

Zn-Al-M 氧化物催化尿素醇解 合成碳酸乙烯酯研究

马璐遥, 沈卫华, 方云进*

(华东理工大学化工学院, 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:采用机械研磨法制备了 Zn-Al-M 三元金属氧化物催化剂用于催化尿素醇解合成碳酸乙烯酯(EC),并优化了催化剂中各氧化物比例和反应工艺条件。结果表明,在使用 $n(\text{Zn}):n(\text{Al}):n(\text{M})=3:1:0.5$ 的催化剂、反应温度 160°C 、乙二醇(EG)/尿素摩尔比为 1.35:1、压力 5 kPa、催化剂用量为体系质量的 1.5%、反应时间 2.75 h、转速 500 r/min 的条件下,乙二醇和尿素反应得到的碳酸乙烯酯收率最高,达到 94.12%。催化剂重复使用 4 次仍保持良好活性。XRD 等表征表明 Zn 和 M 有协同催化作用,能促进 EC 生成。

关键词:ZnAlM 金属氧化物;尿素;乙二醇;碳酸乙烯酯

中图分类号:TQ203.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0336-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.058

Research on synthesis of ethylene carbonate via urea alcoholysis catalyzed by ZnAlM oxide

MA Lu-yao, SHEN Wei-hua, FANG Yun-jin*

(State Key Laboratory of Chemical Engineer, School of Chemical Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract:Zn-Al-M ternary metal oxide catalysts are prepared via a mechanical grinding method, and used to catalyze urea alcoholysis to produce ethylene carbonate. The ratios of the oxides in the catalysts as well as the reaction process conditions are optimized. The results show that the yield of ethylene carbonate from the reaction between ethylene glycol and urea reaches the highest, being 94.12% when $n(\text{Zn}):n(\text{Al}):n(\text{M})=3:1:0.5$, reaction temperature is 160°C , the molar ratio of ethylene glycol to urea is 1.35:1, the pressure is 5 kPa, the mass of catalyst is 1.5% that of the system, reaction time is 2.75 hours, and the stirring speed is 500 r/min. The catalyst maintains good activity even after being reused four times. XRD and other characterization results indicate that there is a synergistic effect between Zn and M, which promotes the formation of ethylene carbonate.

Key words:ZnAlM metal oxide; urea; ethylene glycol; ethylene carbonate

碳酸乙烯酯(EC)是一种应用广泛的绿色化工产品^[1],具有低毒性和高生物降解性,可以作为性能优良的有机溶剂溶解多种聚合物,可代替有毒化合物进行反应^[2-3],也可作为有机中间体合成碳酸二甲酯^[4]和聚碳酸酯^[5]等。此外,EC也可作为锂电池的高渗透电解质主要成分^[6],还可用作生产润滑油和润滑脂的活性中间体^[7]。

EC主要合成方法有光气法^[8]、酯交换法^[9]、二氧化碳环加成法^[10]和尿素醇解法。光气法由于污染严重、腐蚀性强而被淘汰。二氧化碳和环氧乙烷环加成法有剧烈放热,对设备要求高,并且环氧乙烷有毒性大、存储和运输难的缺点^[11]。以尿素和乙二醇为原料的尿素醇解法原料便宜、工艺简单,副产品

氨气还可用于循环生成尿素,是绿色的合成工艺^[12]。除了均相催化剂,尿素醇解所用催化剂主要为单金属氧化物^[13]和复合金属氧化物^[14-15]。Wei等^[16]首次报道了以有机锡作为催化剂催化尿素与乙二醇合成EC的反应,但反应过程中尿素分解严重,EC收率仅为60%。Li等^[17]发现在尿素醇解法合成碳酸亚烃酯的反应中,ZnO表现出良好的催化性能,能显著提高碳酸亚烃酯的收率。目前ZnO催化剂在碳酸丙烯酯的合成中应用广泛^[18],Zn-Al二元金属氧化物催化剂在碳酸丙烯酯、碳酸甘油酯的合成中具有良好的表现,同样也可以用于碳酸乙烯酯的合成^[19],但EC收率不是很高。

本研究引入第三金属元素M制备Zn-Al-M三

收稿日期:2025-03-13;修回日期:2025-07-20

基金项目:陕煤联合基金(2019JLM-20)

作者简介:马璐遥(2001-),女,硕士生,研究方向为绿色化工,13069346952@163.com;方云进(1968-),男,博士,教授,研究方向为生物质化工、绿色化工,通讯联系人,yjfang@ecust.edu.cn。

金属氧化物催化剂,并通过一系列工艺优化,获得比 Zn-Al 二元金属氧化物催化剂催化尿素醇解反应更高的碳酸乙烯酯收率。

1 实验部分

1.1 原料和化学试剂

尿素、乙二醇、氧化锌、氧化铝、氧化 M 均为分析纯,购自上海泰坦科技股份有限公司。

1.2 催化剂制备

一定摩尔比例的氧化锌、氧化铝、氧化 M 混合后进行机械研磨,在 550℃ 下焙烧 4 h。

1.3 催化剂评价

在 250 mL 四口烧瓶中加入制备的催化剂和乙二醇并搅拌,加热到反应温度后加入尿素,开启真空泵调节至合适压力使得反应有回流,在 140~160℃ 下反应 1~3 h。反应完成后,冷却至室温,通过过滤将催化剂和反应液分离。

产物中尿素含量采用 LC-100 液相色谱仪测定,色谱柱型号为 Shim-pack GIS C18。其他物质采用 GC2060 型气相色谱进行分析,色谱柱为 SE-54,检测器为氢火焰离子化检测器(FID),载气为高纯氮。

1.4 催化剂表征

利用 Rigaku D/max-2550 型 X 射线衍射仪(XRD)对催化剂样品进行分析,使用 Cu K α 1 射线,扫描范围 2θ 为 10~80°,扫描速度为 10°/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂金属比对反应的影响

尿素在 130℃ 下会分解为异氰酸和氨气,而温度高于 180℃ 时尿素可能会分解为 NH₃ 和 CO₂,降低 EC 的收率;另一方面,ZnO 在 150~200℃ 范围内具有较高的催化活性,160℃ 时处于催化剂的活性最优区间;综合来看以 160℃ 作为反应的最佳温度。

在乙二醇和尿素摩尔比为 1.35:1、催化剂用量为体系质量的 2%、温度 160℃、转速 500 r/min、反应时间为 3 h 的条件下,不同摩尔比 Zn-Al-M 催化剂催化尿素和乙二醇生成碳酸乙烯酯的反应结果如表 1 所示。可以看出,没有催化剂条件下,反应也可以发生,此时 EC 收率仅为 23.51%;在 Al₂O₃ 催化下 EC 收率为 25.68%,MO 催化下为 31.56%,ZnO 催化下为 85.36%;而在 Zn-Al 二元氧化物催化剂催化下 EC 收率提高到 89.28%,说明 Al 和 Zn 有协同作用。Zn-Al-M 催化剂催化所得收率比 Zn-Al

催化剂又有所提高,使用最佳比例 $n(\text{Zn}):n(\text{Al}):n(\text{M})=3:1:0.5$ 的催化剂时,EC 收率最高,达到 93.68%。

表 1 单一金属催化剂及不同金属氧化物摩尔比 Zn-Al-M 催化剂的催化性能

催化剂	EC 收率/%	催化剂	EC 收率/%
对照组	23.51	Zn-Al-M(3:1:0.25)	92.45
ZnO	85.36	Zn-Al-M(3:1:0.5)	93.68
Al ₂ O ₃	25.68	Zn-Al-M(3:1:0.75)	92.14
MO	31.56	Zn-Al-M(3:1:1)	89.35
Zn-Al(3:1)	89.28		

2.2 催化剂用量的影响

在使用 $n(\text{Zn}):n(\text{Al}):n(\text{M})=3:1:0.5$ 的 Zn-Al-M 催化剂、压力 10~13 kPa、乙二醇和尿素摩尔比 1.35:1、温度 160℃、转速 500 r/min、反应时间 3 h 的条件下,考察了催化剂用量的不同对反应中 EC 收率的影响,结果如图 1。随着催化剂用量增加,EC 收率逐渐提高,在添加的催化剂用量为体系质量的 1.5% 时,EC 收率最高,为 93.89%。随着催化剂用量进一步增加,EC 收率逐步下降。这说明催化剂用量较低时,可能是其活性位点数目不足,导致生成 EC 的反应速率相对较低;而当催化剂加入量过多,可能会促使尿素分解副反应程度加剧^[20],进而导致 EC 收率下降。因此,催化剂用量为体系质量的 1.5% 时,EC 收率最好。

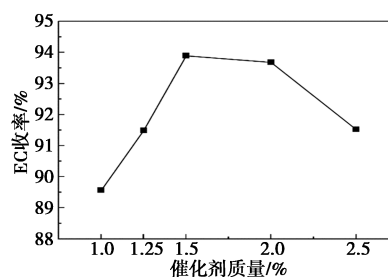


图 1 催化剂用量对反应的影响

2.3 原料摩尔比的影响

在使用 $n(\text{Zn}):n(\text{Al}):n(\text{M})=3:1:0.5$ 的 Zn-Al-M 催化剂、催化剂用量为体系质量的 1.5%、压力为 10~13 kPa、温度 160℃、转速 500 r/min、反应时间 3 h 的条件下,以乙二醇和尿素的摩尔比为变量,考察其对碳酸乙烯酯收率的影响,结果见图 2。当乙二醇与尿素摩尔比为 1:1 时,EC 的收率为 89.46%;增大乙二醇与尿素摩尔比为 1.35:1 时 EC 收率最大,为 93.89%;当摩尔比大于 1.35 时,EC 收

率逐渐下降,这表明原料中乙二醇的浓度过高不利于提高 EC 收率,这可能是因为体系中 EG 含量的增加使得 EC 的含量相对降低,EC 分解加剧。此外,EG 夹带的水分增多可能会与尿素反应生成 NH_3 和 CO_2 ,从而造成 EC 收率的降低。因此,较为适宜的 EG 与尿素摩尔比为 1.35。

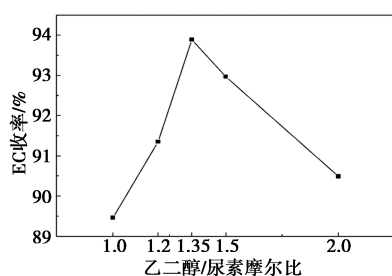


图 2 原料摩尔比对反应的影响

2.4 反应压力的影响

在使用 $n(\text{Zn}) : n(\text{Al}) : n(\text{M}) = 3 : 1 : 0.5$ 的 Zn-Al-M 催化剂、反应温度 160°C 、乙二醇和尿素摩尔比 1.35 : 1、催化剂用量为体系质量的 1.5%、转速 500 r/min、反应时间 3 h 的条件下考察了反应压力对 EC 收率的影响,结果见图 3。由图可见,在考察的反应压力范围内,随着反应压力的降低,EC 收率持续增大,当压力控制在 5 kPa 时,EC 收率达到最大,为 94.02%。这是因为该反应是一个体积增大的反应,提高体系真空度,可以及时转移反应产生的 NH_3 ,促进反应正向进行,有利于提高 EC 收率。但是真空度达到 3 kPa 时,受气液平衡的影响,体系中过量的乙二醇开始大量蒸发并冷凝回流,对应的平衡温度降低,EC 收率也将随之下降。因此,较为合适的压力为 5 kPa。

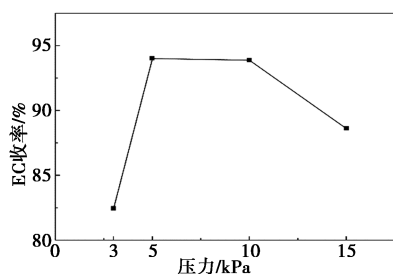


图 3 反应压力对反应的影响

2.5 反应时间对结果影响

在使用 $n(\text{Zn}) : n(\text{Al}) : n(\text{M}) = 3 : 1 : 0.5$ 的 Zn-Al-M 催化剂、反应温度 160°C 、乙二醇与尿素摩尔比 1.35 : 1、压力 5 kPa、催化剂用量为体系质量的 1.5%、转速 500 r/min 的条件下,考察了反应时间对 EC 收率的影响,结果可见图 4。由图 4 可知,反应

时间太短时反应体系中由于还有未反应的中间产物氨基甲酸乙二醇酯(HEC),EC 收率较低;随着反应时间逐渐增加,EC 的收率逐渐增加,在 2.75 h 时,EC 收率最大,为 94.12%;进一步延长反应时间,EC 收率呈现下降趋势,当反应时间为 4 h 时,EC 收率仅 86.75%。因为 EC 在反应中会发生分解,当反应时间过长时,EC 的生成因为原料的消耗不再增加,而分解反应还在发生,导致 EC 收率降低。因此,最适宜的反应时间为 2.75 h。

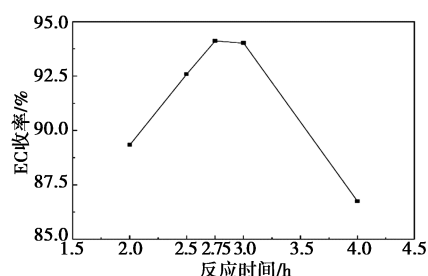


图 4 反应时间对反应的影响

2.6 重复性实验

重复使用性是评价催化剂的指标之一。反应结束后,将催化剂和反应液通过抽滤分离,用无水乙醇清洗得到固体催化剂,并进行干燥处理,在 550°C 下进行 4 h 焙烧回收,得到再生催化剂。催化剂重复使用结果如图 5 所示。可以看出, $n(\text{Zn}) : n(\text{Al}) : n(\text{M}) = 3 : 1 : 0.5$ 的催化剂经历 4 次反应,EC 收率基本不变;在第三次使用时催化剂活性最高,此时 EC 收率为 94.16%;第四次使用时催化剂的反应活性稍微下降,为 93.89%。因此,Zn-Al-M 催化剂在 4 次循环使用中活性基本不变。

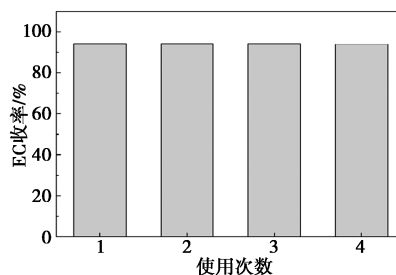
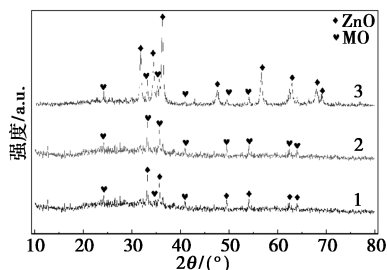


图 5 催化剂重复使用性

2.7 XRD 测试

由图 6 可知,未使用过的 ZnAlM 催化剂的 XRD 图谱中出现了 ZnO 和 MO 的衍射峰,反应后未再生催化剂的图谱中仅有 MO 的衍射峰,这是因为反应前期 ZnO 与 HNCN 和 NH_3 形成 $\text{Zn}(\text{NCO})_2(\text{NH}_3)_2$,随着系统中 NH_3 的不断减少, $\text{Zn}(\text{NCO})_2(\text{NH}_3)_2$ 不能稳定存在,最终以 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnCO_3 和 $\text{Zn}(\text{NCO})_2$

混合物的形式存在^[21]。再生催化剂的图谱中重新出现了 ZnO 的衍射峰,这是由于锌混合物在高温煅烧下分解重新产生了 ZnO。对 550℃ 下再生后的催化剂,ZnO 和 MO 的衍射峰强度都有不同程度的提高。



1—新鲜催化剂;2—反应后催化剂;3—再生后催化剂

图 6 Zn-Al-M 催化剂的 XRD 谱图

3 结论

通过机械研磨法制备了 Zn-Al-M 催化剂,优化了尿素醇解合成碳酸乙烯酯反应条件,最终确定在反应温度 160℃、使用摩尔比 $n(\text{Zn}) : n(\text{Al}) : n(\text{M}) = 3 : 1 : 0.5$ 的 Zn-Al-M 催化剂、乙二醇与尿素摩尔比为 1.35 : 1、压力 5 kPa、催化剂用量为体系总质量的 1.5%、反应时间为 2.75 h、转速 500 r/min 的条件下,EC 收率最高,达到 94.12%。在重复使用 4 次后,Zn-Al-M 催化剂反应活性基本不变。与 ZnAl 催化剂相比,Zn-Al-M 催化剂将 EC 收率由 89.28% 提高到 94.12%,说明 M 与 Zn 有协同作用。

参考文献

- [1] Samuilov A Y, Valeev A R, Balabanova F B, *et al.* Thermal transformations of urea in ethylene glycol: III. Transformation of 2-hydroxyethyl carbamate into ethylene carbonate[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2015, 51(6): 836-841.
- [2] Schaffner B, Schaffner F, Verevkin S P, *et al.* Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(8): 4554-4581.
- [3] Edler M, Mostegel F H, Roth M, *et al.* Enhancing the stability of UV-curable thiol/vinyl carbonate resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(24).
- [4] Jiang Z Z, Wang H Y, Zheng R R, *et al.* Preparation and catalytic performance of supramolecular ionic liquid catalyst[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2022, 95(3): 430-435.
- [5] Giardi C, Lapinte V, Nielloud F, *et al.* Synthesis of polyoxazolines using glycerol carbonate derivative and end chains functionalization via carbonate and isocyanate routes[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(18): 4027-4035.
- [6] Yang Y, Xiong J, Lai S B, *et al.* Vinyl ethylene carbonate as an effective SEI-forming additive in carbonate-based electrolyte for lithium-metal anodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(6): 6118-6125.
- [7] Shukla K, Srivastava V C. Synthesis of organic carbonates from alcoholysis of urea: A review[J]. *Catalysis Reviews*, 2017, 59(1): 1-43.
- [8] Lu X B, He R, Bai C X. Synthesis of ethylene carbonate from supercritical carbon dioxide/ethylene oxide mixture in the presence of bifunctional catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 186(1/2): 1-11.
- [9] Kim D W, Kim C W, Koh J C, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate from ethylene carbonate and methanol using immobilized ionic liquid on amorphous silica[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16(3): 474-478.
- [10] Dani A, Groppo E, Barolo C, *et al.* Design of high surface area poly(ionic liquid)s to convert carbon dioxide into ethylene carbonate[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3(16): 8508-8518.
- [11] 刘阳庆, 韩粉女, 许琦. 环状碳酸酯的绿色合成方法[J]. *化工管理*, 2021, (32): 15-16.
- [12] 李晓翔, 严文荣, 余章学, 等. 碳酸乙烯酯生产工艺及市场分析[J]. *当代化工研究*, 2022, (14): 48-51.
- [13] 吴雪梅, 丁同梅, 赫崇衡, 等. 尿素醇解法合成碳酸乙烯酯[J]. *化工进展*, 2016, 35(10): 3263-3266.
- [14] An H, Zhang G, Zhao X, *et al.* Preparation of highly stable Ca-Zn-Al oxide catalyst and its catalytic performance for one-pot synthesis of dimethyl carbonate[J]. *Catalysis Today*, 2018, 316: 185-192.
- [15] An H, Ma Y, Zhao X, *et al.* Preparation of Zn-Al oxide catalyst and its catalytic performance in propylene carbonate synthesis from urea and propylene glycol on a fixed-bed reactor[J]. *Catalysis Today*, 2016, 264: 136-143.
- [16] Wei Y S, Phillip S G. A process for preparing alkylene carbonates: EP 19910301078[P]. 1991-08-28.
- [17] Li Q, Zhao N, Wei W, *et al.* Catalytic performance of metal oxides for the synthesis of propylene carbonate from urea and 1,2-propanediol[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2007, 270(1/2): 44-49.
- [18] Gao Z W, Wang S F, Xia C G. Synthesis of propylene carbonate from urea and 1,2-propanediol[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2009, 20(2): 131-135.
- [19] 陈小朋, 刘世钰, 沈卫华, 等. Zn-Al 混合氧化物催化尿素醇解合成碳酸乙烯酯的研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(10): 101-104, 110.
- [20] 郝先库, 张瑞祥, 马显东, 等. 从碳酸钡和碱式碳酸锌固体混合物中溶解碱式碳酸锌的方法, CN 106435225A[P/OL]. 2017-02-22.
- [21] Wang J, Chen Y, Shen W, *et al.* The role of zinc oxide in carbonylation of ethylene glycol to ethylene carbonate with urea: A precursor for homogeneous catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 89: 52-55. ■