

# KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 CO<sub>2</sub> 与甘油合成甘油碳酸酯的研究

余青云<sup>1</sup>, 黄世勇<sup>2</sup>, 黄青则<sup>2</sup>, 王秋萍<sup>2</sup>, 孙果宋<sup>2\*</sup>, 黄祖强<sup>1</sup>, 黄媚<sup>2</sup>

(1. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 53004;

2. 广西壮族自治区化工研究院, 广西 南宁 53006)

**摘要:**以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体, 通过等体积浸渍法制备了负载型 KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 并通过二氧化碳、环氧丙烷和甘油合成甘油碳酸酯反应评价其催化活性, 结果发现, KI 负载量为 1.5 mmol/g 时具有最高的活性和稳定性。催化剂使用 4 次后, 其活性没有明显降低。同时考察了反应温度、反应时间、反应压力和反应物摩尔比对反应的影响。在最佳反应条件下(环氧丙烷为 0.3 mol, 甘油为 0.1 mol, 反应温度为 130℃, 反应时间为 2 h, 反应压力为 5.0 MPa), 甘油的转化率为 58.5%, 甘油碳酸酯的产率为 54.6%。

**关键词:** KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 甘油; 二氧化碳; 环氧丙烷; 甘油碳酸酯

**中图分类号:** TK6; TQ645

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2014)04-0112-04

## Synthesis of glycerol carbonate from CO<sub>2</sub> and glycerol using KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalysts

YU Qing-yun<sup>1</sup>, HUANG Shi-yong<sup>2</sup>, HUANG Qing-ze<sup>2</sup>, WANG Qiu-ping<sup>2</sup>, SUN Guo-song<sup>2\*</sup>, HUANG Zu-qiang<sup>1</sup>, HUANG Mei<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

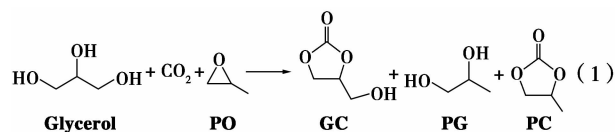
2. Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning 530006, China)

**Abstract:** KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, supported catalysts are prepared by loading KI on the surface of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports. The catalytic activity is evaluated by the reaction of CO<sub>2</sub>, propylene oxide and glycerol to synthesize glycerol carbonate. The results show that the catalyst, with 1.5 mmol/g KI loading, possesses good stability and the catalytic activity does not decrease obviously after using for 4 times. The effects of the reaction temperature, reaction time, reaction pressure, molar ratio of reactants and catalyst amount on the reaction are investigated in detail. Under the optimal conditions (130℃ of reaction temperature, 2 hour of reaction time, 5.0 MPa of reaction pressure, and 3:1 molar ratio of propylene oxide and glycerol), the conversion of glycerol is 58.5% and the yield of glycerol carbonate is 54.6%.

**Key words:** KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; glycerol; carbon dioxide; propylene oxide; glycerol carbonate

生物柴油作为一种新型绿色能源越来越受到世界各国的广泛关注<sup>[1-3]</sup>。然而,生物柴油制备过程中副产大量的甘油(丙三醇)没有得到有效地利用,若实现甘油的高效转化,可有效地降低生物柴油的成本,延伸产业链。目前已开发出多种甘油转化的新技术<sup>[4-7]</sup>,其中合成甘油碳酸酯(GC)是研究的热点之一。通常制备甘油碳酸酯的方法是酯交换法<sup>[8-10]</sup>,该工艺成本较高,限制了其应用。而以二氧化碳和甘油直接合成甘油碳酸酯无疑是更具有吸引力的反应路线<sup>[11-12]</sup>,但由于受到热力学平衡限制<sup>[13]</sup>,产率较低。研究人员通过加入一定的耦合剂来克服反应的热力学限制,从而提高反应的转化率<sup>[14-15]</sup>。本课题组<sup>[14]</sup>在前期研究中通过加入乙腈作为耦合脱水剂,极大地提高了甘油碳酸酯的产率,

但会有大量的副产物生成。Ma 等<sup>[15]</sup>在反应体系中加入环氧丙烷(PO)作为偶联剂,二氧化碳首先与环氧丙烷反应合成碳酸丙烯酯,然后再进行酯交换反应,从而实现了二氧化碳和甘油一步法高效合成甘油碳酸酯,反应如式(1)所示,最终反应产物主要由甘油碳酸酯(GC)、1,2-丙二醇(PG)和碳酸丙烯酯(PC)组成。该路线对于一步合成甘油碳酸酯提供了一条新的路线。然而,该研究中使用的是 KI 等均相催化剂,如果能够把 KI 等催化剂固载多相化,实现催化剂的重复利用,对该反应过程来讲无疑是更具有意义的。



收稿日期:2013-11-29

基金项目:广西自然科学基金项目(2011GXNSFA018053)

作者简介:余青云(1987-),女,硕士生,yuqingyun219@163.com;孙果宋(1953-),男,本科,教授级高工,主要从事催化材料的研究,通讯联系人,sung2013@126.com。

笔者在上述研究的基础上,把 KI 负载到  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上,制备了负载型 KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,考察了在二氧化碳、环氧丙烷和甘油合成甘油碳酸酯反应中的催化性能,并优化了反应条件。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

KI、甘油和环氧丙烷均为分析纯,未经处理直接使用;拟薄水铝石,分析纯,比表面 $\geq 300$  m<sup>2</sup>/g;二氧化碳,纯度 $>99.95\%$ 。

采用 Quantachrome 公司生产的 Autosorb-1-C-TCD 型物理化学吸附仪进行比表面和平均孔径分析;采用 PANalytical 公司生产的 X'Pert Pro MPDX 型衍射仪进行 XRD 分析。

### 1.2 催化剂的制备

实验所用的载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为自制,将拟薄水铝石于 600℃ 的马弗炉中焙烧 6 h 得到;用等体积浸渍法将一定量的 KI 活性组分负载到  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上,在室温下浸渍 24 h 后于 80℃ 的烘箱中干燥 12 h,最后将样品于 500℃ 的马弗炉中焙烧 3 h,即得到实验所用的负载型催化剂。

### 1.3 催化剂的表征

N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线通过 Autosorb-1-C-TCD 型物理化学吸附仪(美国康塔(Quantachrome)公司)在 77 K 下测定得到。测试前,称取约 0.1 g 样品在 573 K 下进行真空脱气 3 h。利用 BET 法在相对压力为  $p/p_0 = 0.05 \sim 0.30$  下计算得到样品的比表面积,利用脱附等温线通过 BJH 模型计算孔径的分布和孔体积。

XRD 的表征在 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(PANalytical 公司)上进行,X 射线源为 Cu K $\alpha$ ,管电流为 30 mA,管电压为 40 kV,在 5~90°之间,扫描时间和步长分别为 5.08 s 和 0.017°。

### 1.4 催化剂的评价

反应在带有磁力搅拌的 50 mL 不锈钢反应釜中进行,主要过程如下:称取一定量的催化剂、甘油和环氧丙烷加入到反应釜中,通入二氧化碳置换 3 次反应釜里的空气,然后在一定的温度、时间和二氧化碳压力下反应。反应结束后用冷水快速冷却至室温,卸掉反应釜中的压力,离心分离出催化剂,所得催化剂用一定量的无水乙醇洗涤,80℃ 烘干后,再进行催化剂的重复稳定性测试。反应的液相产物用 Agilent 6820 气相色谱仪进行分析。色谱柱为 PE-FFAP 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m),氢火

焰(FID)检测器,采用内标法进行定量分析,内标物为正丁醇。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同 KI 负载量的影响

KI 负载量对反应的影响如表 1 所示。由表 1 可见,随着 KI 负载量从 1.5 mmol/g 增加到 2.0 mmol/g,在首次使用时,催化剂的活性有所增加,甘油转化率可达 64.7%。然而,在第 2 次使用的时候,负载量为 2.0 mmol/g 催化剂的活性明显下降,与负载量 1.5 mmol/g 的催化剂活性相当。这说明 KI 负载量高于 1.5 mmol/g 时, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的 KI 容易脱落,发生均相催化反应。而负载量 1.5 mmol/g 的 KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有较好的稳定性,在使用 4 次后其活性仍没有明显下降,保持较高的活性。

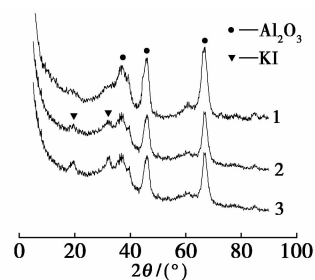
表 1 KI 负载量对反应的影响

使用次数	KI 负载量 1.5 mmol/g		KI 负载量 2.0 mmol/g	
	甘油转化率/%	GC 收率/%	甘油转化率/%	GC 收率/%
1	58.5	54.6	64.7	59.8
2	55.2	51.8	57.5	53.8
3	52.2	49.1	52.5	49.3
4	51.2	48.3	52.1	48.6

注:反应条件为环氧丙烷为 0.3 mol,甘油为 0.1 mol,反应温度为 130℃,反应时间为 2 h,反应压力为 5.0 MPa,催化剂质量为 0.3 g。

### 2.2 催化剂的表征结果

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看到,活性组分 KI(1.5 mmol/g)负载到  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面后,有弱的 KI 衍射峰出现,没有新的物相生成,这说明活性组分 KI 均匀分散在载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面上。若增加 KI 的负载量(2.0 mmol/g)则可以看到 KI 的衍射峰明显增强,

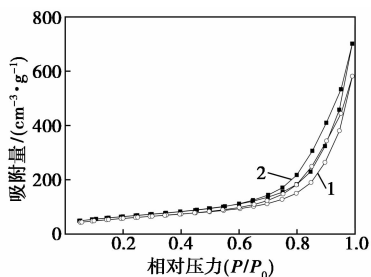


1- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2-KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.5 mmol/g);  
3-KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.0 mmol/g)

图 1 样品的 XRD 谱图

说明部分 KI 颗粒开始团聚<sup>[16]</sup>, 颗粒增大, 导致反应活性位减少, 并且活性组分容易流失。因此, 负载量 1.5 mmol/g 与负载量 2.0 mmol/g 的 KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比较, 其催化活性增加不多, 稳定开始下降, 这与表 1 的反应结果相对应。

载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.5 mmol/g) 的吸附/脱附等温曲线如图 2 所示。从图 2 中可以看到,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 都具有类似于 IV 型的等温曲线, 存在明显的回滞环, 说明样品中有介孔结构存在。由于载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由大孔容拟薄水铝石直接焙烧所得, 其等温线在中压段增加幅度相对较小, 其孔道结构规整性稍差, 孔径分布相对较宽。根据 BET 法和 BJH 法分别计算样品的比表面积、孔容和平均孔径, 结果如表 2 所示。从表 2 中可以看到, 负载后  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面积、孔容和孔径虽然都有所减小, 但变化不大, 其中比表面积仍维持在 200 m<sup>2</sup>/g 以上。这说明 KI 负载后分散较均匀, 没有明显堵塞载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的孔道。实验选择大比表面的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体有利于 KI 的均匀分散, 提高了活性组分的负载量。



1—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 2 样品的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附等温线

表 2 样品的比表面、孔容和平均孔径

样品	比表面/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(mL·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	229.1	1.09	10.4
KI/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	204.9	0.90	8.8

### 2.3 反应条件的优化

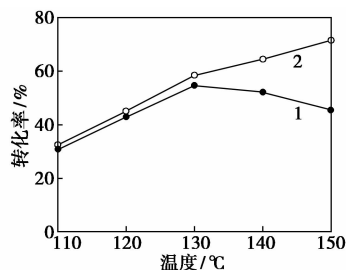
以 KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.5 mmol/g) 为催化剂, 考察了反应温度、反应时间、反应压力以及反应物摩尔比对反应的影响。

#### 2.3.1 反应温度对反应的影响

反应温度对反应的影响如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 随着反应温度的增加, 甘油转化率不断增大, 在 150℃ 时达到 70% 以上。GC 收率在 130℃ 时达到最大 (约 55% 左右), 之后随着反应

温度的增加 GC 收率反而下降。这是由于在低于 130℃ 时, 升高温度能够加快主反应的进行速度, 甘油转化率和 GC 收率逐渐上升; 而温度高于 130℃ 时, 反应物甘油和产物 GC 发生副反应的速度加快<sup>[14]</sup>, 从而导致 GC 收率开始下降。因此, 最佳的反应温度为 130℃。



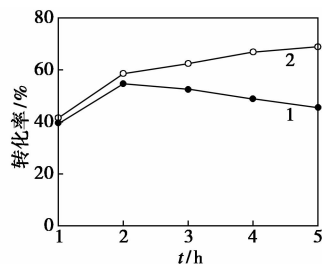
1—GC 产率; 2—甘油转化率

注: 反应条件为环氧丙烷为 0.3 mol, 甘油为 0.1 mol, 反应时间为 2 h, 反应压力为 5.0 MPa, 催化剂为 0.3 g。

图 3 反应温度对反应的影响

#### 2.3.2 反应时间对反应的影响

反应时间对反应的影响如图 4 所示。



1—GC 产率; 2—甘油转化率

注: 环氧丙烷为 0.3 mol, 甘油为 0.1 mol, 反应温度为 130℃, 反应压力为 5.0 MPa, 催化剂质量为 0.3 g。

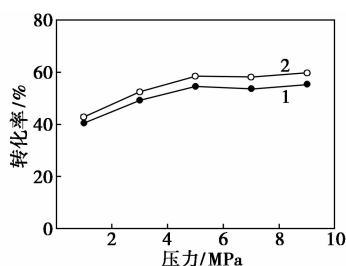
图 4 反应时间对反应体系的影响

由图 4 可以看出, 随着反应时间的增加, 甘油的转化率逐渐增大, 当反应时间为 4 h 时, 转化率达到 70% 以上。GC 收率随着时间先增大后下降, 其中在 2 h 达到最大。这是由于主反应在 2 h 时已经达到热力学平衡, 之后随着反应时间的继续延长, 会使 GC 继续发生其他副反应<sup>[15]</sup>, 导致 GC 收率下降。因此, 最佳的反应时间为 2 h。

#### 2.3.3 反应压力对反应的影响

反应压力对反应的影响如图 5 所示。

由图 5 可知, 随着反应压力的增加, 甘油转化率和 GC 收率均逐渐增大。当反应压力达到 5 MPa 后, 继续增加反应压力, 甘油转化率和 GC 收率增加不是很明显, 这是由于反应已经达到平衡状态<sup>[14]</sup>。因此, 适合的反应压力为 5 MPa。



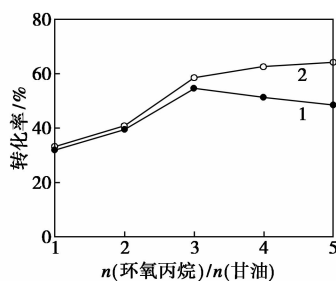
1—GC 产率;2—甘油转化率

注: 环氧丙烷为 0.3 mol, 甘油为 0.1 mol, 反应温度为 130℃, 反应时间为 2 h, 催化剂质量为 0.3 g。

图 5 反应压力对反应的影响

### 2.3.4 反应物摩尔比对反应的影响

环氧丙烷和甘油摩尔比对反应的影响如图 6 所示。



1—GC 产率;2—甘油转化率

注: 甘油为 0.1 mol, 反应温度为 130℃, 反应时间为 2 h, 反应压力为 5.0 MPa, 催化剂质量为 0.3 g。

图 6 反应物摩尔比对反应体系的影响

由图 6 可以看出,随着环氧丙烷与甘油摩尔比的增大,甘油的转化率逐渐增大,而 GC 收率先增大后减小,其中在摩尔比为 3 时达到最大。这是由于环氧丙烷在本反应中既充当溶剂又是反应的耦合剂,环氧丙烷数量的增加能够提升反应物的浓度和传质速度,有利于反应的进行。然而过多的环氧丙烷会导致其他副反应的发生<sup>[15]</sup>。因而,最佳的环氧丙烷和甘油摩尔比为 3:1。

## 3 结论

(1) 以大比表面的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体,采用浸渍法制备了负载型 KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,并考察了催化剂在二氧化碳、甘油和环氧丙烷合成甘油碳酸酯反应中的活性,其中环氧丙烷在该反应体系中起到了溶剂和耦合剂的作用。

(2) 考察了不同 KI 负载量对反应的影响,其中负载量为 1.5 mmol/g 的 KI/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有较好的活性和稳定性,经过 4 次使用后,仍保持较好的

催化活性。优化了反应条件,在环氧丙烷为 0.3 mol,甘油为 0.1 mol,反应温度为 130℃,反应时间为 2 h,反应压力为 5.0 MPa 下,甘油的转化率为 58.5%,甘油碳酸酯的产率为 54.6%。

## 参考文献

- [1] 饶■,高正平,沈来宏,等. 二氧化碳减排及利用的现状与发展[J]. 现代化工,2011,31(7):1-5.
- [2] Sakakura T, Choi J C, Yasuda H. Transformation of carbon dioxide[J]. Chemical Reviews,2007,107(6):2365-2387.
- [3] Ma J, Sun N, Zhang X, et al. A short review of catalysis for CO<sub>2</sub> conversion[J]. Catalysis Today,2009,148(3/4):221-231.
- [4] Shen Y, Zhang S, Li H, et al. Efficient synthesis of lactic acid by aerobic oxidation of glycerol on Au-Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. Chemistry-A European,2010,16(25):7368-7371.
- [5] Dasari M A, Kiatsimkul P P, Sutterlin W R, et al. Lowpressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol[J]. Applied Catalysis A: General,2005,281(1/2):225-231.
- [6] Katryniok B, Paul S, Bellière-Baca V, et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol[J]. Green Chemistry,2010,12(12):2079-2098.
- [7] Clacens J-M, Pouilloux Y, Barrault J. Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts[J]. Applied Catalysis A: General,2002,227(1/2):181-190.
- [8] Lanjekar K, Rathod V K. Utilization of glycerol for the production of glycerol carbonate through greener route[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2013,1(4):1231-1236.
- [9] Liu P, Derchi M, Hensen E J M. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over MgAl mixed oxide catalysts[J]. Applied Catalysis A: General,2013,467:124-131.
- [10] Bai R, Wang Y, Wang S, et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Fuel Processing Technology,2013,106:209-214.
- [11] Aresta M, Dibenedetto A, Nocito F, et al. A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,2006,257(1/2):149-153.
- [12] George J, Patel Y, Pillai S M, et al. Methanol assisted selective formation of 1,2-glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide using nBu<sub>2</sub>SnO as a catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,2009,304(1/2):1-7.
- [13] 赵毅,郝荣杰,沈艳梅,等. CO<sub>2</sub> 和丙三醇合成丙三醇碳酸酯的热力学分析[J]. 天然气化工,2010,35(6):8-10.
- [14] 黄世勇,王富丽,魏伟,等. 碱催化二氧化碳和丙三醇合成丙三醇碳酸酯的研究[J]. 现代化工,2008,28(10):35-37.
- [15] Ma J, Song J, Liu H, et al. One-pot conversion of CO<sub>2</sub> and glycerol to value-added products using propylene oxide as the coupling agent[J]. Green Chemistry,2012,14(6):1743-1748.
- [16] 赵天生,韩怡卓,孙予罕,等. 金属氧化物负载的 KI 对合成碳酸丙烯酯的催化性能[J]. 石油化工,2000,29(2):101-105. ■