

技术进展

酯交换合成碳酸二苯酯反应及 催化剂研究进展

王 庶, 白荣献, 梅付名, 李光兴
(华中科技大学化学系, 湖北 武汉 430074)

摘要:介绍了碳酸二甲酯与苯酚酯交换合成碳酸二苯酯的反应热力学。总结了近年来该类催化剂研究的新进展。对酯交换反应的平衡限制问题和选择性进行了详细的讨论。根据对反应热力学的分析,指出避开平衡限制的合理途径是采用酯交换-歧化二步法工艺路线,而高选择性地得到碳酸二苯酯取决于催化剂的性质。通过分析酸碱催化作用在酯交换反应中的差异,认为碱催化是副产物苯甲醚生成的主要原因, Lewis 酸性的催化剂有利于碳酸二苯酯的高选择性。最后对国内研究现状进行了评价和展望。

关键词:碳酸二苯酯;酯交换;催化剂;碳酸二甲酯;苯酚

中图分类号:TQ225.52

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)05-0015-04

Advances in reaction and catalyst research of diphenyl carbonate synthesis by transesterification

WANG Shu, BAI Rong-xian, MEI Fu-ming, LI Guang-xing

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Reaction thermodynamics of diphenyl carbonate (DPC) synthesis by the transesterification reaction from dimethyl carbonate and phenol is introduced. Recent developments in the catalysts are also summarized. Problems of equilibrium constraint and selectivity about this transesterification are discussed in details. According to the analysis of the reaction thermodynamics, the proper way of avoiding the equilibrium constraint is to adopt the two-step process of transesterification-disproportionation and obtain DPC with high selectivity relies on the property of a catalyst. By analyzing the differences between acidic and basic catalytic action in this transesterification, it is considered that the main cause of yielding an anisole by-product is due to the basic catalysis, a Lewis acidic catalyst is helpful for the selective DPC formation. Finally, the perspective and evaluation are given according to the domestic research status in quo.

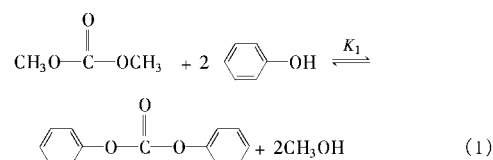
Key words: diphenyl carbonate; transesterification; catalysts; dimethyl carbonate; phenol

碳酸二苯酯(DPC)作为非光气法酯交换合成聚碳酸酯的关键原料之一,近年来一直是化学化工领域研究的热点。DPC的合成方法可分为光气法和非光气的酯交换法、氧化碳化法^[1]。酯交换法是由苯酚(PhOH)与碳酸二甲酯(DMC)在催化剂作用下进行酯交换反应合成DPC的方法。该法使用的原料及产物均无毒、无污染、无腐蚀性,被认为是目前最有工业化前景的非光气法合成路线。本文旨在对该酯交换反应和催化剂的研究历史与现状,结合本课题组在这方面多年的研究实践,从理论和实验两方面进行总结和评述。提出我们的观点,指出存在的问题,寻找恰当的对策,并对该领域的发展趋势和方

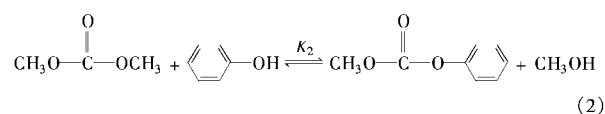
向做出展望。

1 碳酸二甲酯与苯酚的酯交换反应过程

DMC与PhOH的酯交换反应的计量方程式如下:

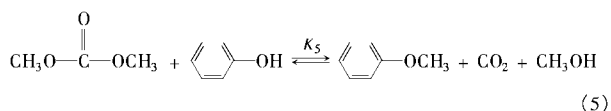
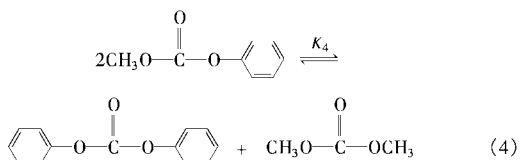
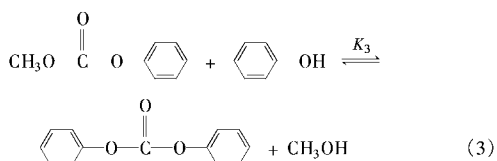


该过程主要包含以下几个反应:



收稿日期:2004-11-01;修回日期:2005-03-07

作者简介:王庶(1961-),男,博士生,讲师;李光兴(1951-),男,教授,博士生导师,主要从事催化及C₁化学化工研究,通讯联系人,027-87543732,ligabc@public.wh.hb.cn。



方程(2)是酯交换反应的第一步,由 DMC 与 PhOH 交换生成甲基苯基碳酸酯(MPC)。方程(3)是酯交换反应的第二步,由 MPC 与 PhOH 进一步交换生成目标产物 DPC。方程(4)是一个歧化反应,由第一步反应生成的 MPC 可不经酯交换直接歧化生成 DPC 和 DMC。方程(5)表示了酯交换法合成 DPC 的一个主要副反应。显然,方程(1)作为酯交换法合成 DPC 的示意反应方程式并没有包含酯交换过程的全部反应事实。并且,由随后的分析可知,这个过程实际发生的可能性很小。

2 碳酸二甲酯与苯酚酯交换反应的热力学分析

关于 DMC 与 PhOH 的酯交换反应热力学方面的研究报道较少,散见于一些合成研究论文或工艺设计专利中,而且对获得这些平衡常数的方法和依据未做进一步描述。因此,这些数值的真实性、可靠性难以考证。尽管如此,依然可以从这些热力学数据中获取极有价值的信息。

Tundo 等^[2]在研究 DMC 与 PhOH 在碱催化下合成苯甲醚的论文中给出 DMC 与 PhOH 经酯交换反应生成 MPC,即酯交换反应(2)在 180℃、大气压力下的平衡常数 K_{eq} 约为 3×10^{-4} 。Harrison 等^[3]在其关于碳酸二苯酯连续生产工艺的专利中报道了系列液相酯交换反应的平衡常数,见表 1。但作者没有说明这些平衡常数对应的条件,在其专利举例中的典型反应条件为 218℃、0.5 MPa。

表 1 DMC 与 PhOH 的酯交换反应的平衡常数

反应序号	平衡常数 K
(1)	1.61×10^{-7}
(2)	2.6×10^{-3}
(3)	6.2×10^{-4}
(4)	2.35×10^{-1}

Kim 等^[4]对 DMC 与 PhOH 气相酯交换生成 MPC 反应的热力学性质进行了探讨,使用基团贡献法计算了该反应中各物质的生成焓,得到的反应热为 23.5 kJ/mol,即反应(2)是一个轻微吸热反应,升高温度对 MPC 的生成会有利。

Rivetti^[5]在一篇介绍 DMC 作为可替代光气的一种新型绿色化工原料的各种应用的综述中,给出了 DMC 与 PhOH 的酯交换反应在 25℃ 时的平衡常数,以及反应(2)在 200℃ 时的平衡常数,具体如表 2 所示。由反应(2)在 2 个温度下平衡常数的数值可看出,较高的反应温度对 MPC 的生成有利,与 Kim 等^[4]的结论相吻合。但仅从热力学角度看,升高温度对反应的影响并不明显:200℃ 下反应(2)的平衡常数(1.7×10^{-3})仍很小。

表 2 DMC 与苯酚的酯交换反应的平衡常数

反应序号	$K_{\text{eq} 298}$	$K_{\text{eq} 473}$
(1)	7.9×10^{-10}	—
(2)	6.3×10^{-5}	1.7×10^{-3}
(3)	1.2×10^{-5}	—
(4)	0.19	—

梅付名等^[6]选择反应(1)和副反应(5)作为对比,计算了它们在大气压力下不同温度的平衡常数,如表 3 所示。

表 3 反应(1)和副反应(5)的平衡常数比较

$T/^\circ\text{C}$	$K_{\text{eq}}(1)$	$K_{\text{eq}}(5)$
25	3.5×10^{-12}	5.1×10^5
100	2.9×10^{-4}	2.5×10^6
150	1.8×10^{-3}	4.1×10^6
180	4.0×10^{-3}	7.6×10^6
220	1.4×10^{-3}	9.1×10^6
250	1.3×10^{-3}	1.5×10^7

3 酯交换法合成碳酸二苯酯的催化剂

从 20 世纪 70 年代开始,国外对 DMC 与 PhOH 酯交换法合成 DPC 进行了大量的研究。国内对酯交换法合成 DPC 的研究起步较晚,开始于 20 世纪最后 10 年。首先是李光兴^[7-9]等系统研究了 Lewis 酸、钛酸酯和有机锡催化剂在该酯交换反应中的催化作用,期间也有很好的综述文章如文献[10-11]等,笔者只对最近几年关于该酯交换反应催化剂的研究进展进行总结。

最近几年关于该酯交换反应的均相催化剂研究的新动向主要集中在两个方面:开发新的催化剂以

期望有新的突破;传统催化剂的复配以期望进一步提高其催化性能。

梅付名等^[12]报道了一种新型 Lewis 酸催化剂 $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ 。在 $n(\text{PhOH}):n(\text{DMC})=4:1$, $n(\text{催化剂}):n(\text{DMC})=1:70$, 反应温度 190°C , 反应时间 12 h 的条件下, DMC 转化率为 34.4%, DPC、MPC 和苯甲醚的产率分别为 31.1%、2.1% 和 1.2%, DPC 选择性为 90.4%, 循环使用 3 次后活性没有明显改变。与传统的 Lewis 酸、钛酸酯和有机锡催化剂相比, 作者认为 $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ 更具有优点: 传统的 Lewis 酸如 AlCl_3 、 ZnCl_2 等活性较低且腐蚀性严重; 钛酸酯虽活性高, 但遇水、空气易分解的性质对工艺条件要求苛刻, 且回收困难; 有机锡活性高, 不怕水和空气, 但容易因流失而污染产品, 使 DPC 带上锡的灰色。而 $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ 则不仅活性较好, 对水和空气稳定, 也没有在溶液或产品中检测到 Sm 的流失。

陶昭才等^[13-14]采用氧化铅及其与钛酸丁酯的复配物作为酯交换合成 DPC 的催化剂。在 $n(\text{PhOH}):n(\text{DMC}):n(\text{催化剂})=2:1:0.06$, $n(\text{PbO}):n[\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4]=1:1$, 反应温度 132°C , 反应时间 12 h 的条件下, DMC 转化率为 45.4%, DPC、MPC 的产率分别为 26.3%、19.1%, DPC 选择性为 58.0%, 没有苯甲醚生成。

Lee 等^[15]最近报道了 Bu_2SnO 的催化活性在各种磺酸的促进下均有明显提高, 在各种组合中, 对甲基苯磺酸的效果最好。在 $n(\text{PhOH}):n(\text{DMC})=5:1$, $n(\text{Bu}_2\text{SnO}):n(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})=1:1$, 以苯为溶剂, 反应温度 180°C , 反应时间 3 h 的条件下, DMC 转化率为 60.4%, DPC、MPC 的产率分别为 20.8%、39.4%, 只检测到痕量的苯甲醚。

因为在分离和再生方面的明显优势, 近年来, 多相催化剂的研究报道逐渐增多。

周炜清等^[16]首先利用负载型 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 催化剂考察了活性炭、膨润土、ZSM-5、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 等不同载体的影响, 发现 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}/\text{SiO}_2$ 活性最高。在 10% 的负载量、常压、反应温度 180°C 的反应条件下, 反应 12 h, DPC 的产率可达 21.8%。此外, 周炜清等^[17-18]采用氧化铅-氧化锌复合氧化物作催化剂, 在反应温度 180°C 、常压的反应条件下, 发现 DPC 的产率高达 46.5%。但在循环使用过程中, 铅流失较大, 催化活性下降很快。最近, 伍洲等^[19]还对钛层柱黏土催化剂进行了探索, 在优化的实验条件下, DPC 产率为 29.1%, 但选择性只有 71.7%, 对副产物以及寿命情况则没有说明。

梅付名等^[6,20]首次将水滑石应用于该酯交换反应。在常压、反应温度 180°C 的反应条件下, 反应 10 h, 以 DMC 计的 DPC 和 MPC 的产率分别达到 14.7% 和 11.6%, 重复使用 5 次, 催化活性变化不大。王焱等^[21]则进一步考察了不同阳离子组合的类水滑石在该酯交换反应中的催化性能, 发现多种水滑石均具有较好的催化作用。水滑石作为一种高效、价廉、环境友好的多相催化剂有着非常诱人的工业化前景。

4 酯交换反应的关键问题分析

4.1 平衡限制与对策

由表 1、表 2 数据可知, DMC 与 PhOH 的酯交换反应在适宜的反应温度区间内 ($180\sim 200^\circ\text{C}$) 平衡常数较小, 平衡移动不利于 DPC 的生成。通过对酯交换反应平衡常数的分析比较, 很容易得出如下结论: ① 反应液中的少量甲醇就能阻止酯交换反应在溶液中的正常进行^[8], 为了克服平衡限制, 必须及时移走反应液中的副产物甲醇; ② 为了避开平衡限制, 由 DMC 到 DPC 的合理合成路线应该是酯交换-歧化二步法, 见图 1。

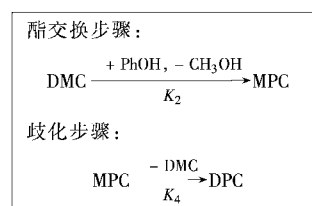


图 1 二步法合成 DPC 示意路线图

第一步是 DMC 与 PhOH 经酯交换反应(2)生成中间产物 MPC, 并及时移走液相中的甲醇; 第二步是 MPC 经歧化反应(4)生成目标产物 DPC, 并及时移走液相中的 DMC。采用酯交换-歧化二步法的理由是明显的: 比较能够生成 DPC 的 2 个反应平衡常数 (K_3 、 K_4), 歧化反应的平衡常数 K_4 远大于第二步酯交换反应的平衡常数 K_3 , 歧化反应具有较小的平衡限制。

4.2 选择性问题和酯交换催化原理

DMC 是一个强有力的甲基化试剂, 容易与苯酚生成苯甲醚, 导致酯交换产物选择性降低, 而提高选择性的关键是催化剂。

酯交换反应是一个酸碱都能催化的亲核取代反应。以 PhOH 与 DMC 的酯交换反应为例, 碱催化的作用是促使亲核试剂 PhOH 向酚氧负离子转化, 从而具有更强的亲核性。酸催化的作用则是使底物 DMC 中的羰基碳的缺电子特性更明显, 从而有利于

较弱的亲核试剂 PhOH 的进攻。虽然两者的作用都能使反应更容易进行,但酸碱催化的结果是有区别的。DMC 有 2 个缺电子碳:羰基碳和甲氧基碳,这给亲核试剂提供了 2 个进攻场所。一般而言,进攻试剂越活泼,选择性越差。碱催化剂在通过提高 PhOH 的亲核性而促进酯交换反应的同时,也促进了副产物苯甲醚的生成。这个现象已被早期的研究工作证实^[2]:自由的酚氧负离子与 DMC 作用生成苯甲醚,而不是 MPC。另一方面,酸催化剂的作用总是使羰基碳的缺电子特性更突出,在促进酯交换反应进行的同时,保留了弱碱性苯酚作为区别试剂的特性,有利于提高酯交换产物的选择性。因此,笔者认为,就均相催化剂而言,具有高 DPC 选择性的催化剂应是 Lewis 酸类型的,而碱催化应该避免。目前的研究结果与笔者所在课题组的结论是吻合的:活性与选择性均较好的金属烷基酯类催化剂的配位催化行为在本质上是 Lewis 酸催化行为。

在均相催化体系中,酸性基团和碱性基团通常是相互独立存在并独立发挥作用的;而在多相催化剂的表面,酸性中心(A)和碱性中心(B)则是按一定规则、在一定距离上成对出现的。当碱性中心与苯酚作用时,邻近的酸性中心如能协同作用(见图 2),对保证催化剂对酯交换产物的高选择性非常重要:固体表面的 Lewis 酸中心在活化 DMC 的同时,避免了游离酚氧负离子的产生。

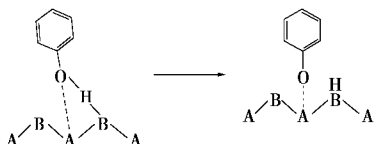


图 2 固体表面酸碱对苯酚的协同活化过程

5 目前国内研究存在的问题及展望

目前,国内对酯交换法合成 DPC 的研究工作大多还处在小试阶段,研究的中心内容仍是筛选具有工业化价值的催化剂,但在对催化剂的活性测试方法与评价指标上存在不合理之处。

上文提到,为了避开平衡限制,合理的 DPC 合成路线应该是酯交换-歧化二步法。因此,对催化剂的综合催化性能的考察也应该分 2 步进行。从国外发表的论文和专利可以看出,国外同行的研究工作基本是按照这个思路进行的,但从国内学者所报道的研究结果看,几乎都采用一步反应,并在一步过程中追求 DPC 产率和选择性的最大化。

一步法的结果对催化剂催化性能的评价仍然能提供很有价值的参考信息,但得到的评价指标与工业化要求不一致,小试数据对中试放大设计缺乏直接的指导意义。笔者认为,对 DMC 与 PhOH 酯交换反应的催化剂活性评价应该按工业化要求分 2 步进行,分别评价其活性与选择性。

目前,国内对酯交换合成 DPC 的研究已做了大量工作,在催化剂筛选及反应工艺方面均有较为深入的研究,已具备了进行工业化试验的技术基础。而在市场方面,随着我国聚碳酸酯行业的建设热潮,必将大大加速对其主要原料 DPC 产业化的推动作用。相信在不久的将来,千吨级的中试装置及万吨级工业装置将会应运而生。

参考文献

- [1] Shaikh A G, Sivaram S. [J]. *Chemical Reviews*, 1996, 96(3): 951 - 976.
- [2] Tundo P, Trotta F, Moraglio G, *et al.* [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1988, 27(9): 1565 - 1571.
- [3] Davy Research and Development Limited. Continuous production process of diarylcarbonates [P]. US 5426207, 1995 - 06 - 20.
- [4] Kim W B, Lee J S. [J]. *Catalysis Letters*, 1999, 59(1): 83 - 88.
- [5] Rivetti F. [J]. *C R Acad Sci Paris Serie II C: Chimie/Chemistry*, 2000, 3(6): 497 - 503.
- [6] Mei Fu-ming, Pei Zhi, Li Guang-xing. [J]. *Organic Process Research & Development*, 2004, 8(3): 372 - 375.
- [7] 李光兴, 梅付名, 莫婉玲, 等. [J]. *精细化工*, 2000, 17(3): 170 - 172.
- [8] 梅付名, 李光兴, 莫婉玲. [J]. *现代化工*, 2000, 20(4): 29 - 31.
- [9] 梅付名, 李光兴, 莫婉玲. [J]. *化学试剂*, 2000, 22(4): 193 - 195.
- [10] 梅付名, 李光兴, 莫婉玲. [J]. *现代化工*, 1999, 19(5): 13 - 15.
- [11] 田琦峰, 吴广文, 张光旭, 等. [J]. *化工科技*, 2001, 9(6): 63 - 66.
- [12] Mei Fu-ming, Li Guang-xing, Nie Jin, *et al.* [J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2002, 184(2): 465 - 468.
- [13] 陶昭才, 田恒水, 王相田, 等. [J]. *安徽理工大学学报(自然科学版)*, 2003, 23(3): 54 - 57.
- [14] 陶昭才, 田恒水, 朱云峰. [J]. *山东大学学报(工学版)*, 2004, 34(2): 71 - 75.
- [15] Lee H, Kim S J, Ahn B S, *et al.* [J]. *Catalysis Today*, 2003, 87(2): 139 - 144.
- [16] 周炜清, 赵新强, 王淑芳, 等. [J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2002, 34(5): 39 - 41.
- [17] 周炜清, 赵新强, 王延吉. [J]. *催化学报*, 2003, 24(10): 760 - 764.
- [18] Zhou Wei-qing, Zhao Xin-qiang, Wang Yan-ji, *et al.* [J]. *Applied Catalysis A*, 2004, 260(1): 19 - 24.
- [19] 伍洲, 白庆华, 赵新强, 等. [J]. *石油化工*, 2004, 33(增刊): 1647 - 1649.
- [20] 梅付名, 裴志, 李光兴. [J]. *应用化学*, 2004, 21(7): 702 - 707.
- [21] 王庶, 于琴琴, 白荣献, 等. [J]. *石油化工*, 2004, 33(增刊): 388 - 389. ■