

# CaO/ZrO<sub>2</sub> 固体碱催化水解 CFC-12 的研究

任国庆<sup>1</sup>, 周 童<sup>1</sup>, 李志倩<sup>1</sup>, 贾丽娟<sup>1</sup>, 高冀芸<sup>1</sup>, 王 访<sup>1</sup>, 常 玉<sup>2</sup>, 刘天成<sup>1\*</sup>

(1. 云南民族大学 化学与环境学院, 云南省跨境民族地区生物资源清洁利用国际联合研究中心, 云南 昆明 650500;

2. 云南技师学院, 云南 昆明 650300)

**摘要:** 采用沉淀过饱和浸渍法制备 CaO/ZrO<sub>2</sub> 固体碱催化剂, 通过 XRD、SEM、EDS、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、FT-IR 和 CO<sub>2</sub>-TPD 表征手段对催化剂进行表征, 同时研究了催化剂焙烧温度、催化水解温度、水蒸气浓度与总流量对 CFC-12 转化率的影响. 结果表明, 在焙烧温度为 500 ℃、催化水解温度为 400 ℃、水蒸气浓度为 25%、总流量为 5 mL/min 时 CFC-12 的转化率最高, 达到 95.80%, 主要产物为 HCl、HF 和 CO<sub>2</sub>, 副产物为 CFC-13. 表征结果表明其为典型的介孔材料, 并且纯度较高, 经过焙烧后 CaO 和 ZrO<sub>2</sub> 形成了固溶体, 500 ℃焙烧的催化剂具有较高的比表面积和孔容, 焙烧温度过高催化剂会烧结成块, 孔结构遭到破坏. CO<sub>2</sub>-TPD 表征结果表明催化剂的活性中心为碱, 并且高的焙烧温度会降低其碱性.

**关键词:** CaO/ZrO<sub>2</sub>; 固体碱催化剂; CFC-12; 转化率

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

20 世纪 80 年代, 氟利昂以其优良的物理化学性质被广泛的应用于制冷剂、溶剂、发泡剂、喷雾剂等<sup>[1]</sup>, 然而 1974 年, Molina 等<sup>[2]</sup>在《Nature》上发表了一篇关于氟利昂对臭氧层危害的论文, 指出氟利昂是破坏臭氧层的罪魁祸首之一, 严重威胁人类的生存生活. 面对氟利昂带来的环境问题, 1987 年联合国制定了《蒙特利尔议定书》, 控制氟利昂对臭氧层的危害. 进一步的调查还表明, 氟利昂还是使地球变暖的温室气体<sup>[3-5]</sup>, 因此氟利昂的无害化处理及其替代品的开发已成为全世界刻不容缓的问题.

目前, 氟利昂的无害化处理技术主要有高温破坏法<sup>[6]</sup>、等离子体法<sup>[7-9]</sup>、射线分解法<sup>[10-12]</sup>、电化学分解法<sup>[13]</sup>、催化加氢法<sup>[14]</sup>、超临界水法<sup>[15]</sup>等, 但这些方法都存在一定的局限性, 因此迫切需要找出一个安全高效降解氟利昂的方法<sup>[16]</sup>. CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (CFC-12) 是目前氟利昂问题研究最典型的模型物之一. 候健等<sup>[17]</sup>利用介质阻挡放电 (DBD) 在常压下产生非平衡态等离子体, 实现了 CFC-12 的常压降解; 高红<sup>[18]</sup>深入研究了 CFC-12 在 LPG 燃烧场中的燃烧水解过程, 确定了 CHRFPF 工艺, 并据此

进行设备设计, 取得了很好的效果; 邹金宝<sup>[19]</sup>利用熔融碱和熔融盐分解 CFC-12, 分解效率达到 99% 以上; 赵光琴等<sup>[20]</sup>用 TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 固体酸催化水解 CFC-12, CFC-12 的降解率可达 90% 以上; 复旦大学马臻等<sup>[21-27]</sup>利用固体酸 WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 以及杂多酸催化分解 CFC-12, 这些催化剂均表现出良好的催化活性. 固体碱作为催化剂<sup>[28-29]</sup>具有无腐蚀性、高选择性、高催化活性、反应条件温和、可循环使用、环境友好等诸多优点, 并且可以在高温甚至气相中反应, 成为近年发展起来的新型催化剂. 目前, 固体碱主要被作为催化剂应用于合成精细化学品、酯交换合成生物柴油<sup>[30-32]</sup>、催化水解氟利昂<sup>[33-37]</sup>等领域. CaO/ZrO<sub>2</sub> 固体碱具有高碱强度, 其指示值 H<sup>-</sup> 为 9.3~12.2, 主要结构为有序蠕虫状的介孔结构, 经过高温焙烧后 CaO 和 ZrO<sub>2</sub> 形成固溶体, 具有良好的热稳定性和化学稳定性, 并且能有效降低固体碱活性组分在反应中的流失.

我们选取 CaO/ZrO<sub>2</sub> 固体碱为催化剂, 研究了催化剂焙烧温度、催化水解温度、水蒸气浓度和总流量对 CFC-12 转化率的影响. 同时对在不同焙烧

**收稿日期:** 2019-02-24; **修回日期:** 2019-04-23.

**基金项目:** 国家自然科学基金 (51568068); 云南省级环境工程虚拟仿真实验教学项目 (The National Natural Science Foundation of China (51568068); Yunnan Provincial Environmental Engineering Virtual Simulation Experiment Teaching Project).

**作者简介:** 任国庆 (1993-), 女, 硕士研究生 (Ren Guo-qing (1993-), female, Master degree candidate).

\* 通讯联系人, E-mail: liutiancheng76@163.com.

温度下的催化剂进行了 XRD、SEM、EDS、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、FT-IR 和 CO<sub>2</sub>-TPD 表征, 考察了 CaO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂催化水解 CFC-12 的反应规律, 为大批量无害化处理 CFC-12 提供一定理论依据. 我们选用 CaO/ZrO<sub>2</sub> 为催化水解 CFC-12 的新型催化剂, 并且工艺流程简单、易操作, 产物用碱液吸收容易处理且无二次污染物生成.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

以 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 和无水 CaCl<sub>2</sub> 作为原料, 采用沉淀过饱和和浸渍法制备 CaO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂, 称取 9.6675 g ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O, 配制为 0.15 mol/L 的溶液, 以氨水为沉淀剂, 调节 pH 为 9, 室温下搅拌 4 h, 陈化 24 h, 洗涤除去 Cl<sup>-</sup>, 110 °C 烘干, 称取 1.1654 g 无水 CaCl<sub>2</sub>, 配制为 0.6 mol/L 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液进行浸渍(钙锆摩尔比为 0.35 : 1), 洗涤, 110 °C 烘干, 在马弗炉中焙烧 4 h, 研磨, 即制得 CaO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂(实际测得钙锆摩尔比为 0.15 : 0.85).

### 1.2 催化剂表征

**1.2.1 X-射线衍射(XRD)** 样品的物相组成和结构度在德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行, 测试条件: Cu 靶, Kα 辐射源, 2θ 范围为 10°~75°, 扫描速率为 12°/min, 步长为 0.01°/s, 工作电压和工作电流分别为 40 kV、40 mA, λ = 0.154 178 nm.

**1.2.2 扫描电镜(SEM)** 样品的表面形貌、颗粒大小与形状通过美国 FEI 公司生产的 NOVA NANOSEM-450 型扫描电子显微镜进行观察, 电子显微镜的加速电压为 5 kV, 扫描倍率为 5000 倍.

**1.2.3 能谱分析(EDS)** 样品的元素组成通过美国 FEI 公司生产的 NOVA NANOSEM-450 型能谱分析仪进行测试.

**1.2.4 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附测试** 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线、比表面积及孔径变化通过 BELSORP-max II 型气体吸附仪进行测定分析, 高纯氮气作吸附介质, 测试前样品在 200 °C 下真空处理 3 h, 在 76.47 K(液氮)条件下进行静态氮吸附, BET 法计

算比表面积, BJH 法计算孔容.

**1.2.5 红外光谱(FT-IR)** 样品的红外光谱图通过赛默飞世尔 Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪测得, 采用 KBr 压片法, 将样品与 KBr 按 1 : 100 的质量比例混合研磨, 扫描次数 32 次/min, 波长记录范围为 4000~400 cm<sup>-1</sup>.

**1.2.6 CO<sub>2</sub> 程序升温脱附(CO<sub>2</sub>-TPD)** 样品的表面碱性通过美国麦克 AutoChem II 2920 全自动化学吸附仪测得, 将 0.1 g 样品装入石英 U 形管, 于 700 °C 氩气气氛中预处理 2 h, 脱除表面脱附的杂质, 冷却至 30 °C 时吸附 CO<sub>2</sub> 至饱和, 然后通氩气吹扫 0.5 h, 驱除表面物理吸附的 CO<sub>2</sub>, 最后以 10 °C/min 的速率升温至 1000 °C, 用 TCD 检测 CO<sub>2</sub> 脱附信号.

### 1.3 实验流程与方法

选用石英砂(主要成分为 SiO<sub>2</sub>) 作为催化剂填料载体, 将 1.00 g CaO/ZrO<sub>2</sub> 固体碱催化剂和 170 g 石英砂均匀填充于石英管中. 模拟反应气体组成(摩尔百分比): 4.0 CFC-12, 25.0 H<sub>2</sub>O(g), 其余为 N<sub>2</sub>. 反应产生的酸性气体用 NaOH 溶液吸收, 硅胶作为干燥剂. 到达所需反应条件 30 min 后采样, 采集的气体用气相色谱-质谱联用仪进行定性和定量分析(实验流程见图1). 催化水解效果主要用

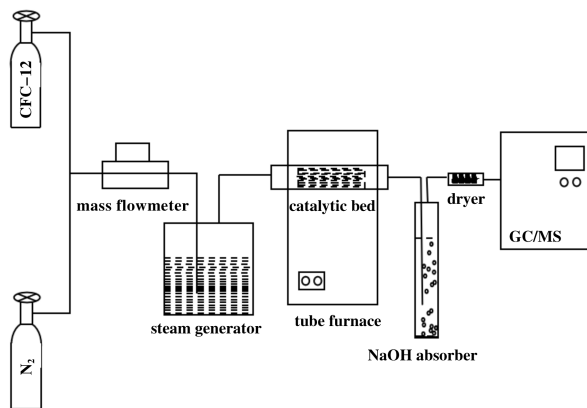


图 1 CFC-12 催化水解实验流程图

Fig.1 Flow diagram of CFC-12 catalytic hydrolysis experiment

CFC-12 转化率和 CO<sub>2</sub> 产率来评价, 其计算公式如下:

$$[\text{Conversion of CFC-12}] = ([\text{CFC-12}]_{\text{in}} - [\text{CFC-12}]_{\text{out}}) / [\text{CFC-12}]_{\text{in}} \times 100\% \quad (1)$$

$$[\text{Yield of CO}_2] = [\text{CO}_2]_{\text{out}} / ([\text{CFC-12}]_{\text{in}} - [\text{CFC-12}]_{\text{out}}) \times 100\% \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

**2.1.1 催化剂的 XRD 表征** 对催化剂在不同温度

下焙烧的 XRD 分析发现, 不同焙烧温度制备的 CaO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的衍射峰强度有很大的差异, 但衍射峰的位置并没有发生一定程度的偏移, 其中 800 °C 焙烧

的催化剂的衍射峰峰形尖锐、衍射峰强度最强,说明该催化剂结晶状态好,而 500 ℃ 焙烧的催化剂的衍射峰强度最弱,说明其结晶度最低,结合催化剂对 CFC-12 的催化水解效果,可能是由于催化剂较低的结晶度能够表现出较好的催化活性从而有利于催化反应进行. 在 500、600、700 和 800 ℃ 下焙烧的样品的 XRD 谱中, ZrO<sub>2</sub> 以四方相和单斜相的形式存在,随焙烧温度的升高单斜相较突出,未检测到 CaO 的衍射峰,表明 CaO 以无定形存在.

2.1.2 催化剂的 SEM 表征 分别对不同焙烧温度的 CaO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂进行 SEM 分析,通过扫描电镜可以较直观地观察到催化剂的表面形貌,结果如图 3 所示. 由图 3 可知,焙烧温度对催化剂的成型有很大影响. 在 500 ℃ 下焙烧的催化剂颗粒尺寸相对均匀并具有良好的微观特性. 当焙烧温度过高时,

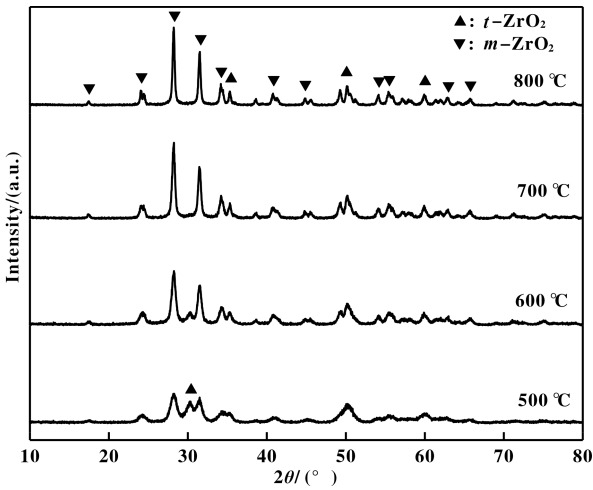


图 2 不同条件焙烧后 CaO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 图  
Fig.2 XRD patterns of CaO/ZrO<sub>2</sub> catalysts after calcination under different conditions

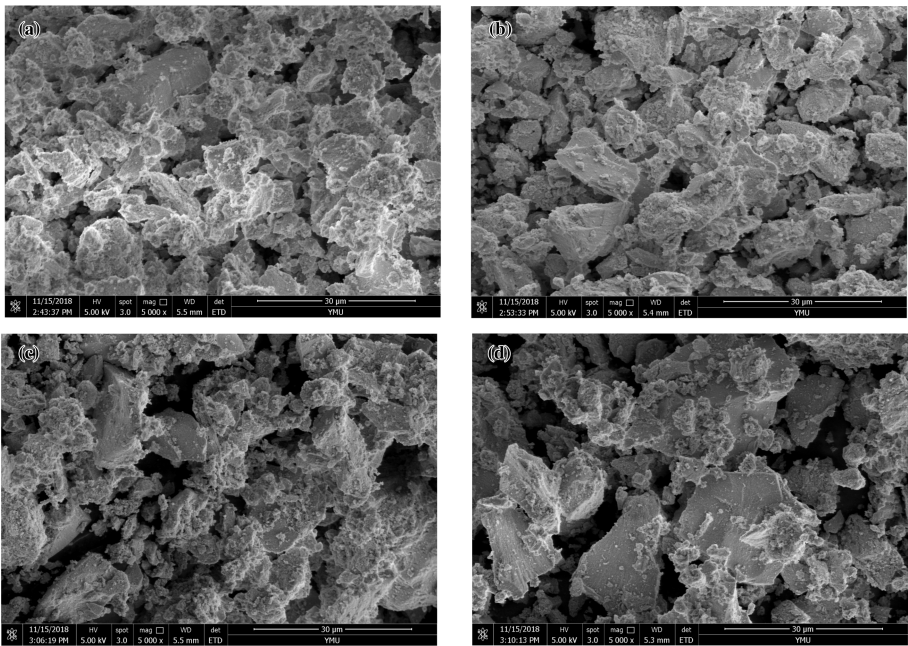


图 3 不同条件焙烧后 CaO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 SEM 图  
Fig.3 SEM patterns of CaO/ZrO<sub>2</sub> catalyst after calcination under different conditions  
(a) 500 ℃ ; (b) 600 ℃ ; (c) 700 ℃ ; (d) 800 ℃

会破坏催化剂的表面结构,并将烧结成团块.

2.1.3 催化剂的 EDS 表征 对催化剂的 EDS 分析发现,所合成的 CaO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂只含有氧(O),钙(Ca)和锆(Zr) 3 种元素,没有其他元素存在,EDS 能谱中没有发现氯(Cl)元素,这说明洗涤比较完全. 合成的催化剂较纯,与 XRD 的结果一致.

2.1.4 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附表征 图 5 为不同焙烧温度下 CaO/ZrO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附表征结果. 根据

IUPAC 分类标准,由图 5(a) 可知,各样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线均为 IV 型等温线,该类脱附线具有典型的介孔材料特征. 在 p/p<sub>0</sub> = 0.7~1.0 范围内,样品均存在明显的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附回滞环,可归属为 H2 型回滞环,在较高的相对压力下发生毛细管凝聚. 随着焙烧温度的升高, CaO/ZrO<sub>2</sub> 滞后环的闭合点的相对压力有所增加,表明焙烧温度的升高会使催化剂的孔径增大.

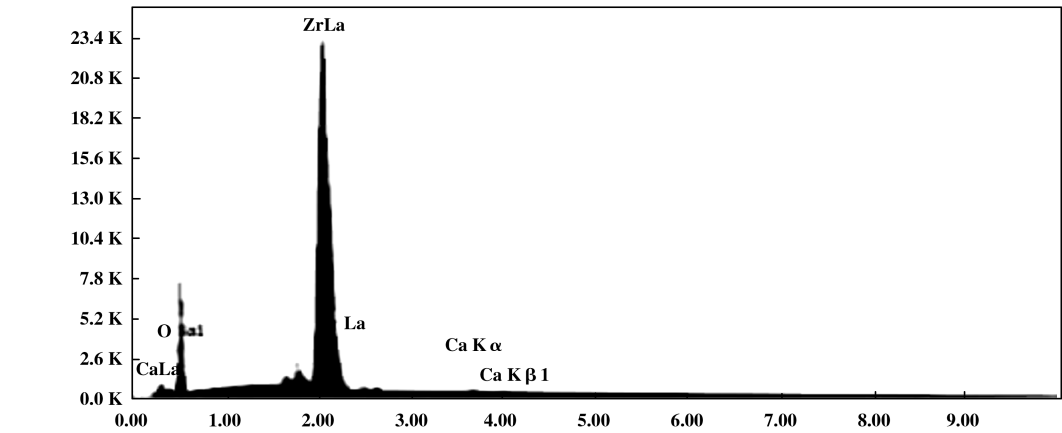


图 4 CaO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 EDS 图  
Fig.4 EDS pattern of CaO/ZrO<sub>2</sub> catalyst

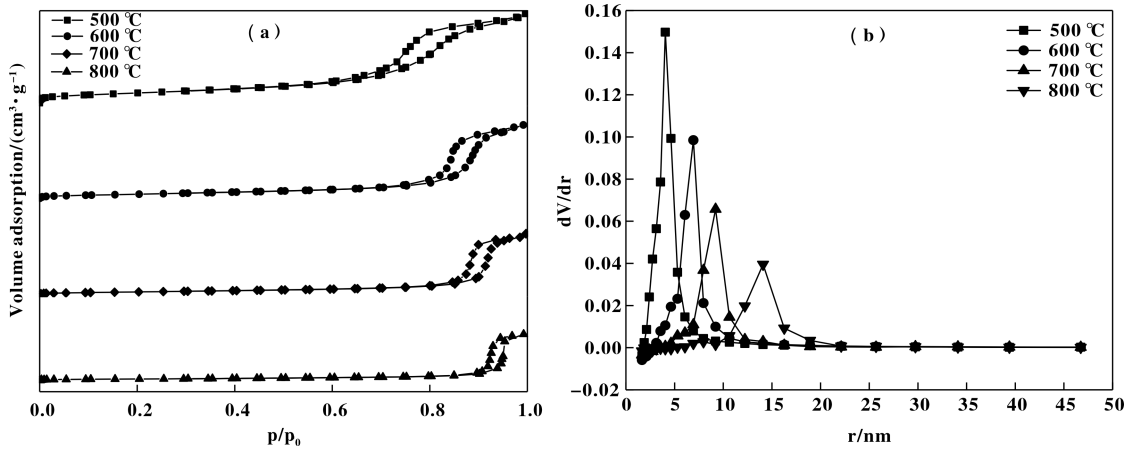


图 5 不同条件焙烧后 CaO/ZrO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附结果和孔径分布曲线

Fig.5 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of CaO/ZrO<sub>2</sub> after calcination under different conditions

图 5(b) 给出了样品的孔径分布曲线. 样品孔径范围均在 2~25 nm 之间, 焙烧温度为 500 °C 时, 孔径分布较窄; 随着焙烧温度的升高, CaO/ZrO<sub>2</sub> 的孔径逐渐变大, 这是由于高温下孔壁收缩造成的. 为了进一步详细了解不同焙烧温度催化剂的物理结

构, 将其比表面积、孔容及平均孔径统计列于表 1. 由表 1 可知, 不同焙烧温度对催化剂的比表面积、孔径和总孔容影响较大, 在 500~800 °C, 随着焙烧温度的增加, 催化剂的比表面积和总孔容均呈明显下降趋势, 而孔径则呈上升趋势. 这是由于高

表 1 不同条件焙烧后催化剂的比表面积、孔径和总孔容

Table 1 Surface areas, pore diameters and total pore volumes of catalysts after calcination under different conditions

| Calcination temperature/°C | Surface areas/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ) | Pore diameters/nm | Total pore volumes/(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|---------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------|
| 500                        | 96.69                                             | 4.05              | 0.311                                                   |
| 600                        | 51.73                                             | 6.94              | 0.253                                                   |
| 700                        | 33.53                                             | 9.21              | 0.203                                                   |
| 800                        | 17.60                                             | 14.10             | 0.173                                                   |



温焙烧导致催化剂出现不同程度的烧结现象,从而使孔结构遭到破坏,导致比表面积和总孔容降低.焙烧温度为 500 ℃ 时,催化剂的比表面积较大,孔径和总孔容适中,表现出较好的催化活性.

2.1.5 催化剂的 FT-IR 表征 图 6 为不同焙烧温度下 CaO/ZrO<sub>2</sub> 的红外光谱图. 由图6可知,焙烧温

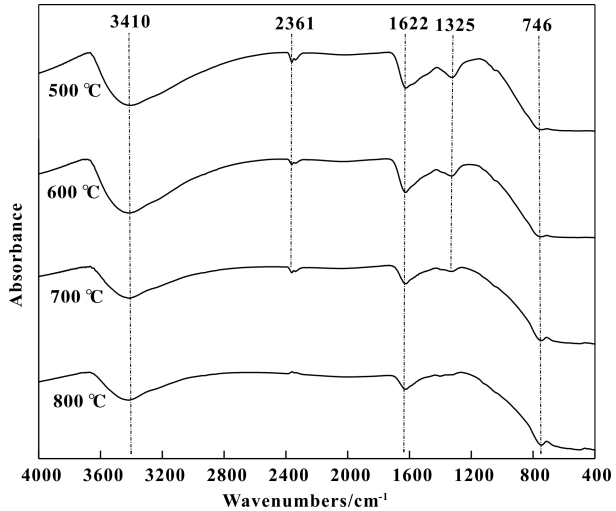


图 6 不同条件焙烧后 CaO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 FT-IR 图

Fig.6 FT-IR patterns of CaO/ZrO<sub>2</sub> catalyst after calcination under different conditions

度对 FT-IR 图的影响是很大的,温度越高,催化剂吸收振动峰越少,特别是在小波数位段. 样品在 746 cm<sup>-1</sup> 附近可归属于 Zr—O 键的振动峰, 1622 cm<sup>-1</sup> 附近为复合氧化物中表面金属原子吸附水的羟基弯曲振动峰, 3410 cm<sup>-1</sup> 附近为羟基的伸缩振动强吸收峰, 2361 cm<sup>-1</sup> 附近为空气背景中 CO<sub>2</sub> 的伸缩振动峰, 没有出现 Ca—O 键的振动收缩特征峰, 表明 CaO 以无定形存在, 与 XRD 表征结果一致.

2.1.6 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 表征 图 7 为不同焙烧温度下 CaO/ZrO<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub>-TPD 图. 由图可以看出所有样品在 70 ℃ 左右都出现脱附峰(α 峰), α 峰类似于纯氧化锆的 CO<sub>2</sub> 脱附峰, 对应 ZrO<sub>2</sub> 的表面碱性, 且随着焙烧温度的升高, CO<sub>2</sub> 的脱附量明显减少(从 0.589 88 到 0.295 84 mmol/g) 且脱附峰的位置略向低温方向移动, 未发现 CaO 和 CaO-ZrO<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub> 脱附峰. 由于 Ca<sup>2+</sup> 的电负性比 Zr<sup>4+</sup> 小, 当形成 Ca-O-Zr 结构时, 晶格氧 O<sup>2-</sup> 电子云密度进一步提高, 高温下 Ca<sup>2+</sup> 渗入 ZrO<sub>2</sub> 晶格后, Ca—O, O—Zr, Ca—Zr 键发生了改变, 进而影响到氧原子周围的电子云密度与电负性, 从而降低了固体碱的碱性.

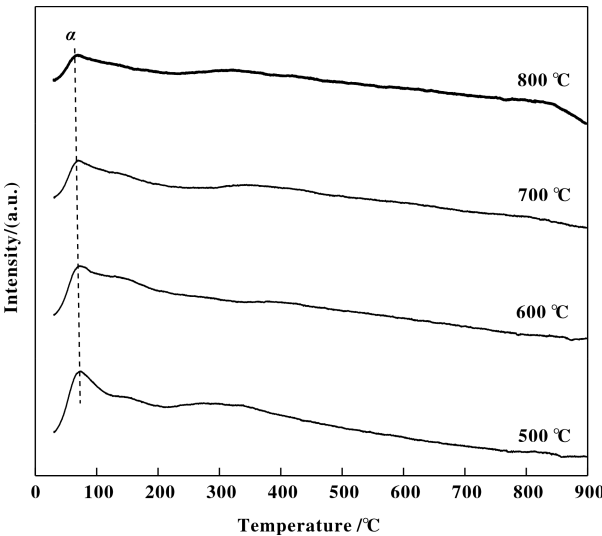


图 7 不同条件焙烧后 CaO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 图

Fig.7 CO<sub>2</sub>-TPD patterns of CaO/ZrO<sub>2</sub> catalyst after calcination under different conditions

2.2 石英砂对 CFC-12 催化效果实验

实验中使用的催化剂为粉末状, 直接填充于石英管中会被反应气体带出反应床, 选用直径为 0.5~2 mm 石英砂 (SiO<sub>2</sub> 含量 ≥ 99.0%) 作为催化剂填料载体不仅避免了该问题, 同时也提高了反应气体与催化剂的接触面积, 实验结果如图 8 所示, 由图可

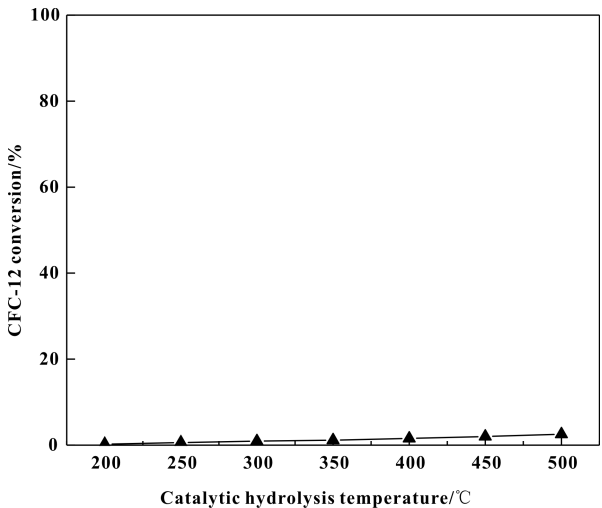


图 8 石英砂对 CFC-12 转化率的影响

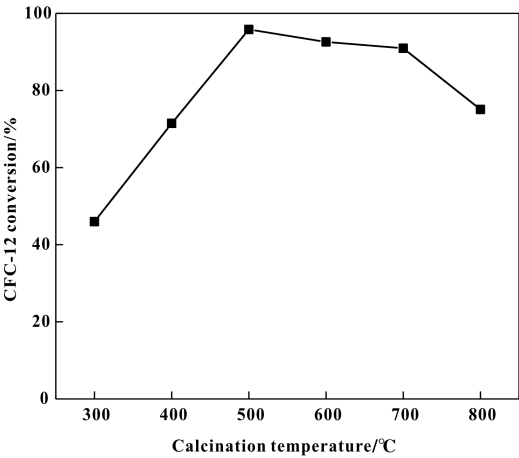
Fig.8 Effect of quartz sand on CFC-12 conversion

知主要成分为 SiO<sub>2</sub> 的石英砂催化水解 CFC-12, 随水解温度的升高 CFC-12 转化率基本保持不变. 由此可见, 粒径 0.5~2 mm 主要成分为 SiO<sub>2</sub> 的石英砂对 CFC-12 无催化效果, 石英砂可作为催化剂填充

载体.

2.3 焙烧温度对 CFC-12 转化率的影响

焙烧温度分别为 300、400、500、600、700 和



800 ℃，水蒸气浓度为 25%，反应气体总流量为 5 mL/min，催化剂焙烧温度对 CFC-12 转化率的影响和对 CO<sub>2</sub> 产率的影响如图 9 所示.

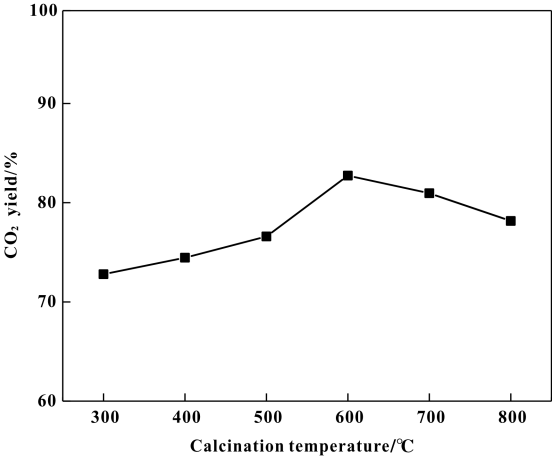


图 9 焙烧温度对 CFC-12 转化率和 CO<sub>2</sub> 产率的影响  
Fig.9 Effect of calcination temperature on CFC-12 conversion and CO<sub>2</sub> yield

由图可见，焙烧温度为 500 ℃时，转化率最高，这是由于焙烧温度高于 500 ℃时破坏了催化剂表面结构并且造成了催化剂比表面积大幅度下降使得其催化活性较低，从 CO<sub>2</sub> 产率来看，焙烧温度对选择的影响较小，CaO/ZrO<sub>2</sub> 催化水解 CFC-12 生成 CO<sub>2</sub> 产率都在 70% 以上.

2.4 催化水解温度对 CFC-12 转化率的影响

催化水解温度为 200、250、300、350、400、450 和 500 ℃，水蒸气浓度为 25%，反应气体总流量为 5 mL/min，催化水解温度对 CFC-12 转化率的影响和对 CO<sub>2</sub> 产率的影响如图 10 所示.

随着催化水解温度的升高,CFC-12转化率逐

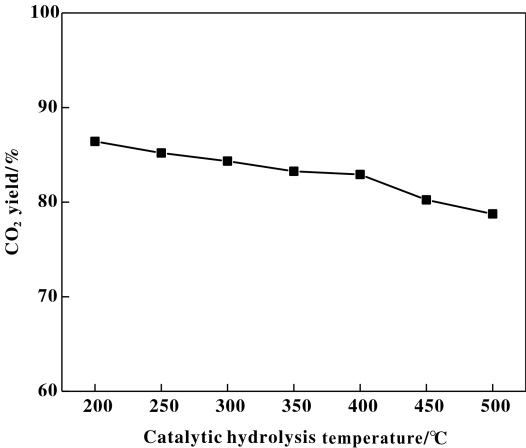
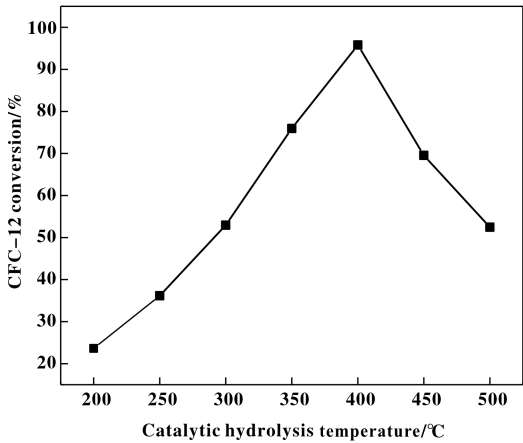
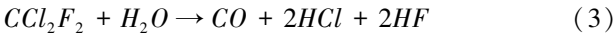


图 10 催化水解温度对 CFC-12 转化率和 CO<sub>2</sub> 产率的影响  
Fig.10 Effect of hydrolysis temperature on CFC-12 conversion and CO<sub>2</sub> yield

渐增大，CO<sub>2</sub> 产率降低，当催化水解温度为 400 ℃时，转化率达到最大为 95.80%，这是由于 CFC-12 在中低温下的分解反应 (3)，该反应为吸热反应，随着温度的升高，化学平衡向右移动，导致 CFC-12

的转化率逐渐增大. 继续升高温度，CFC-12 的转化率反而下降，这是由于温度过高，破坏了催化剂的表面结构，导致催化剂结团或成簇状. 从 CFC-12 转化率和 CO<sub>2</sub> 产率综合考虑，最佳催化水解温度为

400 ℃.



2.5 水蒸气浓度对 CFC-12 转化率的影响

催化剂焙烧温度为 500 ℃，反应气体总流量为 5 mL/min，催化水解温度为 400 ℃，以水蒸气浓度分别为 0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%进行 CFC-12 的催化水解实验，转化率如图 11 所示.

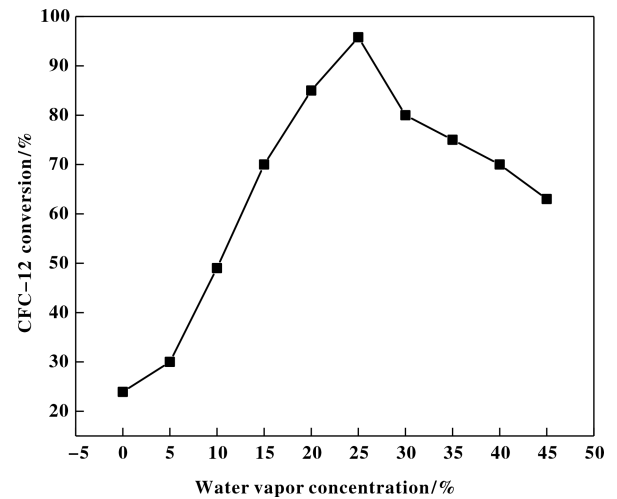
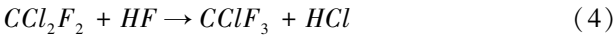


图 11 水蒸气浓度对 CFC-12 转化率的影响  
Fig.11 Effect of water vapor concentration on CFC-12 conversion

在没有水蒸气通入时，CFC-12 的转化率仅为 23.92%。当没有水蒸气通入时，由于氟离子的电负性大于氯离子，因此 CFC-12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) 中的氯离子可能被 HF 中的氟离子取代并产生副产物 CFC-13 (CClF<sub>3</sub>)。取代反应为：



随着水蒸气浓度的增大，转化率逐渐增大，当水蒸气浓度为 25% 时，转化率到达最大为 95.80%，说明了 CFC-12 的分解反应为水解反应，Takita 等<sup>[38-39]</sup>研究认为，CFC-12 的催化水解需要水蒸气的参与；继续增大水蒸气浓度，转化率开始下降，这是由于在压力恒定的条件下，增大水蒸气浓度会导致反应物的分压变小，致使反应物浓度下降，从而导致转化率的降低，且大量水蒸气通入，导致催化剂吸水，活性成分损失.

2.6 总流量对 CFC-12 转化率的影响

催化剂焙烧温度为 500 ℃，催化水解温度为 400 ℃，水蒸气浓度为 25%，CFC-12 浓度为 4%，其余为 N<sub>2</sub>进行实验，探究了总流量对 CFC-12 转化

率的影响，结果如图 12 所示.

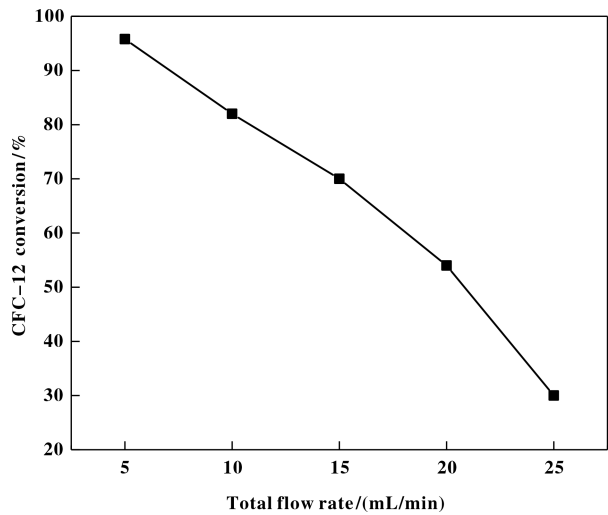


图 12 总流量对 CFC-12 转化率的影响  
Fig.12 Effect of total flow rate on CFC-12 conversion

总流量对 CFC-12 转化率的影响比较大，随着总流量的增大，转化率逐渐下降，这主要是由于 CFC-12 的催化反应为气固相反应，增大流量，使 CFC-12 与催化剂的接触时间减少，反应不彻底，导致转化率下降，流量较小时，气体与催化剂的接触时间相对较长，反应较充分.

3 结论

3.1 经焙烧后形成固溶体的 CaO/ZrO<sub>2</sub> 固体碱是催化分解 CFC-12 的良好催化剂，其水解产物主要是 HCl、HF、CO<sub>2</sub>，副产物为 CFC-13.

3.2 在本实验条件下催化剂 CaO/ZrO<sub>2</sub> 催化分解 CFC-12 最佳的工艺条件为：催化剂用量 1.00 g，催化剂焙烧温度 500 ℃，催化水解温度 400 ℃，水蒸气浓度 25%，总流量 5 mL/min，该反应条件下 CFC-12 的转化率可达到 95.80%.

3.3 CaO/ZrO<sub>2</sub> 固体碱催化剂为典型的介孔材料；在 500~800 ℃ 的焙烧范围内，由于高温焙烧导致催化剂表面结构发生变化并伴随着相变，温度过高导致催化剂烧结成块；500 ℃ 时 CaO 和 ZrO<sub>2</sub> 形成了固溶体，Ca<sup>2+</sup> 溶于 ZrO<sub>2</sub> 晶胞中；随着焙烧温度的升高，催化剂的比表面积和总孔容均呈明显下降趋势，而孔径呈上升趋势；温度越高，催化剂吸收振动峰越少，特别是在小波数波段. CO<sub>2</sub>-TPD 表征结果表明催化剂的活性中心为碱，并且高的焙烧温度会降低其碱性.

## 参考文献:

- [1] Ma Zhen, Hua Weiming, Tang Yi, *et al.* Catalytic decomposition of CFC-12 over solid acids  $\text{WO}_3/\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Fe}$ ) [J]. *J Mol Catal A Chem*, 2000, **159**(2): 335–345.
- [2] Molina M J, Rowland F S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone [J]. *Nature*, 1974, **249**(5460): 810–812.
- [3] Doxon R. Global environmental facility investments in the phase-out of ozone-depleting substances [J]. *Mitig Adapt Strat Glob Change*, 2011, **16**(5): 567–584.
- [4] Dameris M. Depletion of the ozone layer in the 21st century [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(3): 489–491.
- [5] Dameris M. Climate change and atmospheric chemistry: How will the stratospheric ozone layer develop [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(44): 8092–8102.
- [6] Miao Pei-bi(缪培碧). Destroy of Freon in a cement kiln (在水泥窑中销毁氟利昂) [J]. *Fore Buil Mat Trans* (国外建材译丛), 1997, **9**(1): 49–52.
- [7] Gal' A, Ogata A, Futamura S, *et al.* Mechanism of the dissociation of chlorofluorocarbons during nonthermal plasma processing in nitrogen at atmospheric pressure [J]. *J Phys Chem A*, 2003, **107**(42): 8859–8866.
- [8] Chen Deng-yun(陈登云), Sun Da-hai(孙大海), Ying Hai(应海), *et al.* Influences of Freon-12 ( $\text{CF}_2\text{CCl}_2$ ) on the electron number densities in an inductively coupled plasma (ICP) measured with  $\text{H}\alpha$  line-The applications of ICP in the disposal of hazardous waste (用  $\text{H}\alpha$  线研究 Freon12 ( $\text{CF}_2\text{CCl}_2$ ) 对电感耦合等离子体 (ICP) 电子密度的影响-ICP 技术在危险废弃物处理方面的应用研究) [J]. *Spectrosc Spect Anal* (光谱学与光谱分析), 1998, **18**(2): 199–204.
- [9] Wu Jian-ping(吴建平). Decomposition of Freon by plasma method (用等离子法分解氟利昂) [J]. *Cry Spec Gases* (低温与特气), 1990, **1990**(3): 53–54.
- [10] Zakharenko V S, Parmon V N. Photoadsorption and photocatalytic processes affecting the composition of the Earth's atmosphere: II. Dark and photostimulated adsorption of Freon 22 ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ) on  $\text{MgO}$  [J]. *Kinet Catal*, 2000, **41**(6): 756–759.
- [11] Mel'nikov M Y, Baskakov D V, Feldman V I. Spectral characteristics and transformations of intermediates in irradiated Freon 11, Freon 113, and Freon 113a [J]. *High Energy Chem*, 2002, **36**(5): 309–315.
- [12] Hirai K, Nagata Y, Maeda Y. Decomposition of chlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons in water by ultrasonic irradiation [J]. *Ultrason Sonochem*, 1996, **3**(3): S205–S207.
- [13] Pinnock S, Hurley M D, Shine K P, *et al.* Radiative forcing of climate by hydrochlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons [J]. *J Geophys Res Atmos*, 1995, **100**(D11): 23227–23238.
- [14] Zhang Jian-jun(张建君), Xu Mao-qian(许茂乾). Studies on catalytic hydrogenation of CFC-12 (CFC-12 的催化加氢研究) [J]. *J Ningxia Univer: Nat Sci Edit* (宁夏大学学报(自然科学版)), 2001, **22**(2): 211–212.
- [15] Nagata H, Takakura T, Tashiro S, *et al.* Catalytic oxidative decomposition of chlorofluorocarbons (CFCs) in the presence of hydrocarbons [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1994, **5**(1/2): 23–31.
- [16] Lin Yong-da(林永达), Chen Qing-yun(陈庆云). Atmospheric ozone layer depletion and CFCs alternatives (大气臭氧层破坏和 CFCs 替代物) [J]. *Prog Chem* (化学进展), 1998, **10**(2): 228–235.
- [17] Hou Jian(侯健), Han Gong-yuan(韩功元), Zhang Zhen-man(张振满), *et al.* Atmospheric degradation of CFC-12 by dielectric barrier discharge (氟利昂-12 的常压 DBD 降解) [J]. *J Fudan Univer: Nat Sci Edit* (复旦学报(自然科学版)), 1999, **38**(6): 627–630.
- [18] Gao Hong(高红). Study on Freon-12 premixed combustion hydrolysis (昆明理工大学博士论文) [D]. Kunming Univer Sci Techno(昆明理工大学), 2011.
- [19] Zou Jin-bao(邹金宝). Study on decomposition of CFC-12 by molten alkali (salt) (昆明理工大学博士论文) [D]. Kunming Univ Sci Techno(昆明理工大学), 2009.
- [20] Zhao Guang-qin(赵光琴), Jia Li-juan(贾丽娟), Tang Guang-yang(唐光阳), *et al.* Catalytic hydrolysis of  $\text{CHClF}_2$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  by  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  solid acid catalyst ( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  固体酸催化水解  $\text{CHClF}_2$  和  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  的研究) [J]. *Environ Engineer* (环境工程), 2017, **35**(S1): 138–140.
- [21] Ma Zhen(马臻), Hua Wei-ming(华伟明), Tang Yi(唐颐), *et al.* A novel catalyst  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  for decomposition of CFC-12 (用以分解氟利昂-12 的新型催化剂  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [J]. *Chin J Appl Chem* (应用化学), 2000, **17**(3): 319–321.
- [22] Ma Zhen, Hua Weiming, Tang Yi, *et al.* A novel CFC-12 hydrolysis catalyst:  $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$  [J]. *Chin Chem Lett*, 2000, **11**(1): 87–88.
- [23] Ma Zhen, Hua Wei-ming, Tang Yi, *et al.* Catalytic decomposition of CFC-12 over heteropolyacids [J]. *Chin J*



- Catal, 2000, **21**(1): 3-4.
- [24] Ma Zhen, Hua Wei-ming, Tang Yi, *et al.* Catalytic decomposition of CFC-12 over on solid acids  $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Al}$ ) [J]. *Chin J Chem*, 2000, **18**(3): 341-345.
- [25] Ma Zhen, Hua Wei-ming, Tang Yi, *et al.* Catalytic hydrolysis of CFC-12 over solid acid  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  [J]. *Chin Chem Lett*, 2000, **11**(4): 311-314.
- [26] Hua Wei-ming, Zhang Feng, Ma Zhen, *et al.* Catalytic hydrolysis of chlorofluorocarbon (CFC-12) over  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  [J]. *Catal Lett*, 2000, **65**(1): 85-89.
- [27] Hua Wei-ming, Zhang Feng, Ma Zhen, *et al.*  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  strong acid as a catalyst for the decomposition of chlorofluorocarbon (CFC-12) [J]. *Chem Res Chin Univer*, 2000, **16**(2): 185-187.
- [28] Zheng Shu-jun(郑淑君). Solid base catalysts and its application(固体碱催化剂及其应用) [J]. *Chem Propell Polym Mater*(化学推进剂与高分子材料), 2001, **2001**(4): 18-21.
- [29] Li Xiang-zhao(李向召), Jiang Qi(江琦). Progress in catalysts for solid base(固体碱催化剂研究进展) [J]. *Nat Gas Chem Indus*(天然气化工), 2005, **30**(1): 42-48.
- [30] Lu Xiao-yong(鲁晓勇), Bao De-yan(鲍德艳), Su Ming-hua(苏明华). Study on the application of magnetic solid base catalyst in the preparation of biodiesel from palm oil(磁性固体碱催化剂在棕榈油制备生物柴油中的应用研究) [J]. *Pet Process Petrochem*(石油炼制与化工), 2008, **39**(8): 55-58.
- [31] Liu Chang(刘畅), Yan Fang(颜芳), Luo Wen(罗文), *et al.* Nano-magnetic solid basic catalyst for producing biodiesel(纳米磁性固体碱催化剂用于合成生物柴油的研究) [J]. *Mod Chem Indus*(现代化工), 2009, **29**(S2): 167-171.
- [32] Wang Huan-huan(王欢欢), Pang Dan-dan(庞丹丹), Zheng Yao(郑尧), *et al.* Biodiesel production from animal fat gutter oil by  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  solid base catalyst( $\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ 固体碱催化废弃动物油制备生物柴油) [J]. *Chin J Environ Engineer*(环境工程学报), 2016, **10**(3): 1484-1491.
- [33] Liu Tian-cheng(刘天成). Study on  $\text{ZrO}_2$ -based solid acid-base catalytic hydrolysis of low concentration Freon(昆明理工大学博士论文) [D]. Kunming Univ Sci Techno(昆明理工大学), 2010.
- [34] Liu T C, Ning P, Wang H B, *et al.* Catalytic hydrolysis of  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  over solid base  $\text{CaO}/\text{ZrO}_2$  [J]. *Adv Mater Res*, 2013, **652/654**: 1533-1538.
- [35] Liu T C, Ning P, Wang H B, *et al.* Catalytic decomposition of  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  over solid base  $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$  [J]. *Adv Mater Res*, 2013, **634/638**: 494-499.
- [36] Liu T C, Guo Y J, Tang G Y, *et al.* Adsorption thermodynamics study on  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  over solid base  $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$  [J]. *Appl Mech Mater*, 2014, **457/458**: 112-115.
- [37] Zou Jin-bao(邹金宝), Ning Ping(宁平), Gao Hong(高红), *et al.* Study on combustion hydrolyzing technology in treating CFCs(氟利昂的燃烧水解法处理研究) [J]. *J Kunming Univer Sci Technol: Sci Technol Edit*(昆明理工大学学报(理工版)), 2009, **34**(1): 92-94.
- [38] Taltita Y, Wakamatsu H, Tokumaru M, *et al.* Decomposition of chlorofluorocarbons over metal phosphate catalysts Part III. Reaction path of  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  decomposition over  $\text{AlPO}_4$  [J]. *Appl Catal A: General*, 2000, **194/195**: 55-61.
- [39] Hattori H. Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2001, **222**: 247-259.

## Catalytic Hydrolysis of Dichlorodifluoromethane (CFC-12) over CaO/ZrO<sub>2</sub> Solid Base Catalyst

REN Guo-qing<sup>1</sup>, ZHOU Tong<sup>1</sup>, LI Zhi-qian<sup>1</sup>, JIA Li-juan<sup>1</sup>, GAO Ji-yun<sup>1</sup>, WANG Fang<sup>1</sup>,  
CHANG Yu<sup>2</sup>, LIU Tian-cheng<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Joint Research Centre for  
International Cross-border Ethnic Regions Biomass Clean Utilization in, Kunming 650500, China;

2. Yunnan Technician College, Kunming 650300, China)

**Abstract:** CaO/ZrO<sub>2</sub> solid base catalyst was prepared by precipitation supersaturation impregnation method. The catalyst was characterized by XRD, SEM, EDS, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, FT-IR and CO<sub>2</sub>-TPD. The effects of calcination temperature, hydrolysis temperature, water vapor concentration and total flow rate on CFC-12 conversion were studied. The results showed that the CFC-12 conversion could reach 98.50% by using CaO/ZrO<sub>2</sub> solid base as the catalyst at calcination temperature of 500 °C, a hydrolysis temperature of 400 °C, a water vapor concentration of 25% and a total flow rate of 5 mL/min and the main hydrolysis products were HCl, HF and CO<sub>2</sub> and the by-product was CFC-13. The characterization results showed that CaO/ZrO<sub>2</sub> solid base catalyst was a typical mesoporous with high purity. After calcination, CaO and ZrO<sub>2</sub> formed a solid solution. The calcined catalyst at 500 °C had a high specific surface area and pore volume. If the calcination temperature was too high, the catalyst would be sintered into a block and the pore structure was destroyed. CO<sub>2</sub>-TPD characterization results indicated that the active center of the catalyst was base and a high calcination temperature lowered its basicity.

**Key words:** CaO/ZrO<sub>2</sub>; solid base catalyst; CFC-12; conversion