



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016850.1

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1696123A

[22] 申请日 2005. 6. 3

[21] 申请号 200510016850.1

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 张所波 谢海波

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 一种合成环状碳酸酯的方法

[57] 摘要

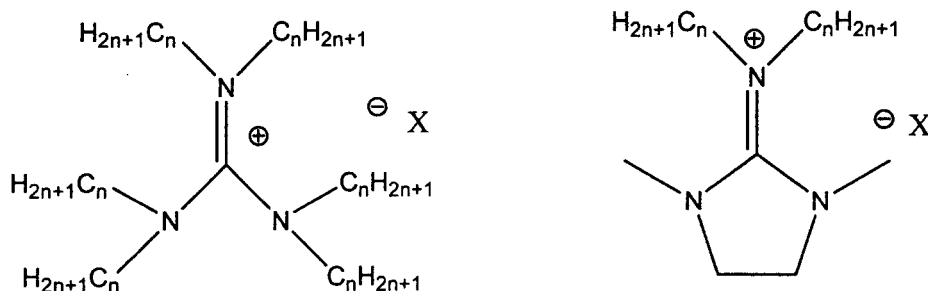
本发明属于二氧化碳与环氧化合物通过催化环加成合成环状碳酸酯的技术领域。其特征包括环氧化合物和二氧化碳作为反应物，使用路易斯酸金属化合物和六烷基胍盐组成催化体系，控制路易斯酸化合物用量为环氧化合物的 0.001 - 1.0%，控制路易斯酸化合物与六烷基胍盐的摩尔比为 1 : 1 - 10，控制温度在 100 至 150℃，二氧化碳的初始压力为 1.5 至 5MPa，反应时间为 0.5 - 5 小时，高收率生成环状碳酸酯。如对环氧丙烷在一定的条件下其 TOF 值大于 8000h⁻¹。该方法的主要优点是催化活性高以及选择性高，催化剂简单便宜，反应条件温和以及操作简便，产品易分离以及催化剂容易回收重复利用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种合成环状碳酸酯的方法，其特征在于包括环氧化合物和二氧化碳作为反应物，使用路易斯酸金属化合物和六烷基胍盐组成催化体系，控制温度在 100 至 150℃，二氧化碳的初始压力为 1.5 至 5MPa，反应时间为 0.5—11 小时，生成环状碳酸酯。

2、如权利要求 1 所述一种合成环状碳酸酯的方法，其特征在于所使用的路易斯酸为 ZnI_2 ， $ZnCl_2$ ， $ZnBr_2$ ， $FeBr_3$ 中的一种。

3、如权利要求 1 或 2 所述一种合成环状碳酸酯的方法，其特征在于所使用的六烷基胍盐的结构式如下：



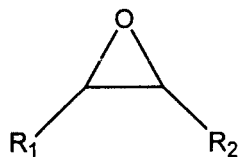
其中 n 为 1, 2, 3, 4, 5, 6 中的一种； X 代表氯，溴，碘中的一种；

较好的如六丁基胍溴盐 (a)，六丙基胍溴盐 (b)，四乙基二丁基胍溴盐 (c)，四甲基二丁基胍溴盐 (d)，六异丙基胍溴盐 (e)，四乙基二己基胍溴盐 (f)，六己基胍溴盐 (g)，六戊基胍溴盐 (h)，六乙基胍溴盐 (i)，六丁基胍氯盐 (j)，六丁基胍碘盐 (k)， N,N' -二甲基， N,N' -亚乙基， N',N'' -二丁基胍盐 (l) 中的一种。

4、如权利要求 1、2 或 3 所述一种合成环状碳酸酯的方法，其特征在于所用的路易斯酸化合物用量为环氧化合物的 0.001—1.0%。

5、如权利要求 1、2、3、4 或 5 所述一种合成环状碳酸酯的方法，其特征在于所用的路易斯酸化合物与六烷基胍盐的摩尔比为 1：1—10。

6、如权利要求 1、2、3、4、5 或 6 所述一种合成环状碳酸酯的方法，其特征在于所用的环氧化合物的结构为：



($R_1=H, CH_3, C_6H_5, ClCH_2, C_4H_9, C_2H_3, C_6H_5OCH_2, R_2=H;$
 $R_1=R_2= (-CH_2-)_4, C_6H_5$)。

一种合成环状碳酸酯的方法

技术领域

本发明属于合成环状碳酸酯的技术领域。

背景技术

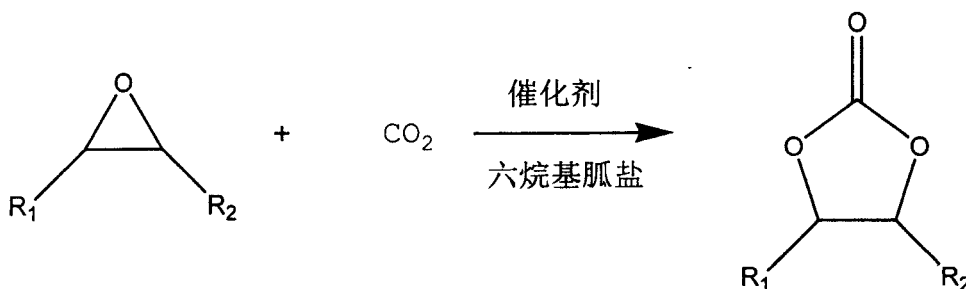
环状碳酸酯的合成方法主要有光气法,酯交换法及环氧化合物与二氧化碳环加成等,其中以环氧化合物与二氧化碳为原料,在催化剂存在下环加成生成环状碳酸酯是一条低污染,环境友好的合成路线,其研究开发近年来受到了大家的普遍关注,其原因可以归纳为以下几点:(1)二氧化碳被认为是使地球变暖的气体之一,所以利用化学方法消耗掉工业上释放的二氧化碳,降低大气二氧化碳的浓度将是延缓地球变暖的一条途径。(2)二氧化碳和环氧化合物反应形成环状碳酸酯,是一个典型的原子经济型反应,没有任何负产物,符合绿色化学的要求,而且所形成的环状碳酸酯是性能优良的高沸点高极性有机溶剂,在有机合成、化妆品、气体分离、电池介电质及金属萃取、生物医药等潜在的领域有广泛的应用,尤其是近年来,有报道利用环状碳酸酯来合成碳酸二甲酯,其需求有了很大的提高。已经报道的用于环氧化合物与二氧化碳加成的催化剂有有机碱,金属氧化物,季铵盐,金属盐及过渡金属配合物与路易斯酸、碱形成的双功能催化体系等,例如日本专利 JP 47-31981 描述了利用路易斯酸 (ZnCl_2 , AlCl_3 等)和有机碱组成的催化体系在 $100-400^\circ\text{C}$, $19.6-294\text{ bar CO}_2$ 压力下获得了 90% 的产率。中国专利 CN1343668A, 邓友全等描述了在咪唑离子液体存在下,以非金属卤盐、四丁基溴化铵为助催化剂,在 $100-140^\circ\text{C}$, $1.5-4.5\text{ MPa}$ 成功的合成了环状碳酸酯。中国专利 CN03145569.7, 夏春谷等描述了使用镍磷配合物和还原锌粉为催化剂,季铵盐为助催化剂,控制温度为 $50-150^\circ\text{C}$, 二氧化碳压力为 $1.5-5\text{ MPa}$, 反应时间为 $0.5-6$ 小时,生成环状碳酸酯,获得了较高的 TOF (转化频率,摩尔反应物每摩尔催化剂每小时) 值

(3500 h^{-1})。尽管报道的催化体系很多，且获得了好的转化率和选择性，但是仍存在至少一个下列缺点：(1) 催化活性没有足够高，不能满足实际工业应用的要求，(2) 催化剂不稳定或空气敏感，(3) 需要共溶剂，(4) 需要高温高压，(5) 催化剂难分离。因此，寻找一条简单，高效，催化剂易回收利用的催化体系将是一件很有意义的工作。

发明内容

本发明的目的是为了解决已有技术所存在的缺点，在较温和的条件下，利用简单的催化体系，实现二氧化碳和环氧化合物环加成制备环状碳酸酯。

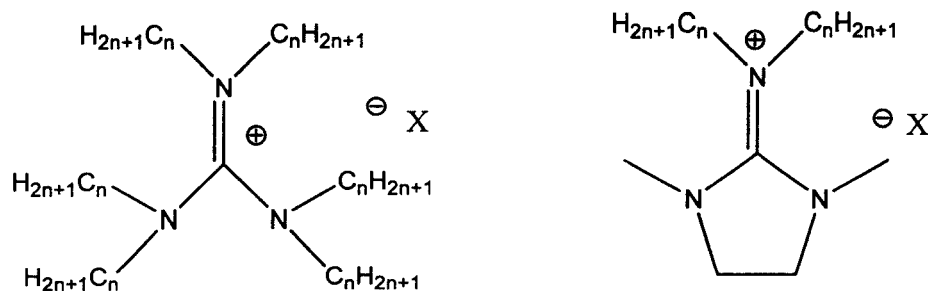
本发明的反应通式为：



一种合成环状碳酸酯的方法，其特征在于包括利用环氧化合物和二氧化碳作为反应物，使用路易斯酸金属化合物和六烷基胍盐组成催化体系，控制温度在 50 至 150°C ，二氧化碳的初始压力为 1.5 至 5MPa ，反应时间为 0.5 — 11 小时，生成环状碳酸酯。

本发明所使用的路易斯酸化合物为 ZnI_2 ， ZnCl_2 ， ZnBr_2 ， FeBr_3 中的一种。

本发明所使用的六烷基胍盐的结构式如下：



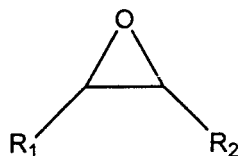
其中 n 为 1, 2, 3, 4, 5, 6 中的一种; X 代表氯, 溴, 碘中的一种;

较好的如六丁基胍溴盐 (a), 六丙基胍溴盐 (b), 四乙基二丁基胍溴盐 (c), 四甲基二丁基胍溴盐 (d), 六异丙基胍溴盐 (e), 四乙基二己基胍溴盐 (f), 六己基胍溴盐 (g), 六戊基胍溴盐 (h), 六乙基胍溴盐 (i), 六丁基胍氯盐 (j), 六丁基胍碘盐 (k), N, N' -二甲基, N, N' -亚乙基, N', N'' -二丁基胍盐 (l) 中的一种

本发明所用的路易斯酸化合物用量为环氧化合物的 0.001—0.1%。

本发明所用的路易斯酸化合物与六烷基胍盐的摩尔比为 1: 2—1: 10。

本发明所用的环氧化合物的结构为:



($R_1=H, CH_3, C_6H_5, ClCH_2, C_4H_9, C_2H_3, C_6H_5OCH_2, R_2=H$;

$R_1=R_2=-(CH_2)_4-, C_6H_5)$

本发明和传统催化体的反应工艺相比具有如下优点:

- 1、催化体系简单、便宜、使用范围广, 对很多环氧化合物具有很高的催化活性和选择性, 如对环氧丙烷在一定的条件下其 TOF 值大于 $8000\ h^{-1}$ 。
- 2、反应条件温和, 操作简单。
- 3、催化剂容易回收循环利用。

具体实施方式

实施例 1

在 100 毫升高压釜中,依次加入溴化锌 0.00002mol, 0.00012mol 的胍盐, 胍盐为: 六丁基胍溴盐 (a), 六丙基胍溴盐 (b), 四乙基二丁基胍溴盐 (c), 四甲基二丁基胍溴盐 (d), 六异丙基胍溴盐 (e), 四乙基二己基胍溴盐 (f), 六己基胍溴盐 (g), 六戊基胍溴盐 (h), 六乙基胍溴盐 (i), 六丁基胍氯盐 (j), 六丁基胍碘盐 (k), N,N'-二甲基, N,N'-亚乙基, N''-二丁基胍盐 (l) 中的一种, 环氧丙烷 0.172mol, 由控温仪控制温度缓慢升到反应温度 130 °C, 二氧化碳压力 3 MPa, 反应时间一个小时后, 冷却至室温, 缓慢放出过量的二氧化碳, 将反应所得的液体通过减压蒸馏得到碳酸丙稀酯, 选择性为 99%, 其结果见表一。

表一:

| 编号 | 胍盐 | 收率 (%) | 转化频率 (TOF h ⁻¹) |
|----|----|--------|-----------------------------|
| 1 | a | 98.1 | 8435 |
| 2 | b | 92.5 | 7955 |
| 3 | c | 90.5 | 7783 |
| 4 | d | 90.0 | 7740 |
| 5 | e | 97.5 | 8385 |
| 6 | f | 93.0 | 7998 |
| 7 | g | 99.5 | 8557 |
| 8 | h | 99.0 | 8514 |
| 9 | i | 80.5 | 6923 |
| 10 | j | 90.5 | 7783 |
| 11 | k | 95.5 | 8213 |
| 12 | l | 92.5 | 7955 |

实施例 2

在 100 毫升高压釜中，依次加入溴化锌 0.00002mol，0.00012mol 六丁基胍溴盐，环氧丙烷 0.215mol，控制在不同的反应温度和二氧化碳压力（见表二），反应时间一个小时候，冷却至室温，缓慢放出过量的二氧化碳，将反应所得的液体通过常压蒸馏出环氧丙烷后，再减压蒸馏得到碳酸丙稀酯，选择性为 99%，其结果见表二。

表二：

| 编号 | 温度 | 压力 | 产率 (%) | 转化频率 (h^{-1}) |
|----|-----|-----|--------|-------------------|
| 1 | 100 | 1.5 | 42 | 4520 |
| 2 | 100 | 3.0 | 55 | 5904 |
| 3 | 100 | 5.0 | 52 | 5560 |
| 4 | 110 | 3.0 | 57 | 6100 |
| 5 | 120 | 3.0 | 61 | 6586 |
| 6 | 130 | 3.0 | 80 | 8566 |
| 7 | 140 | 3.0 | 81 | 8670 |
| 8 | 150 | 3.0 | 83 | 8955 |

实施例 3

在 100 毫升高压釜中，依次加入溴化锌 0.00002mol，不同比例的六丁基胍溴盐，环氧丙烷 0.172mol，由控温仪控制温度缓慢升到反应温度 100 °C，二氧化碳压力 4 MPa，反应设定的时间后（见表三），冷却至室温，缓慢放出过量的二氧化碳，将反应所得的液体通过常压蒸馏出环氧丙烷后，再减压蒸馏得到碳酸丙稀酯，选择性为 99%，其结果见表三。

表三：

| 编号 | 催化剂胍盐/溴化锌 的摩尔比例 | 时间 | 产率 (%) | 转化数 (TON) | 转化频率 (h ⁻¹) |
|----|--------------------|----|-----------|--------------|----------------------------|
| 1 | 2: 1 | 3 | 90 | 7740 | 2524 |
| 2 | 4: 1 | 3 | 98 | 8428 | 2809 |
| 3 | 8: 1 | 2 | 85 | 7310 | 3655 |
| 4 | 10: 1 | 2 | 92 | 7912 | 3956 |

实施例 4

在 500 毫升高压釜中，依次加入溴化锌 0.00002mol，0.00012mol 的六丁基胍溴盐，加入设定量的环氧丙烷（见表四），由控温仪控制温度缓慢升到反应温度 130℃，二氧化碳压力 3 MPa，反应到设定的反应时间后（见表四），冷却至室温，缓慢放出过量的二氧化碳，将反应所得的液体通过常压蒸馏出环氧丙烷后，再减压蒸馏得到碳酸丙稀酯，选择性为 99%，其结果见表四。

表四：

| 编号 | 环氧丙烷 (mol) | 反应时间 (h) | 产率 (%) |
|----|------------|----------|--------|
| 1 | 2.0 | 11 | 92 |
| 2 | 1.0 | 5 | 93 |
| 3 | 0.2 | 1 | 86 |
| 4 | 0.02 | 0.5 | 100 |

实施例 5

在 100 毫升高压釜中，依次加入 ZnI₂, ZnCl₂, ZnBr₂, FeBr₃, 中的一种 0.00002mol，0.00012mol 六丁基胍溴盐，环氧丙烷 0.172mol，由控温仪控制温度缓慢升到反应温度 130℃，二氧化碳压力 3 MPa，反应时间一个小时后，

冷却至室温，缓慢放出过量的二氧化碳，将反应所得的液体通过常压蒸馏出环氧丙烷后，再减压蒸馏得到碳酸丙稀酯，选择性为 99%，其结果见表五。

表五：

| 编号 | 路易斯酸金属化合物 | 产率 | 转化频率 (h ⁻¹) |
|----|-------------------|-----|-------------------------|
| 1 | ZnI ₂ | 83 | 7100 |
| 2 | ZnCl ₂ | 69 | 5960 |
| 3 | FeBr ₃ | 76 | 6500 |
| 4 | ZnBr ₂ | 100 | 8566 |

实施例 6

在 100 毫升高压釜中，依次加入溴化锌 0.00002mol，0.00012 mol 的六丁基胍溴盐，加入不同的环氧化合物 0.172 mol，如环氧乙烷，苯乙烯环氧化合物，氯代环氧丙烷，环氧丁烯，1, 2-环氧正己烷，环己烯环氧化合物等权利要求 6 所描述的环氧化合物中的一种（见表六），由控温仪控制温度缓慢升到反应温度 130 °C，二氧化碳压力 3 MPa，反应时间一定的反应时间后（见表六），冷却至室温，缓慢放出过量的二氧化碳，得到环碳酸酯，都能得到很好的产率和选择性。结果见表六。

表六：

| 编号 | 环氧化合物 | 反应时间 (h) | 产率 (%) | 转化频率 (h ⁻¹) |
|----|------------|----------|--------|-------------------------|
| 1 | 环氧乙烷 | 0.5 | 98 | 16856 |
| 2 | 苯乙烯环氧化合物 | 1.3 | 96 | 6350 |
| 3 | 氯代环氧丙烷 | 0.8 | 94 | 10100 |
| 4 | 环氧丁烯 | 1 | 95 | 8170 |
| 5 | 1, 2-环氧正丁烷 | 1 | 92 | 7912 |
| 6 | 环己烯环氧化合物 | 3 | 68 | 1958 |