

由二氧化碳出发合成有机碳酸酯

王书明 江琦

(华南理工大学化工系, 广州 510640)

摘要:对以二氧化碳为原料合成有机碳酸酯的环氧路线、酯交换和直接合成方法作了综合评述,认为直接合成是最佳的合成路线。碳酸酯的直接合成可在均相及多相催化体系中进行,负载金属、金属甲氧基化合物及碱均可作为催化剂。直接法研究的关键在于高性能催化剂的开发、由二氧化碳对金属-氧键插入反应导致的催化循环的构筑及耦合反应的应用。

关键词:二氧化碳;有机碳酸酯;合成;直接法;环氧化;酯交换

中图分类号:TQ225.52;TQ223.27

文献标识码:A

Synthesis of organic carbonates from carbon dioxide

WANG Shu-ming, JIANG Qi

(Department of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Studies on the synthesis of organic carbonates from carbon dioxide including epoxidation, ester interchange and direct method are reviewed. It is pointed out that the direct method is the optimal synthesis route. The direct synthesis of carbonates can be carried out both in homogeneous and heterogeneous catalytic systems. Supported metals, metal methoxides and bases can all be used as catalysts. Key points in the research of the direct method include the development of high-effect catalysts, the design of catalytic cycle caused by the insertion of carbon dioxide into metal-oxygen bond and the application of coupling reaction.

Key words: carbon dioxide; organic carbonate; synthesis; direct method; epoxidation; ester interchange

1 概述

随着现代工业的发展以及地表植物的破坏,人类向大气中排放的 CO_2 与日俱增。 CO_2 是绿色植物光合作用不可缺少的气体,但同时又是主要的温室气体。世界各国对 CO_2 的治理转化研究一直没有放松。同时,人们也清楚地认识到,工业愈发展,对石油、天然气、煤等自然资源的需求就愈多,而这些资源都是非再生性的,随着不断的开采已逐渐枯竭。 CO_2 作为一种可循环利用的碳资源,其储量比煤、石油、天然气的总和还多。因此,将 CO_2 作为有机化工的起始原料,既解决了环境问题,又开发了新的碳资源,是一举两得的好办法。

有机碳酸酯是一类用途广泛的化学品,其中碳酸二甲酯(DMC)是一种新型的绿色化学产品,它含有羰基、甲基、酰基,既可以代替剧毒的光气作羰基

化剂,又可以代替剧毒且致癌的硫酸二甲酯(DMS)作甲基化剂;同时,碳酸二甲酯又是一种性能优良的溶剂,其高含氧量(质量分数为 53.3%)则使之成为燃油添加剂甲基叔丁基醚(MTBE)的环保型替代品。研究发现,与 MTBE 相比,DMC 作为燃油添加剂对增加燃烧值及减少排放物更为有利。另外,DMC 作为一种合成聚碳酸酯的低毒原料更是受到人们的青睐。碳酸乙烯酯(EC)是一种性能优良的有机高沸点溶剂,广泛用于塑料、高分子合成及电介质等。碳酸丙烯酯(PC)具有优良的脱碳性能,如脱除合成氨变换气和天然气中的 CO_2 ,使其更多地被用于气体净化方面。碳酸二苯酯(DPC)是一种无毒的有机溶剂,同时也是合成许多重要有机化合物和高分子材料的原料,特别是近年来开发出由 DPC 和双酚 A 合成聚碳酸酯的方法,代替了剧毒的光气法,使得 DPC 更加受到人们的关注。

收稿日期:2001-09-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20072005)

作者简介:王书明,男,1977年生,硕士生;江琦,男,1964年生,博士,副教授,硕士生导师,从事催化及有机化工研究。

以 CO_2 为原料合成有机碳酸酯同时具有开发新碳源和减少温室气体排放双重意义,表现出诱人的工业前景。目前合成碳酸酯的方法有光气法、醇钠法和氧化羰基法。光气法和醇钠法由于所用的原料为剧毒的光气和卤代烷烃而正被淘汰。而氧化羰基法所用原料为一氧化碳、氧气和甲醇,要求昂贵的造气过程,成本较高。相比之下,以 CO_2 为原料的合成路线表现出明显的优势。

2 合成方法

由 CO_2 合成碳酸酯的方法很多,按照合成反应体系可以分为与醇反应和与环醚反应。

2.1 CO_2 与醇合成链状碳酸酯

CO_2 可以和甲醇、乙醇等醇类反应生成相应的链状碳酸酯,如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等。该反应既可以在液相下进行,也可以在气相中进行。

2.1.1 液相法

目前研究较多的是在液相状态下合成 DMC。该法以高压反应釜为反应装置,即取一定量的催化剂和液体甲醇混合于反应釜中,充以一定压力的 CO_2 ,升温搅拌反应,得到相应目标产物 DMC。

Lee 等人^[1]用分子筛负载铜作催化剂,由甲醇、 CO_2 和氧气在液相状态下合成 DMC,发现 DMC 转化率较高,反应的温度、压力对结果影响很大。

Kilink 等人^[2,3]以有机锡化合物作催化剂,由 CO_2 和甲醇合成 DMC。另外,在其进一步的实验中,发现助催化剂的加入能促进 DMC 产率的增加。

Fang 等人^[4]使用一系列碱催化剂由 CO_2 合成 DMC,结果表明碱金属碳酸盐催化活性较好,而碘甲烷对此反应的进行有决定作用。该实验还发现,当反应温度从 100°C 降至 80°C 时,DMC 的产率不变,而副产物二甲醚产率急剧下降。可见降低反应温度有利于抑制副产物的产生。

江琦等人^[5,6]以镁粉和 CO_2 、甲醇反应,认为镁粉先与甲醇生成甲醇镁,然后 CO_2 以正常方式插入甲醇镁生成中间物种,中间物种再与甲醇反应生成 DMC。实验表明,甲醇与 CO_2 的反应会生成水,如果加入吸水剂,会使反应继续向右进行,增加转化率。 N_2 的加入也会使 CO_2 的转化程度提高,其主要原因在于超临界状态的影响。

房鼎业等人^[7]通过试验发现镁粉的催化效果优于钙粉,而铝粉无催化活性。在反应条件的选择上,发现当反应压力在 7.5 MPa 附近时,DMC 的产率最

大,这与 CO_2 在此压力下为超临界状态是分不开的。因为 CO_2 是一种惰性极强的分子,没有极性,当其处于超临界状态时, CO_2 的极性发生改变,而且扩散能力大为改善,混合更为充分,这些对于 CO_2 分子的活化都极为有利。此反应的温度不宜过高,当温度超过 180°C 时 DMC 的产率有所下降,这与 DMC 在高温下的分解有关。

曹发海等人^[8]在超临界压力下用 CO_2 合成 DMC,得到同样的结论,即当压力在 CO_2 超临界压力附近时,DMC 的产率最大。其用碳酸钾与碘甲烷作催化剂,并提出反应机理为甲醇在碳酸钾的作用下分解为 CH_3O^- 和 H^+ ,然后 CO_2 插入 CH_3O^- 生成 $[\text{CH}_3\text{O}^-(\text{CO})\text{O}]^-$,其和 H^+ 在碘甲烷作用下生成 DMC 和 HI,最后是碘甲烷的复原。

Toshiyasu 等人^[9,10]认为直接合成反应生成的水会将催化剂和碳酸酯分解,他们以二丁基锡二甲醇盐为催化剂,使乙缩醛与超临界 CO_2 反应,反应无水生成。将甲醇的脱水衍生物三甲基原乙酸酯与 CO_2 反应也可实现碳酸酯的合成,反应温度 180°C ,DMC 的产率达 70% 。丙酮缩二甲醇也能和 CO_2 直接作用,在丁基锡二甲醇盐催化作用下,当反应压力为 200 MPa 时,在 180°C 下反应 24 h ,DMC 的产率达到 88% 。

2.1.2 气相法

DMC 直接合成反应也可在气相条件下进行。钟顺和等人^[11~13]在微型催化反应实验装置上进行了气相催化反应合成 DMC 的研究,所用催化剂为负载了 Cu-Ni 合金的双金属催化剂。载体为 Mo-SiO_2 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$,用红外光谱测定催化剂表面,发现 CO_2 存在 4 种吸附态:① CO_2 与载体发生相互作用形成单齿碳酸盐吸附态;② CO_2 分别在 Cu、Ni 位上形成线式吸附态;③ CO_2 在 Cu、Ni 上的剪式吸附态;④ CO_2 在 Cu、Ni 位上的卧式吸附态。而只有卧式吸附态有活性。甲醇分子在与催化剂中的载体表面作用后,在羟基处发生解离形成解离吸附态。提出反应机理为,在 Cu-Ni 合金催化剂的表面存在 3 类活性中心,即金属位 Cu-Ni、Lewis 酸位 M^{n+} 和 Lewis 碱位 $\text{M}=\text{O}$ (M 表示载体中的金属组分,如 Mo、Zr 和 V), CO_2 在金属位与 Lewis 酸位作用下生成卧式吸附态并发生解离,甲醇在 Lewis 酸位和 Lewis 碱位的作用下发生解离,解离产物相互作用生成 DMC。实验结果表明,Cu-Ni 负载型催化剂有较高的催化活性,总碳转化率在 8% 左右。目前研究工作以寻找更好的金属氧化物载体为主。

2.1.3 发展趋势

以 CO₂ 为原料直接合成碳酸酯是一个有着广阔发展前景的课题。近年来,国内外学者均做了大量工作,但该反应的低转化率成为其工业化的主要障碍。

赵天生等人^[14]用基团贡献法计算了 DMC 的热力学数据,发现在 0~800℃,0.1 MPa 范围内,由 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应的吉布斯自由能均为正值,即使加压至 10 MPa,CO₂ 在 25℃ 时的转化率也只有 8%,说明该反应进行程度很小,或几乎不能进行。因此,若想实现 DMC 的直接合成,最好的办法是引入第三物种,设计耦合反应以改变反应历程。

何永刚等人^[15]通过一系列实验,发现 K₂CO₃ 负载后,并未使 DMC 的转化率增加,这与在固体碱催化反应中,固体碱负载后由于活性位的增加会使反应活性上升相矛盾,甚至当负载 K₂CO₃ 的催化剂焙烧后产生像 K₂O 这样强度很高的碱位,对 DMC 的合成仍无活性。他们得出结论认为,K₂CO₃ 是作为反应物种参加反应而非催化剂,而且反应后残留固体的 X-射线衍射表明只有 KI 的晶相,更证明了 K₂CO₃ 不是催化剂,而是直接参与了反应,并认为固体碱如 K₂CO₃ 是组成了一个耦合反应,带动了目标反应的进行。

CO₂ 是碳的最终氧化态,是惰性小分子,使其直接与甲醇反应非常困难,碳酸酯直接合成的关键在于 CO₂ 的活化。研究发现,CO₂ 对含有 M—X(M 为金属,X 为非金属)键的化合物可以发生插入反应,当 CO₂ 对形如 M—OR 的化合物进行插入时,就可以得到含有碳酸酯和金属碳酸盐双重结构的反应中间物^[16],该中间物和甲醇进一步反应可得到碳酸酯。因此,在反应体系中引进金属氧键,有利于 CO₂ 的活化乃至碳酸酯的生成。

CO₂ 是弱酸性的分子,易与强碱性物质反应。实验表明,强碱的引入对 CO₂ 的活化有着关键性的作用,活化后生成的中间物在甲基化剂的作用下可生成碳酸酯。这也是实现耦合反应的有效途径。

2.2 CO₂ 与环醚合成碳酸酯

由 CO₂ 与环醚合成环状碳酸酯的反应,比 CO₂ 与醇合成碳酸酯的反应要容易进行得多,目前已实现工业化。

2.2.1 碳酸乙烯酯的合成

环氧乙烷和 CO₂ 可直接合成碳酸乙烯酯,即将环氧乙烷和 CO₂ 按一定比例加入高压反应釜,在一

定温度和压力下可制得碳酸乙烯酯。曾有人报道过用碱金属卤化物与冠醚的络合物作催化剂,反应条件较温和,但冠醚价格昂贵。唐占忠等人^[17]将碱金属的卤化物与聚乙二醇(PEG)制成均相络合催化剂,发现其有良好的催化活性,碳酸乙烯酯的收率在 99% 左右,反应条件较为温和,反应温度为 120~140℃,反应压力为 2.5~3.0 MPa,工业化前景十分广阔。许智慧等人^[18]合成了一系列的双金属配合物,如 Fe-Hg、Fe-Cd,研究了此类化合物对 CO₂ 合成碳酸乙烯酯的催化活性,结果表明双金属配合物的催化活性明显优于单金属催化剂的活性。但是双金属催化剂的制备较繁琐。

2.2.2 碳酸丙烯酯的合成

反应也是在高压反应釜内进行,在一定温度、压力下,由 CO₂ 和环氧丙烷直接合成。但加压法反应压力(7~8 MPa)及温度(180~260℃)都较高,国内外正在寻找更好的催化剂以使反应条件趋于温和。唐占忠等人^[19]利用自己研究的催化剂,使反应压力降至 3.0 MPa,而产率达 98%。朱宏等人^[20]制备了单组分与双组分催化剂,发现具有相转移性质的催化剂活性要高。在双组分催化剂中,以 KI/PEG 催化剂活性最好,甚至当反应温度为 100℃,压力在 2 MPa 时,转化率仍达到 75%。

2.3 酯交换法合成链状碳酸酯

由 CO₂ 和环氧化合物合成出的环状碳酸酯,可以进一步和醇进行酯交换反应,生成链状碳酸酯,这也是一条合成碳酸酯的方法。酯交换法生产碳酸酯主要集中在 DMC 的合成上,首先 CO₂ 和环氧丙烷生成碳酸丙烯酯,碳酸丙烯酯再和甲醇进行酯交换,得到目标产物 DMC。由于碳酸丙烯酯是一个五元环结构的环状碳酸酯,比较活泼,和甲醇的反应较易进行,所用催化剂一般为碱性化合物。

3 结论

通过 CO₂ 合成有机碳酸酯是合理利用 CO₂ 的有效途径,碳酸酯的直接合成则表现出潜在的工业化前景。加紧对 CO₂ 化学的研究,进一步探讨 CO₂ 活化及利用的方法,无疑是一项十分有意义的工作。

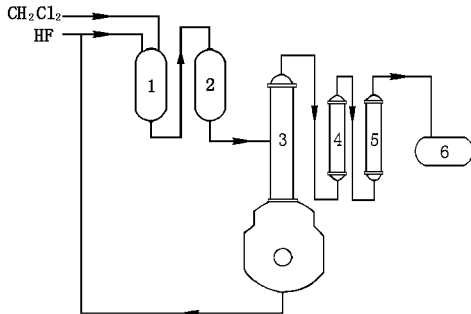
参考文献

- [1] Lee M Y, Park D C. Alkyl carbonate synthesis by new catalytic system [J]. Stud Surf Sci Catal, 1991, 66(5): 631~640

(下转第 22 页)

应压力。

CH₂F₂ 的主要工艺流程见图 1^[9~12]。



1—预混器;2—反应器;3—冷凝分离塔;
4—水洗塔;5—碱洗塔;6—储气柜

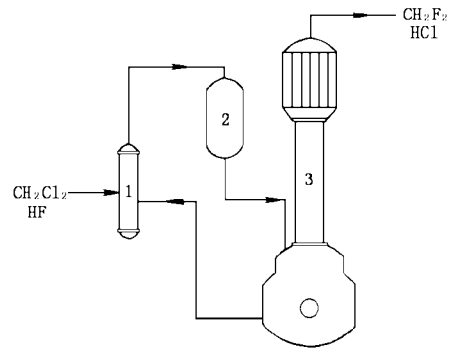
图 1 二氟甲烷合成工艺流程图

将 CH₂Cl₂ 和 HF 在预混器中预热,预混后的原料进入反应器,反应后物料流入冷凝分离塔分离,塔底分离出 CH₂Cl₂ 和 CH₂FCl 和 HF,循环至预混器,塔顶分离出 CH₂F₂ 和 HCl,经过水洗塔和碱洗塔,除去 HCl,最后将含有水分的粗品 CH₂F₂ 储存于储气柜。

1.1 浙江化工研究院工艺流程

浙江化工研究院工艺流程如图 2^[13]。其工艺特点:一是变常压反应为加压反应;二是在反应器后增

加了冷凝分离器。



1—预混器;2—反应器;3—冷凝分离器

图 2 浙江化工研究院二氟甲烷工艺流程图

加压反应有利于反应向正方向进行,因而有利于提高 CH₂Cl₂ 的转化率和 CH₂F₂ 的选择性,在相同的空速和料比时,可以采用比常压时较低的反应温度,从而大幅度延长催化剂寿命。在 ZnF₂-CrF₃ 催化作用下合成 HFC-32 的结果也表明^[8],反应温度越高,反应速度越快,转化率也越高。但是,温度升高,反应速度加快,催化剂积炭速度也随之加快,导致催化剂寿命大幅度缩短;反应温度降低,CH₂Cl₂ 转化为 CH₂F₂ 的速度减慢,但催化剂积炭速度也相应减少,催化剂寿命可以延长。

(上接第 20 页)

[2] Kizlink J P. Preparation of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of organotin compounds[J]. Collect Czech Chem Commun, 1994, 59(9): 2116 ~ 2118

[3] Kizlink J P. Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol in the presence of Sn(IV) and Ti(IV) alkoxides and metal acetates[J]. Collect Czech Chem Commun, 1995, 60(4): 687 ~ 692

[4] Fang S, Fujimoto K. Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base[J]. Appl Catal, 1996, 142(1): 1 ~ 3

[5] 江琦,林齐合,黄仲涛. 甲醇镁作用下的碳酸二甲酯直接合成[J]. 华南理工大学学报, 1996, 24(12): 49 ~ 43

[6] 江琦,李涛,刘峰. 添加剂在碳酸二甲酯水解反应的研究[J]. 应用化学, 1999, 16(5): 115 ~ 116

[7] 房鼎业,曹发海,刘殿华,等. 超临界条件下 CO₂ 与 CH₃OH 的催化酯化[J]. 燃料化学学报, 1998, 26(2): 170 ~ 174

[8] 曹发海,刘殿华,柯思明,等. 超临界 CO₂ 与甲醇直接合成碳酸二甲酯[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(3): 248 ~ 250

[9] Toshiyasu Sakakura, Satito, Makoto Okano, et al. Selective conversion of carbon dioxide to dimethyl carbonate by molecular catalysis[J]. J Org Chem, 1998, 63: 7095 ~ 7096

[10] Toshiyasu Sakakura, Jun-Chul Choi, Yuko Satito, et al. Metal-catalyzed dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and acetals[J]. J Org

Chem, 1999, 64: 4506 ~ 4508

[11] 钟顺和,黎汉生,王建伟,等. CO₂ 和 CH₃OH 直接合成碳酸二甲酯用 Cu-Ni/V₂O₅-SiO₂ 催化剂[J]. 物理化学学报, 2000, 16(3): 226 ~ 231

[12] 钟顺和,黎汉生,王建伟,等. CO₂ 和 CH₃OH 直接合成碳酸二甲酯用 Cu-Ni/ZrO₂-SiO₂ 催化剂[J]. 催化学报, 2000, 21(2): 117 ~ 120

[13] 钟顺和,黎汉生,王建伟,等. 用二氧化碳和甲醇直接合成碳酸二甲酯的研究[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(6): 51 ~ 55

[14] 赵天生,韩怡卓,孙予罕. 甲醇和 CO₂ 合成碳酸二甲酯体系的热力学分析[J]. 天然气化工, 1998, 23(5): 52 ~ 55

[15] 何永刚,淳远,朱建华,等. 固体碱在二氧化碳-甲醇法合成碳酸二甲酯反应中的作用[J]. 无机化学学报, 2000, 16(3): 477 ~ 483

[16] Yin X, Moss J R. Recent developments in the activation of carbon dioxide by metal complexes[J]. Coord Chem Rev, 1999, 181: 27 ~ 59

[17] 唐占忠,陈彦,金子林,等. 碳酸乙烯酯的合成研究[J]. 石油化工, 1996, 25(6): 409 ~ 413

[18] 许智慧,匡善明,夏勇德,等. 异核双金属配合物的合成及催化性能的研究[J]. 南开大学学报(自然科学版), 1996, 29(3): 19 ~ 23

[19] 唐占忠,陈彦,瞿志坚,等. 用新型催化剂合成碳酸丙烯酯与条件优化[J]. 工业催化, 1996(3): 23 ~ 26

[20] 朱宏,陈立班,江英彦. 均相催化剂催化合成碳酸丙烯酯[J]. 天然气化工, 1997, 22(1): 9 ~ 12