

科研与开发

# 碱催化二氧化碳和丙三醇合成丙三醇碳酸酯的研究

黄世勇<sup>1</sup>, 王富丽<sup>1</sup>, 魏伟<sup>2</sup>, 孙子罕<sup>2</sup>

(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:**以不同的无机碱和有机碱作为催化剂, 乙腈为溶剂, 研究了二氧化碳和丙三醇合成丙三醇碳酸酯的反应。结果发现碱性增强有利于反应的进行, 在所选用的无机碱或有机碱中,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  和 TBD 分别显示了最高的催化活性。乙腈在反应过程中不仅作为溶剂同时还起到了脱水剂的作用, 极大地提高了丙三醇的转化率和丙三醇碳酸酯的收率。

**关键词:**丙三醇碳酸酯; 碱催化; 二氧化碳; 丙三醇

中图分类号: TQ032.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)10-0035-03

## A study on synthesis of glycerol carbonate from carbon dioxide and glycerol over base catalysts

HUANG Shi-yong<sup>1</sup>, WANG Fu-li<sup>1</sup>, WEI Wei<sup>2</sup>, SUN Yu-han<sup>2</sup>

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

**Abstract:** Glycerol carbonate is synthesized from carbon dioxide and glycerol in the presence of acetonitrile with different inorganic bases and organic bases as catalysts. The results indicate that the yield of glycerol carbonate appears to be dependent on the basicity, and the strong bases are favorable for the reaction due to their spontaneous ability for the hydrolysis of  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Among the catalysts,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  and TBD exhibit the highest catalytic activity, respectively. Further investigations on the role of  $\text{CH}_3\text{CN}$  show that acetonitrile, in the reaction, not only acts as the solvent but also the dehydrating reagent to take away partially the water produced in the reaction and then the thermodynamic equilibrium is shifted to improve the conversion of glycerol and the yield of glycerol carbonate. At the same time, the experimental results show that solvation of  $\text{CH}_3\text{CN}$  has a very important effect on the reaction of carbon dioxide and glycerol.

**Key words:** glycerol carbonate; base catalysis; carbon dioxide; glycerol

生物柴油产业带来越来越多的副产品丙三醇(甘油), 实现生物甘油的高效转化, 可有效地降低生物柴油的成本、延伸产业链。现今已发展出多种甘油转化的新技术, 包括合成环氧氯丙烷<sup>[1]</sup>、乙二醇或丙二醇<sup>[2-3]</sup>以及二羟基丙酮<sup>[4-5]</sup>等工艺, 其中转化甘油为丙三醇碳酸酯是研究热点之一。传统生产丙三醇碳酸酯的方法是酯交换法, 在一定催化剂作用下, 利用碳酸丙烯酯(PC)或碳酸乙烯酯(EC)与丙三醇进行酯交换反应<sup>[6-7]</sup>, 该工艺虽有高产率和高选择性, 但是成本较高、产物分离较为困难, 限制了它的大规模应用。最近出现了新颖的以二氧化碳和丙三醇直接合成丙三醇碳酸酯的反应路线<sup>[6,8]</sup>。以分子筛和离子交换树脂<sup>[6]</sup>、二丁基氧化锡或二丁基甲氧锡<sup>[8]</sup>为催化剂, 已成功由  $\text{CO}_2$  与丙三醇直接合成了相应的丙三醇碳酸酯, 但产率较低, 这可能是由

于未能及时移除反应过程中生成的水, 同时水还容易引起催化剂中毒。最近研究发现了乙腈作为溶剂和脱水剂对  $\text{CO}_2$  与 1,2-丙二醇(PG)合成碳酸丙烯酯的反应具有极大的促进作用<sup>[9-14]</sup>, 该方法给  $\text{CO}_2$  与丙三醇合成丙三醇碳酸酯的反应带来了很大的启发。笔者首次以不同碱类(无机碱或有机碱)作为催化剂, 乙腈为溶剂, 由  $\text{CO}_2$  和丙三醇反应有效地合成了丙三醇碳酸酯。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

$\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsOH}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{K}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、1,5,7-三氮杂双环[4,4,0]癸-5-烯(TBD)、1,8-重氮-双环[5,4,0]十一碳烯-7(DBU)、三乙胺[( $\text{Et}$ )<sub>3</sub>N]、二乙胺[( $\text{Et}$ )<sub>2</sub>NH]、

丙三醇和乙腈等,均为分析纯,直接使用;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,主要过程如下:称取一定量的催化剂、丙三醇和乙腈加入反应釜中,密闭反应釜。通入一定压力的 CO<sub>2</sub> 置换反应釜中的空气(3 次),然后再通入 CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 放空,用 GC-950 气相色谱分析釜中的液相产物。色谱柱为  $\Phi$ 3 mm、长 200 cm 的不锈钢填充柱,固定相为 GDX-203,热导检测器,载气为氢气,柱温为 200℃。采用内标法进行定量分析,内标物为异丙醇。

## 2 结果与讨论

### 2.1 无机碱活性的考察

在乙腈体系中,不同无机碱催化 CO<sub>2</sub> 和丙三醇反应合成丙三醇碳酸酯的结果如表 1 所示。没有催化剂的情况下反应无法进行。碱金属碳酸盐和碱金属氢氧化物的活性较高,而其他碱金属盐类的催化活性相对差一些。其中 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的活性是最好的,丙三醇碳酸酯的产率为 10.5%,丙三醇的转化率为 16.8%,其结果要远远高于先前的报道<sup>[6,8]</sup>。碱性的增强有利于反应的进行,以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

表 1 无机碱催化 CO<sub>2</sub> 与丙三醇的反应

催化剂	丙三醇 转化率/%	丙三醇碳酸酯 产率/%	丙三醇碳酸酯 选择性/%
无催化剂	0	0	—
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	16.8	10.5	62.5
CsOH	15.6	9.6	61.4
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	13.5	8.3	61.8
KOH	13.2	8.0	60.5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.3	3.8	62.0
NaOH	6.0	3.8	62.8
KCl	0	0	—
KBr	4.5	2.8	61.5
KF	5.0	3.1	62.9
KI	8.4	5.2	62.0
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	8.0	4.9	60.9
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	—
KNO <sub>3</sub>	0	0	—

注:反应条件为丙三醇 100 mmol,乙腈 10 mL,催化剂 2.5 mmol, 8.0 MPa, 175℃, 12 h。

为催化剂,丙三醇碳酸酯的产率分别为 3.8%、8.3% 和 10.5%。这可能是由于碱性的增强不仅有利于 CO<sub>2</sub> 和丙三醇反应的进行,同时也有利于乙腈水解的缘故。虽然碱金属氢氧化物(CsOH、KOH、NaOH)的碱性比碱金属碳酸盐要强,但是由于碱金属氢氧化物在反应过程中可能会与 CO<sub>2</sub> 发生反应生成碱金属碳酸盐,从而其活性与碱金属碳酸盐相一致,从表 1 中也可以看到相同的趋势。在碱金属盐中,无碱性的 KCl、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及其 KNO<sub>3</sub> 等对该反应没有活性,而弱碱性的 KBr、KI、KF 和 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 等则显示出了一定的催化活性,这可能是弱碱性有利于乙腈水解的缘故。

实验发现有一定量的副产物丙三醇乙酸酯生成,这是由于乙腈水解造成的。由于反应过程中有水生成,因而会引起乙腈的水解生成乙酰胺,乙酰胺在反应条件下会继续与丙三醇反应生成丙三醇乙酸酯和氨气,从而导致丙三醇碳酸酯的选择性下降。

### 2.2 有机碱活性的考察

选用了 TBD 和 DBU、(Et)<sub>3</sub>N 和 (Et)<sub>2</sub>NH 等有机碱作为催化剂,结果如表 2 所示。TBD、DBU 和 (Et)<sub>3</sub>N 对该反应均具有一定的活性,其中 TBD 的活性最高,DBU 和 (Et)<sub>3</sub>N 的活性明显小很多,三者 在乙腈溶液中的 pKa 值分别为 25.9、24.3、18.5,碱性太弱的 (Et)<sub>2</sub>NH 在反应中没有任何活性。可见碱性的增强有利于反应的进行,同时也进一步证明了在前面所得到的结论,强碱可能有利于 CO<sub>2</sub> 和丙三醇反应以及乙腈的水解。

表 2 有机碱催化 CO<sub>2</sub> 与丙三醇的反应

催化剂	丙三醇转 化率/%	丙三醇碳酸酯 产率/%	丙三醇碳酸酯 选择性/%
TBD	20.5	12.4	60.3
DBU	12.6	7.7	61.2
(Et) <sub>3</sub> N	5.2	3.2	61.9
(Et) <sub>2</sub> NH	0	0	—

注:反应条件为丙三醇 100 mmol,乙腈 10 mL,催化剂 2.5 mmol, 8.0 MPa, 175℃, 12 h。

### 2.3 乙腈作用的影响

为进一步了解乙腈的脱水 and 溶剂化作用的影响,选用了一些其他的溶剂和脱水剂来考察其在反应过程中发挥的作用,结果如表 3 所示。在不使用任何溶剂的情况下,CO<sub>2</sub> 无法与丙三醇反应合成丙三醇碳酸酯。当使用没有脱水作用的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)及四氢呋喃(THF)等作为溶剂时,

仍然没有检测到反应的发生。然而乙酸乙酯、乙缩醛和2,2-甲氧基丙烷(DMP)等具有脱水作用的溶剂对反应具有一定的效果,说明脱水剂对于反应十分必要。相对于乙腈来讲,乙酸乙酯、乙缩醛和DMP对于丙三醇转化率和丙三醇碳酸酯产率的影响要小得多,这可能与乙腈的溶剂化作用<sup>[15]</sup>有关,由于乙腈分子本身的特点及其相应的电子极化作用,在反应过程中容易与丙三醇之间形成一定电子耦合效应,活化了丙三醇分子上的羟基,使其更加有利于二氧化碳的羰基化作用,从而更加容易反应生成丙三醇碳酸酯。上述实验结果说明了乙腈在反应过程中不仅作为脱水剂,同时其溶剂化效应也是非常明显的。因此,乙腈在反应过程中的出现是非常关键的。

表3 不同溶剂对反应的影响

催化剂	丙三醇 转化率/%	丙三醇碳酸酯 产率/%	丙三醇碳酸酯 选择性/%
无溶剂	0	0	—
THF	0	0	—
DMF	0	0	—
乙腈	16.8	10.5	62.5
乙酸乙酯	5.2	3.2	61.5
乙缩醛	3.2	2.8	87.5
DMP	2.3	1.8	78.3

注:反应条件为丙三醇 100 mmol,溶剂 10 mL, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2.5 mmol, 8.0 MPa, 175℃, 12 h。

### 3 结语

在乙腈体系中,分别以无机碱或有机碱作为催化剂,研究了CO<sub>2</sub>和丙三醇合成丙三醇碳酸酯的反应。实验发现在无机碱或有机碱中,碱性增强有利于反应的进行,随着碱性的增强,丙三醇的转化率和丙三醇碳酸酯的产率逐渐增加,这要归结于碱性增强不仅加速了CO<sub>2</sub>和丙三醇的反应,同时也有利于乙腈的水解反应,从而更大地拉动了反应的进行。实验进一步考察了乙腈在反应过程中的作用,通过与其他溶剂和脱水剂的比较,发现乙腈作为溶剂的

电子效应对反应具有重要的影响,极大提高了丙三醇碳酸酯的产率。

### 参考文献

- [1] 蒋建兴,张培培,姚成.甘油生产环氧氯丙烷的发展概况[J].现代化工,2006,26(S2):71-73.
- [2] Maris E P, Davis R J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts[J]. J Catal, 2007, 249(2): 328-337.
- [3] Feng J, Fu H, Wang J, et al. Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature [J]. Catal Commun, 2008, 9(6): 1458-1464.
- [4] 章朝辉,胡忠策,郑裕国.生物转化生产二羟基丙酮的研究进展[J].化学与生物工程,2007,24(1):1-3.
- [5] 谢艳丽,陈平,侯昭胤,等.离子交换树脂分离甘油部分氧化产物中二羟基丙酮的研究[J].浙江大学学报:理学版,2007,34(1):73-76.
- [6] Vieville C, Yoo J W, Pelet S, et al. Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonation of glycerol in supercritical CO<sub>2</sub> in the presence of zeolites and ion exchange resins[J]. Catal Lett, 1998, 56(4): 245-247.
- [7] Kim S C, Kim Y H, Lee H, et al. Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification[J]. J Mol Catal B: Enzym, 2007, 49(1/2/3/4): 75-78.
- [8] 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.
- [9] Huang S, Liu S, Li J, 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.
- [10] 黄世勇,马珺,赵宁,等.氯化铁催化CO<sub>2</sub>和1,2-丙二醇合成碳酸丙烯酯[J].石油化工,2007,36(3):248-251.
- [11] Huang S, Liu S, Li J, et al. Modified zinc oxide for the direct synthesis of propylene carbonate from propylene glycol and carbon dioxide [J]. Catal Lett, 2007, 118(3/4): 290-294.
- [12] 黄世勇,刘水刚,李军平,等.乙酸盐上二氧化碳和二醇合成环状碳酸酯[J].燃料化学学报,2007,35(12):701-705.
- [13] Huang S, Ma J, Li J, et al. Efficient propylene carbonate synthesis from propylene glycol and carbon dioxide via organic bases [J]. Catal Commun, 2008, 9(2): 276-280.
- [14] 黄世勇,王富丽,魏伟,等.锌盐催化剂上CO<sub>2</sub>和乙二醇合成碳酸乙烯酯[J].现代化工,2008,28(4):39-41.
- [15] 陈子康.溶剂化效应对有机反应平衡和立体化学的影响[J].大学化学,1988,3(3):27-31. ■

### 欢迎登陆现代化工网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近10年,已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎登陆《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。