文章编号：1001-3555(2013)06-0556-10

铁锆复合氧化物催化甲醇与 CO_2 直接合成 DMC 反应性能

陈红萍[1,2]，梁英华[2*]，郑小满[2]，赵新强[1*]
(1. 河北工业大学 化工学院，天津 300130；2. 河北联合大学 化学工程学院，河北 唐山 063009)

摘要： 采用溶胶-凝胶法制备的铁锆复合氧化物催化甲醇与 CO_2 直接合成碳酸二甲酯(DMC)反应，其催化活性远高于氧化铁和氧化锆，当铁锆摩尔比为 5/1 时，其催化活性是氧化锆的 2 倍. 利用 XRD、XPS、IR、TPD 和 N_2 物理吸附-脱附等技术对催化剂进行了表征. 结果表明，氧化铁主要以六方晶相的 α-Fe_2O_3 形式存在，氧化锆主要以四方晶相存在，铁锆之间发生了相互作用，使铁锆复合氧化物表面 L 酸增强和少量 B 酸产生. L 酸的增强和 B 酸的产生是催化剂催化活性增加的主要原因，并对催化剂的催化作用机理进行了探讨.

关键词： 碳酸二甲酯；甲醇；二氧化碳；铁锆复合氧化物
中图分类号： O643.32　　**文献标志码：** A

二氧化碳和甲醇直接合成碳酸二甲酯是一条绿色合成路线，是二氧化碳化学利用的研究热点之一. 该合成路线的关键是高效催化剂. 由于二氧化碳的化学惰性和热力学上的高稳定性，使该反应的产物收率都很低. 目前研究的催化剂主要是金属醇盐化合物、金属氧化物、碱性化合物和负载型金属等. 金属醇盐化合物是公认的有较高活性的催化剂，其中尤以有机锡的醇盐($R^1_mSn(OR^2)_n$)($m=0$, 2; $n=2$, 4)研究最多[1-3]，当 $m=0$, R=*t*-Bu 时，其活性是 $Bu_2Sn(OMe)_2$ 的 20 多倍[4]. 但金属醇盐属于均相催化剂，回收再利用较困难，且反应生成的水直接使催化剂失活. Petr Svec 和 Roman Olejník 等[5]报道了可以防止水解且具有催化活性的 C,N-螯合有机锡的三氟甲磺酸酯(L^{CN} R_2SnOTf (R=*n*-Bu))，但通过多核核磁共振光谱分析发现其在苛刻条件下不稳定，在高压反应过程中分解产物还有待进一步研究. 碱性化合物研究较多的是碳酸钾，但反应过程中需加入甲基化试剂如碘甲烷[6-9]，腐蚀性和碘甲烷价格昂贵而使该催化剂的使用受到限制. 负载型金属以 Cu-Ni 负载在不同载体(碳纳米管、氧化石墨、改性 SiO_2 等)上的催化剂研究较多[10-12]，在固定床反应器中它们表现出较好的催化活性，但在高压反应釜中活性较低. 金属氧化物以其表面具有反应所需的邻位酸碱活性中心而表现出较好的催化活性，其中尤以 ZrO_2[13-16]，CeO_2[17]，V_2O_5[18]，$Ce_xZr_{(1-x)}O_2$[19-20]研究较多. 单独的金属氧化物活性并不高，通过 H_3PO_4，$H_3PW_{12}O_{40}$ 或其他金属氧化物的改性，可以使活性得到提高. 研究发现 H_3PO_4 改性后 ZrO_2 活性提高了约 3 倍[21]，$H_3PW_{12}O_{40}$ 改性后 ZrO_2 活性提高了 10 倍多[22]，用 Ce 改性 ZrO_2 可使催化活性增加 3 倍以上，而用 $H_3PW_{12}O_{40}$ 改性 $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ 可使催化活性提高 1 倍以上[23]，H_3PO_4 改性后 V_2O_5 活性提高了约 10 倍[18]，用 Ce 改性 TiO_2 也可使催化活性增加，而用 $H_3PW_{12}O_{40}$ 改性 $Ce_xTi_{(1-x)}O_2$ 可使活性提高约 7 倍[24]. 因此金属氧化物作催化剂，其表面酸性并不能满足催化要求，而适当的金属或酸改性可以有效调整表面酸碱位配比及活性位量，使催化活性得到提高. 氧化铁是典型的 L 酸，且在本反应体系表现出一定催化活性. 我们采用氧化铁改性 ZrO_2，通过增加 L 酸中心和晶格缺陷，从而加强 L 酸强度和产生 B 酸来改善其催化活性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

使用 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(分析纯，下同)和 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 作前驱体，用柠檬酸作成胶剂，乙二醇作分散剂，于 80 ℃搅拌成溶胶. 将所得胶体在

收稿日期： 2013-09-13；**修回日期：** 2013-11-20.
基金项目： 河北省教育厅项目(编号 2010133)和唐山市科技局项目(编号 09110202A-1-1)资助.
作者简介： 陈红萍，(1970-)，女，副教授，在读博士. E-mail：chenhpwxy@126.com.
* 通讯联系人，E-mail：liangyh64@yahoo.com.cn；E-mail：greenchem@hebut.edu.cn.

120 ℃下真空干燥，形成干胶. 将干胶置于马弗炉中，于 500 ℃焙烧 4 h，得到铁锆复合氧化物催化剂.

1.2 催化剂的表征

采用 BDX-3200 型 X 射线衍射仪对样品粉末进行 XRD 测定，X 射线源为 CuKα1，2θ 范围为 10° ~ 90°.

以碱性吡啶为探针分子，采用 Nicolet Nexus 470 FT-IR 红外光谱仪原位吸附测定催化剂表面的酸性质. 首先将研磨后的催化剂于 120 ℃真空干燥 2 h，在干燥器中冷却至室温，研磨压片，放入原位分析池中抽真空，采集红外谱图作为背景，然后接通吡啶吸附 30 min，再抽真空，采集吡啶吸附谱图. 谱图分辨率为 4 cm^{-1}，每谱扫描 32 次累加平均. 采用 Hitachi 270-30 型红外光谱仪测定催化剂的红外谱图.

采用液态 N_2 物理吸附-脱附测定催化剂 BET 比表面积，在 NOVA 4200 全自动快速比表面积分析仪上进行. 样品在 100 ℃脱气 3 h，在液氮环境下进行氮气吸附，对催化剂进行多点 BET 比表面积测试分析.

$CO_2(NH_3)$ 程序升温脱附（TPD-$CO_2(NH_3)$）采用 AUTOCHEM II 2920 全自动程序升温化学吸附仪. 热导池温度 100 ℃，热丝温度 175 ℃. 将 50 mg 催化剂装入石英管中，在 25 mL/min He 吹扫条件下，以 10 ℃/min 的升温速度程序升温至 500 ℃，保持 60 min. 然后降温至 40 ℃，通入 25 mL/min $CO_2(NH_3)$，保持 30 min. 用 50 mL/min He 吹扫 60 min，脱除物理吸附 $CO_2(NH_3)$，最后以 7 ℃/min 程序升温至 550 ℃进行 $CO_2(NH_3)$ 脱附，并用热导检测器（TCD）检测脱出气体.

用 X-射线光电子能谱仪（X-ray Photoelectron Spectroscopy/ESCA）测定催化剂表面元素的化学态，使用单色化的 Al Kα 源（Mono AlKα），以表面污染 C 1s（284.8 eV）为标准进行能量校正.

1.3 合成实验

将所制备催化剂放入带有磁力搅拌的不锈钢反应釜，加入所需量的无水甲醇，用 CO_2 置换 3 次，在常温下用气体增压泵向釜内压入 CO_2，开动搅拌装置并升至规定温度开始计时，达到规定时间后停止加热搅拌，自然冷却至室温，放出釜内残余气体，取出反应液过滤，称量所得滤液量并进行气相色谱分析.

1.4 反应液组成分析

用 GC7900 气相色谱仪对反应液进行分析. 色谱操作条件为：Φ30 m×0.53 mm×0.25 μm 石英毛细管柱，固定液为 OV-101，氮气作载气，流速为 17 mL/min，柱箱温度 70 ℃，汽化室温度为 180 ℃，FID 检测器，检测器温度 180 ℃，进样量 0.25 μL，采用不分流进样. 用正丁醇作内标物进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能研究

2.1.1 铁锆配比对催化剂催化活性的影响　　表 1 为氧化铁、氧化锆和铁锆复合氧化物的催化活性及

表 1 氧化铁、氧化锆和铁锆复合氧化物的催化活性及表面积

Table 1 Catalytic activities and BET surface area data of iron oxide, zirconia and iron- zorconium composite oxide

	Cat. /g	CH_3OH /mL	Reaction time/h	DMC[b] /(mmol/·g^{-1}·cat^{-1})	BET /(m^2·g^{-1})	Particle size[c] (XRD)/nm
ZrO_2	1	20	24	0.98	40.1	
H_3PO_4/ZrO_2 (H_3PO_4 content 0.07%)	1	20	24	1.22		
Fe/Zr=2∶1 (molar ratio)	1	20	24	1.31	36.8	39.0
Fe/Zr=5∶1 (molar ratio)	1	20	24	1.87	48.7	35.2
Fe/Zr=10∶1 (molar ratio)	1	20	24	1.06	26.7	41.4
Fe_2O_3[a]	3	40	10	0.07	17.6	
ZrO_2 (commercial)[a]	3	40	10	0.12	3.5	

Reaction conditions: reaction temperature 150 ℃, CO_2 initial pressure 5 ~ 6 MPa.

a: The reaction was carried out in the WHF-0.5 high pressure reactor with 3 g 4 Å molecular sieve as dehydrant;

b: The high pressure reactor was SPL4100 stainless steel parallel reactor;

c: Calculation particle size by Scherrer equation $D_{hkl} = K\lambda/(\beta_{1/2}cos\theta)$, K=0.89, basing on the crystal plane(104) (2θ=33.152°) of ferric oxide.

比表面积. 可以看出，氧化铁在甲醇与 CO_2 直接合成 DMC 中表现出一定的活性，铁锆摩尔比为 5/1 时，铁锆复合氧化物的催化活性最大. 从比表面积测定结果可知，铁锆比为 5/1 时，催化剂的比表面积最大. 对于非均相催化反应，大的比表面积有利于传质，可加快反应速率.

2.1.2 合成反应工艺条件的优化　由以上分析可知，铁锆摩尔比为 5/1 的铁锆复合氧化物催化剂表现出较高的催化活性，下面采用此催化剂考查反应温度，压力和反应时间对 DMC 收率的影响.

2.1.2.1 反应温度对催化活性的影响　如图 1 所示，DMC收率随着反应温度的升高而呈现先增加

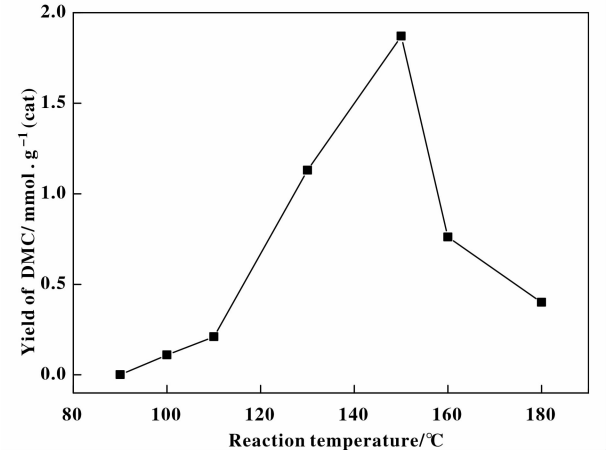

图 1 反应温度对 DMC 收率的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on the yield of DMC

Reaction conditions: catalyst 1 g, methanol 20 mL, CO_2 initial pressure 5 ~ 6 MPa, Reaction time 24 h, SPL4100 stainless steel parallel reactor.

后降低的趋势. 反应温度在 85 ℃以下时，催化剂没有反应活性，在反应温度 100 ~ 150 ℃时，DMC 的收率随反应温度的升高而增加. 在 150 ℃附近时，DMC 的收率最高，随着反应温度的进一步升高，DMC 的收率有所下降. 分析其原因为温度较低时，催化活性较低，反应速率很慢，温度提高使催化活性提高、反应速率增加、缩短反应平衡时间. 所以在给定反应时间内，在小于 150 ℃时，DMC 收率随着反应温度的升高而增加，但随着温度的升高，DMC 分解速度增加，副产物二甲醚量由低温的反应液中检测不出，到逐渐有二甲醚副产物增加，使 DMC 收率降低. 因此，可以确定 150 ℃为铁酸锆催化剂的最佳反应温度.

2.1.2.2反应压力对催化活性的影响　由图2可

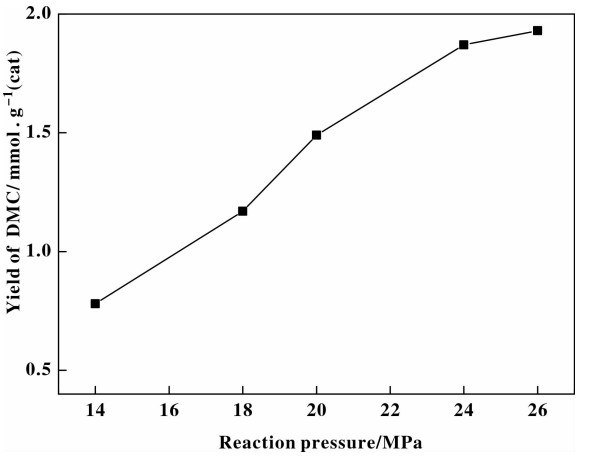

图 2 反应压力对 DMC 收率的影响

Fig. 2 Effect of reaction pressure on the yield of DMC

Reaction conditions: catalyst 1 g, methanol 20 mL, reaction temperature 150 ℃, Reaction time 24 h, SPL4100 stainless steel parallel reactor.

见，在一定反应温度下，DMC 的收率随着 CO_2压力的增加而增加，其中在压力 18 ~ 20 MPa 左右范围内增加速率最大；分析其原因为甲醇和二氧化碳直接合成碳酸二甲酯反应是一个分子减少的反应，反应体系总压力的增加有利于生成 DMC；另外，从二氧化碳在甲醇中的溶解度来分析，提高压力有益于增加 CO_2 在甲醇中的溶解度，从而增加催化剂与反应原料的接触机会，提升反应速率且在 150 ℃条件下，CO_2 溶解在甲醇中的超临界压力在 16.2 MPa 左右[25]，反应物系达到了超临界状态，且随着压力的提高，超临界流体的密度随之增加，达到超临界后，反应速率增加，达到平衡所需时间降低，因此在同样的反应时间内，所得 DMC 收率得到提高.

2.1.2.3 反应时间对 DMC 收率的影响　如图 3 中所示，DMC 的收率随时间的增加收率不断提高，且在反应的前 10 h 内，反应速度较快，24 h 以后，反应速率较慢，但反应速率变化较小，说明在反应时间段还未达到平衡. 通过热力学计算可知 150 ℃时，此原料配比，选择性为 100% 时，DMC 的收率约 5.12 mmol.

2.2 催化剂的表征

2.2.1 SEM 表征　从图 4 所示的 SEM 图片可以看到，铁锆比为 2/1 的催化剂颗粒分布不均，且有颗粒团聚和部分颗粒烧结现象. 铁锆比为 5/1 的催化剂颗粒较整齐并疏松地粘结在一起，较少有烧结的块，且疏松颗粒体由粒径大约 30 ~ 40 nm 的小颗

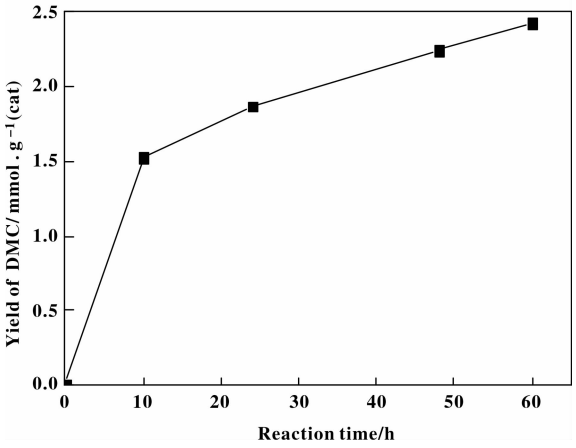

图 3　反应时间对 DMC 的收率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the yield of DMC

Reaction conditions: catalyst 1 g, methanol 20 mL, reaction temperature 150 ℃, CO_2 initial pressure 5 ~ 6 MPa, SPI4100 stainless steel parallel reactor

粒组成. 铁锆比为 10/1 的催化剂颗粒不均匀，且多为烧结的颗粒实体和团聚的较大颗粒. 其原因可以从溶胶形成过程以及组分配比不同来解释. 在硝酸锆溶入水中后，锆离子并不是单独存在，而是 4 个锆离子通过 8 个氢氧根离子互相连成四方形，再结合 16 个水分子形成 $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ 配合离子[26]. 加入柠檬酸后，可以使水解后的配合离子与柠檬酸根进行配合离子交换，形成更加复杂的配合离子团，该配合离子团与形成的配合柠檬酸铁充分混合，形成网状结构的胶粒. 当加入氨水调节 pH 值时，锆量过多或铁量过多都可能导致单一的柠檬酸锆或柠檬酸铁配合离子团的自身长大，导致组分局部分布不均，产生如图所示的局部团聚烧结颗粒，当铁锆摩尔比为 5/1 时，柠檬酸铁和柠檬酸锆达到了很好的分散效果，从而使最终的催化剂颗粒团聚烧结现象降低.

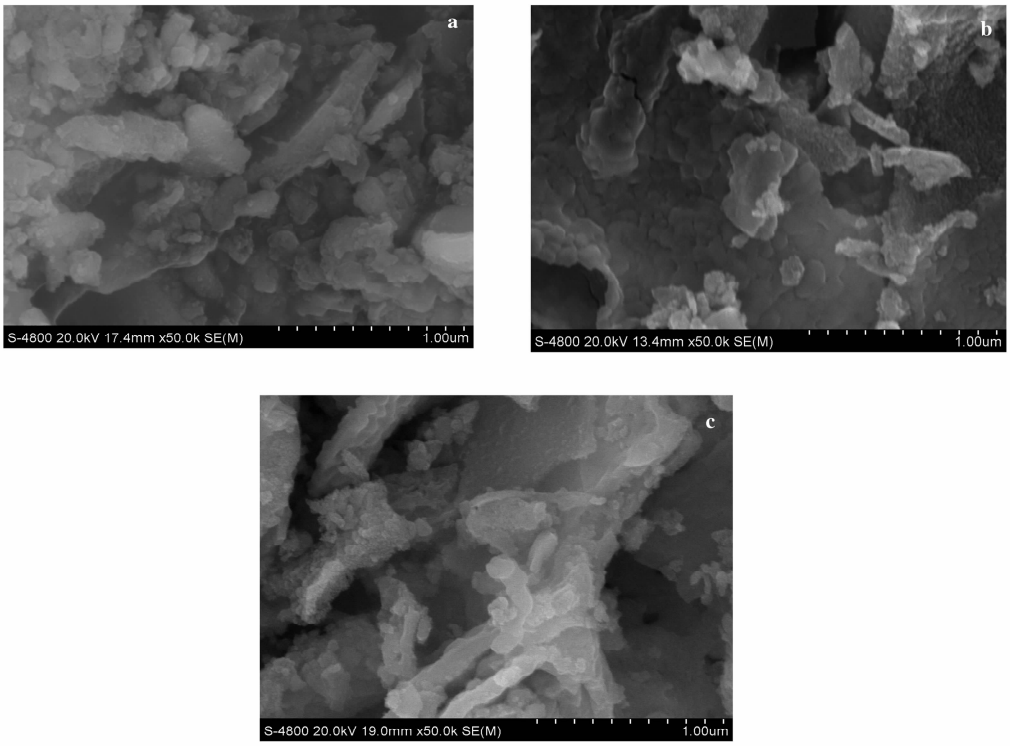

图 4 不同铁锆比催化剂的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of the catalyst

(a: Fe : Zr = 2 : 1; b: Fe : Zr = 5 : 1; c: Fe : Zr = 10 : 1)

2.2.2 XRD 表征　　图 5 (A) 和 (B) 分别为铁锆复合氧化物在 $2\theta = 10° \sim 90°$ 和 $2\theta = 30° \sim 38°$ 范围的 XRD 谱图. 由(A)可见，ZrO_2 催化剂为典型的单斜晶相，而加入铁后，同样焙烧温度下铁锆复合催化剂的 ZrO_2 主要表现为四方晶相 ($2\theta = 30.270°$, 50.377°, 60.205°, PDF#50-1089)，Fe_2O_3 主要表现为六方晶相的 α-Fe_2O_3 ($2\theta = 33.152°$, 35.611° 和 54.087°, PDF#33-0664)，说明氧化铁改变了 ZrO_2 的晶相. 随着锆含量的增加，ZrO_2 四方晶相的特征衍射峰由弥散到逐渐增强，说明锆含量低时，在

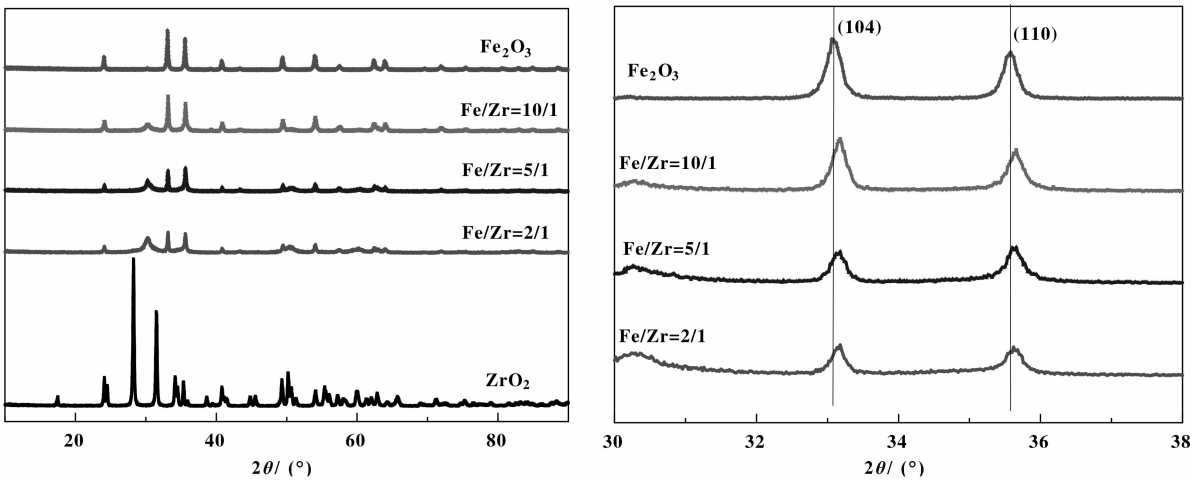

图5 催化剂的XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of catalysts

(A)$2\theta=10°\sim90°$ (B)$2\theta=30°\sim38°$

氧化铁表面分散均匀，颗粒较小；随锆含量的增大，ZrO_2 颗粒变大，但 ZrO_2 仍为四方晶相. 从(B)可以看出，锆的加入使铁的 Fe_2O_3 的(104)和(110)晶面的衍射角右移，说明锆插入到氧化铁的晶格中. 且从(A)和(B)均可看出，在 $2\theta=33.152°$ 和 $35.611°$ 处两峰强度随锆含量的增加而发生了变化，由衍射角及峰强度可判定有立方晶相的 γ-Fe_2O_3 产生. 说明锆含量增加时，有部分锆插入到 Fe_2O_3 晶格，使部分氧化铁晶相发生了转变.

铁锆复合氧化物催化剂主要以 α-Fe_2O_3 的晶相为主，以氧化铁的最强衍射峰晶面(104)晶面($2\theta=33.152°$)来计算催化剂的颗粒直径，计算结果见表1. 铁锆复合氧化物催化剂颗粒直径在铁锆比为5/1时最小，说明该配比下两组分相互分散良好，从而使颗粒团聚现象降低，比表面最大. 这与 N_2 吸附-脱附比表面积测定结果和SEM分析结果一致.

2.2.3 IR表征 图6为不同铁锆配比催化剂的红外光谱图. 740 cm^{-1}，577 cm^{-1} 和501 cm^{-1} 为Zr—O的振动吸收峰，530 cm^{-1} 和455 cm^{-1} 处为Fe—O键的振动吸收峰[27]. 由图可见，铁锆复合氧化物催化剂的红外吸收主要表现为530 cm^{-1} 和455 cm^{-1} 处的Fe—O键的振动吸收，而Zr—O在740 cm^{-1}，577 cm^{-1} 和501 cm^{-1} 处的振动吸收峰几乎全部消失，同时Fe—O振动吸收峰的峰位略有蓝移，说明锆的加入使Fe—O键能增加，与Fe所连接OH更容易释放出质子，使催化剂表面表现出B酸性质. B酸可以活化甲醇提供甲基，与反应过程中的单碳酸酯反应生成DMC[28]. 因此，催化剂表面的B酸可以使催化剂表现较高的催化活性，其中尤以铁锆摩尔比为5/1的催化剂的Fe—O振动吸收峰的峰位蓝移最多，催化活性最高，这与2.1的活性评价结果一致.

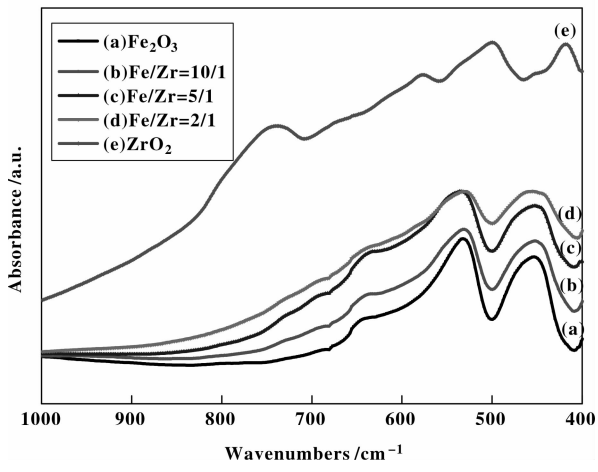

图6 催化剂的红外光谱图

Fig. 6 IR spectra of the catalysts

图7为不同铁锆配比复合氧化物催化剂的吡啶原位吸附红外光谱图. 由图可见，铁锆复合氧化物表面均有1 446 cm^{-1} 左右和1 540 cm^{-1} 左右的吡啶与L酸和B酸结合的吸收峰，1 446 cm^{-1} 左右为(Fe^{3+}-吡啶和 Zr^{4+}-吡啶)的吸收峰[29-30]，1 540 cm^{-1} 吸收峰是 H^+-吡啶吸收峰，说明铁锆复合氧化物表面均存在少量的B酸，其中铁锆比为5/1的催化剂表现出更强的B酸吸收峰. 而单独的氧化铁和氧化

锆表面均不存在 B 酸. 分析其原因可能是由于铁锆之间相互作用，增强了 Fe—O 之间作用力，从而使表面存在的 OH 易于释放 H+.

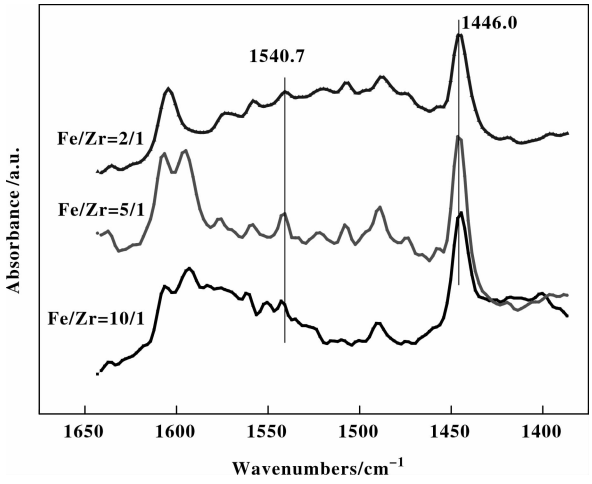

图 7 催化剂的吡啶原位吸附红外光谱图

Fig. 7 Pyridine adsorption IR spectra of the catalysts

2.2.4 TPD-CO_2(NH_3)表征　由表 2 不同铁锆配比催化剂的程序升温脱附数据可见，不同铁锆配比的催化剂在 CO_2 程序升温脱附过程中均有 91 ℃左右的脱附峰，说明不同铁锆配比的催化剂均有弱碱位存在，这与氧化锆[31]和氧化铁[32]文献报道的脱附峰位置基本相符. 但不同铁锆比催化剂在 190 ~ 411 ℃之间仍有脱附峰，说明均有较强的碱位存在，而铁锆比为 5/1 的催化剂则有较大面积的脱附峰，说明具有较多的强碱位存在，采用分峰拟合计算脱附峰面积进行碱活性位定量计算可知，铁锆比为 5/1 的催化剂具有相对较多的强碱活性位，但总碱活性中心数量最低. 碱中心可有效活化甲醇和二氧化碳，生成单碳酸酯[25]. 由文献[14]知，单碳酸酯很容易生成，不是催化反应的关键步骤. 因此，碱位总量较少的铁锆比为 5/1 的催化剂催化活性反而较高，说明催化活性受碱中心强度影响，并不与碱中心数量成正比.

表 2　催化剂的程序升温脱附结果分析

Table 2 The results of TPD-CO_2 and TPD-NH_3 for the catalysts

	The quantity of base site from CO_2-TPD/mmol · g^{-1}			The quantity of acid site from NH_3-TPD/mmol · g^{-1}			Acid/base
	91℃	190 ~ 411℃	Sum	83℃	150 ~ 482℃	Sum	
Fe/Zr = 2/1	0.1722	0.0432	0.2154	0.1321	0.0150	0.1471	0.6829
Fe/Zr = 5/1	0.0980	0.0802	0.1782	0.2282	0.0963	0.3245	1.8210
Fe/Zr = 10/1	0.2630	0.0641	0.3271	0.2061	0.0398	0.2459	0.7518

不同铁锆配比催化剂的 NH_3 程序升温脱附在 83 ℃左右均有 NH_3 的脱附峰，即均有弱酸位，这与氧化锆[21]文献报导脱附峰位置基本一致. 不同铁锆比催化剂在 150 ~ 482 ℃均有脱附峰，说明在催化剂表面除了弱酸外，还有一定量的较强酸位和强酸位，且不同铁锆配比的催化剂表面不同强度酸位配比亦不同[33]. 铁锆比为 5/1 时出现较多强酸，原因可能为锆在氧化铁晶格中分散均匀，Zr(Ⅳ)出现在氧化铁晶格中，使铁锆作用机会增加；而铁锆比为 2/1 催化剂则由于氧化锆分子团簇导致强酸位数降低，铁锆比为 10/1 催化剂则由于锆含量较低而表现出较少的强酸位[34]. 这与吡啶原位红外吸附结果相符，进一步说明锆插入氧化铁晶格中，使铁锆复合氧化物表面更容易释放质子形成 B 酸. 铁锆比为 5/1 的催化剂有更多的酸位，而酸位将甲醇活化提供甲基，从而可以促进单碳酸酯转化成 DMC[21]. 因此，该催化剂表现出较强的催化活性，与 2.1.1 活性评价结果一致.

2.2.5 XPS 分析　为考察铁锆复合氧化物中铁锆之间的相互作用及催化剂表面呈现 B 酸中心的原因，利用 X 射线光电子能谱(XPS)仪分别对氧化铁、不同铁锆比的催化剂和氧化锆催化剂中的铁、锆和氧元素进行了 XPS 分析(见表 3). 由 Fe 2p 的结合能分析可知，Fe 为+3 价[35]. 氧化铁中掺入氧化锆，铁的结合能均有增加，且尤以 5/1 催化剂的结合能增加最多，从而使该催化剂表现出较强的 L 酸特性，与 2.2.4 中 TPD-NH_3 的分析结果一致. 由 Zr 3d 结合能分析可知，Zr 为+4 价，由于铁的加入

使 Zr 的 $3d_5$ 轨道结合能普遍降低，说明铁锆之间发生了相互作用，和 XRD 和 IR 分析结果相吻合. O 1s 的 XPS 谱图采用 XPS peak4.1 软件分峰拟合，催化剂中氧主要以晶格氧(结合能 529 ~ 530 eV)和羟基氧(即晶格氧缺陷，结合能 531.8 eV)形式存在. 对 O 1s XPS 谱图进行分峰拟合，通过对羟基氧与晶格氧峰面积比较分析可知，少量氧化锆的加入，晶格氧缺陷减小，羟基氧与晶格氧峰面积比原有氧化铁和氧化锆均降低，但当铁/锆比为 5/1 时，羟基氧与晶格氧峰面积的比达到最大. 分析原因可能为，由于氧化铁和氧化锆晶格差异，氧化锆量的增加，使晶格氧缺陷复合机会增多，晶格氧缺陷减小，羟基氧与晶格氧峰面积的比降低，但由于 Fe(III)和 Zr(IV)价态的差异和两者的相互作用，随着氧化锆加入量的增加，晶格氧缺陷增加，形成了更多正电中心氧空位. 其后随着氧化锆量的进一步增加，使晶格氧缺陷复合机会再一次增多，晶格氧缺陷减小. 由表 3 可见，Fe 2p 结合能的增加量并不与 Zr 3d 结合能的减小量相对应，说明铁锆之间并不是直接相互作用，而是通过氧原子传递，通过晶格氧的结合能相对于氧化铁中的氧有增加，但相对于氧化锆中的晶格氧却有降低即可得到验证，同时铁/锆比为 5/1 时，Fe 2p 结合能的增加量最多，而 Zr 3d 结合能的减小量最小，说明此时产生的晶格缺陷最多，与对 O 1s XPS 谱图进行分峰拟合分析结果一致，同时 Fe 2p 结合能的增加导致其与晶格氧缺陷所吸附羟基氧键合能增加，从而容易释放出 H 质子，既表现出 B 酸特性.

表 3 催化剂中 Fe 2p、O 1s、Zr 3d 的 XPS 谱图数据分析

Table 3 Data analysis of Fe 2p, O1s, Zr3d XPS spectra in the catalysts

	O 1s			$Fe\ 2p_3$		$Zr\ 3d_5$	
	[OH]/[O] (area)	O 1s binding energy Eb/eV	△E /eV	$Fe\ 2p_3$ binding energy Eb/eV	△E /eV	$Zr\ 3d_5$ binding energy Eb/eV	△E /eV
Fe_2O_3	0.395	529.68	0	710.62	0		
Fe/Zr(mol) = 10/1	0.344	529.75	0.07	711.14	+0.52	181.90	−0.32
Fe/Zr(mol) = 5/1	0.468	529.85	0.17	711.33	+0.71	181.95	−0.27
Fe/Zr(mol) = 2/1	0.359	529.71	0.03	710.98	+0.36	181.76	−0.48
ZrO_2	0.378	529.8	0.12			182.22	0

2.3 催化作用机理的探讨

通过以上分析，参考文献[16]中 ZrO_2 催化剂上的反应机理，CO_2 与甲醇直接合成碳酸二甲酯在铁锆催化剂作用下的反应历程，大致可以分为以下 3 个循环进行：第 1、2 个循环生成 DMC，第 3 个循环是生成二甲醚(DME)的催化循环. 1. L 酸活性中心 Fe^{3+}或 Zr^{4+}与邻位碱中心协同作用活化吸附甲醇，生成 $M\text{-}OCH_3$($M = Fe^{3+}$或 Zr^{4+})，同时甲醇分解出的 H 与晶格缺陷上的 OH 共同作用生成水；CO_2 插入到 $M\text{-}OCH_3$ 的 M−O 中间，$-OCH_3$ 中氧的孤对电子填充到 CO_2 的反键轨道 π*，使 C—O 键增长，使其上一个 O 的孤对电子填充入相邻金属的空轨道，从而生成单碳酸酯 $M\text{-}OC(O)OCH_3$；催化剂表层的 B 酸(H^+)与甲醇中的 OH 结合生成水，同时甲醇中的甲基与 $Fe\text{-}OC(O)OCH_3$ 中与 Fe 连接的 O 结合，生成 DMC，释放出质子的 B 酸与邻位的 L 酸协同作用迅速解离吸附甲醇，生成金属甲氧基物质，完成一次循环. L 酸性的增加可加速第(1)步甲氧基物质的生成速度，B 酸中心的存在，可以使第(7)步甲氧基物质生成速度加快，同时 B 酸的作用，也使第(6)步 DMC 的生成速度增加，从而在给定时间内的 DMC 的收率得到提高；2. 只有 L 酸中心的催化循环，生成单碳酸酯后，单碳酸酯与邻位的解离吸附的甲氧基发生热力学重排，生成 DMC，该热力学重排速率较慢，因此只有 L 酸活性中心的金属氧化物在给定时间 DMC 收率较低[21]；3. 甲醇在 L 酸中心生成甲氧基物质后，在较高温度下可以与邻位的甲氧基物质发生热力学重排，生成二甲醚(DME)，这由 2.1.2 中随着反应温度升高，DMC 收率降低，DME 的选择性增加的实验结果一致. 具体催化作用机理如图 8 所示.

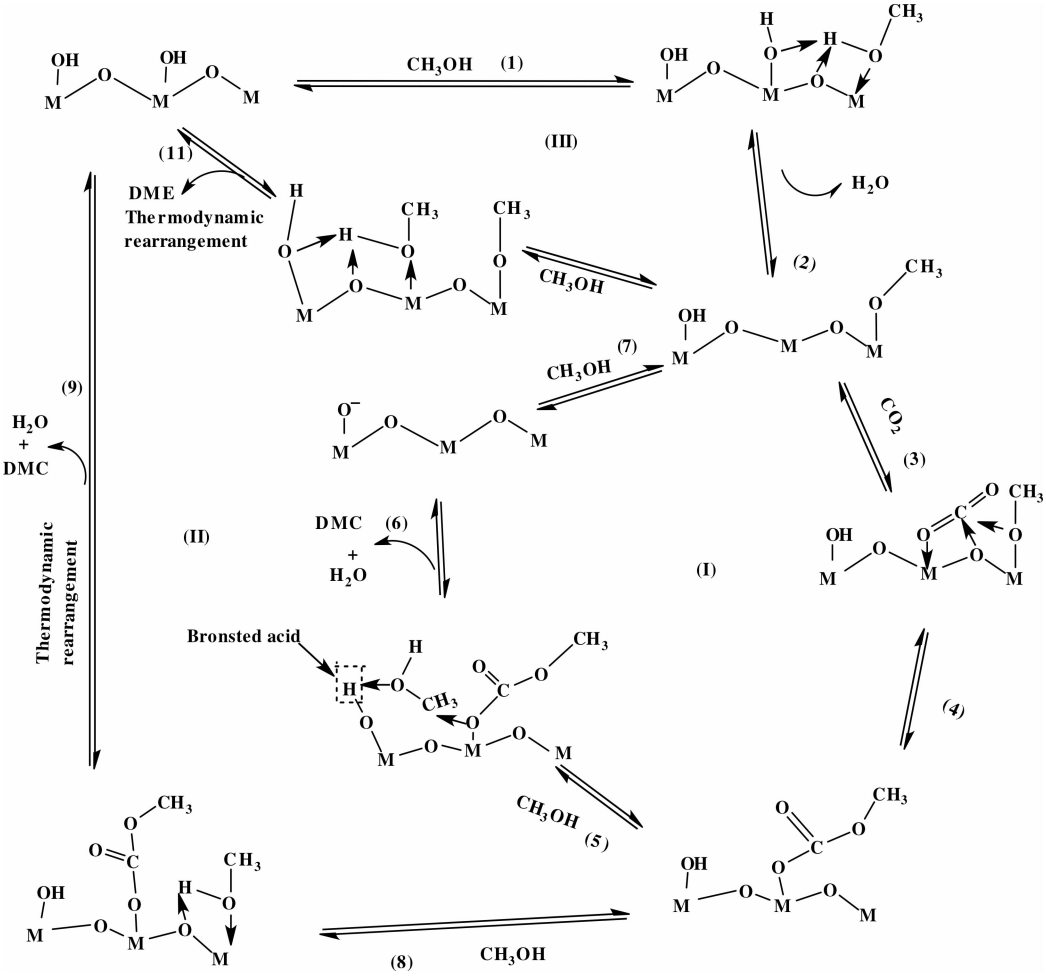

图 8 铁锆复合氧化物催化剂催化作用机理

Fig. 8 Catalytic mechanism of Iron zirconium composite oxides

3 结　　论

氧化铁作为两性氧化物在甲醇与 CO_2 直接合成碳酸二甲酯反应中表现出一定的催化活性. 铁锆复合氧化物催化剂的催化活性远大于单独的氧化铁和氧化锆，且铁锆摩尔比为 5/1 时催化活性最高. 铁锆复合氧化物催化剂中氧化铁主要以 α-Fe_2O_3 形式存在，氧化锆以四方晶相存在，铁锆发生相互作用，使催化剂表面产生少量的 B 酸，同时 L 酸强度增加. L 酸性增强和少量 B 酸的存在增加甲醇活化生成甲氧基和甲基的速度，加快了单碳酸酯转化生成 DMC 的速度，最终提高了催化活性. 同时根据实验结果给出了可能的催化作用机理，为该反应体系催化剂的设计和改进提供理论依据.

参考文献：

[1] Danielle Ballivet-Tkatchenko, Stephane Chambrey, Riitta Keiski, *et al.* Direct synthesis of dimethyl carbonate with supercritical carbon dioxide: Characterization of a key organotin oxide intermediate[J]. *Catalysis Today*, 2006, **115**: 80-87.

[2] Gábor Laurenczy, Michel Picquet, Laurent Plasseraud. Di-*n*-Butyltin(IV)-catalyzed dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol: An in situ high pressure ^{119}Sn{1H} NMR spectroscopic study[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2011, **696**: 1904-1909.

[3] Yasuda Hiroyuki, Choi Jun-chul, Lee Sang-chul, *et al.* Structure of dialkyltin diaryloxides and their reactivity toward carbon dioxide and isocyanate[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002, **659**(1/2):133-141.

[4] Masui Yoichi, Haga Shunsuke, Onaka Makoto. Tintetra (tert-butoxide) with acid-base additives: valid catalyst precursors for direct synthesisof dimethyl carbonate from CO_2 and CH_3OH[J]. *Chem Lett*, 2011, **40**: 1408-1410.

[5] Svec Petr, Olejník Roman, Padelková Zdenka, *et al.* C,

N-chelated organotin (IV) trifluoromethanesulfonates: synthesis, characterization and preliminary studies of its catalytic activity in the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO_2[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2012, (708/709): 82-87.

[6] Cai Qing-hai, Lu Bin, Guo Ling-ji, *et al.* Studies on synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide[J]. *Catalysis Communications*, 2009, **10**: 605-609.

[7] Fang S, Fujimoto K. Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base [J]. *Appllied Catalyst A: Genernal*, 1996, **142** :L1 - L3.

[8] Cai Zhen-qin(蔡振钦), Xu Chun-ming(徐春明), Zhao Suo-qi (赵锁奇), *et al.* Isotopic Tracer Study on M echanism of Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate Promoted by K_2CO_3/CH_3I(同位素示踪研究 K_2CO_3/CH_3I 促进的碳酸二甲酯直接合成反应)[J]. *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报), 2007, **27**(7): 615-618.

[9] Wei Tong, Wang Mou-hua, Wei Wei, *et al.* Effect of base strength and basicity on catalytic behavior of solid bases for synthesis of dimethyl carbonate from propylene carbonate and methanol[J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, **83**: 175-182.

[10] Zhong S H, Wang J W, Xiao X F, *et al.* Dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over Ni-Cu/MoSiO(VSiO) catalysts[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, **130**(2): 1565-1570.

[11] Wu X L, Meng Y Z, Xiao M, *et al.* Direct synthesis of dimethyl carbonate (DMC) using Cu-Ni/VSO as catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **249**: 93-97.

[12] Bian Jun, Xiao Min, Wang Shuan-jin, *et al.* Highly effective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using a novel copper - nickel/graphite bimetallic nanocomposite catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **147**: 287-296.

[13] Ballivet-Tkatchenko Danielle, Santos Joǔo H Z dos, Philippot Karine, *et al.* Carbon dioxide conversion to dimethyl carbonate: The effect of silica as support for SnO_2 and ZrO_2 catalysts[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2011, **14**: 780-785.

[14] Jung Kyeong Taek, Bell Alexis T. Effects of catalyst phase structure on the elementary processes involved in the synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over zirconia[J]. *Topics in Catalysis*, 2002, **20**(1/4): 97-105.

[15] Xie S, Bell A T. An in situ Raman study of dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over zirconia[J]. *Catalyst Letter*, 2000, **70**: 137-143.

[16] Jung K T, Bell A T. An in situ infrared study of dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over zirconia[J]. *Journal of Catalst*, 2001, **204**: 339-347.

[17] Santos B A V, Pereira C S M, Silva V M T M, *et al.* Kinetic study for the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO_2 over CeO_2 at high pressure conditions[J]. *Applied Catalysis A: General*, http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcata.2013.02.003.

[18] Wu X L, Xiao M, Meng Y Z, Lu Y X. Direct synthesis of dimethyl carbonate on H_3PO_4 modified V_2O_5 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **238**: 158-162.

[19] Tomishige K, Furusawa Y, Ikeda Y, *et al.* CeO_2 - ZrO_2 solid solution catalyst for selective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide [J]. *Catalyst Letter*, 2001, **76**: 71-74.

[20] Wang Wei, Wang Sheng-ping, Ma Xin-bin, *et al.* Crystal structures, acid-base properties, and reactivities of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2009, **148**: 323-328.

[21] Yoshiki Ikeda, Mohammad Asadullah, Kaoru Fujimoto. Structure of the active sites on H_3PO_4/ZrO_2 catalysts for dimethyl carbonate synthesis from methanol and carbon dioxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**: 10653-10658.

[22] Jiang Chun-jie, Guo Yi-hang, Wang Chun-gang, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of polyoxometalates under mild conditions[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **256**: 203-212.

[23] Lee Hye Jin, Park Sunyoung, Jung Ji Chul, Song In Kyu. Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over $H_3PW_{12}O_{40}/Ce_xZr_{1-x}$ O_2 catalysts: Effect of acidity of the catalysts[J]. *Korean J Chem Eng*, 2011, **28**(7): 1518-1522.

[24] La Kyung Won, Jung JiChul, Kim Heesoo, *et al.* Effect of acid-base properties of $H_3PW_{12}O_{40}/Ce_xTi_{1-x}O_2$ catalysts on the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide: A TPD study of $H_3PW_{12}O_{40}/Ce_xTi_{1-x}O_2$ catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **269**: 41-45.

[25] Keiichi Tomishige, YoshikiIkeda, Tomohiro Sakaihori, *et al.* Catalytic properties and structure of zirconia catalysts

for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide [J]. *Journal of Catalysid*, 2000, **192**:355-362

[26] Li Mao-qiang (李懋强). Method and mechanism of making spherical zirconia particles from inorganic zirconium aqueous sols(一种从无机锆盐水溶胶制备球形氧化锆颗粒的方法及其原理)[J]. *Chinese Powder Science and Technology*(中国粉体技术), 2000, **5**:27-31.

[27] Veintemillas-Verdaguer S, Morales M P, Serna C J. Continuous production of γ-Fe_2O_3 ultrafine powders by laser pyrolysis[J]. *Mater Lett*, 1998, **35**: 227-231.

[28] Allaoui L A, Aouissi A. Effect of the Brønsted acidity on the behavior of CO_2 methanol reaction [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **259**: 281-285.

[29] Anunziata Oscar A, Beltramone Andrea R, Juric Zoran, *et al.* Fe-containing ZSM-11 zeolites as active catalyst for SCR of Nox Part I. Synthesis, characterization by XRD, BET and FTIR and catalytic properties[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **264**: 93-101.

[30] Zhao Yu-bao(赵玉宝). Preparation and catalytic applications of Nanostructured ZrO_2(纳米结构氧化锆的制备及其催化应用的研究)[D]. Naikai University(南开大学),Tianjin(天津), 2002, 4.

[31] Keiichi Tomishige, Tomohiro Sakaihori, Yoshiki Ikeda, *et al.* A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia[J]. *Catalysis Letters*, 1999, **58**: 225-229.

[32] Neri G, Bonavita A, Rizzo G, *et al.* Methanol gas-sensing properties of CeO_2-Fe_2O_3 thinfilms[J]. *Sensors and Actuators B*, 2006, **114**: 687-695.

[33] Gervasini A, Messi C, Flahaut D, *et al.* Acid properties of iron oxide catalysts dispersed on silica-zirconia supports with different Zr content[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **367**: 113-121.

[34] Li Yong-sheng, Chen Yong, Li Liang, *et al.* A simple co-impregnation route to load highly dispersed Fe(III) centers into the pore structure of SBA-15 and the extraordinarily high catalytic performance. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **366**: 57-64.

[35] http://www.lasurface.com/database/elementxps.php, 2012-09-10.

Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide over Fe-Zr-O Catalyst

CHEN Hong-ping[1,2], LIANG Ying-hua[2,*], ZHENG Xiao-man[2], ZHAO Xin-qiang[1,*]

(1. *School of Chemical Engineering & Technology*, *Hebei University of Technolgy*, *Tianjin* 300130, *China*;
2. *School of Chemical Engineering*, *Hebei United University*, *Tangshan* 063009, *China*)

Abstract: The Fe-Zr-O catalyst, prepared by sol-gel process, shows higher catalytic activity than Fe_2O_3 and ZrO_2 alone in the direct synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from methanol and carbon dioxide. The catalytic activity of the catalyst with iron zirconium molar ratio 5 is about two times higher than that of ZrO_2. The working catalysts were characterized by IR, N_2 adsorption/desorption, XRD, TPD-CO_2(NH_3), XPS. As a result, the ferric oxide mainly presents rhombohedral crystal and zirconia shows tetragonal crystal. There is interaction between iron and zirconium. The surface of Fe-Zr-O composite has Bronsted acid sites and stronger Lewis acid sites. Stronger Lewis acid and Bronsted acid increase the catalytic activity in the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide. The catalytic mechanism is discussed in the paper.

Key words: dimethyl carbonate; methanol; carbon dioxide; Fe-Zr-O