

磁性纳米粒子催化尿素与1, 2-丙二醇制备碳酸丙烯酯

高志文^{1, 2}, 王寿峰¹, 夏春谷¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 10039)

摘 要: 制备了不同类型的磁性纳米粒子催化尿素与1, 2-丙二醇反应合成碳酸丙烯酯, 其中的 NiFe_2O_4 催化活性最高. 反应通过对实验的结果进行分析, 可以得到反应的优化条件是: 反应温度为 $170\text{ }^\circ\text{C}$, $n(\text{PG}): n(\text{urea}): n(\text{catalysts}) = 4: 1: 0.015$, 反应时间为 5 h , 在此反应条件下, PC 的最高收率达到了 93.4% . 反应为多相催化体系, 可方便实现催化剂与产物的分离.

关 键 词: 尿素; 丙二醇; 碳酸丙烯酯; 磁性纳米粒子

中图分类号: O643. 32

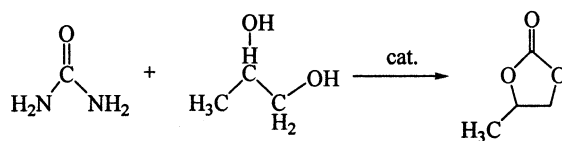
文献标识码: A

碳酸丙烯酯(英文名称为 Propylene Carbonate, 简称 PC)是一种重要的有机化工产品, 在工业上应用广泛, 特别是近年来碳酸丙烯酯越来越多地作为酯交换法生产碳酸二甲酯的原料, 使其需求量大增^[1~4]. 当前国内外已工业化的碳酸丙烯酯合成方法主要采用光气法和 CO_2 与环氧丙烷合成法. 尿素醇解法是在国内外刚刚引起关注的一种新方法 (Scheme 1), 尿素和1, 2-丙二醇(简称 PG)反应合成碳酸丙烯酯的优点很多, 如反应条件温和, 原料便宜, 无毒无害等. 另外, 尿素与 PG 合成 PC, 恰好可以将酯交换法合成碳酸二甲酯过程中副产 PG 重新转化为其原料 PC, 提高了原料利用率, 可以实现“零排放”, 符合绿色化工的要求, 预计有很好的发展前景. 因此研究碳酸丙烯酯的合成方法及开发新型催化体系以提高碳酸丙烯酯的生产效率显得尤为重要.

目前, 国内国外关于这种合成路线的研究报道还比较少. 1991 年美国 Texaco 化学公司中的研究人员 Su Wei-Yang 等人^[5]首先公布了使用有机锡催化剂(如二月桂酸二丁基锡)或不使用催化剂, 由尿素和脂肪族 α -二元醇可制备相应的碳酸烯酯. 1996 年 Mstiubihsi^[6]气体化学公司又提出了尿素、二元醇、一元醇连续生产二烷基碳酸酯的合成路线. 中国科学院山西煤炭化学研究所^[7~9]孙予罕等

催化尿素醇解也取得了较好的效果. 从研究结果来看, 在研究新型高效催化剂的同时, 还应注意合成反应的工艺过程开发和技术集成, 使尿素醇解工艺快速实现产业化, 对我国化肥行业产品结构调整、技术进步和经济发展做出贡献.

磁性纳米粒子具有优异的磁性、表面活性等许多特异的性能, 对其制备方法及其性质的研究是目前纳米材料和功能材料领域的一个热点^[10, 11]. 本工作考察了磁性纳米粒子对尿素与1, 2-丙二醇醇解合成 PC 反应的催化性能, 为生产 PC 提供了一种方便、安全、高效的新方法.



图式 1 合成碳酸丙烯酯的化学式

Scheme 1 The mechanism of synthesis propylene carbonate

1 实 验

1.1 催化剂制备

以制备 CoFe_2O_4 为例说明催化剂的制备方法^[12]: 按 $\text{Co}^{2+}: \text{Fe}^{3+}$ 的物质的量比为 $1: 2$, 准确称取一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 在室温条件下, 于研钵中混合均匀. 再按 $\text{NH}_4\text{HCO}_3: \text{Fe}^{3+}$ 的物质的量比为 $5: 1$, 准确称取

收稿日期: 2008-10-14; 修回日期: 2009-02-16.

作者简介: 高志文, 男, 生于1962年, 博士生.

1) 通讯联系人, e-mail: cgxia@lzb.ac.cn.