

尿素醇解法合成碳酸二甲酯催化机理的研究进展

魏彩虹, 童益波, 孟龙, 张力, 严军, 郭效军

(西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 综述了近年来有机锡化合物、金属单质及其氧化物和多聚磷酸催化尿素醇解合成碳酸二甲酯的催化机理。

关键词: 尿素醇解法; 碳酸二甲酯; 催化机理

中图分类号: O643.12 文献标识码: A

文章编号: 1671-1351 (2008) 02-0079-04

碳酸二甲酯是于1992年在欧洲通过了非毒性化学品注册登记的绿色化学品^[1-2], 分子中含有的多种活性基团使其成为重要的羰基化、甲基化、甲氧基化及羰基甲氧基化试剂, 在有机化工领域有着非常广阔的应用前景。^[3-4]发展至今, 碳酸二甲酯的制备方法多种多样, 而20世纪90年代后期发展起来的尿素直接醇解法更以原料价廉易得、操作工艺简单、反应过程无水生成及产物后续分离提纯简便等优点成为研究热点之一。^[5-7]近十几年来, 对该反应过程催化剂的研制取得了较大进展。目前, 开发出的催化剂主要有有机锡化合物^[8-13]、碱金属及季胺类化合物^[14-17]、金属单质或其氧化物^[18-24]、离子液体^[25-26]以及多聚磷酸^[27]等。在催化剂研制发展的同时, 人们也一直在探讨其催化机理, 针对不同的催化体系提出了不同的催化机理。

1 有机锡化合物催化作用机理

目前报道的较为有效的催化剂是有机锡化合物。Saleh R Yanni等^[8]以二丁基氧化锡、二丁基二甲氧基锡、二丁基甲氧基异氰酸酯基锡等有机锡为催化剂, 采用氨基甲酸甲酯或尿素与甲醇反应, 通过连续蒸出碳酸二甲酯的方式, 产物可获得较高选择性和收率。Ryu^[9]等报道了在二丁基二甲氧基锡和三乙醇二甲醚络合物共同催化作用下, 以尿素或氨基甲酸甲酯与甲醇合成碳酸二甲酯, 产物选择性高达98.2%。Swciu E N等^[10]深入研究了有机锡化合物制备二烷基碳酸酯的方法后, 提出了如下的催化机理过程(见图1)。

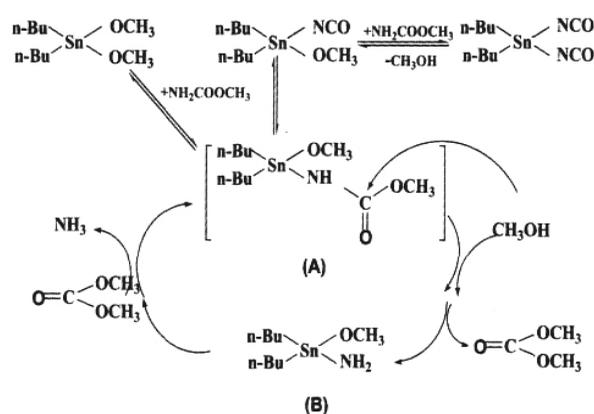


图1 二甲氧基二丁基锡催化机理

首先, 二甲氧基二丁基锡与氨基甲酸甲酯反应生成中间产物甲氧基氨基甲酸甲酯基二丁基锡(A), 然后在分子内或分子间, 甲氧基亲核进攻中间产物(A)的羰基碳原子, 并脱去一个碳酸二甲酯分子后, 形成中间产物甲氧基-氨基二丁基锡(B), 然后中间产物(B)与氨基甲酸甲酯反应重新产生中间产物(A), 同时脱去一分子的氨气。上述过程以二甲氧基二丁基锡为催化剂, 利用氨基甲酸甲酯和甲醇为原料制备碳酸二甲酯。

该反应过程中, 甲氧基氨基甲酸甲酯基二丁基锡(A)与甲氧基异氰酸基二丁基锡是竞争存在的两种中间产物, 而目标产物碳酸二甲酯的生成依赖于中间产物甲氧基氨基甲酸甲酯基二丁基锡(A)的形成, 因此, 这一步可能是碳酸二甲酯得率高低的关键所在。

其后, 兰支利等^[11]以四丁基二锡氧烷为催化剂, 通过尿素醇解合成出高沸点碳酸二酯化合物, 在探讨了催化剂对反应过程的作用后, 提出了如下催化机理(见图2)。

收稿日期: 2008-01-17

作者简介: 魏彩虹(1981-), 女, 甘肃兰州人, 西北师范大学化学化工学院在读硕士研究生。

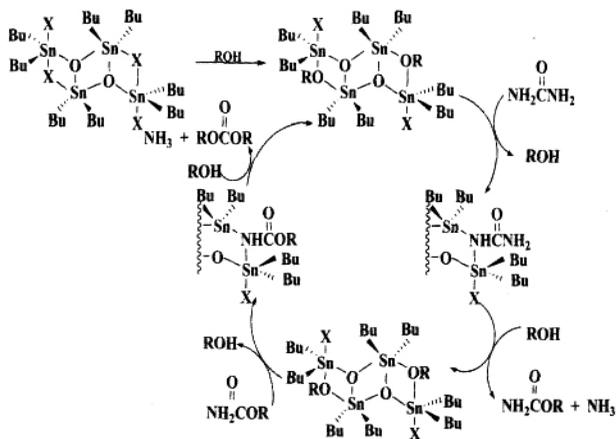


图2 四丁基二锡氧烷催化机理

首先是四丁基二锡氧烷的桥联基团X与醇(ROH)发生配位取代反应,活化以为烷氧基为桥联基团的催化活性组分;然后尿素再与该催化活性组分发生配位取代反应发生活化;最后,在醇作用下,生成醇解产物并放出氨气。

在上述两种催化机理中,均有尿素或氨基甲酸酯取代有机锡化合物上烷氧基生成中间产物的步骤,这是整个催化过程最为关键的一步。一般说来,在取代反应中,强亲核试剂将取代弱亲核试剂,而氨基是比烷氧基更强的亲核试剂,并且锡原子的5d空轨道在催化反应中可为电子转移提供通道^[28-30],因此尿素或氨基甲酸酯能较为有效地被有机锡催化剂活化,更易受到醇进攻而脱落成为目标产物。

随后,有更多以有机锡为催化剂进行尿素醇解合成碳酸二甲酯的报道。孙予罕等^[12]以有机锡或有机锂为催化剂,三苯基磷、三氟化硼或4-二甲氨基吡啶为助催化剂,采取两段工艺,在一定条件下,产物收率达到24.42%。赵新强等^[13]采用正交试验方案,讨论了在二丁基氧化锡催化作用下各因素对反应过程的影响,得到最佳反应条件为:反应温度453K,反应时间6h, n(甲醇) n(尿素) n(二丁基氧化锡) =44 1 0.2,碳酸二甲酯的最高得率为13.1%。并且认为二丁基氧化锡催化为Lewis酸催化反应,提出的反应机理为:甲醇在催化剂表面上发生解离吸附,形成的甲氧基进攻氨基甲酸酯的羰基碳,并与氨基交换生成碳酸二甲酯(见图3)。

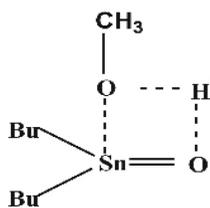


图3 甲醇在二丁基氧化锡上的吸附

与前述两种机理不同,该机理是催化剂首先与甲醇作用,即甲醇被催化剂活化后O-H键强度发生变化成为甲氧基和氢质子,从而可与尿素发生反应。从整个反应过程来看,所提出的这几种机理都体现了锡原子为亲核试剂电子对提供空轨道的Lewis酸性性质,至于催化剂与哪种反应物先发生作用以及更为详细的催化过程还有待于进一步研究。

2 金属单质及其氧化物催化作用机理

一些金属单质(如Zn、Mg、Pb、Ca、Ti等)及其化合物对尿素与某些脂肪醇合成相应碳酸酯的反应也表现出一定的催化活性。^[31]近几年,以金属及其氧化物为催化剂,尿素和甲醇合成碳酸二甲酯有较多的报道。赵新强等^[18]考察了不同金属氧化物对尿素与甲醇合成碳酸二甲酯反应的催化性能。反应条件为:催化剂量占反应体系总质量的8%, n(甲醇) n(尿素) =20,反应温度453K,反应时间9h,以较高活性金属氧化物氧化锌为催化剂,得到碳酸二甲酯最高收率为22.6%。王延吉等^[19]以共沉积方法制备的氧化锌-氧化镧作为尿素醇解制备碳酸二甲酯的催化剂,通过调节背压阀不断排出副产物氨气,使产物收率达到38.5%~49.7%。郭长城等^[20]以金属氧化物为催化剂,研究了间歇操作和连续操作两种工艺,得出尿素醇解分两步进行的结论。同时研究了以氧化锌-氧化镧为催化剂,在n(甲醇) n(尿素) =20、反应温度443K、催化剂与尿素的质量比为0.27时,碳酸二甲酯收率可达到45.8%。祁增忠等^[21]进一步研究了不同方法制备的氧化锌对尿素醇解制碳酸二甲酯的催化活性,结果表明:采用溶胶-凝胶法制备的氧化锌,颗粒大小均匀,催化活性好,产物收率可达8.17%,同时证实了尿素醇解制备碳酸二甲酯的反应分两步进行,并提出了以氧化锌为催化剂的催化反应机理。

如图4所示,首先甲醇在氧化锌催化剂上解离吸附,氧原子以孤电子对占据锌原子的d轨道,从而使甲醇分子的C-O键强度发生变化,并对O-H键的强度也有所影响;同时由于O的强电负性,易于接受氢质子,也造成甲醇分子的O-H键强度的变化,这两个键强度的变化使甲醇分子发生解离吸附,形成的甲氧基和氢质子分别进攻尿素的羰基碳和氮原子,快速生成氨基甲酸酯和氨气;然后,氨基甲酸酯的羰基氧与催化剂氧化锌的氧原子作用形成中间体,进而甲醇的氧原子进攻中间体上的羰基碳,随着质子的转移和氨气的离去,生成的碳

酸二甲酯在催化剂上脱附。

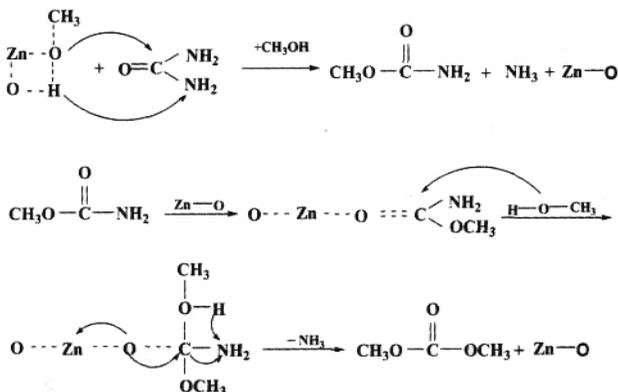


图4 氧化锌催化机理

邬长城^[22]首次开发出用于尿素与甲醇反应制备碳酸二甲酯用Zn和Pb金属催化剂，并对其负载化进行了深入研究。邬长城等^[23]还考察了金属铅及负载金属对尿素醇解反应的催化作用，筛选出适宜的载体，确定了最佳负载量，在所确定工艺条件下，Pb/ - Al₂O₃上产物收率为5.33%。薄向利等^[24]在对铜粉、镁粉和铅粉三种金属进行了活性对比后，得出镁具有较高活性的结论，并推断出其催化合成碳酸二甲酯的机理共分为五个步骤（见图5）。

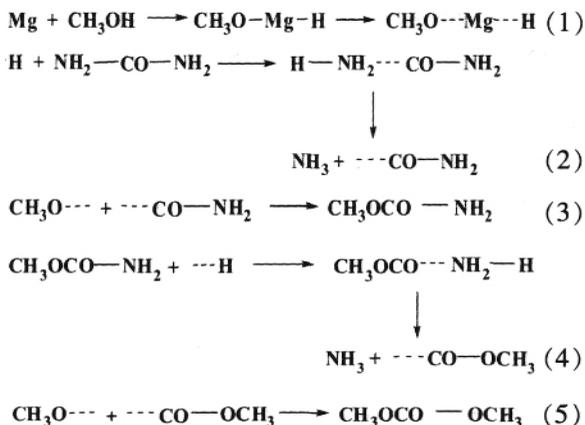


图5 金属催化机理

首先，镁原子与甲醇作用，激活甲氧基团和氢原子，使其发生脱离；然后，氢质子向尿素的一个氨基基团进攻，激活氨基基团并发生脱离，生成氨气；当氨基基团发生脱离时，尿素剩余基团即和甲基发生结合，生成氨基甲酸甲酯，而被释放的镁原子则会继续前两个步骤的反应；步骤（1）产生的氢质子也可能进攻氨基甲酸甲酯的氨基基团，激活氨基基团，使氨基基团发生脱离，生成氨气；当氨基基团发生脱离，生成氨气时，氨基甲酸甲酯剩余的基团同甲氧基迅速发生结合，生成碳酸二甲酯，而被释放出来的镁原子则继续与甲醇作用，反应依次循环进行。

无论采用金属还是金属氧化物作为催化剂，其

催化机理都是它们首先与甲醇发生作用，使甲醇分子中的C-O键、O-H键强度发生变化，从而使其解离吸附，然后以甲氧基和氢质子分别去进攻尿素分子中的羰基碳和氮原子，最终形成目标产物。

3 多聚磷酸催化作用机理

孙建军等^[27]开发了以多聚磷酸为催化剂，由尿素醇解制备碳酸二甲酯的工艺方法。实验结果表明：在n（甲醇）/n（尿素）=14/1、多聚磷酸与尿素的质量比为1、反应温度413K、反应时间4h、初始压力0.8Mpa下，碳酸二甲酯的收率高达67.4%。同时将该催化作用机理解释如下（见图6）：首先，由多聚磷酸提供的质子与尿素分子中的氧原子结合，加强了羰基碳原子的亲电性；然后，甲醇分子中的氧原子攻击羰基碳，形成了一个中间产物（A），中间产物（A）释放出一个NH₄⁺分子后生成氨基甲酸甲酯；质子与氨基甲酸甲酯分子中的羰基碳结合后，受到甲醇分子上氧原子攻击而形成中间产物（B），中间产物（B）再释放出一个NH₄⁺分子后最终形成目标产物碳酸二甲酯，而NH₄⁺则以聚磷酸胺的形式移出。

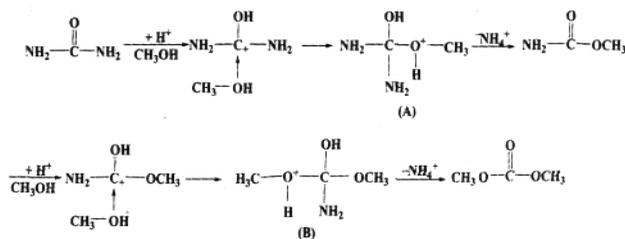


图6 多聚磷酸催化机理

多聚磷酸不但比其他催化剂表现出更高的催化活性，而且可作为氨气吸收剂，解决了目前普遍采用的通过尾气阀不断排出氨气以提高碳酸二甲酯收率的复杂操作问题，简化了反应装置及工艺流程。同时，生成的氨盐是一种有用的肥料，大大提高了原料利用率。因此，以多聚磷酸作为催化剂制备碳酸二甲酯具有较好的工业前景，值得进一步研究开发。

4 结 语

尿素醇解法制备碳酸二甲酯以原料来源广泛、价廉、操作工艺简单、反应过程无水生成及产物分离简便等优点成为较有前景的一个合成方法。现今对不同催化剂催化机理的研究还处于推测阶段，有待进一步研究。探讨催化机理，可为研究者开发新

型高效催化剂、提高目标产物收率提供理论依据,以减少开发过程中的盲目性。目前,尿素醇解过程催化剂研究的重点主要集中于已有催化剂的改性及寻求更为高效的催化剂类型。

参考文献:

- [1] 王延吉,赵新强.绿色催化过程与工艺[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 段元琪.羰基合成化学[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [3] 田恒水,张广遇,黄振华.开创明日化学的新的低污染泛用基础化学原料——碳酸二甲酯[J].化工进展,1995,(11):7-14.
- [4] 王延吉,赵新强.绿色催化过程与工艺[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [5] 何强.用尿素和甲醇高收率制造碳酸二甲酯[J].国外动态,2002,20(2):55.
- [6] 赵艳敏,刘绍英,王公应.尿素法合成碳酸二甲酯的研究进展[J].化工进展,2004,23(10):1049-1052
- [7] 姜瑞霞,谢在库.尿素直接醇解法合成碳酸二甲酯催化剂研究进展[J].工业催化,2006,14(4):10-13.
- [8] SALEH R Y, MICHAELSON R C, SUCIE E N, et al. Process for manufacturing dialkyl carbonate from urea and alcohol: US 5565603[P].1996-10-15.
- [9] RYU J, YONG. Process for making dialkyl carbonates: US, 5902894[P].1999-05-11.
- [10] SWCIU E N, KUHLMANN B, K NNUSEN G A, et al. Investigation of dialkyltin as Catalysts for the synthesis of carbonates from alkyl carbonate[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1998, (556):41-54.
- [11] 兰支利,吕妍,李靖,等.四丁基二锡氧烷合成碳酸二酯类化合物的新方法[J].催化学报,2002,23(1):77-80.
- [12] 孙予罕,魏伟,王谋华,等.一种用尿素和甲醇合成碳酸二甲酯的方法:CN,1431190[P].2003-07-23.
- [13] 赵新强,邬长城,杨红健,等.尿素与甲醇均相催化合成碳酸二甲酯的研究[J].化学反应工程与工艺,2002,18(3):200-205.
- [14] CHO TSURAHIDE, TAMURA TAKA AKI, CHO TOSHITSURA, et al. Process for preparing dialkyl carbonates: US, 5534649A[P].1996-07-09.
- [15] 孙予罕,魏伟,杨金海,等.尿素和甲醇采用非均相催化剂合成碳酸二甲酯的方法:CN,1428329[P].2003-07-09.
- [16] 孙予罕,魏伟,王谋华,等.一种尿素醇解法合成碳酸二甲酯的方法:CN,1421430[P].2003-06-04.
- [17] FUJII TAKAHITO, YAMAKAWA FUMIO, ITO MITSUNORI. Manufacture of fatty acid dicarbonates: JP, 10109960 [P]. 1998-04-28.
- [18] 赵新强,王延吉,申群兵,等.金属氧化物催化剂上尿素与甲醇合成碳酸二甲酯[J].石油学报(石油加工),2002,18(5):47-52.
- [19] 王延吉,赵新强,邬长城.尿素法合成碳酸二甲酯用金属氧化物催化剂及其制备方法:CN,1416949[P].2003-05-14.
- [20] 邬长城,赵新强,王延吉.尿素醇解法催化合成碳酸二甲酯连续反应工艺研究[J].石油化工,2004,33(6):508-511.
- [21] 祁增忠,王洪波,夏代宽.氧化锌的制备及其对碳酸二甲酯合成的催化作用[J].工业催化,2006,14(1):26-29.
- [22] 邬长城.尿素与甲醇非均相催化合成碳酸二甲酯反应研究[D].天津:河北工业大学,2003.
- [23] 邬长城,赵新强,王延吉.金属铅催化尿素与甲醇合成碳酸二甲酯[C].第九届全国化学工艺学术年会论文集.北京:中国石化出版社,2005.
- [24] 薄向利,夏代宽,邱添,等.ZnO和金属单质催化尿素醇解法制备碳酸二甲酯的研究[J].化工中间体,2006,11:23-28.
- [25] 王平书,张秋华,张迎,等.氨基甲酸甲酯合成新技术[J].山东化工,1996,(6):13-14.
- [26] 蔡清海.新型离子液体的制备、表征及离子液体中原子经济反应的研究[D].上海:华东师范大学,2004.
- [27] JIANJUN SUN, BOLUN YANG, XIAOPING WANG, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol using polyphosphoric acid as catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A, 2005, (239):82-86.
- [28] 大连理工大学无机化学教研室编.无机化学:下册[M].北京:高等教育出版社,1990.
- [29] 清山哲郎.金属氧化物及其催化作用[M].合肥:中国科学技术大学出版社,1991.
- [30] 徐寿昌.有机化学[M].北京:高等教育出版社,1993.
- [31] 王臣,王越,姚洁,等.尿素催化醇解合成长碳链脂肪族碳酸二酯[J].应用化学,2003,20(9):879-882.

〔责任编辑 冯小强〕