaction of Dimethyl Carbonate, An Environmentally Benign Building Block [J]. Applied Catalyst A, 1997, 155:133.
- [9] Yoshio Ono. Dimethyl Carbonate for Environmentally Benign Reaction[J]. Catalyst Today, 1997, 35:15-25.
- [10] Daniele Delledonne, Franco Rivetti, Ugo Romano. Developments in the Production and Application of Dimethyl Carbonate[J]. Applied Catalysis A, 2001, General 221:241-251.
- [11] Saleh R Yanni, Michaelson R Chaeles, Suci E Nausicaa, et al.

- Process for manufacturing dialkyl carbonate from urea and alcohol[P]. US 5565603, 1996-10-15.
- [12] 孙子罕, 魏伟, 王谋华, 等. 一种用尿素和甲醇合成碳酸二甲酯的方法[P]. CN 1431190, 2003-07-23.
- [13] 赵艳敏, 刘绍英, 王公应. 尿素法合成碳酸二甲酯的研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23(10):1049-1052.
- [14] Hongye Lin, Bolun Yang, Jianjun Sun, et al. Kinetics studies for the synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol [J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 104:21-27.
- [15] 王洪波, 祁增忠, 夏代宽. 尿素和甲醇制备碳酸二甲酯的热力学分析[J]. 天然气化工, 2006, 31:75-78.
- [16] 薄向利, 夏代宽, 邱添, 等. ZnO 和金属单质催化尿素醇解法制备碳酸二甲酯的研究[J]. 化工中间体, 2006, 1:23-28.
- [17] 祁增忠, 王洪波, 夏代宽. 氧化锌的制备及其对碳酸二甲酯合成的催化研究[J]. 工业催化, 2006, 14(1):26-29.
- [18] 郭宏飞, 贺亮, 赵新强, 等. 纳米氧化锌的制备方法对合成碳酸二甲酯性能的影响[J]. 山东化工, 2007, 36(8):1-4.
- [19] 赵新强, 周秋香, 王延吉, 等. ZnO、PbO 和 SiO₂ 纳米复合物的制备与结构表征[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(1): 82-85.
- [20] Jianjun Sun, Bolun Yang, Xiaoping Wang, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol using polyphosphoric acid as catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A, 2005, 239: 82-86.
- [21] 清山哲郎. 金属氧化物及其催化作用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1991.
- [22] 洪珊, 林保平. ZnO/介孔 SiO₂ 组装体的制备和表征[J]. 化工时刊, 2007, 21(5):34-36.
- [23] 尾崎萃, 田丸谦二, 田部浩三, 等. 催化剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.

Preparation of zinc oxide/silicon dioxide composite catalyst and its action in synthesis of dimethyl carbonate

WEI Caihong, TONG Yibo, MENG Long, ZHANG Li, YAN Jun, GUO Xiaojun*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China)

Abstract: ZnO-SiO₂ composite powder catalysts are prepared by precipitation method in this paper. By means of XRD, SEM and FT-IR, the properties of catalysts are also characterized. The catalytic activities of a series of composite catalysts for alcoholysis of urea have been studied in different molar ratio and different calcining temperature. According to the experimental results, activity of ZnO-SiO₂ composite catalysts decrease gradually with increasing in the molar ratio of zinc oxide to silicon dioxide, and catalytic activity of ZnO-SiO₂ composite catalysts change with different calcining temperature. It was also observed that the yields of dimethyl carbonate (DMC) attain 5.42% at n(ZnO):n(SiO₂)=1 and 600°C of calcining temperature.

Keywords: ZnO-SiO₂ composite catalyst; preparation; alcoholysis of urea; dimethyl carbonate; catalytic activities