

常压气相羰基化合成碳酸二乙酯

苏跃华¹ 姜玄珍²

(1. 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062; 2. 浙江大学化学系, 杭州 210027)

摘要:用积分反应器在固定床连续流动反应体系中进行 CO 气相催化合成碳酸二乙酯。研究了以各种活性炭为载体的钯催化剂、催化剂浸渍方法和不同催化剂组成对合成碳酸二乙酯催化活性和选择性的影响, 得到了有发展前景的催化剂。结果表明, 以逐滴浸渍法, 使用 M₃ 为助催化剂, 反应温度 105 ~ 120℃ 时, 催化剂有较好的活性和选择性。

关键词:碳酸二乙酯; 活性炭; 催化活性; 钯

中图分类号: TQ225.24

文献标识码: A

Atmospheric vapor-phase carbonylation synthesis of diethyl carbonate

SU Yue-hua, JIANG Xuan-zhen

(1. School of Chemistry and Material Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;

2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 210027, China)

Abstract: The catalytic synthesis of diethyl carbonate in carbon monoxide vapor phase was conducted in the fixed-bed continuous flow system by using an integral reactor. Effects of palladium catalyst supported on different types of active carbon, impregnation methods of catalysts and different catalyst components on the catalytic activity and selectivity of diethyl carbonate were also studied. Catalysts with bright development prospect were developed. Results showed that catalysts made by drip dipping at a temperature of 105 - 120℃ with M₃ as assistant catalyst had the best properties.

Key words: diethyl carbonate; active carbon; catalytic activity; palladium

碳酸二乙酯(DEC)是一种重要的有机化工原料,可用于合成农药如脱叶灵,医药如喹啉酮衍生物,中间体 3-氧硫代羧酸酯,还可用于电子管阴极的镀层^[1~5]。传统的生产碳酸二乙酯的方法为:无水乙醇与光气反应生成氯甲酸乙酯,氯甲酸乙酯继续与乙醇反应生成碳酸二乙酯,然后经水洗蒸馏制成,因为碳酸二乙酯生产中使用光气为原料,因此生产时需注意设备密闭及保持通风良好,反应过程中又有大量的盐酸产生,对设备有腐蚀作用,因而对设备的要求较高^[1]。

笔者以催化合成碳酸二甲酯和草酸二乙酯(DEO)为基础,进行常压气相羰基化合成碳酸二乙酯^[6,7]。

此反应可在常压较低温度下进行,而研究出反应活性高、选择性好的催化剂是实现此反应的关键,有关的文献很少,至今未见用此方法合成 DEC 报道。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂用浸渍法制备,先配制一定浓度的 PdCl₂ 溶液,如 0.012 g/ml,称取 1 g PdCl₂,用 20 ml HCl(盐酸与水的体积比为 1:1)加热溶解 PdCl₂,然后稀释至 50 ml 容量瓶中;将催化剂载体浸入 PdCl₂ 溶液和助剂溶液的混合液,然后烘干备用。所制备的催化剂均含质量分数为 2.5% 的 Pd 和 1% 的其他金属。

1.2 亚硝酸乙酯的发生

将 140 g NaNO₂ 装入 1 000 ml 三口烧瓶中,加入 110 ~ 140 ml H₂O,并加入 110 ~ 120 ml C₂H₅OH,且不断摇动,使 3 种物质充分混合。由恒压漏斗滴入硫酸,反应过程中不断搅拌以使反应均匀^[8]。

1.3 合成反应

反应气流量比为 2:1,即 CO 为 100 ml/min, C₂H₅ONO 为 50 ml/min。催化剂质量为 3 ~ 6 g,催化

剂经氢气在 300℃ 以上还原预处理后,降低至反应温度,让亚硝酸乙酯和 CO 混合气流通入催化反应器中,流程见图 1。

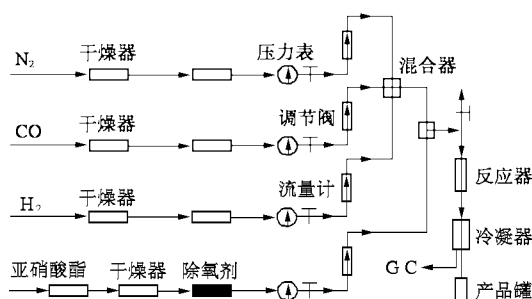


图 1 催化反应的流程示意图

此反应可在常压下进行,反应温度一般为 80 ~ 120℃;温度超过 130℃,亚硝酸乙酯就会分解;因此反应温度最高为 120℃。

1.4 分析检测和数据处理

碳酸二乙酯的制备方法、检测手段和数据处理等与催化合成碳酸二甲酯和草酸二乙酯基本上一致^[9,10]。用微量进样器抽取一定量的液体或气体于 1102G-FID(柱 PEG-20000)色谱上进行分析。

2 结果和讨论

2.1 载体的影响

表 1 载体对碳酸二乙酯的影响

催化剂编号	催化剂载体	活性/ $g \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$	DEO 质量分数/%	DEC 质量分数/%
DEC9807	活性氧化铝	无产品	—	—
DEC9808	山西活性炭	259	6.7	85.1
DEC9809	椰壳活性炭	73	10.4	81.2
DEC9810	净化活性炭	42	12.8	82.7

笔者研究了载体对合成碳酸二乙酯的影响,结果表明,山西活性炭对碳酸二乙酯具有较高的活性和选择性,如表 1(温度为 112℃)。

合成碳酸二乙酯的反应实际上是一个复杂反应,除生成碳酸二乙酯,还有许多其他副产物如生成草酸二乙酯。

2.2 浸渍方法的影响

选定山西活性炭为载体以后,进一步探索催化剂制备方法对催化剂活性及选择性的影响,如表 2。由表 2 可知,同样的载体,采用直接浸渍方法比采用逐滴浸渍方法制备的催化剂活性和选择性都要差一些。由于采用逐滴法制备的催化剂上钯晶粒相对较

细,因此应采用比表面积较高的物质作载体,从而使载体上的金属晶粒较细^[9]。由表 1 也可得到佐证,因为用活性氧化铝作载体几乎得不到产品。

表 2 浸渍方法对合成碳酸二乙酯的影响

催化剂编号	浸渍方法	活性/ $g \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$	DEO 质量分数/%	DEC 质量分数/%
DEC9804	直接浸渍法	57	17.7	73.3
DEC9805	逐滴浸渍法	98	1.9	92.3

2.3 助催化剂的影响

为选用较合适的助催化剂,以山西活性炭为载体作了如下实验,如表 3。可知添加 M_3 的催化剂有较高的活性与选择性。

表 3 助催化剂对催化剂活性及选择性的影响

催化剂编号	催化剂配方	活性/ $g \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$	DEO 质量分数/%	DEC 质量分数/%
DEC9801	2.5% Pd + 1% M_1	156	27.8	60.0
DEC9804	2.5% Pd + 1% M_2	57	17.7	73.3
DEC9811	2.5% Pd + 1% M_3	205	5.0	83.4

2.4 温度的影响

反应温度对催化剂活性及选择性的影响,见表 4。结果表明反应温度低于 105℃,碳酸二乙酯的活性随反应温度的升高而增大;选择性随温度升高逐渐提高,温度超过 112℃,选择性才有所下降。因此,反应温度应控制在 105 ~ 112℃ 以内。

表 4 温度对合成碳酸二乙酯的影响

反应温度/℃	活性/ $g \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$	转化率/%	DEO 质量分数/%	DEC 质量分数/%
98	102	21.89	12.09	76.56
105	205	25.6	8.53	80.06
112	179	23.16	4.97	83.56
120	128	22.08	6.12	82.43

3 结论

用固定床连续流动反应体系研究了 CO 气相催化合成碳酸二乙酯,反应是在各种不同的活性炭为载体钯催化剂进行的。结果表明,以椰壳活性炭、净化活性炭和山西活性炭为载体的催化剂活性对比,发现以山西活性炭为载体的催化剂有较高的活性;浸渍方法的影响研究表明,以逐滴浸渍法为好;对助催化剂的研究说明以 M_3 为助催化剂的催化剂有较高的活性;为得到较高的活性和选择性,反应温度应在 105 ~ 112℃ 以内。

(下转第 36 页)

