

二氧化碳合成有机碳酸酯和聚碳酸丙烯酯的研究进展

赵丹, 王文珍*, 贾新刚, 杨磊杰, 李娜, 李浩勇

(西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065)

摘要: 综述了近几年来以二氧化碳为原料合成碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯和聚碳酸丙烯酯的研究进展。着重介绍了二氧化碳与环氧丙烷的共聚反应, 概述了共聚反应的催化剂发展史, 探讨了催化剂的发展方向。

关键词: 二氧化碳; 碳酸二甲酯; 碳酸丙烯酯; 聚碳酸酯; 催化; 合成

中图分类号: TQ216

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0032-05

Progress in synthesis of organic carbonates and polycarbonates from carbon dioxide

ZHAO Dan, WANG Wen-zhen*, JIA Xin-gang, YANG Lei-jie, LI Na, LI Hao-yong
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: The recent progress in synthesis of dimethyl carbonate, propylene carbonate and poly(propylene carbonate) from carbon dioxide is reviewed. The copolymerization of carbon dioxide with propylene epoxide is highlighted. The development of the catalysts for copolymerization is also described. The development direction of the catalysts for the copolymerization is proposed as well.

Key words: carbon dioxide; dimethyl carbonate; propylene carbonate; polycarbonate; catalysis; synthesis

随着全球人口和经济的不断增长以及地表植被的破坏, 人类向大气中排放的二氧化碳与日俱增, 使得与二氧化碳相关的环境问题越来越突出。二氧化碳是地球上最主要的温室气体, 是导致温室效应的首要因素, 所以减少二氧化碳的排放是当今各国政府及科学界的重大战略课题^[1-2]。未来几十年全球二氧化碳排放量将继续增长, 所导致的温室效应将成为制约人类生存和经济快速发展的障碍。二氧化碳来源丰富, 将其作为有机化工原料, 不仅是一种新的碳资源类型, 而且有助于减少二氧化碳排放、减缓全球变暖。

经过大量的研究工作, 二氧化碳的转化利用已经取得了重要进展。目前, 可以利用二氧化碳合成多种化学品, 如尿素、碳酸酯、聚碳酸酯、甲酸、二甲醚、氨基甲酸酯、异氰酸酯、聚氨酯、咪唑烷酮等^[3-5]。作为化工原料全球每年利用二氧化碳已达 1 亿 t 以上。据统计国内有机碳酸酯的市场达 30 万 t/a, 可以预期随着有机碳酸酯作为中间体的开发与应用, 需求量将日益增大。有机碳酸酯分子中含有羰基, 包括碳酸二甲酯、碳酸二苯酯、碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯等, 广泛地应用于有机合成、药物

合成和工程塑料制备等^[6]。聚碳酸丙烯酯(PPC)是以二氧化碳与环氧丙烷共聚制备的聚合物, 作为一种非晶型可生物降解高分子材料, 易于加工成膜, 并具有良好的透明性和较好的氧气阻隔性能, 在食品保鲜包装和医用包装等一次性包装方面具有重要应用价值。与此同时, 作为一种可生物降解的高分子材料, PPC 还是潜在的生物医用高分子材料, 有望在组织工程、药物载体等方面得到应用^[7]。

综述了近几年来以二氧化碳为原料合成碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯和聚碳酸丙烯酯的最新研究进展, 以二氧化碳与环氧丙烷共聚反应为基础, 概述了共聚反应的催化剂发展史, 讨论了催化剂的发展方向。

1 碳酸二甲酯的合成

碳酸二甲酯(DMC)的化学性质活泼, 可作为有机化学清洗剂, 氧质量分数高达 53.3%, 可以有效地提高汽油辛烷值, 取代甲基叔丁基醚作为燃料油添加剂。DMC 可替代剧毒或致癌化学原料进行甲氧基化、羰基化、甲酯化以及酯交换等反应^[8]。

DMC 的合成方法主要有光气法、尿素法、酯交换法、二氧化碳和醇直接合成法等。其中后 2 种合

收稿日期: 2015-02-04; 修回日期: 2015-05-04

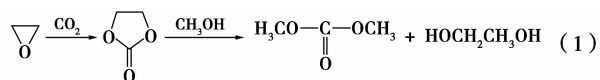
基金项目: 西安石油大学全日制硕士研究生创新基金资助(2014cx130738); 陕西省自然科学基金项目(2012JM2011)

作者简介: 赵丹(1990-), 女, 硕士生; 王文珍(1966-), 女, 博士, 教授, 研究方向为新型催化剂合成与应用、分子电子材料的应用基础、油田化学品研究, 通讯联系人, 029-88383280, wzwang@xsyu.edu.cn。

成法是目前的主要方法。

1.1 酯交换法

该方法首先利用环氧乙烷和二氧化碳反应,得到碳酸乙烯酯,而后与 CH_3OH 发生酯交换合成 DMC,反应过程如式(1)所示。



美国 Texaco 公司研发的 DMC 生产过程,由环氧乙烷和二氧化碳反应生成碳酸乙烯酯,再与 CH_3OH 经过酯交换获得目标产物,该工艺过程联产乙二醇,并于 1992 年实现了工业化。

1.2 二氧化碳和醇直接合成法

二氧化碳具有热力学和动力学稳定性,所以往往被视为惰性物质。二氧化碳既可作为亲电中心也可作为亲核中心;根据路易斯酸碱理论,可定义为路易斯酸,也可以定义为路易斯碱。另外,甲醇是具有活性氢的有机化合物,因此由二氧化碳和 CH_3OH 反应生成 DMC 的过程,可看成是二氧化碳分子和 CH_3OH 的酯化反应。在此反应中二氧化碳的活化是关键步骤,目前主要是通过催化剂对二氧化碳的活化作用,使其形成活性中间体,降低反应的活化能,从而提高 DMC 的收率。

王佃顺等^[9]考察了不同金属氧化物在合成碳酸二甲酯反应中的催化作用。结果表明,相同反应条件下,金属氧化物催化活性依次为 $\text{ZnO} > \text{MgO} > \text{CaO} > \text{ZrO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{PbO}$ 。在 ZnO 催化剂作用下合成碳酸二甲酯的最佳反应条件为:反应温度为 170°C ,反应时间 6 h, $n(\text{甲醇})/n(\text{尿素})$ 为 15/1, ZnO 催化剂用量占体系总质量 6%,此时碳酸二甲酯收率可达 4.2%。

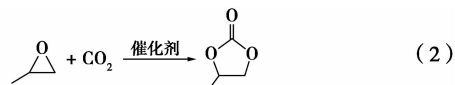
2013 年陈红萍等^[10]采用溶胶-凝胶法合成了铁锆复合氧化物体系,用于催化 CO_2 和 CH_3OH 合成 DMC,发现其催化活性远远大于单纯的氧化铁或氧化锆;当铁锆摩尔比为 5 时,其催化活性是单独氧化铁的 2 倍。铁锆复合氧化物催化剂中氧化铁主要以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 存在,氧化锆以四方晶相存在。铁锆发生相互作用,使催化剂表面产生少量的 B 酸,同时使 L 酸强度增加。少量的 B 酸和 L 酸性的增强使甲醇活化生成甲氧基和甲基的速度得到提升,加快了单碳酸酯转化生成 DMC 的速度,最终提高了催化活性。2014 年该研究组又采用共沉淀法制备了 Fe-Zr-O 催化剂^[11],用于催化 CO_2 和 CH_3OH 反应生成 DMC。与其他制备方法比较,沉淀法得到的催化剂粒径均匀,比表面积大,孔道直径集中在 10 ~

30 nm,便于反应物和产物的扩散,所以具有催化活性高、可重复利用等特点。

总的来说, CO_2 和甲醇直接合成 DMC,原料廉价、丰富且低毒,副产物只有水,具有显著的环境效益,所以备受关注,特别是助催化剂、脱水剂、离子液体的引入,膜反应器、耦合反应过程、超临界体系的应用,对 DMC 合成起到了积极的促进作用。但是此反应为可逆反应,在热力学上受限,很难得到产物 DMC,生成的水会抑制反应的进行,并且可使催化剂失活,目前只停留在实验室研究阶段。目前我国以酯交换法为主生产 DMC。

2 碳酸丙烯酯的合成

碳酸丙烯酯(PC)是一种高沸点的极性溶剂,可以用作增塑剂、纺丝溶剂、萃取剂。同时也是一个用途非常广泛、毒性低、可生物降解的化工原料。早期工业化合成碳酸丙烯酯的方法是 1,2-丙二醇与光气进行化学反应。但光气有剧毒,会对环境造成严重的污染,并且成本较高,该方法已被禁止使用。目前,在国内外生产上广泛应用的是“PC 压力一步法”,反应过程如式(2)所示。



该方法的优点是不仅成本低而且工艺流程简单,操作简便,产品收率高,选择性好,已经用于替代光气法及酯交换法。“加压一步法”中反应的关键是选择合适的催化剂,为此国内外的研究者们进行了大量的催化剂体系的探索。

高红霞等^[12]合成了 $n\text{-Bu}_4\text{NBr}/\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 固体催化剂用于催化二氧化碳和环氧丙烷反应合成碳酸丙烯酯,在无任何溶剂的条件下,碳酸丙烯酯的收率达到 91%。 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 中路易斯酸和路易斯碱协同作用使其具有较高的催化活性,因此可作为负载型催化剂的活性载体。同时考察了负载量对催化反应的影响,在一定范围内,目标产物的收率随着负载量的增加而增加。然而,当负载量高过 20% 时,产物收率就立即降低。这是因为季铵盐过多堵塞催化剂通道,使比表面积降低,因而导致催化活性降低,产量将下降。

Wang 等^[13]研发了一种反式二氯四吡啶钌配合物 [$\text{trans-Ru}(\text{py})_4\text{Cl}_2$] 用于催化二氧化碳和环氧丙烷反应合成碳酸丙烯酯,同时探索了不同助催化剂四丁基氯化铵(TBAC)、三丁胺、正丁基氯对催化反应的影响。助催化剂对反应影响的顺序为 $\text{TBAC} \approx$

三丁胺 > 正丁基氯。温度在 80℃, 压力为 3 MPa 下反应 4 h, 四丁基氯化铵与钌配合物协同催化二氧化碳与环氧烷反应收率可达 93.5%。一般地, 季铵盐可以活化环氧烷开环进而与二氧化碳反应生成碳酸酯, 同时再生季铵盐。但是, 研究者们发现四丁基氯化铵分解产生的三丁胺可以与二氧化碳反应生成氨基甲酸盐, 也就是说, 季铵盐也涉及二氧化碳的活化。因此研究者提出了该反应的催化机理, 配合物中的氯被环氧烷取代形成配合物 I, 氯离子亲核攻击配位环氧烷上空间位阻较小的碳原子形成配合物 II。四丁基氯化铵分子分解产生的三丁胺与二氧化碳反应形成氨基甲酸盐 III, 然后被活化的二氧化碳插入配合物 II 中的 Ru—O 键产生 IV, 随后环闭合形成了环状碳酸酯(如图 1 所示)。

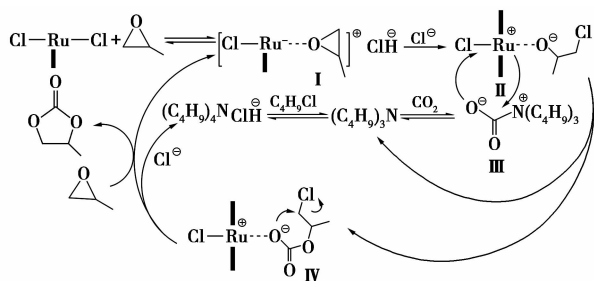


图 1 反式二氯四吡啶钌配合物催化剂的反应机制

Ghosh 等^[14]合成了一种结构与卟啉和 salen 配合物结构相似的 Co(III) 配合物(如图 2 所示), 这种配合物比其他任何 salen 配合物具有更强的 Co—N 键稳定性。从结构上看, 该配合物是平面四配位几何模型, 有利于环氧烷从轴向位置插入 Lewis 酸性金属中心。催化测试结果表明, 在温度 120℃, 压力 2 MPa 下反应 3 h, 该配合物与 4-二甲氨基吡啶的协同催化收率可达 100%。作者认为过程的机理为环氧烷与 4-二甲氨基吡啶轴向插入配合物后环

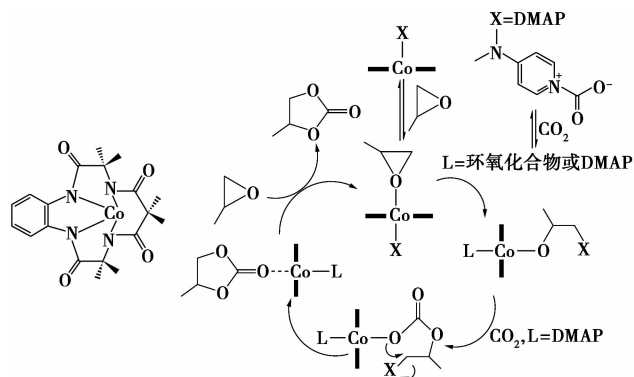


图 2 Co(III) 配合物及其催化机理

氧化烷经活化打开三元环, 与二氧化碳形成活性物种, 再经过环化后形成环状碳酸酯。

室温离子液体 (RTILs) 在催化二氧化碳方面有很大的潜力, 然而 RTILs 对空气敏感, 导致制备过程复杂, 并且缺乏降解性以及后处理困难。为了解决这些问题, 2013 年 Kim 等^[15]将高活性的离子液体固定在蒙脱石黏土 (MMT) 上, 蒙脱石先经过四丙基氯化铵 (TPAC)、四己基氯化铵 (THAC)、四辛基氯化铵 (TOAC) 或十四烷基三甲基氯化铵 (TDAC) 的离子交换进行改性, 再用于催化二氧化碳和环氧丙烷生成环状碳酸酯。研究表明, 离子液体固定在经过 TDAC 离子交换后的蒙脱石上催化效果最佳。在 120℃, 二氧化碳压力 1.27 MPa 下反应 3 h, 收率为 84%, 选择性达到 81%。同年, 该实验组^[16]采用微波照射法对壳聚糖进行季铵化改性, 得到的壳聚糖季铵盐 (QCHT) 催化二氧化碳和环氧丙烷生成环状碳酸酯。在 120℃, 二氧化碳压力 1.17 MPa 下反应 6 h, 收率为 89%, 选择性高于 99%。

Wang 等^[17]发现以氯化铯、二吡啶胺以及四丁基溴化铵 (TBAB) 为催化剂体系进行二氧化碳与环氧丙烷的环加成反应时, 在压力 1.5 MPa, 温度为 100℃ 下反应 1 h, 碳酸丙烯酯的产率高达 95%。然而, 当催化剂体系中不含有四丁基溴化铵时, 没有得到产物。当仅用四丁基溴化铵, 或不加还原性金属时, 产率都很低。对于相同组成的催化剂研究发现, 配体相同时, 金属离子的半径越小时, 产率越高; 对于同一种金属氯化物来说, 二吡啶胺形成的配合物催化体系产率最高, 这可能与配体的碱性有关。

Khatri 等^[18]开发了一种新型高效的催化体系, 在无任何溶剂情况下环状膦腈衍生物(结构如图 3

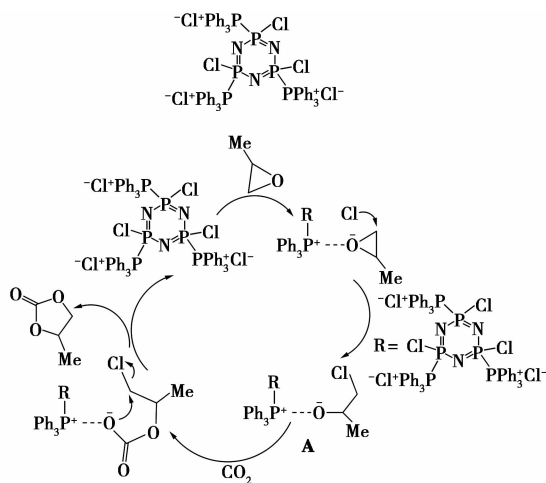
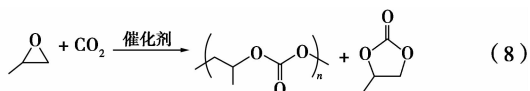


图 3 催化剂环状膦腈衍生物的结构及其反应机理

所示)催化二氧化碳和环氧丙烷合成碳酸丙烯酯。在 95℃, 2.5 MPa 下反应 15 h, 收率达到 80.8%, 转化频率(TOF)达到 5.4 h⁻¹。其催化机理如图 10 所示, 环氧化物通过用氯化物的亲核进攻开环得到铝氧阴离子中间体 A, 二氧化碳插入中间体 A 后关环得到碳酸丙烯酯, 催化剂可循环使用。

3 聚碳酸酯的合成

环氧丙烷与二氧化碳共聚生成聚碳酸丙烯酯(PPC), 过程如式(3)所示。PPC 的最重要用途是作为聚氨酯的中间体。交联度高的(醚键质量分数大于 80%)PPC 在超临界二氧化碳中有良好的溶解度, 这种性质在不含氟的聚合物中是很少见的。



李红春等^[19]采用席夫碱配合物 SalenCr^{III}Cl, 在路易斯碱试剂 4-二甲氨基吡啶(DMAP)的活化下, 催化二氧化碳与环氧丙烷共聚反应。在温度 40℃、压力 1.5 MPa 下, DMAP 和催化剂 SalenCr^{III}Cl 的摩尔比为 2, 反应持续 20 h 可得到完全交替的 PPC, 分子质量高达 63 kg/mol, 并且聚合物的分子质量分布 PDI 小于 1.5。

早在 1978 年, Inoue 等就着手研究金属卟啉催化剂[(TPP)MX](如图 4 所示)催化二氧化碳与环氧化物的共聚反应。秦玉升等^[20]使用四苯基卟啉氯化铝和双三苯基膦氯化铵组合的催化剂体系

催化二氧化碳与氧化环己烯共聚, 在无任何溶剂, 温度为 80℃ 下持续反应 9 h, 共聚物的收率为 97.2%, 分子质量分布比较窄(重均分子质量/数均分子质量 = $M_w/M_n = 1.12$)。江艳华等^[21]研究了稀土三元催化剂(三氯乙酸稀土配合物/ZnEt₂/glycerin)催化下的正辛酸缩水甘油酯-CO₂-PO 三元共聚, 使得 PPC 的脆性和耐低温性能都得到了改进。

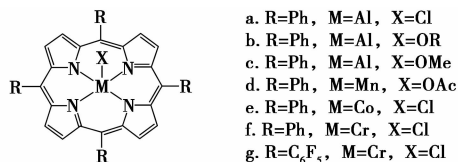


图 4 卟啉金属催化剂

Zhang 等^[22]制备出了一维纳米片状 Zn-Co^{III}DMCC 催化剂, 在 60℃, 5 MPa 下可高活性催化 PO-CO₂ 产生共聚反应。得到聚合物的数均分子质量为 36.5 kg/mol, 酯单元质量分数为 72.6%, PDI 为 2.0。其催化机制如图 5 所示。尤其重要的是, 通过定量研究反应体系中微量水对共聚反应的影响, 发现微量水充当了聚合反应的高效链转移剂, 从而导致产物分子质量的降低, 同时也促进了环状副产物的产生。通过电喷雾质谱技术确证了所得聚合物的 2 个端基均为烷基羟基(和少量不稳定的碳酸端基), 从而推断出 Zn-Co^{III}DMCC 催化剂中的活性中心至少含有锌羟基结构, 该结构可以有效地完成催化剂的循环。

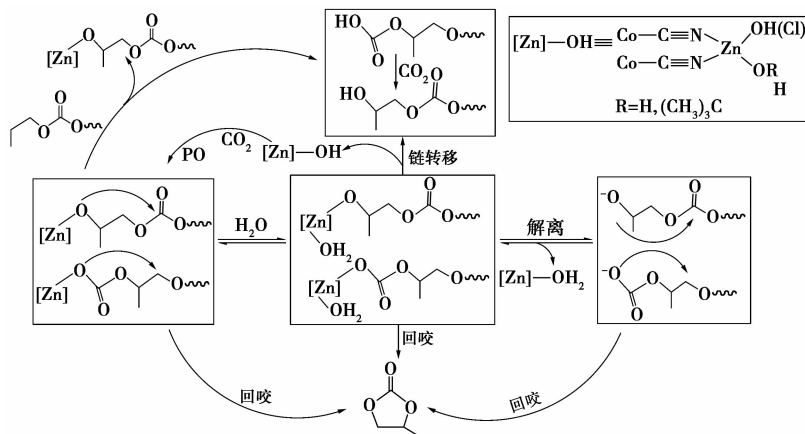


图 5 Zn-Co^{III}DMCC 催化剂的催化机理

Wang 等^[23]采用负离子配位聚合, 合成了二氧化碳(CO₂)、环氧丙烷(PO)与 D,L-丙交酯(D,L-LA)的三元共聚物 PPCLA, 以提高二元共聚碳酸酯的热稳定性能。聚合物负载双金属 PBM 型催化剂为黄色粉末, 可稳定存在于空气当中。催化结果表

明, PPCLA 碳链以头尾 H-T 连接为主, 乳酸单元摩尔分数为 3.64%, 黏均分子质量达到 24 kg/mol, 玻璃化温度为 -3.0℃, 低于 PPC 的玻璃化温度。

Wu 等^[24]合成了 2 种双官能团卟啉钴催化剂。二氧化碳与环氧丙烷在 50℃、4.0 MPa 的条件下反

应 2 h, 得到聚碳酸酯的数均分子质量为 40 kg/mol, TOF 为 495 h^{-1} , 且产物中聚碳酸酯质量分数高达 99%。与传统的双组分催化体系相比, 该催化剂显示出了较高的催化活性和较好的选择性。为解决聚合物中有毒金属残留问题, 2014 年该研究组^[25]选择绿色环保的金属铝作为催化剂活性中心, 并通过将助催化剂季铵盐接在卟啉配体上的方法, 合成了新型双官能化卟啉铝配合物。该催化体系可在不加助催化剂的条件下高效催化二氧化碳/环氧丙烷共聚合, 其活性显著高于传统的卟啉铝配合物/季铵盐双组分催化体系。在 90°C 、3.0 MPa 的反应条件下, 反应 5 h 后 TOF 可达 $1\,152 \text{ h}^{-1}$, 所得聚合物碳酸酯质量分数 98%, 数均分子质量 $M_n = 42 \text{ kg/mol}$ 。用于催化二氧化碳合成聚碳酸酯的高活性催化剂已经取得了很大的突破, 但是聚碳酸酯的性能不尽如人意, 其玻璃化转变温度仅为 35°C 左右, 在高温下使用困难, 原因主要是由于分子链柔性较大, 链间相互租用很弱。因此, 希望开发结构规整的聚合物, 实现立体化学控制的目标。

4 总结与展望

在资源、能源短缺的今天, 将丰富廉价的二氧化碳转化为高附加值的化学品实现二氧化碳的资源化利用, 不但缓解了温室效应所致的环境问题, 同时创造了经济效益。二氧化碳合成碳酸酯是二氧化碳化学利用的重要途径, 正成为绿色化学与催化化学领域的新的研究热点。

综合前述研究现状, 认为今后该领域有待进一步研究的主要方向如下: ①着力解决二氧化碳的活化问题, 研究开发具有定向活化二氧化碳的催化剂。②二氧化碳作为反应物质量分数要求较高, 大于 99%, 但是空气中二氧化碳的质量分数远远达不到, 所以如果能研发出对二氧化碳具有高吸附和催化双效功能的催化剂, 就有望解决废气中二氧化碳的直接利用问题。③催化剂的回收与循环利用也是具有吸引力的研究课题。

参考文献

- [1] Ravanchi M T, Sahebdelfar S. Carbon dioxide capture and utilization in petrochemical industry: Potentials and challenges[J]. Appl Petrochem Res, 2014, 4(1): 63–77.
- [2] Sivakumar M, Ranjith Kumar R, Shashirekha V, et al. Influence of carbon-dioxide on the growth of spirulina sp. (MCRC-A0003) isolated from Muttukadu backwaters, South india[J]. World J Microb Biot, 2014, 30(9): 2775–2781.
- [3] Wickramaratne N P, Jaroniec M. Importance of small micropores in CO_2 capture by phenolic resin-based activated carbon spheres[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(2): 112–116.
- [4] 陈红萍, 郑小满, 梁英华, 等. Si 对 Fe-Zr-O 催化 CO_2 与甲醇合成碳酸二甲酯反应性能的影响[J]. 石油化工, 2014, 43(10): 1149–1155.
- [5] Saiwan C, Srisuwanvichein S, Tontiwachwuthikul P. Biopolymer modified with piperazine-2-carboxylic acid for carbon dioxide adsorption[J]. Chem Eng Trans, 2013, 35(3): 397–402.
- [6] Sonne D M. Solar-based man-made carbon cycle and the carbon dioxide economy[J]. Ambio, 2012, 41(6): 413–419.
- [7] 王公应, 刘绍英, 陈彤, 等. 碳酸酯绿色合成技术研究进展[J]. 精细化工, 2013, 30(4): 420–424.
- [8] Dai Wei-li, Luo Sheng-lian, Yin Shuang-feng, et al. The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts[J]. Appl Catal A-gen, 2009, 366(1): 2–12.
- [9] 王佃顺, 张喜文. 金属氧化物催化尿素与甲醇合成碳酸二甲酯[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2013, 38(6): 27–29.
- [10] 陈红萍, 梁英华, 郑小满, 等. 铁钴复合氧化物催化甲醇与 CO_2 直接合成 DMC 反应性能[J]. 分子催化, 2013, 27(6): 556–565.
- [11] 陈红萍, 梁英华, 郑小满, 等. CO_2 和甲醇直接合成碳酸二甲酯的 Fe-Zr-O 催化剂制备和性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2014, 28(4): 745–751.
- [12] 高红霞, 陈光莹, 符开云, 等. $\text{Bu}_4\text{NBr}/\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 高效催化二氧化碳和环氧丙烷合成碳酸丙烯酯[J]. 化工进展, 2012, 31(1): 240–242.
- [13] Wang Zhiqiang, Bu Zhanwei, Ren Tiegang, et al. Mechanistic aspects of the cycloaddition of CO_2 with propylene oxide using the trans-Ru(py)₄Cl₂ catalyst[J]. React Kinet Mech Cat, 2011, 103(2): 133–140.
- [14] Ghosh A, Ramidi P, Pulla S, et al. Cycloaddition of CO_2 to epoxides using a highly active Co(III) complex of tetraamidomacrocyclic ligand[J]. Catal Lett, 2010, 137(1): 1–7.
- [15] Kim M, Kim D K, Park D W, et al. Catalytic performance of montmorillonite clay ion-exchanged with ionic liquids in the cycloaddition of carbon dioxide to allyl glycidyl ether[J]. Catal Today, 2013, 200(1): 24–29.
- [16] Tharun J, Kim D W, Roshan R, et al. Microwave assisted preparation of quaternized chitosan catalyst for the cycloaddition of CO_2 and epoxides[J]. Catal Commun, 2013, 31(5): 62–65.
- [17] Wang Wen-zhen, Wu Yang, Duan Yan-shan, et al. An efficient catalyst system at mild reaction conditions containing rare earth metal complexes[J]. J Chin Chem Soc-tai, 2013, 60(12): 1463–1466.
- [18] Khatri P K, Jain S L, Lim K T. Multiple active motifs grafted on cyclotriphosphazene core: A novel catalyst for the chemical activation of carbon dioxide[J]. Tetrahedron Lett, 2013, 54(48): 6648–6650.
- [19] 李红春, 牛永盛. $\text{SalenCr}^{\text{III}}\text{Cl}$ 催化 CO_2 和环氧丙烷的共聚反应[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(2): 125–127.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_3$ [4-5] 等。同时研究者们还开发了非铜基的贵金属负载催化剂,例如含钨的催化剂等 [6-7]。

直接氢化存在着以下缺点:①苛刻的反应条件 [8],一般均需要高温、高压。BASF 公司研制出的 $\text{ZnO}-\text{CrO}_3$ 或者 $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的非铜基催化剂甚至要在 $317 \sim 387^\circ\text{C}$, $25 \sim 30 \text{ MPa}$ 下才有较高的活性 [9]; ②选择性和转化率低,容易生成副产物 [8],真正实行起来有较大的困难。为了解决这些问题,人们尝试开发均相催化剂来促使 CO_2 直接氢化制甲醇,但效果不佳,该类催化剂主要以硅烷类 [10-11] 和硼烷类 [12-13] 为主。

2009 年,Jackie Y. Ying 报道了硅烷 R_3SiH 作为催化剂还原 CO_2 为甲醇的反应 [10],技术路线见图 1。和以传统使用非均相催化剂为主的直接氢化方式相比,该方法反应条件大为缓和,甚至在室温、有氧气存在的条件下,反应仍可顺利进行,不过从成本计算则得不偿失。德国海德堡大学有机化学研究所专家多丽斯·昆茨对该技术表示明确质疑,认为该技术既解决温室气体问题,又解决能源问题的设想是不现实的 [14]。

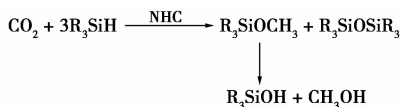


图 1 Jackie Y. Ying 直接氢化 CO_2 制甲醇

2010 年 Hairong Huang 使用含镍配合物同时添加儿茶酚硼烷对 CO_2 直接氢化制甲醇进行了研究 [12],技术路线如图 2。发现在儿茶酚硼烷和含镍配合物摩尔比为 500:1, 0.1 MPa 条件下,反应 1 h 左右,先生成 CH_3OBcat 。 CH_3OBcat 在大量水中水解,然后真空蒸馏的条件下以较高收率得到甲醇,收率以儿茶酚硼烷计算,可达 61%。通过实验发现,在镍配合物不存在时,该反应并不能发生,说明镍配

合物不可缺少,再考虑儿茶酚硼烷和含镍配合物 500:1 的摩尔比,该方法成本仍未得到有效控制。

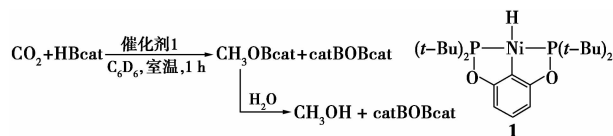


图 2 Hairong Huang 直接氢化 CO_2 制甲醇

1.2 间接氢化还原法

现有很多 CO_2 如何生成甲酸甲酯、碳酸二甲酯、氨基甲酸甲酯、碳酸乙烯酯和尿素衍生物等的报道。间接氢化(indirect catalysis)就是使用这些容易制备的 CO_2 衍生物作为底物,使它们和氢气在催化剂作用下反应生成甲醇的方法(图 3),间接氢化一般使用均相催化剂 [15]。

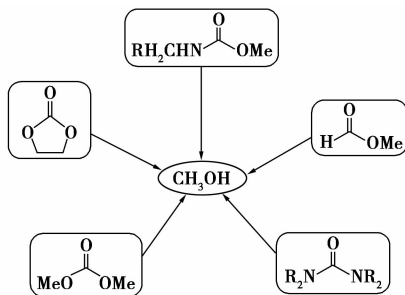


图 3 可用于 CO_2 制甲醇的 CO_2 衍生物

2012 年,中科院上海有机所丁奎岭的一项研究被《Angewandte Chemie》以 VIP 形式发表 [16]。其使用 CO_2 衍生物碳酸乙烯酯,以易于合成且结构稳定的金属有机钌配合物为催化剂,在低于 140°C 、小于 5 MPa 压力下获得甲醇和乙二醇。德国莱布尼兹催化所教授 Beller 对此技术给予高度评价:“这一新过程将为同时生产甲醇和乙二醇这 2 种化工产品提供一个理想的选择。如果与可再生氢能加合,这一工作可能成为绿色碳循环的很好案例”。

在 CO_2 衍生物中,尿素类衍生物是一个特例。

(上接第 36 页)

[20] 秦玉升,王献红,赵晓江. 卟啉铝催化下二氧化碳与氧化环己烯共聚反应研究[J]. 高分子学报, 2011, 7(1): 784-790.

[21] 江艳华,秦玉升,乔立军,等. 稀土三元催化剂作用下正辛酸缩水甘油酯-二氧化碳-环氧丙烷的三元共聚研究[J]. 应用化学, 2009, 26(7): 770-774.

[22] Zhang Xing-hong, Wei Ren-jian, Sun Xue-ke, et al. Selective copolymerization of carbon dioxide with propylene oxide catalyzed by a nanolamellar double metal cyanide complex catalyst at low polymerization temperatures [J]. Polymer, 2011, 52(24): 5494-5502.

[23] Wang Jiali, Liu Suqin, Huang Kelong, et al. Synthesis, characterization and thermal degradation kinetics of carbon dioxide-propylene oxide-D, L-lactide terpolymer [J]. Acta Polym Sin, 2011, 6(2): 687-693.

[24] Wu Wei, Qin Yusheng, Wang Xianhong, et al. New bifunctional catalyst based on cobalt-porphyrin complex for the copolymerization of propylene oxide and CO_2 [J]. J Polym Sci Pol Chem, 2013, 51(3): 493-498.

[25] 吴伟,秦玉升,王献红,等. 双官能卟啉铝配合物催化二氧化碳与环氧化合物的共聚[J]. 高分子学报, 2014, 7(2): 1017-1022. ■