

• 研究论文 •

KI 与无机铵盐催化 CO₂ 与环氧丙烷合成碳酸丙烯酯

周 喜^{a,b} 杨先贵^a 姚 洁^a 王公应^{*,a}

(^a 中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

(^b 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 以无毒、合成简单、廉价的无机铵盐(氨基甲酸铵、碳酸氢铵、碳酸铵等)为助催化剂, 研究其对卤化钾(KCl、KBr、KI)催化 CO₂ 与环氧丙烷合成碳酸丙烯酯(PC)的影响. 结果表明, 卤化钾与无机铵盐显示出很好的协同催化效应. 其中以氨基甲酸铵为助催化剂, KI 为主催化剂时, 催化合成 PC 的效果最好. 同时考察了催化剂用量、反应温度、CO₂ 初始压力、PC 的预加入量、反应时间等因素对反应的影响. 在优化条件下, PC 收率大于 99%.

关键词 二氧化碳; 环氧丙烷; 碳酸丙烯酯; KI; 无机铵盐

Synthesis of Propylene Carbonate from CO₂ and Propylene Oxide with KI and Inorganic Ammonium Salts as Catalyst

Zhou, Xi^{a,b} Yang, Xiangui^a Yao, Jie^a Wang, Gongying^{*,a}

(^a Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

(^b Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Synthesis of propylene carbonate (PC) from CO₂ and propylene oxide catalyzed by potassium halide (KCl, KBr, KI) in the presence of inorganic ammonium salt (ammonium carbamate, ammonium bicarbonate, ammonium carbonate) was studied. It was discovered that potassium halide and inorganic ammonium salt showed excellent synergetic catalytic effect, and ammonium carbamate showed the best co-catalytic effect among of them when KI was used as main catalyst for PC synthesis. Effects of amount of catalyst, reaction temperature, CO₂ initial pressure, amount of pre-added PC and reaction time on PC synthesis were also examined. Under the optimal reaction conditions, over 99% of PC yield was obtained.

Keywords carbon dioxide; propylene oxide; propylene carbonate; potassium iodide; inorganic ammonium salt

二氧化碳是以煤和石油为代表的化石燃料氧化燃烧后的最终产物, 自从人类进入工业化生产以来, 由于大量使用化石能源, 使二氧化碳在大气中的浓度逐渐增大, 成为主要的温室气体, 直接导致地球气温上升及气候异常, 严重威胁着人类的生存环境. 另一方面, CO₂ 是最丰富的碳一资源. 因此, 在环保及资源领域, CO₂ 的转化利用均具有重要意义. 然而, CO₂ 分子自身十分稳定, 很难与其它物质发生反应. 目前, 以 CO₂ 为原料实现工

业化生产的工艺路线很少, 而由 CO₂ 与环氧丙烷(PO)合成碳酸丙烯酯(PC)的路线正是其中之一^[1].

PC 是一种性能优良的有机溶剂, 广泛应用于纺织、电池、化妆品、气体分离以及天然气和合成氨原料气中的二氧化碳与硫化氢气体的吸收等领域^[2~4]. 它也是一种重要的有机化学品, 是酯交换法生产碳酸二甲酯的重要原料^[5]. PC 的合成方法主要包括光气法、酯交换法、CO₂ 与环氧丙烷环加成反应法等^[6~9]. 其中 CO₂ 与环氧

* E-mail: gywang@cioc.ac.cn

Received August 31, 2009; revised October 10, 2009; accepted January 15, 2010.

国家“十一五”科技支撑计划(No. 2006BAE02803)资助项目.

丙烷环加成反应合成 PC 是典型的原子经济性反应, 符合绿色化学的发展方向, 是工业生产 PC 的主要方法之一^[10].

已报道的关于催化 CO₂ 与 PO 环加成反应合成 PC 的催化剂主要有碱金属盐、季胺盐、季磷盐、金属氧化物、过渡金属配合物、离子交换树脂以及离子液体等^[11~17]. 然而, 很多催化剂单独使用时活性较低, 需要助剂的存在才能有效地催化合成 PC, 使用较为广泛的助剂主要是有机胺、有机磷、季胺盐、聚醚等有机物. 如目前应用较为广泛的工业生产 PC 的催化剂 KI, 便需要在冠醚、聚乙二醇等助剂存在时, 才能高收率地合成 PC^[18,19]. 但这些有机物存在有毒、合成困难、价格较高等缺点. 本文研究以无毒、合成简单、廉价的无机铵盐为助剂, 考察其对卤化钾催化 CO₂ 与 PO 合成 PC 的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

环氧丙烷、氯化钾、溴化钾、碘化钾、氨基甲酸铵、碳酸氢铵、尿素、碳酸铵: 分析纯; 二氧化碳: >99.9%.

1.2 PC 合成实验

将原料环氧丙烷与适量卤化钾、无机铵盐加入 250 mL 高压釜中, 用 CO₂ 气置换反应釜中空气三次后, 充入 CO₂ 至指定压力, 搅拌升温到设定温度后, 保持一定反应时间, 反应完毕后停止搅拌, 冷却至室温, 放空未反应的 CO₂, 取出釜液分析, 得到原料 PO 转化率与产物 PC 选择性.

1.3 分析测试

定性分析通过 GC-MS (HP 6890/5973) 实现; 定量分析采用 GC (上海分析厂 GC-112A), 色谱柱: PEG (30 m × 0.32 mm × 0.5 μm), 柱温: 493.15 K, 检测器: 热导池 (TCD).

2 结果与讨论

2.1 催化剂对合成 PC 反应的影响

以卤化钾为主催化剂, 考察了加入不同无机铵盐作助剂对 CO₂ 与 PO 合成 PC 反应的影响, 结果见表 1. 从表 1 可以看出, 单独以氨基甲酸铵(AC)、碳酸氢铵、碳酸铵、尿素等无机铵盐为催化剂时, 无 PC 生成(Entries 1~4). 在未添加其它助催化剂的条件下, 卤化钾的活性也较低(Entries 5~7). 以 AC 为助剂, 对卤化钾的催化活性进行了比较. 结果表明, 其活性顺序为 KI > KBr > KCl. 这与其卤离子的亲核性和离去活性顺序相一致

(Entries 8~10). 因此, 选用 KI 为主催化剂来考察不同无机铵盐对合成 PC 的影响.

如表 1 所示, AC、碳酸氢铵、碳酸铵、尿素等无机铵盐的加入都能极大地提高 KI 的催化活性, 此时, PO 的转化率均达到 97% 以上(Entries 10~13). 上述无机铵盐的助催化活性明显高于文献报道的有机碱(如三乙胺等)^[20]、冠醚(如 18-冠-6 等)^[18]等(Entries 14, 15). 无机铵盐助催化活性高的原因可能是无机铵盐分解得到的 NH₃ 能够很好地活化 CO₂, 而且 NH₃ 可与 PO 形成氢键^[21], 使 PO 得到活化, 促进 PO 的开环. 因此, 无机铵盐能与 KI 形成很好的协同催化效应, 极大地提高 KI 的催化活性.

通过观察反应体系的压力随时间的变化情况(以氨基甲酸铵为例), 发现压力的下降主要集中在反应开始后 3.5~4.5 h 之间, 此时伴随有强放热现象. 而在反应的前 3.5 h (预反应时间), 体系压力基本没有变化. 这代表反应在前 3.5 h 基本没有进行, 随后开始快速反应(以碳酸氢铵、碳酸铵、尿素为助剂时也存在类似情况). 此现象的原因可能是产物 PC 的存在对反应有促进作用^[22]. 因此, 本文对预加入少量 PC 对反应的影响进行了考察. 结果表明, 在加入 5 g PC 后, 预反应时间分别下降为 43 min (无助剂)、5 min (AC)、0 min (碳酸氢铵)、15 min (碳酸铵)、22 min (尿素). 在反应 90 min 后, 加入无机铵盐作助剂的 PO 转化率均达到 99% 以上, 而未添加任何助剂时, PO 转化率仅为 65% (Entries 16~20). 值得注意的是, 采用不同无机铵盐为助剂时, 预反应时间并不一样, 这预示着其助催化剂性能有所差别, 具体顺序为碳酸氢铵 > AC > 碳酸铵 > 尿素, 这与其分解产生 NH₃ 的难易顺序相一致. 此外, 当反应温度升至 413.15 K 时, 在未预先加入 PC 的情况下, 预反应时间也极大的缩短, 在反应 1.5 h 后 PO 的转化率也可达到 99% 以上, 但此时 PC 选择性有所下降(Entry 21).

综合考虑, 以 KI 为主催化剂, AC 为助催化剂, 加入少量 PC 时, 反应速率最快, PC 选择性最高. 因此以其来考察反应的工艺条件.

2.2 催化剂用量对合成 PC 反应的影响

KI 与 AC 用量对合成 PC 反应的影响见表 2. 当 AC 用量固定为 1 mol% 时, 随着 KI 用量由 1 mol% 减少至 0.1 mol%, PO 转化率由 99% 下降为 78%, 但 KI 用量保持在 0.25 mol% 以上时, PO 转化率下降较少, 其始终保持在 91% 以上. 此外, KI 本身具有一定的腐蚀性, 因此应尽量减少其用量. 综合考虑, 选择 KI 用量为 0.5 mol% 来考察 AC 的用量. 如表 2 所示, 固定 KI 用量为 0.5 mol%, 当 AC 用量由 1 mol% 减少至 0.5 mol% 时, PO 转化率由 95% 略微下降至 90%. 而随着 AC 用量进一步

表 1 催化剂对合成 PC 反应的影响
Table 1 The effect of catalyst on PC synthesis

Entry	Main catalyst	Cocatalyst	PC/g	Time/h	$X_{PO}/\%$	$S_{PC}/\%$
1	None	$NH_2CO_2NH_4$	None	5.0	—	—
2	None	NH_4HCO_3	None	5.0	—	—
3	None	$(NH_4)_2CO_3$	None	5.0	—	—
4	None	NH_2CONH_2	None	5.0	—	—
5	KCl	None	None	5.0	—	—
6	KBr	None	None	5.0	—	—
7	KI	None	None	5.0	22	>99
8	KCl	$NH_2CO_2NH_4$	None	5.0	3	>99
9	KBr	$NH_2CO_2NH_4$	None	5.0	27	>99
10	KI	$NH_2CO_2NH_4$	None	5.0	>99	>99
11	KI	NH_4HCO_3	None	5.0	>99	98
12	KI	$(NH_4)_2CO_3$	None	5.0	>99	98
13	KI	NH_2CONH_2	None	5.0	97	>99
14 ^a	KI	$N(Et)_3$	None	5.0	80	98
15 ^a	KI	18-Crown-6	None	4.0	90	>99
16	KI	None	5	1.5	65	>99
17	KI	$NH_2CO_2NH_4$	5	1.5	>99	>99
18	KI	NH_4HCO_3	5	1.5	>99	98
19	KI	$(NH_4)_2CO_3$	5	1.5	>99	98
20	KI	NH_2CONH_2	5	1.5	>99	>99
21 ^b	KI	$NH_2CO_2NH_4$	None	1.5	>99	97

Reaction conditions: PO (29 g, 0.5 mol), potassium halide (0.005 mol), inorganic ammonium salt (0.005 mol), temperature (393.15 K), initial pressure (3.0 MPa).

^a literature data; ^b temperature (413.15 K); X_{PO} : conversion of PO; S_{PC} : selectivity of PC.

减少至 0.25 mol%, PO 转化率快速下降为 77%. 综上所述, KI 与 AC 的优化用量均为 0.5 mol%.

表 2 催化剂用量对合成 PC 反应的影响^c

Table 2 The effect of amount of catalyst on PC synthesis

KI/mol%	AC/mol%	PO conversion/%	PC selectivity/%
1.00	1.00	>99	>99
0.50	1.00	95	>99
0.25	1.00	91	>99
0.10	1.00	78	>99
0.50	0.50	90	>99
0.50	0.25	77	>99

Reaction conditions: PO (29 g, 0.5 mol), PC (5 g, 0.05 mol), temperature (393.15 K), initial pressure (3.0 MPa), time (90 min); ^c calculations of amount of KI and AC are based on PO.

2.3 温度对合成 PC 反应的影响

考察了反应温度对合成 PC 反应的影响, 结果见表 3. 当温度在 403.15 K 以上时, PO 基本能转化完. 而将温度下降至 373.15 K 时, PO 转化率则快速下降至 27%. 此外, 当温度上升至 413.15 K 时, PC 选择性开始缓慢下降. 在实验中发现副产物的量随着温度的升高而缓慢增加, 因此温度过高可能会导致 PO 聚合反应的加速, 从而使 PC 选择性有所下降.

表 3 温度对合成 PC 反应的影响

Table 3 The effect of reaction temperature on PC synthesis

Temperature/K	PO conversion/%	PC selectivity/%
373.15	27	>99
393.15	90	>99
403.15	>99	>99
413.15	>99	98
423.15	>99	97

Reaction conditions: PO (29 g, 0.5 mol), KI (0.42 g, 0.0025 mol), AC (0.39 g, 0.0025 mol), PC (5 g, 0.05 mol), initial pressure (3.0 MPa), time (90 min).

实验中发现不同温度下反应体系的压力随时间的变化趋势有很大的区别, 具体如图 1 所示. 从图 1 可以看出, 随着温度的升高, 预反应时间(压力保持稳定期)越来越短, 当温度超过 413.15 K 时, 预反应时间缩短为 0, 即反应温度一旦达到设定值, 反应便已开始. 此外, 值得注意的是随着反应温度的升高, 反应时间(压力下降期)也开始极大的缩减, 当温度超过 413.15 K 时, 反应只需大约 15~20 min.

在 373.15 K 时, 反应体系的压力在反应的前 75 min 基本没有发生变化, 随后才略微有所下降, 且反应过程中温度一直保持稳定, 无强放热现象. 表 1 的结果也证实在 373.15 K 时, PO 转化率较低. 而在温度超过 393.15

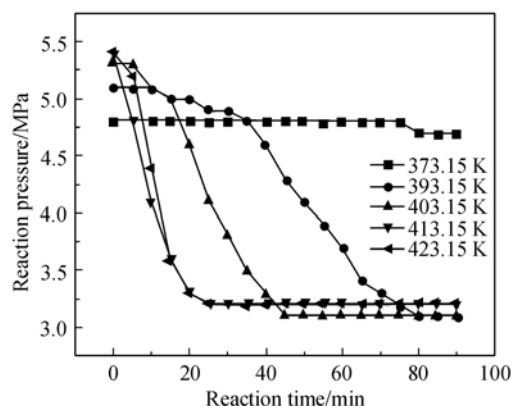


图 1 不同温度条件下反应压力变化趋势

Figure 1 The trend of change on reaction pressure with time at different temperature

K 后, 反应过程中都存在着强放热现象。

2.4 初始压力对合成 PC 反应的影响

初始压力对合成 PC 反应的影响见表 4。如表 4 所示, 初始压力对 PC 合成反应影响不大。当初始压力在 2 MPa 以上时, PO 转化率均能达到 99% 以上。初始压力进一步下降至 0.5 MPa, PO 的转化率仍能达到 98%。此外, 随着初始压力由 4 MPa 下降至 0.5 MPa, PC 的选择性也仅下降了 1%。上述结果表明在此催化系统作用下, CO₂ 与 PO 能在较低的压力下快速高收率地合成 PC。但从 PC 选择性高的角度出发, 选择 3 MPa 作为最优初始压力。

表 4 初始压力对合成 PC 反应的影响

Table 4 The effect of initial pressure on PC synthesis

$p(\text{CO}_2)/\text{MPa}$	PO conversion/%	PC selectivity/%
4.0	>99	>99
3.0	>99	>99
2.0	>99	98
1.0	98	98
0.5	98	98

Reaction conditions: PO (5.8 g, 0.1 mol), KI (0.084 g, 0.0005 mol), AC (0.08 g, 0.0005 mol), PC (5 g, 0.05 mol), temperature (403.15 K), time (90 min).

2.5 PC 预加入量对合成 PC 反应的影响

表 1 中数据已经证实预加入少量产物 PC 能有效地减少预反应时间, 提高反应速率。因此接着对 PC 预加入量对合成 PC 反应的影响进行了考察, 结果见表 5。从表 5 看, 当 PC 预加入量为 2~12.5 mol% 时, PO 转化率均在 98% 以上。仅从反应结果看, 预先加入 PC 的量对 PC 选择性基本无影响, 其对 PO 的转化率影响也非常小。但未预先加入 PC 时, PO 的转化率仅为 31%。这可能是因为预反应时间较长, 导致反应时间不足, 从而影响了其转化率。如将反应时间延长至 150 min, PO 的转化

率则可达 99% 以上。

从反应压力随时间的变化趋势看(图 2), PC 的预加入量则对反应有很大的影响。如图 2 所示, 随着 PC 预加入量由 2 mol% 增加至 12.5 mol%, 反应的预反应时间由 45 min 缩短至 0 min。而在未预加入 PC 时, 反应压力在前 75 min 基本无变化, 随后才开始下降, 这代表反应在 75 min 后才开始进行。

综上所述, 适宜的 PC 预加入量为 10 mol%。

表 5 PC 预加入量对合成 PC 反应的影响^a

Table 5 The effect of the pre-added amount of PC on PC synthesis

PC/mol%	PO conversion/%	PC selectivity/%
12.5	>99	>99
10.0	>99	>99
5.0	99	>99
2.0	98	>99
0.0	31	>99

Reaction conditions: PO (29 g, 0.5 mol), KI (0.42 g, 0.0025 mol), AC (0.39 g, 0.0025 mol), temperature (403.15 K), initial pressure (3.0 MPa), time (90 min); ^a Calculations of amount of PC is based on PO.

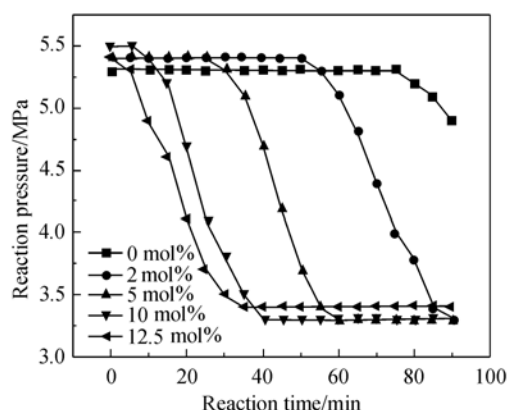


图 2 不同 PC 预加入量时反应压力随时间变化趋势

Figure 2 The trend of change on reaction pressure with time at different pre-added amount of PC

2.6 反应时间对合成 PC 反应的影响

从图 2 可知, 在 KI 与 AC 用量为 0.5 mol%, PC 预加入量为 10 mol% 时, 压力快速下降时间为前 40 min 左右。而通过考察反应时间对合成 PC 反应的影响也证实反应主要发生在前 40 min。如表 6 所示, 反应 40 min 后, PO 转化率即达到 92%, 随后 PO 转化率随着反应时间的延长缓慢增长, 在 90 min 时达到 99% 以上。此外, PC 选择性基本不随时间而变化。

3 结论

以无毒、合成简单、廉价的 AC、碳酸氢铵、碳酸

表 6 反应时间对合成 PC 反应的影响
Table 6 The effect of reaction time on PC synthesis

Reaction time/min	PO conversion/%	PC selectivity/%
40	92	>99
60	96	>99
90	>99	>99
120	>99	>99

Reaction conditions: PO (29 g, 0.5 mol), KI (0.42 g, 0.0025 mol), AC (0.39 g, 0.0025 mol), PC (5 g, 0.05mol), temperature (403.15 K), initial pressure (3.0 MPa).

铵、尿素等无机铵盐为助剂, KI 为主催化剂, 在无溶剂条件下能高收率地由 CO₂ 与 PO 合成 PC. 其中以 KI-AC 为催化剂, 能在较低的压力下(0.5 MPa)获得较高的 PC 收率(98%). 在优化条件下, PC 收率可超过 99%.

在 KI-AC 催化系统中, 由 AC 分解得到的 NH₃ 能有效地活化 CO₂, 而且 NH₃ 可与 PO 形成氢键, 使 PO 得到活化, 促进 KI 的 I⁻ 对 PO 的开环. 因此, AC 能与 KI 形成很好的协同催化效应, 从而极大提高了 KI 的催化活性. 此外, 在反应中预先加入少量产物 PC 能有效缩短预反应时间, 加快反应速率. 由于 KI/AC 催化系统的廉价、高活性、高选择性, 它具有潜在的应用价值.

References

- Sakakura, T.; Choi, J. C.; Yasuda, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365.
- Sakakura, T.; Kohno, K. *Chem. Commun.* **2009**, 1312.
- Yasuda, H.; He, L.-N.; Sakakura, T. *J. Catal.* **2002**, *209*, 547.
- Zhao, Y.; Wang, J.-J.; Xuan, X.-P.; Zhuo, K. L. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 2145 (in Chinese).
(赵扬, 王键吉, 轩小明, 卓克垒, 化学学报, **2006**, *64*, 2145.)
- Wang, H.; Liu, S.-G.; Zhang, W.-Y.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y.-H. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 2409 (in Chinese).
(王慧, 刘水钢, 张文郁, 赵宁, 魏伟, 孙予罕, 化学学报, **2006**, *64*, 2409.)
- Du, Y.; He, L.-N.; Kong, D.-L. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1754.
- Melendez, J.; North, M.; Villuendas, P. *Chem. Commun.* **2009**, 2577.
- Wu, S.-S.; Zhang, X.-W.; Dai, W.-L.; Yin, S.-F.; Li, W.-S.; Ren, Y.-Q.; Au, C. T. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *341*, 106.
- Jin, L.-L.; Chang, T.; Jing, H.-W. *Chin. J. Catal.* **2007**, *28*, 287 (in Chinese).
(靳丽丽, 常涛, 景欢旺, 催化学报, **2007**, *28*, 287.)
- Shaikh, A.-G.; Sivaram, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 951.
- Sun, J.; Wang, L.; Zhang, S.-J.; Li, Z.; Zhang, X.-P.; Dai, W.-B.; Mori, R. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *256*, 295.
- Yamaguchi, K.; Ebitani, K.; Yoshida, T.; Yoshida, H.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4526.
- Ion, A.; Parvulescu, V.; Jacobs, P.; Vos, D. D. *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, *363*, 40.
- Sun, J.; Ren, J.-Y.; Zhang, S.-J.; Cheng, W.-G. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 423.
- Song, J.-L.; Zhang, Z.-F.; Hu, S.-Q.; Wu, T.-B.; Jiang, T.; Han, B.-X. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1031.
- Ji, D.-F.; Lu, X.-B.; He, R. *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *203*, 329.
- Bhanage, B. M.; Fujita, S. I.; Ikushima, Y.; Arai, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *219*, 259.
- Rokicki, G.; Kuran, W.; Marciniak, B. P. *Monatsh. Chem.* **1984**, *115*, 205.
- Huang, J.-W.; Min, S. J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6705.
- Jiang, Q.; Huang, Z.-T. *Chin. Nat. Gas Chem. Sci.* **1996**, *21*, 20 (in Chinese).
(江琦, 黄仲涛, 天然气化工, **1996**, *21*, 20.)
- Kim, Y. J.; Varma, R. S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7882.
- Rokicki, G. *JP 57031682*, **1982** [*Chem. Abstr.* **1982**, *96*, 217822].

(A0908314 Sun, H.)