

无溶剂下负载离子液体催化合成碳酸丙烯酯

任占冬, 朱玉婵

(武汉工业学院化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘要:研究了在无溶剂条件下,利用负载型离子液体催化二氧化碳和环氧丙烷合成碳酸丙烯酯的反应。在 4 MPa、130℃ 反应 2 h 后, BMImBF₄ 离子液体催化活性要远大于 KI 的催化活性。BMImBF₄/SiO₂ 负载型离子液体的催化活性要略低于 BMImBF₄ 离子液体,但负载后更有利于反应产物的分离。并研究了反应时间、反应压力和反应温度对碳酸丙烯酯产率和选择性的影响。

关键词:碳酸丙烯酯;无溶剂;负载离子液体;合成

中图分类号:O643

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)09-0043-03

Solventless synthesis of propylene carbonates from carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by silica-supported ionic liquids

REN Zhan-dong, ZHU Yu-chan

(College of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: Solventless synthesis of propylene carbonate from propylene oxide and carbon dioxide using a silica-supported ionic liquid is studied. The catalytic activity of BMImBF₄ ionic liquid under mild conditions of 4 MPa, 130℃ and 2 hours of reaction is much higher than that of KI. A silica-supported ionic liquid is proved to be an efficient heterogeneous catalyst at low pressure and low temperature, which is little lower than ionic liquid. But the catalyst can be easily recovered by filtration using BMImBF₄/SiO₂. The effects of reaction time, temperature and other reaction parameters on the reaction are also investigated.

Key words: propylene carbonate; solventless synthesis; supported ionic liquid catalyst; synthesis

利用二氧化碳与环氧丙烷合成碳酸丙烯酯的反应体系近来引起极大关注^[1]。碳酸丙烯酯是一种性能优良的高沸点高极性有机溶剂,应用广泛^[2-4]。目前用于该反应的催化剂有碱、季铵盐^[5]、金属卤化物^[6]、配合物^[7-9]以及 MgO^[10]、MgO-Al₂O₃^[11]、KI/ZnO、KI/冠醚和 KI/聚乙二醇,但大都存在反应条件苛刻、需要使用溶剂、产品分离困难和催化剂回收困难等问题。离子液体作为“清洁”溶剂和新催化体系可以催化多种反应^[12-16],而 CO₂ 可以很好地溶解在离子液体中,故离子液体被认为是一种固定 CO₂ 和催化 CO₂ 反应很有效的催化剂^[17-22]。笔者利用硅胶固定化离子液体,在不添加有机溶剂条件下,采用多相体系催化合成碳酸丙烯酯。

1 实验部分

1.1 实验仪器和药品

环氧丙烷(AR)、钢瓶装 CO₂(纯度 ≥ 99.99%)、氯代正丁烷(CP)、四氟硼酸钠(CP)、1-甲基咪唑;硅胶,平均孔径为 8.0 ~ 10.0 nm,比表面积 300 ~ 400

m²/g, 孔容 0.8 ~ 1.0 mL/g。

1.2 负载离子液体的制备

BMImBF₄ 的制备按照参见文献[23]。取 BMImBF₄(3.5 g, 15 mmol)加入丙酮中,搅拌至溶解,然后加入 20 g 硅胶(150℃下真空预处理 3 h),充分搅拌后,放入旋转蒸发器中除去挥发性成分。抽滤后,放入真空干燥箱中,150℃下处理 3 h,得到白色粉末,即为负载型离子液体催化剂,记为 BMImBF₄/SiO₂,质量分数为 15%。

1.3 碳酸丙烯酯的制备

在洁净干燥的 25 mL 微型反应釜中加入催化剂和环氧丙烷。用 CO₂ 置换空气 3 次以上。将反应釜放在油浴锅中升温达到设定值后,即通入所需压强的 CO₂ 开始反应。待反应结束后,将微型反应釜冷却到室温后,再在冰水浴中降温至 0℃。缓慢放出釜内残存气体后,取出反应混合物。常压蒸馏除去未反应完的环氧丙烷,然后在减压下将产物中碳酸丙烯酯蒸馏出来。

产品定量分析采用 GC122 型气相色谱仪(杭州

收稿日期:2009-06-01

基金项目:湖北省教育厅科学研究项目(B20091801);武汉工业学院校青年重点项目(07Q10)

作者简介:任占冬(1978-),男,硕士,讲师,主要研究方向为应用化学,027-63943866,renzhandong@163.com。

科晓化工设备有限公司)。定性分析采用美国 Nicolet 560 红外光谱仪。

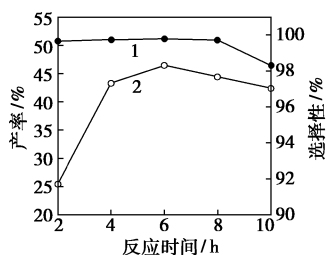
2 结果与讨论

2.1 不同类型催化剂的对比

从实用角度出发,对 KI、离子液体和负载离子液体 3 种催化剂在低温、低压下的催化效果进行了考察,实验条件为环氧丙烷 28.6 mmol、催化剂 3.6% (摩尔分数)、4 MPa、130℃、反应 2 h,产率分别为 5%、31%、25%,选择性依次为 92%、99%、99%。可看出离子液体的催化效果有较大的提高,负载型离子液体催化效果略低于离子液体,但比 KI 高很多。而负载离子液体易于从反应体系中分离。

2.2 反应时间的影响

图 1 是反应时间对碳酸丙烯酯产率和选择性的影响。碳酸丙烯酯产率随时间增加,在 6 h 时达到最高,其后产率有所下降。这是因为碳酸丙烯酯在高温下分解的缘故。选择性均接近 100%,但反应超过 10 h 后有所下降。最佳反应时间为 6 h。



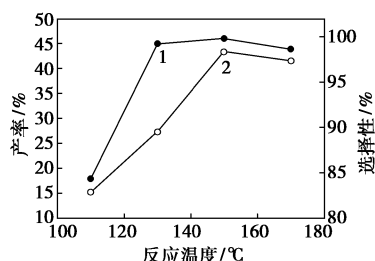
环氧丙烷 28.6 mmol、催化剂摩尔分数 3.6%、4 MPa、130℃

1—选择性;2—产率

图 1 反应时间对碳酸丙烯酯产率和选择性影响

2.3 反应温度

环氧丙烷与二氧化碳合成碳酸丙烯酯反应是放热反应,提高反应温度虽有利于提高反应速度,但也将加速碳酸丙烯酯分解。图 2 是温度对反应选择性和产率的影响,选择性随温度增加呈先增加后下降。



环氧丙烷 28.6 mmol、催化剂摩尔分数 3.6%、4 MPa、反应 2 h

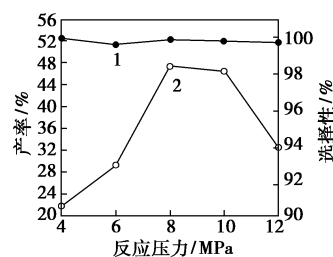
1—选择性;2—产率

图 2 反应温度对碳酸丙烯酯产率和选择性影响

而产率也呈先增加后略微下降的趋势,其原因是温度过高会使环氧丙烷发生异构化反应,生成丙酮;或者水解开环生成丙二醇;或者自聚产生聚醚。反应最佳温度是 150℃。

2.4 反应压力

考察不同反应压力对碳酸丙烯酯产率和选择性的影响,结果如图 3。整个过程中选择性几乎没有变化,保持在 99.9% 以上。碳酸丙烯酯产率随压力上升,而呈先上升后下降的趋势。可以看出,在接近二氧化碳临界状态时(临界温度 304 K,临界压力 7.28 MPa)时,碳酸丙烯酯的产率最高,这是因为该反应是一个体积减小的反应,增大压力有利于产率;但当压力过高时,超过了二氧化碳的临界条件,过多的二氧化碳会减少环氧丙烷与催化剂相接触的机率,导致催化剂附近环氧丙烷的浓度降低,减少了碳酸丙烯酯的产率,呈现出溶剂效应。



环氧丙烷 28.6 mmol、催化剂摩尔分数 3.6%、130℃、反应 2 h

1—选择性;2—产率

图 3 反应压力对碳酸丙烯酯产率和选择性影响

3 结语

在低压低温下利用硅胶负载离子液体可以提高碳酸丙烯酯的合成产率和选择性,其催化活性明显优于 KI。该催化体系为多相体系,所以有利于产物的分离和催化剂回收。虽然反应压力、温度和时间增加,有利于提高碳酸丙烯酯的产率,但工业化生产时并不能仅依靠这些途径,还需考虑高压高温下副反应的影响。

参考文献

- [1] Anastas P T, Lankey R L. Life cycle assessment and green chemistry: The yin and yang of industrial ecology[J]. Green Chem, 2000, 2: 289.
- [2] Yoshida M, Ihara M. Novel methodologies for the synthesis of cyclic carbonates[J]. Chem Eur J, 2004, 10: 2886.
- [3] Clements J H. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 663.
- [4] Parrish J P, Salvatore R N, Jung K W. Perspectives on alkyl carbonates in organic synthesis[J]. Tetrahedron, 2000, 56: 8207.

- [5] Du Y, Cai F, Kong D L, *et al.* Organic solvent-free process for the synthesis of propylene carbonate from supercritical carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by insoluble ion exchange resins[J]. *Green Chem*, 2005(7):518.
- [6] 李福伟,肖林飞,夏春谷. 溴化锌-离子液体复合催化体系高效催化合成环状碳酸酯[J]. *高等学校化学学报*, 2005(2):343.
- [7] Shen Y M, Duan W L, Shi M. Chemical fixation of carbon dioxide catalyzed by binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co salen-type complexes[J]. *J Org Chem*, 2003, 4:1559.
- [8] Paddock R L, Nguyen S T. Chemical CO₂ fixation: Cr(III) salen complexes as highly efficient catalysts for the coupling of CO₂ and epoxides[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 46:11498.
- [9] Jiang J L, Gao F X, Hua R M, *et al.* Re(CO)₅Br-catalyzed coupling of epoxides with CO₂ affording cyclic carbonates under solvent-free conditions[J]. *J Org Chem*, 2005(1):381.
- [10] Bhanage B M, Fujita S, Ikushima Y, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, 219:259.
- [11] Yamaguchi K, Ebitani K, Yoshida T, *et al.* Mg-Al mixed oxides as highly active acid-base catalysts for cycloaddition of carbon dioxide to epoxides[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121:4526.
- [12] Sheldon R. Catalytic reactions in ionic liquids[J]. *Chem Commun*, 2001:2399.
- [13] Zhao D B, Wu M, Kou Y, *et al.* Ionic liquids: applications in catalysis[J]. *Catal Today*, 2002, 74:157.
- [14] Wasserscheid P, Keim W. Ionic Liquids-New Solutions for Transition Metal Catalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39:3772.
- [15] J Dupont, RF de Souza, PAZ Suarez. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis[J]. *Chem Rev*, 2002, 102:3667.
- [16] Brown R A, Pollet P, MeeKoon E, *et al.* Asymmetric Hydrogenation and Catalyst Recycling Using Ionic Liquid and Supercritical Carbon Dioxide[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123:1254.
- [17] Calo V, Nacci A, Monopoli A, *et al.* Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts[J]. *Org Lett*, 2002(4):2561.
- [18] Kawanami H, Sasaki A, Matsui K, *et al.* A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO₂-ionic liquid system[J]. *Chem Commun*, 2003:896.
- [19] Sun J M, Fujita S I, Arai M. Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids[J]. *J Organomet Chem*, 2005, 690:3490.
- [20] Kim H S, Jelliarko P, Lee J S, *et al.* Decomposition of ethylene carbonate in the presence of ionic liquid-based zinc tetrahalide catalysts[J]. *Appl Catal: A*, 2005, 288:48.
- [21] Li F W, Xiao L F, Xia C G, *et al.* Chemical fixation of CO₂ with highly efficient ZnCl₂/[BmIm]Br catalyst system[J]. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45:8307.
- [22] Peng J J, Deng Y Q. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids[J]. *New J Chem*, 2001, 25:639.
- [23] Dupont J, Consorti C S, Suarez P A Z. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids[J]. *Organic Syntheses*, 2002, 79:236. ■

产业发展升级 国家能源化工基地建设步伐加快

——2009'陕西榆林新能源发展高层论坛在榆林举行

(本刊讯)2009年9月1—2日,由榆林市政府和中国化工信息中心联合主办的“2009'陕西榆林新能源发展高层论坛”在榆林举行。本次论坛以“新榆林新能源”为主题,来自国家政府、国内外能源领域企业、投资机构的领导、专家和逾400位参会代表聚集榆林,深入探讨我国能源产业发展状况,全面分析榆林新能源产业的发展机遇及前景。

金融危机使国内石化产业发展受到冲击,新能源与煤化工产业也未能幸免。政府及时出台了保证经济稳定发展的一系列政策措施,然而我国许多产业当前仍存在产能过剩、竞争力不强的隐忧,能源产业的发展,也必然面临优化产业结构、调整战略思路的挑战。

榆林是煤炭资源富集地,是我国规划的大型煤炭建设基地之一,被誉为世界八大煤田之首。近年来榆林煤化工产业快速发展,成为我国正在开发的国际级能源重化工基地。与此同时榆林市积极发展新能源和可再生能源,大力发展风电、水电、太阳能发电、生物质发电,构建火电和可再生能源发电并举的大型电资源基地,形成煤液化、煤气化、煤焦化三足鼎立的煤化工格局。

榆林市委书记李金柱表示,榆林发展新能源必须走高

端起步,科技领军,清洁化、多元化、深度转化的发展道路,当前首要任务是发展清洁煤技术,实现煤炭产业清洁化。榆林可再生资源丰富、潜力巨大,加快研制以风能、太阳能、生物质能为主的可再生能源利用技术,改善榆林能源产业结构单一的问题,推进国家能源化工基地健康发展。在做深、做精、做细、做大能源化工产业上下功夫,提高煤、油、气等石化能源综合利用效率。

中国化工信息中心副主任李中在开幕致辞中指出,榆林近年来正成为我国的国际级能源化工基地,新能源产业作为新兴产业,如何高起点发展,少走弯路,使新能源成为国家能源供给体系的重要组成部分,这是关乎国家能源安全、金融安全的战略性课题。在新形势下如何合理规划、合理布局、持续发展,是榆林乃至全国新能源与煤化工产业健康发展的基础。

“2009'陕西榆林新能源发展高层论坛”在榆林能源产业发展升级之际召开,为行业搭建了顶级交流平台,共同探讨新能源产业的机遇与发展,交流所取得的新成果和新成效。论坛同期还举办了“第四届榆林国际煤炭暨能源产业博览会”。(李)