

锌盐催化剂上二氧化碳和乙二醇 合成碳酸乙烯酯

黄世勇¹, 王富丽¹, 魏伟², 孙予罕²

(1. 广西科学院, 广西南宁 530007;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001)

摘要:以锌盐为催化剂、乙腈为溶剂,研究了二氧化碳和乙二醇(EG)合成碳酸乙烯酯(EC)的反应。在所选用的锌盐中,无水甲酸锌[Zn(OOCH)₂]的催化活性最高。优化的反应条件为:以 2.5 mmol 无水甲酸锌为催化剂;EG 100 mmol,乙腈 10 mL,反应温度 175℃,反应压力 10 MPa,反应时间 10 h。在此条件下 EG 转化率和 EC 收率分别为 24.8% 和 15.6%。

关键词:碳酸乙烯酯;锌盐;二氧化碳;乙二醇

中图分类号:TQ032.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)04-0039-03

Synthesis of ethylene carbonate from carbon dioxide and ethylene glycol on zinc salts catalyst

HUANG Shi-yong¹, WANG Fu-li¹, WEI Wei², SUN Yu-han²

(1. Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China; 2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Ethylene carbonate (EC) is synthesized from carbon dioxide and ethylene glycol (EG) in acetonitrile as solvent with zinc salts as catalysts. Anhydrous zinc formate is the one which has the highest catalytic activity for EC synthesis among zinc salts tested in the study. The optimal conditions are obtained as follows: 2.5 mmol of anhydrous zinc formate as the catalyst, EG 100 mmol, CH₃CN 10 mL, reacting at 175℃ and under a pressure of 10 MPa for 10 hours. Under the optimal conditions, EC conversion and EC yield can be 24.8% and 15.6%, respectively.

Key words: ethylene carbonate; zinc salts; carbon dioxide; ethylene glycol

环状碳酸酯既是优良的溶剂又是生产聚碳酸酯和其他精细化工产品的中间体^[1-2],更为重要的是五元环碳酸酯,例如碳酸丙烯酯(PC)和碳酸乙烯酯(EC),可以和甲醇进行酯交换反应来合成碳酸二甲酯(DMC),是工业上合成 DMC 的主要方法之一^[3-6],但该方法在反应过程中生成大量的乙二醇(EG)或 1,2-丙二醇(PG)等二元醇副产物。近年来利用二元醇与尿素醇解反应合成环状碳酸酯的研究取得了一定的进展^[7-8],然而更理想的选择是由二氧化碳和二元醇直接反应合成环状碳酸酯,这样不仅酯交换的副产物二元醇被循环使用,还充分利用了温室气体二氧化碳。最近以分子筛和离子交换树脂^[9]、CeO₂-ZrO₂^[10-11]、二丁基氧化锡和二丁基甲氧锡^[12-13]为催化剂,已成功由二氧化碳与 EG、PG 和丙三醇(GL)直接合成出了相应的环状碳酸酯,但是产物收率最高只有 2.0% 左右;利用碳酸钾作催化剂,在乙腈体系中成功由二氧化碳与 PG 合成出 PC,其收率最高可达 12.6%^[14]。在乙腈体系方面,笔者

课题组以有机碱或无机碱为催化剂,得到了更高的 PC 产率^[15-16];首次以无水甲酸锌等锌盐作为催化剂,乙腈为溶剂,由二氧化碳和 EG 反应有效地合成了 EC。由于乙腈在反应条件下会发生水解,可除掉反应过程中生成的一部分水,极大地提高了 EC 收率,并系统地考察了反应条件对 EG 转化率和 EC 产率的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

ZnO、Zn(OH)₂、ZnCl₂、ZnCO₃、Zn(OOCH)₂、Zn(OOCCH₃)₂、Zn(OOCCH₃)₂·2H₂O、Zn(OOC(CH₂)₃C₆H₁₁)₂·2H₂O、Zn(OOC(CH₂)₁₆CH₃)₂·2H₂O、ZnSO₄·7H₂O、Zn₃(PO₄)₂·2H₂O、乙二醇和乙腈,均为分析纯;二氧化碳,纯度 99.95%。

1.2 实验步骤

反应在带有磁力搅拌的 100 mL 不锈钢反应釜中进行。称取一定量的催化剂、EG 和乙腈加入反应

釜中,密闭。通入一定压力的 CO_2 置换反应釜中的空气(3次),然后再通入 CO_2 保持一定的压力,开始升温,并在一定温度下进行反应。反应结束后,水浴冷却至室温,将反应釜中未反应的 CO_2 放空,用 GC-950 气相色谱分析釜中的液相产物。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的筛选

在乙腈体系中,不同催化剂下 CO_2 与 EG 反应合成 EC 的结果如表 1 所示。在没有催化剂的情况下反应不能发生。氧化锌、氢氧化锌、氯化锌等均具有较高的活性,但是 ZnCl_2 对 EC 的选择性比较差,副产物较多,这是由于 ZnCl_2 本身的酸性相对较强的结果;碳酸锌的活性相对较差。而锌的有机酸盐在该反应中均表现出了很高的催化活性,以无水乙酸锌为催化剂,EC 的最高收率为 14.9%,与之对应的二水乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的活性相对较差,这说明结晶水的出现对反应不利。其他的有机酸锌,如二水环己烷丁酸锌 $[\text{Zn}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_{11})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 和硬脂酸锌 $[\text{Zn}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,也表现出了较高的催化活性。在这些锌盐中,无水甲酸锌的催化活性是最高的,其中 EC 的最高收率为 15.6%。但并不是所有的锌盐对该反应都有催化活性,如七水硫酸锌和二水磷酸锌在反应过程中并没有表现出任何催化活性。关于反应机理的研究正在进行之中,初步认为可能是锌离子的配位催化过程,

表 1 不同锌盐催化剂下 CO_2 与 EG 的反应

催化剂	EG 转化率/%	产率/%	
		碳酸乙 烯酯	乙二醇-2- 乙酸酯
无催化剂	0	0	0
ZnO	17.9	11.1	6.8
Zn(OH) ₂	18.9	12.3	6.6
ZnCl ₂	23.5	8.8	14.7
ZnCO ₃	3.8	2.5	1.3
Zn(OOCH) ₂	24.8	15.6	9.2
Zn(OOCCH ₃) ₂	23.7	14.9	8.8
Zn(OOCCH ₃) ₂ ·2H ₂ O	11.2	6.9	4.3
Zn(OOC(CH ₂) ₃ C ₆ H ₁₁) ₂ ·2H ₂ O	15.3	9.2	6.1
Zn(OOC(CH ₂) ₁₆ CH ₃) ₂ ·2H ₂ O	16.5	9.9	6.6
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0	0	0
Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	0	0	0

注:反应条件为 EG 100 mmol、乙腈 10 mL、催化剂 2.5 mmol、10 MPa、175 °C、10 h。

因此锌离子周围的配位环境会极大影响催化剂在反应中的催化活性,从而导致了前面所讨论的各种锌盐在反应中反应结果的明显差异。综上所述可以发现在本实验中无水甲酸锌是较为理想的催化剂,在此条件下 EC 收率要远远高于文献报道^[10]。

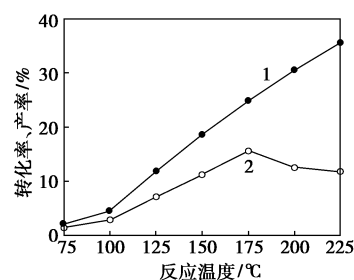
反应的主要副产物为乙二醇-2-乙酸酯,这是由乙腈水解产生的。由于反应过程中有水生成,会引起乙腈水解生成乙酰胺,乙酰胺在反应条件继续和 EG 反应生成副产物乙二醇-2-乙酸酯和氨气^[14],从而导致 EC 的选择性降低。但通过乙腈水解可以除去反应过程中生成的部分水,提高了 EC 收率。因此乙腈还起到了脱水剂的作用。

2.2 乙腈用量的影响

实验显示,无乙腈时反应不发生。随乙腈用量的增加,EG 转化率和 EC 收率先上升后下降,本实验规模下在 10 mL 时达到最大。其原因可能是增加乙腈用量也增加了溶解其中的二氧化碳量,但也会使液相中 EG 的浓度下降^[14]。2 种相反的因素最后综合起来,使乙腈用量以 10 mL 效果最好。

2.3 反应温度的影响

反应温度对反应的影响见图 1。可见在 75 ~ 175 °C 之时,EG 转化率和 EC 收率随反应温度的升高逐渐增加;当反应温度超过 175 °C 后,虽然 EG 转化率继续增加,但 EC 收率开始有所下降。这是由于在高温条件下 EG 发生聚合反应,生成二聚物;同时 EC 也会发生聚合和分解反应^[12],从而导致 EC 收率下降。因此适宜的反应温度为 175 °C。



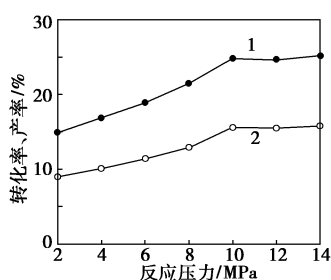
1—EG 转化率;2—EC 产率

反应条件为:EG 100 mmol、 CH_3CN 10 mL、 $\text{Zn}(\text{OOCH})_2$ 2.5 mmol、10 MPa、10 h

图 1 反应温度对反应的影响

2.4 反应压力的影响

反应压力对反应的影响见图 2,在 2 ~ 10 MPa 时 EG 转化率和 EC 收率随反应压力的增大而增加,这可能也是由于二氧化碳溶解量增加的原因。但压力超过 10 MPa 后 EG 转化率和 EC 收率变化不大。故较适宜的反应压力为 10 MPa。



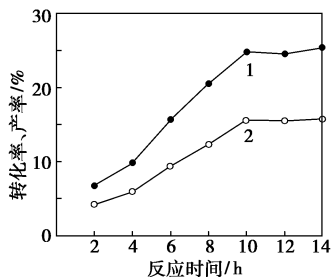
1—EG 转化率; 2—EC 产率

反应条件为: EG 100 mmol、CH₃CN 10 mL、Zn(OOCH)₂ 2.5 mmol、175℃、10 h

图2 反应压力对反应的影响

2.5 反应时间的影响

反应时间对反应的影响见图3, EG转化率和EC收率在反应时间为10 h时达到最大, 此后变化不大, 这可能是反应已达热力学平衡的缘故。



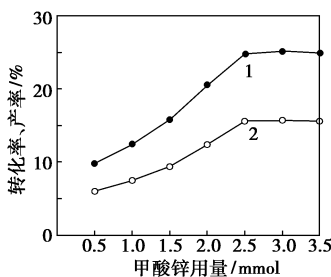
1—EG 转化率; 2—EC 产率

反应条件为: EG 100 mmol、CH₃CN 10 mL、Zn(OOCH)₂ 2.5 mmol、10 MPa、175℃

图3 反应时间对反应的影响

2.6 催化剂用量的影响

催化剂用量对反应的影响见图4, EG转化率和EC收率当催化剂用量为2.5 mmol时到最大值, 此后变化不大, 这可能还是因为受到热力学限制的缘故。因此本实验中催化剂以2.5 mmol为宜。



1—EG 转化率; 2—EC 产率

反应条件为: EG 100 mmol、CH₃CN 10 mL、10 MPa、175℃、10 h

图4 催化剂用量对反应的影响

3 结语

在不同锌盐催化CO₂与EG合成EC的实验中,

无水甲酸锌的催化活性最高。在该反应体系中, 乙腈不仅是溶剂, 同时还起到了脱水剂的作用, 能极大地提高EC收率。最佳反应条件确定为: 以2.5 mmol无水甲酸锌为催化剂, EG 100 mmol、乙腈 10 mL, 反应温度 175℃, 反应压力 10 MPa, 反应时间 10 h, 在此条件下 EG 转化率为 24.8%, EC 收率为 15.6%。

参考文献

- [1] Clements J H. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(4): 663 - 674.
- [2] Anastas E T, Lankey R L. Life cycle assessment and green chemistry: The yin and yang of industrial ecology[J]. *Green Chem*, 2000, 2(6): 289 - 295.
- [3] Delledonne D, Rivetti F, Romano U. Developments in the production and application of dimethyl carbonate[J]. *Appl Catal A*, 2001, 221(1/2): 241 - 251.
- [4] Wang Hui, Wang Mouhua, Zhao Ning, *et al.* CaO-ZrO₂ solid solution: A highly stable catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate from propylene carbonate and methanol[J]. *Catal Lett*, 2005, 105(3/4): 253 - 257.
- [5] 赵元, 漆新华, 韩哲楠, 等. 碳酸二甲酯合成路线研究进展[J]. *现代化工*, 2006, 26(2): 55 - 58.
- [6] 朱云峰, 田恒水, 郝晔. 酯交换法碳酸二甲酯生产技术的市场分析[J]. *现代化工*, 2004, 24(5): 58 - 61.
- [7] Zhao Xinqiang, Zhang Yan, Wang Yanji. Synthesis of propylene carbonate from urea and 1,2-propylene glycol over a zinc acetate catalyst[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(15): 4038 - 4042.
- [8] Li Qibiao, Zhang Wenyong, Zhao Ning, *et al.* Synthesis of cyclic carbonate from urea and diols over metal oxides[J]. *Catal Today*, 2006, 115(1/2/3/4): 111 - 116.
- [9] Vieville C, Yoo J W, Pelet S, *et al.* Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins[J]. *Catal Lett*, 1998, 56(4): 245 - 247.
- [10] Tomishige K, Yasuda H, Yoshida Y, *et al.* Catalytic performance and properties of ceria based catalysts for cyclic carbonate synthesis from glycol and carbon dioxide[J]. *Green Chem*, 2004, 6(4): 206 - 214.
- [11] Tomishige K, Yasuda H, Yoshida Y, *et al.* Novel route to propylene carbonate: Selective synthesis from propylene glycol and carbon dioxide[J]. *Catal Lett*, 2004, 95(1/2): 45 - 49.
- [12] Du Ya, Kong Delin, Wang Haiying, *et al.* Sn-catalyzed synthesis of propylene carbonate from propylene glycol and CO₂ under supercritical conditions[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, 241(1/2): 233 - 237.
- [13] 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]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 257(1/2): 149 - 153.
- [14] 陈鸿, 赵新强, 王延吉. 碳酸钾催化剂上二氧化碳与1,2-丙二醇合成碳酸丙烯酯[J]. *石油化工*, 2005, 34(11): 1037 - 1040.
- [15] 黄世勇, 赵宁, 郭启文, 等. 有机碱催化CO₂和1,2-丙二醇合成碳酸丙烯酯[J]. *石油化工*, 2007, 36(6): 601 - 604.
- [16] Huang Shiyong, Liu Shuigang, Li Junping, *et al.* Effective synthesis of propylene carbonate from propylene glycol and carbon dioxide by alkali carbonates[J]. *Catal Lett*, 2006, 112(3/4): 187 - 191. ■