

双组分催化剂作用下的 碳酸二甲酯直接合成

王书明 江琦

(华南理工大学化工系, 广州 510640)

摘要:在双组分催化剂的作用下,由 CO_2 、甲醇和环氧烷烃直接合成碳酸二甲酯(DMC)。研究了反应条件对反应的影响,得到最佳反应条件为:反应时间 2 h,温度 160°C ,加入无机碱 7.5 g 和 Lewis 酸 5.0 g,在此条件下 DMC 的收率达 11.75%。通过改变催化剂组成研究了反应机理。

关键词:碳酸二甲酯;催化剂;环氧烷烃;二氧化碳

中图分类号:TQ225.52

文献标识码:A

Direct synthesis of dimethyl carbonate by a two-component catalyst

WANG Shu-ming, JIANG Qi

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

Abstract: Dimethyl carbonate can be directly synthesized from CO_2 , methanol and epoxide by using a two-component catalyst. Influences of reaction conditions on the yield of DMC were studied, and the optimal conditions were gotten as follows: reaction time 2 h, temperature 160°C , 7.5 g alkali and 5.0 g Lewis acid, then the yield of DMC can reach 11.75%. Reaction mechanism was also studied by changing composition of the catalyst.

Key words: dimethyl carbonate; catalyst; epoxide; carbon dioxide

碳酸二甲酯(DMC)是一种新型的绿色化学品,可代替光气作羰基化剂,也可以代替硫酸二甲酯(DMS)作甲基化剂,在绿色化学方面有广阔的应用前景^[1]。另外 DMC 含氧量高达 53.3%,可以作为环保型车用汽油添加剂,在增加辛烷值、减少排放物等方面都要优于当前所使用的甲基叔丁基醚(MTBE)^[2]。而另一方面, CO_2 作为一种新的碳资源,其储量比煤、石油、天然气的总和还多。以 CO_2 合成有机碳酸酯,对于缓解碳源危机具有重要意义。

目前合成 DMC 的方法有光气法、甲醇氧化羰基化法、酯交换和直接法。光气法因使用剧毒的光气为原料而逐渐被淘汰;甲醇氧化羰基化法是目前生产 DMC 的主要方法,转化率高,反应条件温和,在日本及欧洲已先后工业化,但所用原料为 CO 、 O_2 和甲醇,这需要昂贵的造气设备来生产 CO ;酯交换反应

步骤复杂,分离步骤较多,使得该方法的成本很高。由甲醇和 CO_2 直接合成 DMC 是目前国内外研究较多的一个方法^[4~9],但该法合成 DMC 的产率很低,反应生成的水导致催化剂迅速失活,使得该方法难以工业化^[10]。在酯交换合成 DMC 的启发下,根据热力学数据的计算发现,在 CO_2 和甲醇体系中加入环氧烷烃,将环氧烷烃与二氧化碳和甲醇的作用耦合至 DMC 的直接合成中,对改变反应的热力学函数,促进 DMC 的生成十分有利。笔者在金属盐路易斯酸-无机碱双组分催化剂作用下,以环氧丙烷(PO)、甲醇和 CO_2 为原料一步直接合成 DMC,研究反应条件对直接合成的影响,并对反应机理进行探讨。

收稿日期:2002-03-04

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,从事催化和碳一化学的研究。

组分为催化剂,反应温度 160℃,结果见图 2。

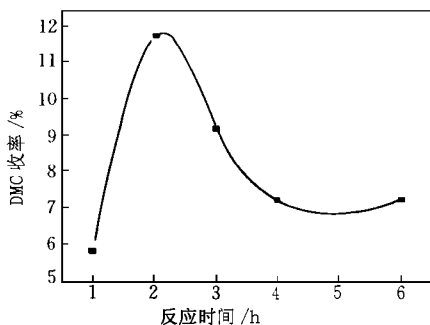


图 2 反应时间对 DMC 收率的影响

由图 2 可见,在反应的起始阶段,DMC 收率随反应时间的增加而升高,并在 2 h 达到最大值,随着反应时间的延长,收率逐渐降低。过长的反应时间易造成 DMC 的分解,反而降低了收率。

2.4 反应压力的影响

反应体系的压力是影响反应结果的重要因素。通过在体系中添加氮气的方法来改变体系压力,并考察了不同压力下的反应行为,以 LiCl-Na₂CO₃ 双组分为催化剂,反应时间 2 h,温度 160℃,结果见图 3。

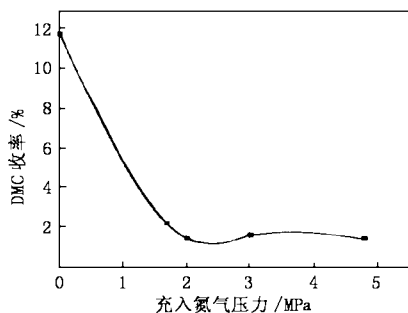


图 3 反应压力对 DMC 收率的影响

由图 3 可见,惰性气体氮气的加入使得 DMC 的收率急剧下降。DMC 合成的两步反应均属分子数减少的过程,体系压力的提高应有利于反应。这一实验现象可能是氮气的存在干扰了超临界 CO₂ 对反应组分的溶解作用,并相应减少了分子碰撞^[11]。进一步解释尚有待研究。

2.5 催化剂对反应的影响

在一定范围内,催化剂对反应结果也有影响,笔者对 LiCl-Na₂CO₃ 双组分催化剂的相对组成作了改变,并研究了这一因素对 DMC 合成的影响,结果见表 2。

当 Lewis 酸的加入量固定不变时,DMC 的收率随 Na₂CO₃ 加入量的增加而增加。当无机碱的加入

量固定时,DMC 的收率随 LiCl 加入量的增加而升高,并在 LiCl 加入量为 5.0 g 时达最高值,再增加 LiCl 的量,DMC 的收率急剧下降。这是因为实验所用的 LiCl 含有结晶水,与环氧丙烷发生加成水合反应,降低了目标产物 DMC 的收率,当 LiCl 添加量超过一定限度后,这一影响变得十分显著。当催化剂组成中无 LiCl 时,体系中仍有 DMC 生成,这是由于 Na₂CO₃ 中的 Na⁺ 也可在环氧烷烃的开环和环状碳酸酯的生成中起催化作用。

表 2 催化剂加入量对反应的影响

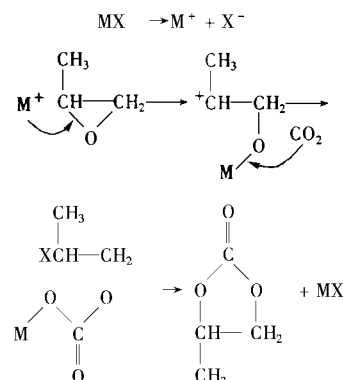
<i>m</i> (LiCl)/ g	<i>m</i> (Na ₂ CO ₃)/ g	PO 转化率/ %	DMC 选择性/ %	DMC 收率/ %
5	0	36.45	7.49	2.73
5	2.5	36.59	8.79	3.22
5	7.5	29.81	39.43	11.75
5	10	33.22	26.37	8.76
5	15	31.7	19.65	6.23
0	7.5	32.29	22.7	7.33
2.5	7.5	31.73	26.8	8.5
5	7.5	29.81	39.43	11.75
7.5	7.5	24.92	7.3	1.82

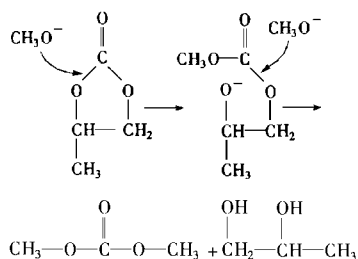
注:反应温度 160℃,反应时间 2 h。

2.6 反应机理

根据实验现象提出如下的反应机理: Lewis 酸催化剂先对环氧丙烷的 C—O 键进行亲电进攻,导致 C—O 键的断裂,金属离子和带负电性的氧负离子生成 M—O 键。然后二氧化碳对 M—O 进行插入反应,最后闭环生成具有五元环结构的环状碳酸酯。随后,甲醇在碱催化剂作用下,先生成甲氧基负离子,并对环状碳酸酯羰基上的碳原子进行亲核取代,导致 C—O 键的断裂,生成 DMC 和丙二醇。

该反应机理可图示如下:





3 结论

(1)在甲醇 CO₂ 体系中加入环氧烷烃可以使反应的吉布斯自由能大大降低,从而使一步合成 DMC 容易进行,提高了反应物的转化率。

(2)Lewis 酸-无机碱双组分催化剂对该耦合反应具有催化作用,无机碱的碱性越强,其催化活性越高,而 Lewis 酸性的影响并不明显。

(3)该反应的最佳反应条件为:反应温度 160℃,反应时间 2 h,无机碱加入量 7.5 g, Lewis 酸的加入量 5.0 g。

(4)环氧丙烷在 Lewis 酸的作用下开环,然后与 CO₂ 生成环状碳酸酯,在无机碱的催化作用下,环状碳酸酯与甲醇酯交换生成目标产物 DMC。

(上接第 29 页)

3 结论

(1)以氧化铝在微波条件下负载不同离子制得脱硫吸附剂,从静态吸附容量、净化度、环保等方面,选择铜离子、锌离子作为活性组分较为合适;

(2)测定了硫醇在脱硫吸附剂上的静态吸附平衡数据,在本文所测的浓度范围内,吸附容量与硫醇浓度呈线性关系: $q = 12.20C$; 在实验中得到了动态吸附数据,在本文条件下得到的透过时间、停留时间、净化度等可以为工业吸附床层高度的设计及吸附剂装填量的确定提供参考。

(3)对总硫的分析表明,该脱硫吸附剂具有净化汽油中硫醇和其他含硫化合物的双重作用。

参考文献

[1] 王基铭. 21 世纪我国炼油工业面临的挑战和对策[J]. 石油炼制

参考文献

- [1] Ono Y. Dimethyl carbonate for environmentally benign reactions[J]. Pure&Appl Chem, 1996, 68(2): 367 ~ 375
- [2] 方云进,肖文德,陆婉珍. 碳酸二甲酯作为汽油添加剂的应用研究[J]. 现代化工, 1998, 18(4): 20 ~ 22
- [3] 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(自然科学版), 1996, 24(12): 49 ~ 53
- [4] 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
- [5] 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
- [6] Lee M Y, Park D C. Alkyl carbonate synthesis by new catalytic system[J]. Stud Surf Sci Catal, 1991, 66(5): 631 ~ 640
- [7] Kizlink J, Pastucha. 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
- [8] Fang S, Fujimoto K. Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base[J]. Appl Catal, 1996, 142(1): L1 ~ L3
- [9] Toshiyasu Sakakura, Yuko Saito, Makoto Okano, et al. Selective conversion of carbon dioxide to dimethyl carbonate by molecular catalysis[J]. J Org Chem, 1998, 63: 7095 ~ 7096
- [10] 赵天生,韩怡卓,孙子罕. 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
- [11] 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

与化工, 1999, 30(5): 1 ~ 4

- [2] 徐志达,曾汉民,冯仰桥. 活性炭纤维的制备及其负载钴盐后脱除硫醇的性能[J]. 石油化工, 1999, 28(8): 520 ~ 523
- [3] 杨宝康,张继军,傅军,等. 汽油中含硫化合物脱除新技术[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(7): 36 ~ 39
- [4] 徐志达,曾汉民,陆耘. 吸附分离含硫化合物的进展[J]. 材料科学与化学, 1997, 15(4): 22 ~ 27
- [5] 邱晓林. 炼油厂液化石油气(LPG)脱硫醇技术新进展[J]. 河北化工, 1999(4): 7 ~ 10
- [6] 朱建华,王英,吴振,等. 环境友好新材料的开发:微波法研制固体强碱及其在油脱硫醇中的应用[J]. 无机化学学报, 2000, 16(3): 432 ~ 438
- [7] 田一光,李广钧,孙剑飞,等. La³⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 与 X 沸石的微波加热离子交换[J]. 化学研究与应用, 1997, 9(4): 360 ~ 365
- [8] 徐志达,陈冰,陈燕萍,等. 活性炭纤维用于汽油脱硫醇的研究(I)静态吸附[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(9): 12 ~ 14
- [9] 徐志达,陈冰,陈燕萍,等. 活性炭纤维用于汽油脱硫醇的研究(II)动态吸附[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(5): 42 ~ 45
- [10] 周宏标. 微量硫化氢和硫醇的微量测定法[J]. 湖北化工, 2000(5): 47 ~ 49