

ERYANGHUATAN YU HUANYANGHUAHEWU FANYING

XINXING CUIHUAJI

二氧化碳与环氧化合物反应 新型催化剂

范利丹 秦刚 著



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

国家自然科学基金青年基金(51403056)

河南省科技厅国际科技合作项目(144300510040)

河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A150016)

河南理工大学博士基金(B2012-052)

二氧化碳与环氧化合物反应 新型催化剂

范利丹 秦 刚 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

二氧化碳的大量排放带来了严重的环境问题,同时二氧化碳是一种储量丰富、廉价、无毒、可循环利用的碳源,是有机化工很有潜力的原料。二氧化碳与环氧化合物反应制备脂肪族聚碳酸酯和环状碳酸酯是二氧化碳综合利用的一条重要途径。二氧化碳较高的热力学稳定性限制了它的应用,开发催化二氧化碳与环氧化合物反应的高效催化剂是该领域研究的重点。

本书在综述了二氧化碳与环氧化合物反应概况的基础上,就目前新开发的几类催化剂的设计与性能评价进行了详细介绍,主要介绍了杂环羧酸锌类催化剂、双五元杂环甲醛缩二胺锌类催化剂、双邻羧基苯甲醛缩二胺锌类希夫碱配体和几种单希夫碱锌配合物催化剂的催化效果、催化机理、影响因素和催化机理。

图书在版编目(CIP)数据

二氧化碳与环氧化合物反应新型催化剂/范利丹,秦刚著.

徐州:中国矿业大学出版社,2015.5

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2696 - 9

I. ①二… II. ①范… ②秦… III. ①催化剂—研究

IV. ①O643.36

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 108632 号

书 名 二氧化碳与环氧化合物反应新型催化剂

著 者 范利丹 秦 刚

责任编辑 杨 洋

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 8.75 字数 200 千字

版次/印次 2015 年 5 月第 1 版 2015 年 5 月第 1 次印刷

定 价 28.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

二氧化碳是地球上取之不尽、用之不竭的碳资源,储量极为丰富,仅在大气中的含量就达 2.75×10^{12} t。近年来,由于石油资源的日益减少和空气中大量二氧化碳引起的生态及环境等问题,使世界各国在解决能源紧张、资源短缺、公害严重等问题中十分重视二氧化碳的开发利用。同时,二氧化碳作为一种可循环利用的碳源,将其作为有机化工的起始原料,既解决了环境问题,又开发了新的碳源,是一举两得的好办法。

聚碳酸酯是一种应用广泛的高分子材料,传统上采用光气法合成,原料昂贵、毒性大、操作困难。1969年井上祥平发现二氧化碳可以与环氧化合物聚合生成脂肪族聚碳酸酯,该方法相比光气法具有很多优势。环状碳酸酯是一类用途广泛的化学品,可以作为性能优良的高沸点、非质子极性有机溶剂和有机合成中间体,在精细化学品合成、尿素脱碳、气体分离、电池电解液及金属萃取等领域得到广泛的应用,同时也是酯交换法生产碳酸二甲酯和开环聚合制备高聚物的原料。由二氧化碳和高活性的环氧化合物为原料制备环状碳酸酯和脂肪族聚碳酸酯,不仅为环状碳酸酯和脂肪族聚碳酸酯的合成提供了一种方法,同时也是化学利用二氧化碳的重要途径。但目前催化二氧化碳与环氧化合物反应催化剂的催化活性普遍较低、聚合反应诱导期和聚合时间长、二氧化碳的固定量低、生产成本高。开发催化二氧化碳与环氧化合物反应的高效催化剂,是研究二氧化碳与环氧化合物反应制备环状碳酸酯和聚碳酸酯的关键。本书主要介绍了目前新开发的几类配合物催化体系,以供从事该领域研究人员参考。

本书第1章和第2章由范利丹撰写,其余由秦刚撰写。

本书的出版得到了国家自然科学基金青年基金(51403056)、河南省科技厅国际科技合作计划项目(144300510040)、河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A150016)、河南理工大学博士基金(B2012-052)的支持,对国家自然科学基金委、河南省教育厅、河南省科技厅和河南理工大学一并表示感谢。感谢河南

理工大学土木工程学院和材料科学与工程学院的专家对本书出版提供的指导和帮助。另外,中国矿业大学出版社对本书的出版给予了大力支持和帮助,在此表示谢意。

由于作者水平有限,书中缺点和错误在所难免,敬请广大读者和同仁批评指正。

作者

2015 年 1 月

目 录

引言	1
第 1 章 二氧化碳与环氧化合物反应研究概况	3
1.1 化学利用二氧化碳简介	3
1.1.1 二氧化碳合成小分子化合物	4
1.1.2 二氧化碳合成聚合物	8
1.2 二氧化碳与环氧化合物共聚反应研究进展	9
1.2.1 二氧化碳与环氧化合物共聚生成脂肪族聚碳酸酯	10
1.2.2 二氧化碳与环氧化合物共聚过程及热力学分析	10
1.2.3 环氧化合物与二氧化碳共聚催化剂研究进展	13
1.3 二氧化碳与环氧化合物环加成反应催化剂研究进展	30
1.3.1 胺、季铵盐类含氮化合物催化剂	31
1.3.2 膦、季磷盐类含磷化合物催化剂	32
1.3.3 无机金属氧化物及盐类催化剂	33
1.3.4 金属配合物催化剂	33
1.3.5 离子液体催化	35
1.4 本章小结	35
1.5 选题意义和思路	36
第 2 章 杂环羧酸锌催化剂的制备及催化性能研究	38
2.1 引言	38
2.2 实验部分	39
2.2.1 实验仪器及试剂	39
2.2.2 二乙基锌的制备	41

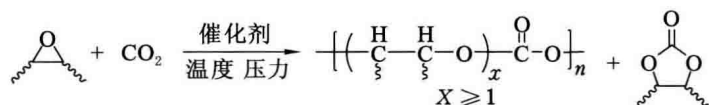
2.2.3	配体的制备与表征	41
2.2.4	催化剂的制备	43
2.2.5	二氧化碳与氧化环己烯的共聚反应	44
2.2.6	二氧化碳与环氧化合物三元共聚反应	45
2.2.7	聚合产物的表征手段	45
2.3	结果与讨论	45
2.3.1	CO ₂ 与CHO共聚产物的NMR和FT-IR表征	45
2.3.2	共聚反应的影响因素	48
2.3.3	催化剂的空气稳定性	54
2.3.4	PCHC的热性能研究	55
2.3.5	杂环羧酸锌类催化剂催化二氧化碳与环氧化合物三元共聚	58
2.4	本章小结	65
第3章	双五元杂环甲醛缩二胺锌类催化剂的制备及催化性能研究	68
3.1	引言	68
3.2	实验部分	70
3.2.1	实验仪器及试剂	70
3.2.2	双五元杂环甲醛类催化剂的制备	71
3.2.3	双五元杂环甲醛缩二胺类锌配合物催化性能初步实验 ..	77
3.3	结果与讨论	78
3.3.1	双呋喃甲醛缩二胺锌催化剂催化性能评价	78
3.3.2	双噻吩甲醛缩二胺锌催化剂催化性能评价	80
3.3.3	反应条件对环加成反应的影响	81
3.3.4	催化剂的循环使用性能	84
3.3.5	双五元杂环甲醛缩二胺锌类催化剂催化CO ₂ 与ECH环 加成反应机理探讨	84
3.4	本章小结	86
第4章	双邻羧基苯甲醛缩二胺类希夫碱金属配合物的制备及催化性能 初步研究	87
4.1	引言	87

4.2 实验部分	89
4.2.1 实验仪器及试剂	89
4.2.2 双邻羧基苯甲醛缩二胺类配体的制备	90
4.2.3 双邻羧基苯甲醛缩二胺类金属配合物的制备	91
4.2.4 双邻羧基苯甲醛缩二胺类金属配合物的催化性能 初步实验	92
4.2.5 双邻羧基苯甲醛缩二胺类金属催化剂催化性能评价	93
4.3 本章小结	94
第5章 单希夫碱金属配合物的制备及催化性能初步研究	95
5.1 引言	95
5.2 实验部分	95
5.2.1 实验仪器及试剂	95
5.2.2 单希夫碱金属配合物的制备	97
5.2.3 单希夫碱锌配合物催化性能初步实验	99
5.3 本章小结	101
第6章 本书研究结论	102
参考文献	104

引 言

随着社会经济的发展,工业化规模的不断扩大,对化石能源的消耗不断增加,使用过程中排放了大量的二氧化碳,带来了一系列严重问题,其中最突出的就是温室效应。温室效应会带来冰川消退、海平面上升、荒漠化等恶果,给生态系统、农业生产带来严重影响,直接威胁到人类社会的生存。虽然国际上对减少二氧化碳排放的目标达成了共识,并制定了相关的计划,但实现这个目标是项艰巨的任务。仅仅限制二氧化碳的排放并不能从根本上解决问题,解决二氧化碳的利用问题对减缓温室效应有很大帮助。另外,煤、石油和天然气等碳资源储量有限,且消耗很快,人类很快就要面临现有碳资源枯竭的困境,迫切需要找到替代的碳资源。二氧化碳是一种储量丰富、廉价、无毒、可循环利用的碳资源,其储量比煤、石油、天然气的总和还多,是有机化工很有潜力的原料,对解决环境问题和开发新碳源两方面意义重大。我国每年排放的二氧化碳量超过 15 亿 t,是仅次于美国的世界第二排放大国,从可持续性发展的角度来看,综合利用二氧化碳有着重要的环境、经济和社会意义。

二氧化碳参与的化学反应分为还原反应和非还原反应两大类,还原反应包括二氧化碳去氧和二氧化碳加氢两种反应,生成如甲烷、甲醇、甲酸和一氧化碳等化学品;非还原反应是指保留二氧化碳分子中的氧原子,并使二氧化碳分子与其他分子生成新的 C—O 键、C—N 键、C—C 键等,制备出如氨基酸酯、尿素、碳酸酯、碳酸盐和羧酸及其衍生物等化学产品。相对而言,非还原反应不经过高耗能的还原反应,对于化学利用二氧化碳具有更加现实的意义,例如由二氧化碳与环氧化合物共聚生成脂肪族聚碳酸酯和环状碳酸酯的反应。



脂肪族聚碳酸酯利用其性质,可以用于聚氨酯原料、医用材料、药物缓释剂、玻璃胶合剂、陶瓷黏结剂、隔氧材料等的生产,而且脂肪族聚碳酸酯具有生

物降解性和生物相容性,可以避免使用高分子材料带来的白色污染。环状碳酸酯是一种高效溶剂和优良的抽提剂,性质稳定、无毒,作为溶剂不会腐蚀碳钢设备。可以用于脱除天然气、石油裂解气、油田气、合成氨变换气中的二氧化碳和硫化氢,在电子工业领域可用做高能电池及电容器的优良介质,在分子工业方面可用做聚合物的溶剂和增塑剂等,也是酯交换法生产碳酸二甲酯和开环聚合制备高聚物的原料。

催化剂的效率和成本是影响二氧化碳与环氧化合物反应制备脂肪族聚碳酸酯和环状碳酸酯能否实现工业化生产的关键因素。目前,用于二氧化碳与环氧化合物反应的催化剂存在催化效率低、选择性差、生产成本高等问题,从而限制了其大规模工业化进程。因此开发二氧化碳与环氧化合物反应的高效催化剂,是该领域研究的重点。

第1章 二氧化碳与环氧化合物反应研究概况

二氧化碳的大量排放导致严重的环境问题,同时又因二氧化碳无毒、储量丰富、不易燃、价廉等特点可作为原料使用。不经过高耗能的还原反应而由二氧化碳与其他化合物反应生产高分子材料和其他化工产品,成为二氧化碳有效利用方式已越来越引起人们重视^[1]。通过二氧化碳与环氧化合物反应制备环状碳酸酯或聚碳酸酯是固定二氧化碳的一条低污染、环境友好的有效途径。

本章简要综述了化学利用二氧化碳的途径和催化二氧化碳与环氧化合物反应催化剂的研究进展及反应机理,以便在此基础上确定本课题的研究思路。

1.1 化学利用二氧化碳简介

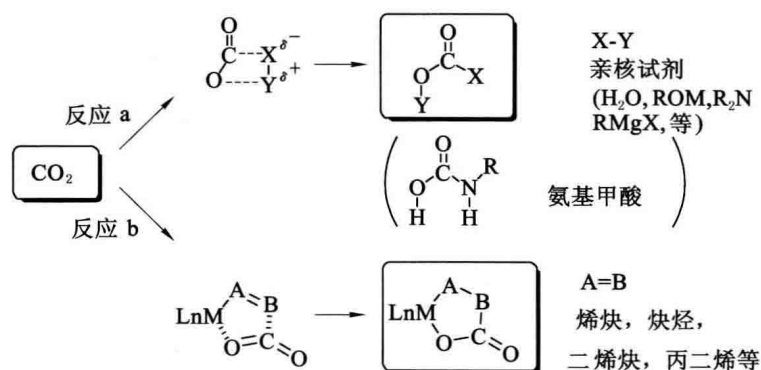
对可再生资源的利用是可持续发展的前提,最容易得到的可再生资源之一是廉价、丰富、无毒的二氧化碳^[2-6]。随着人们日益关注化工生产对环境的影响,二氧化碳作为潜在的碳源在化工领域已受到越来越多的重视^[7-8]。使用二氧化碳甚至可以开发出更多可以替代现有产品的经济和高效的生产途径。此外,由二氧化碳生产的化学品和聚合物可以开发出新的材料。现在有三个以二氧化碳为原料的工业过程:尿素、水杨酸和环状碳酸酯^[3,9,10]。除了这些二氧化碳为原料的商业应用,一些涉及 CO_2 化学固定的研究已经展开。

二氧化碳作为原料,以前常用来合成简单的分子如一氧化碳和甲酸。20世纪90年代以来,复杂的有机物质也合成出来了。 CO_2 作为环境友好化学试剂和光气替代品引起重视,但是只有很少的工业过程使用 CO_2 作为原料,最大的阻碍是它的低能级,即需要很大的能量来转化 CO_2 。有4种主要的方法把 CO_2 转化为有用的化学品:

- ① 使用反应活性高的物质,例如氢、不饱和化合物、小环化合物和有机金属化合物;
- ② 合成活化能低的产物,例如碳酸酯;

- ③ 把化学平衡向正反应方向转移,如移除特定的化合物;
- ④ 提供物理能量,如光或电。

CO₂的热力学和动力学稳定性都很高。但是因为羰基碳缺电子,CO₂倾向于与亲核试剂和供电子试剂反应。也就是说,CO₂是“无水的碳酸”。例如,有机金属试剂如格林试剂低温下就能与CO₂反应。水、醇盐和胺能以相似的方式与CO₂反应,生成含羧基或羧酸根的物质,如碳酸和氨基甲酸式 1-1。CO₂还可以反应得到碳酸酯和氨基甲酸酯。低价金属配合物如镍和钯,与CO₂和不饱和化合物反应得到五元金属内酯^[7]。因为金属价态升高,这类反应成为“氧化环加成”。迄今,关于CO₂的反应可以分为两类:① 通过亲核进攻得到羧基(反应 a);② 通过氧化环加成得到五元环(反应 b)。



式 1-1 二氧化碳的典型转化过程

式 1-2 总结了以 CO₂ 为起始原料的有机合成反应。有些已经实现了工业化。

1.1.1 二氧化碳合成小分子化合物

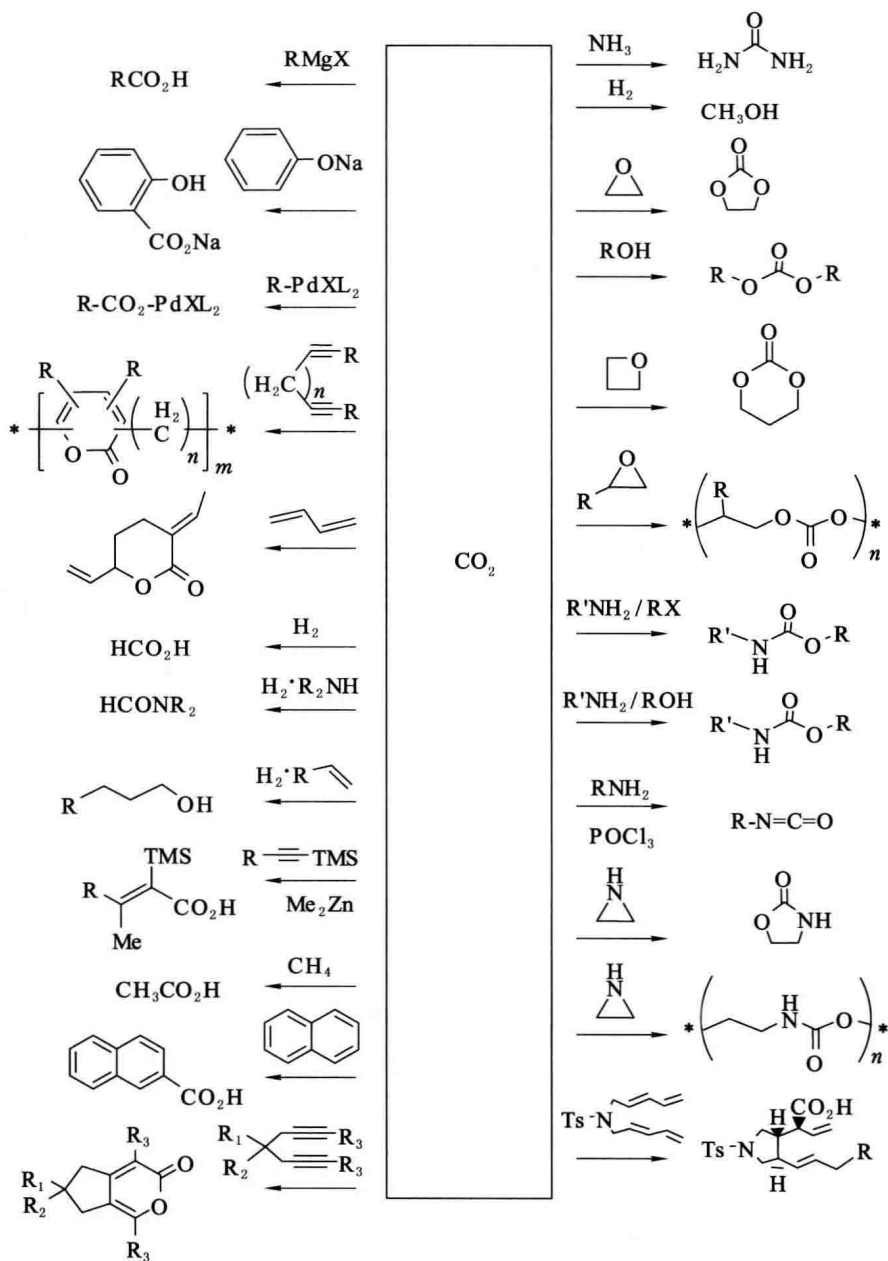
(1) 合成尿素

CO₂可以与亲核试剂反应,例如与胺反应制备尿素已经实现了工业化(式1-3)^[11-13],这个反应的关键是脱水。利用亲水的离子液体做反应介质,通过移除水,合成出 N,N-二烷基脲^[11]。如果用醇代替有机氯化物,副产物由 HX 变为 H₂O,这个过程会更环保^[14,15],但是产率会降低。

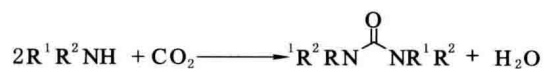
(2) 合成甲醇

在 Cu-Zn-Al 等催化剂的作用下,二氧化碳加氢可以合成甲醇(式 1-4)。

(3) 合成水杨酸



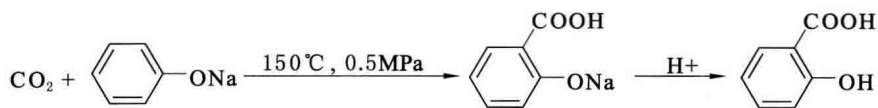
式 1-2 二氧化碳的转化


 式 1-3 通过 CO_2 合成尿素

二氧化碳与苯酚钠发生 Kolbe-Schmitt 反应制备水杨酸(式 1-5)已被广泛地应用在农药、染料、橡胶工业,亦可用于水杨酸甲酯等医药产品生产。



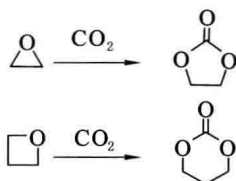
式 1-4 合成甲醇



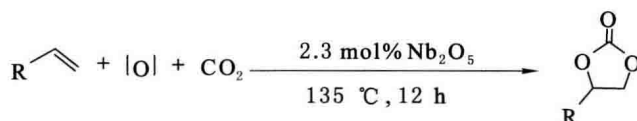
式 1-5 水杨酸的合成

(4) 合成环状碳酸酯

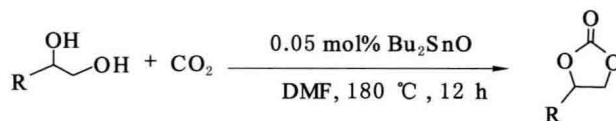
环氧化合物和丁内酯与 CO_2 进行环加成反应得到五元和六元环状碳酸酯(式 1-6)^[4,16,17],是性能优良的非质子极性有机溶剂,可用于电池电解液。由 CO_2 制备五元环状碳酸酯在 20 世纪 50 年代就已经实现了工业化^[4]。利用铌催化剂氧化羧化烯烃(式 1-7),和利用 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 或 Bu_2SnO 催化剂脱水 1,2-二醇(式 1-8)也可以制备环状碳酸酯^[18]。



式 1-6 与环氧化合物反应制备环状碳酸酯



式 1-7 与烯烃反应制备环状碳酸酯

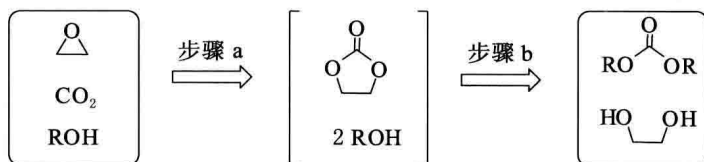


式 1-8 与二醇反应制备环状碳酸酯

(5) 通过环状碳酸酯合成双烷基碳酸酯

通过大量的醇进行酯交换, CO_2 与环氧化合物反应得到脂肪族碳酸酯。与醇类和 CO_2 直接反应不同,这个反应因为不需要脱水,产率很高。通常用碱来

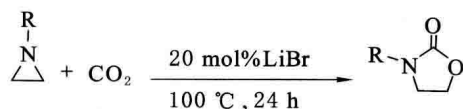
活化步骤 a 和步骤 b^[19-21]。



式 1-9 利用环氧化合物、醇和 CO_2 制备二甲基碳酸酯

(6) 合成氨基甲酸酯衍生物

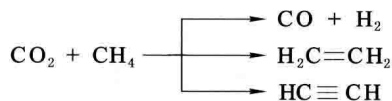
类似环状碳酸酯的合成,含有 N 元素的三元环胺即氮丙啶与 CO_2 反应,可以得到五元环噁唑烷酮(式 1-10)^[22-24]。这个反应可以自发进行,但如果加入碱金属盐、季铵盐、SalenCr 配合物等催化剂可以加速反应^[25-29]。



式 1-10 合成噁唑烷酮

(7) 二氧化碳和甲烷反应制备合成气或 C_2 烃

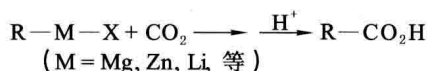
二氧化碳分别在 NiO-CuO 、 La_2O_3 、 PbO 、 CaO 、 SrO 等催化下与甲烷反应,可分别生成合成气、乙烯、乙炔(式 1-11)。



式 1-11 CO_2 和 CH_4 的反应

(8) 合成羧酸

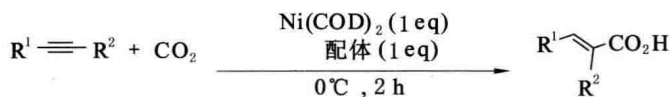
一些亲核试剂,如格林试剂、烷基锂和烯醇金属化合物等在温和的条件下进攻 CO_2 得到羧酸(式 1-12)^[30-32]。 CO_2 也可以与炔类反应制备羧酸(式 1-13)^[33,34]。



式 1-12 与有机金属化合物制备羧酸

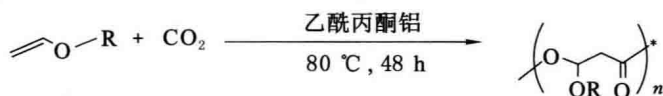
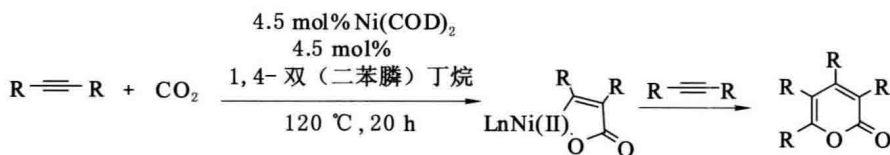
(9) 制备酯和内酯

与不同的不饱和化合物反应,可以制备酯和内酯。例如,铝催化剂作用下



式 1-13 与炔烃反应制备羧酸

CO_2 与乙烯基醚生成聚酯(式 1-14),但是产率还有待提高^[35,36]。 CO_2 插入其他不饱和化合物如二烯类和炔类可以扩环,得到内酯(式 1-15)^[37]。


 式 1-14 CO_2 与乙烯基醚共聚

 式 1-15 CO_2 与炔烃制备内酯

1.1.2 二氧化碳合成聚合物

(1) 与环氧化合物制备脂肪族聚碳酸酯

CO_2 与环氧化合物交替共聚得到脂肪族聚碳酸酯(APC),反应物与五元环状碳酸酯相同(式 1-16)^[38]。APC被认为有希望成为聚苯乙烯的替代品,该反应在我国已经实现了工业化。为了实现大规模生产和应用,共聚反应催化剂效率和 APC 机械性能都需要提高。


 式 1-16 环氧化合物与 CO_2 交替共聚

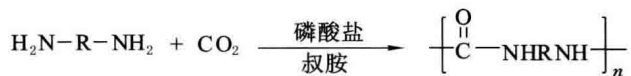
(2) 二氧化碳与二胺类化合物反应生成聚脲^[39-43]

二氧化碳与二胺类化合物在膦化物、叔胺、吡啶和咪唑类叔胺等引发下,可聚合生成聚脲(式 1-17)。

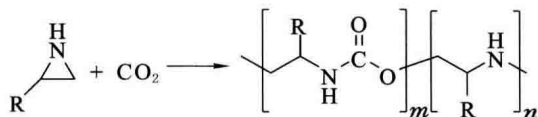
(3) 二氧化碳与氮丙啶共聚^[28,29,44,45]

CO_2 可以和氮丙啶共聚制备具有热敏性和 pH 值敏感的高聚物(式 1-18)。

该共聚物在药物传输载体、微制动器等方面都有一定的应用前景。



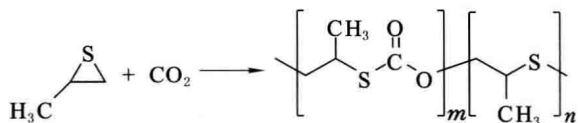
式 1-17 由 CO_2 制备聚脲



式 1-18 由 CO_2 制备聚氨酯

(4) 二氧化碳与硫杂环丙烷共聚^[46]

CO_2 也可以和硫杂环丙烷共聚制备含硫聚合物(式 1-19)。



式 1-19 CO_2 与硫杂环丙烷共聚

1.2 二氧化碳与环氧化合物共聚反应研究进展

随着全球每年的需求量超过 150 万 t,聚碳酸酯成为了一类重要的聚合物商品类别^[47]。由于其韧性和光学性能优异,广泛用于结构件、耐冲击玻璃、路灯、家电零部件、电气/电子设备、元器件、光盘、汽车制造、可重复使用的瓶子、食品和饮料容器以及其他许多产品^[48]。聚碳酸酯目前的合成方式是双酚 A 法,有两种不同的高分子量聚双酚 A 碳酸酯(BA-PC)合成工业路线。第一条路线为光气和双酚 A 钠盐在异相系统的界面反应;第二个途径为双酚 A 和碳酸二苯酯的熔融酯交换反应(式 1-20)^[47]。

第一条路线由于使用二氯甲烷和光气而具有环境毒性,并产生大量的氯化钠副产品。第二条路线需要很高的温度以消除聚合反应高沸点的缩合副产物一酚。

1969 年井上祥平等以不同的方法合成了聚碳酸酯^[49]。他们报道了环氧化物与二氧化碳交替共聚,得到脂肪族聚碳酸酯(APC),如式 1-21。

相对当前工业生产过程,这种做法有几个优点。与 BA-PC 合成的逐步增长