

甘油碳酸酯合成方法概述

陈松丛¹, 赵应伟², 刘建华^{2*}, 夏春谷^{2*}

(1. 中国科学院资源环境科学信息中心, 甘肃 兰州 730000;

2. 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)

关键词: 甘油碳酸酯; 合成; 甘油

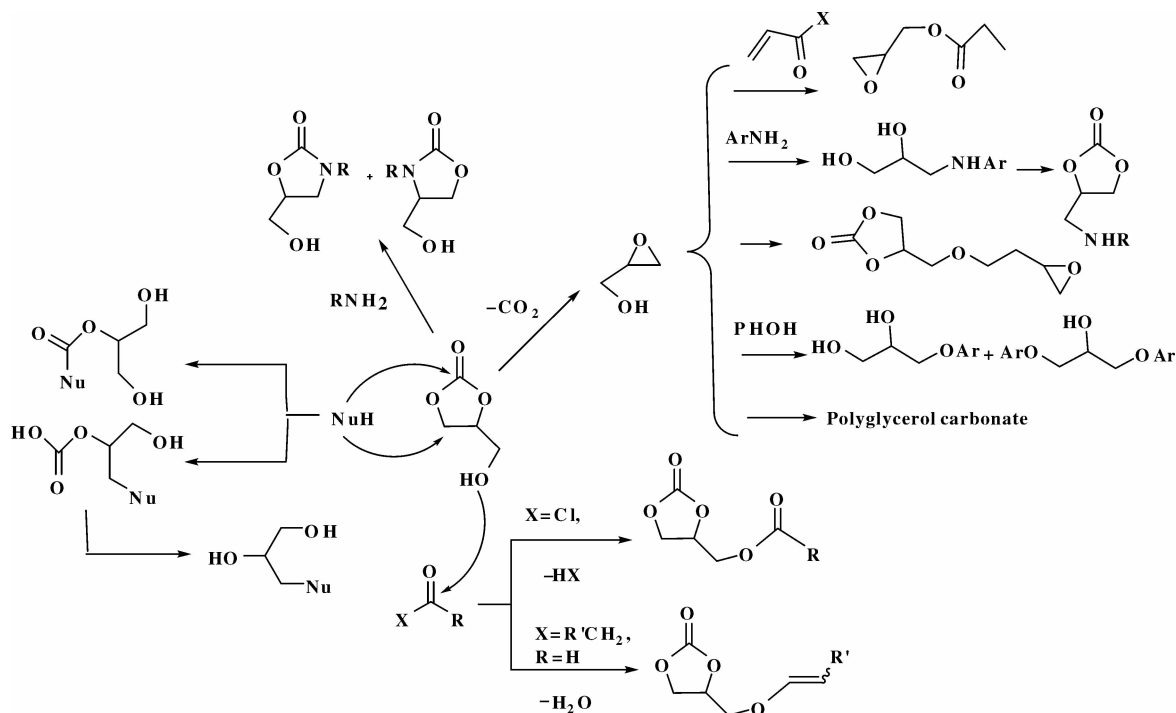
中图分类号: O643.32

文献标识码: A

甘油碳酸酯(glycerol carbonate、4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-one), 又称为碳酸甘油酯、4-羟甲基-2-羰基-1,3-二氧戊环, 主要用作反应中间体和溶剂, 或与异氰酸盐、丙烯酸酯类产品反应生产聚合物用于涂料、胶黏剂和润滑剂等领域。尤其值得指出的是, 甘油碳酸酯还是一种新型的多功能合成分子, 由于分子内同时含有羟基和羰基官能团, 可

以发生多种衍生化反应, 如能与氧、氮和硫等亲核试剂进行亲核取代^[1-6]; 此外, 甘油碳酸酯脱除一分子二氧化碳得到缩水甘油^[7,8], 可作为合成医药、农药、塑料等的中间体(Scheme 1)。

甘油碳酸酯的合成方法有很多, 按照底物来源可以分为以甘油、缩水甘油和其它底物为原料的合成方法。其中以甘油为底物的方法研究最为广泛。



图式1 甘油碳酸酯的应用

Scheme 1 Application of glycerol carbonate

收稿日期: 2012-05-16; 修回日期: 2012-06-19.

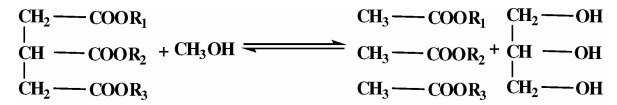
基金项目: 自然科学基金(21073209, 21133011)资助.

作者简介: 陈松丛, 女, 生于1984年, 硕士.

* 通讯联系人, TEL: 0931-4968058, E-mail: jhliu@licp.cas.cn, cgxia@licp.cas.cn.

1 甘油为原料的合成方法

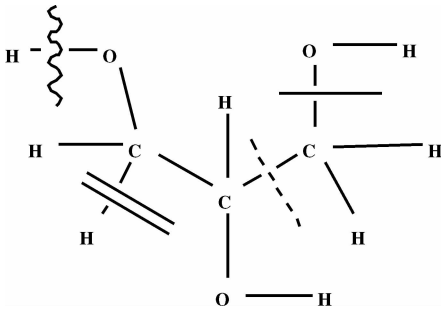
甘油是生物柴油合成反应的副产品 (Scheme 2), 每生产 9 kg 生物柴油就有 1 kg 甘油产生. 早在 2003 年, 生物柴油被列入我国国家科技创新计划和产业发展计划, 2005 年, 又启动农林生物质工程国家专项, 规划到 2010 年生物柴油产量每年 2.5×10^6 t, 2020 年生物柴油产量每年 1.2×10^7 t, 并且“十一五”实现技术产业化、“十二五”实现产业规模化、2015 年后将会有更大的发展. 以其为初始原料生产其它高价值的化学品具有重要意义^[9-14].



图式 2 生物柴油合成反应

Scheme 2 The reaction of Biodiesel synthesis

因此目前迅速升温的生物柴油投资热使甘油出现过剩, 甘油作为原料参与化学反应的研究越来越多^[15-19], 它参与化学反应可以有四种不同断键方式 (Scheme 3). 可以发生酯化、醚化及还原、氧化等反应.



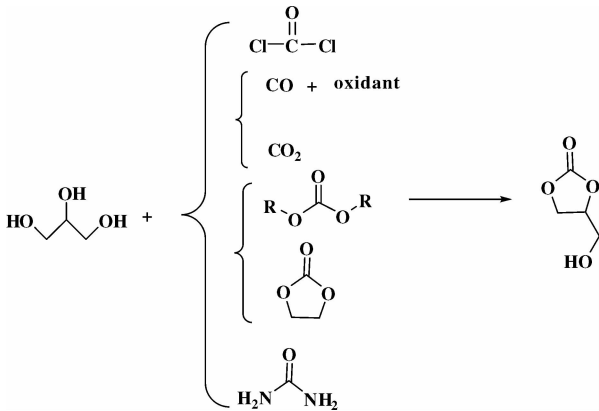
图式 3 甘油的断键方式

Scheme 3 The way of glycerol bond breaking

甘油可以与多种物质反应合成甘油碳酸酯, 可以分为光气法、羰化法 (一氧化碳氧化羰化和二氧化碳羰化)、酯交换法 (碳酸二甲酯法、碳酸二乙酯和环状碳酸酯法)、氨酯法等. (Scheme 4).

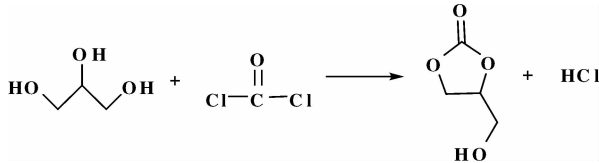
1.1 光气法

早在 1948 年, Akira^[20] 等研究了甘油和光气生成甘油碳酸酯的反应 (Scheme 5). 他们采用的催化剂为碱金属盐 (或碱) 或碱土金属盐 (或碱), 如氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钙, 另外吡啶也可以催化此反应. 但是此反应因光气的毒性限制了其应用性.



图式 4 甘油合成甘油碳酸酯的反应

Scheme 4 The synthesis of glycerol carbonate from glycerol

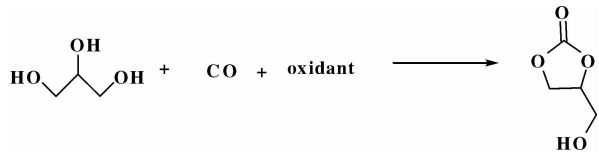


图式 5 甘油与光气反应生成甘油碳酸酯

Scheme 5 Reaction of glycerol and to synthesis glycerol carbonate

1.2 羰化法

1.2.1 一氧化碳氧化羰化法 甘油碳酸酯可以通过甘油与一氧化碳在氧化剂的作用下反应生成 (Scheme 6). 其中一氧化碳是最主要的羰基化试剂之一^[21], 相比较二氧化碳来讲, 一氧化碳具有更高的化学活性. 在甘油与一氧化碳生成甘油碳酸酯的反应中, 最常见的氧化剂是氧气, 可以在相对温和的条件下以较高的产率合成甘油碳酸酯.



图式 6 甘油与一氧化碳反应生成甘油碳酸酯

Scheme 6 Reaction of glycerol and carbon monoxide to synthesis glycerol carbonate

Teles 等人^[22] 利用过渡金属化合物 (主要是 IB、IIB、VIIB) 在高温高压下催化完成甘油与一氧化碳和氧气的反应, 研究发现卤素为阴离子的金属盐催化效果较好, 其中氯化铜的催化活性最高, 产率可达 65%. Hu 等^[23] 利用 $\text{PdCl}_2(\text{phen})$ ($\text{phen} = 1,10\text{-phenanthroline}$) 作催化剂, KI 作为辅助催化剂, 在

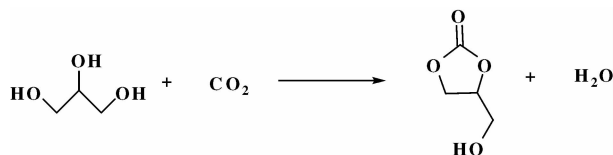
催化剂含量 0.25%, 2.0 MPa CO, 1.0 MPa O₂, 140 °C 下反应 2 h, 转化率可达 92%, 选择性为 99%. Doro 等^[24]研究了钯、锰催化剂催化二元醇氧化羰基化合成环状碳酸酯的反应, 采用的催化剂比例是: Pd(OAc)₂ : Mn(acac)₂ : KBr = 300 : 1 : 2 000, 分别在乙酸乙酯和丙酮溶剂中, 压力为 2.0 MPa, 其中分压力为 CO : O₂ : N₂ = 6 : 3 : 91, 反应的 TON 值较低, 最高仅为 75, 若以 3-甲氧基-1,2-二醇为底物, 则反应 TON 值增加. Pearson 等^[25]以醋酸钯为催化剂研究了醇的氧化羰基化反应, 甘油为底物时, 3% 的醋酸钯为催化剂, 1.5 当量的 N-氯代丁二酰亚胺和 1 当量的 NaOAc 为添加剂, 乙腈为溶剂, 在 1.0 MPa 的一氧化碳, 50 °C 下反应 24 h, 最高得到 49% 的甘油碳酸酯收率.

除氧气外, 其它氧化剂也可以氧化一氧化碳与甘油反应生成甘油碳酸酯. Mizuno 等^[26]利用硫作为辅助氧化剂, 在三乙胺、DMF 中, 2 MPa 的一氧化碳压力、80 °C 下反应 5 h, 然后再加入氯化铜作为催化剂, 0.1 MPa、20 °C 下反应 16 h 得到甘油碳酸酯, 产率为 69%. 此外, 他们还研究了其它卤化铜作为催化剂催化合成其它环状碳酸酯, 都得到了很高的产率, 可以看出硫作为辅助氧化剂在一氧化碳的羰基化反应中起到重要作用.

综上所述, 在一氧化碳与甘油反应生成甘油碳酸酯的过程中, 研究最多的是金属钯催化剂^[23-25], 其中催化效果最好的是 PdCl₂(phen)-KI 催化体系^[23]. 此反应的优点是在相对温和的条件下生成甘油碳酸酯, 且产物很容易分离, 产物的选择

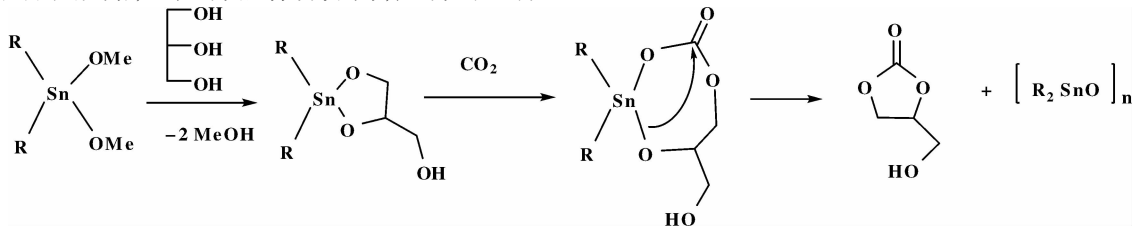
性高. 反应的缺点是一氧化碳有毒, 且一氧化碳与氧气共存于反应体系内, 操作存在一定的安全隐患. 发展更加高效的催化剂体系是甘油氧化羰基化反应研究的重点方向之一.

1.2.2 二氧化碳羰基化法 甘油与二氧化碳在一定条件下可以直接反应生成甘油碳酸酯 (Scheme 7). 二氧化碳可以作为羰基化试剂与多种物质反应生成更高附加值的产物^[27, 28]. 很明显可以看出, 甘油与二氧化碳均为廉价易得的原料, 该反应属于典型的原子经济和环境友好的反应, 但是甘油与二氧化碳反应的研究并不是很多.



图式 7 甘油与二氧化碳反应生成甘油碳酸酯
Scheme 7 Reaction of glycerol and carbon dioxide to synthesis glycerol carbonate

Aresta 等^[29]曾利用有机 Sn 类化合物 (*n*-Bu₂Sn(OMe)₂、*n*-Bu₂SnO、Sn(OMe)₂) 催化 CO₂ 与甘油合成甘油碳酸酯, 研究发现 *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ 的催化活性最高, 作者认为 *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ 脱除 CH₃OH 形成的 *n*-Bu₂Sn 是催化此反应的活性物种 (Scheme 8). 但该反应体系活性很低, 在 5 MPa、177 °C 时仅仅得到 7% 的甘油碳酸酯产率. 该法存在的问题是: 产品产率低, 另外该反应所生成的水还易引起催化剂中毒, 这可能是反应产率低的原因



图式 8 *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ 催化 CO₂ 与甘油合成甘油碳酸酯机理
Scheme 8 Mechanism of glycerol carbonate synthesis from carbon dioxide and glycerol catalyzed by *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ as catalyst

之一. 2008 年, 黄世勇等人^[30]利用以不同的无机碱和有机碱作为催化剂, 乙腈为溶剂, 研究了二氧化碳和甘油合成甘油碳酸酯的反应. 结果发现碱性增强有利于反应的进行, 在所选用的无机碱或有机碱中, Cs₂CO₃ 和 TBD 分别显示了最高的催化活性.

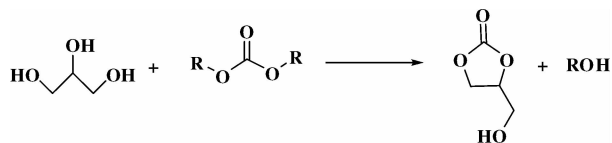
乙腈在反应过程中不仅作为溶剂同时还起到了脱水剂的作用, 极大地提高了甘油的转化率和甘油碳酸酯的收率. 2010 年, 赵毅等^[31]采用 Benson 基团贡献法计算了 25 °C 甘油碳酸酯的液态标准摩尔生成焓和标准熵, 利用 Joback 基团贡献法及 Sterl-

Brown 方程计算了甘油碳酸酯的液态摩尔等压热容随温度变化的函数关系式. 甘油直接与二氧化碳反应的吉布斯自由能为 $63.836 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应焓变为 $-12.061 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 平衡常数为 6.54×10^{-12} , 表明该反应在热力学上是不可行的, 若引入环氧烷到此反应中, 则反应的吉布斯自由能为 $-7.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应焓变为 $-104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 平衡常数为 17.82 . 可以得出耦合反应是实现该合成过程的有效方法. 2011 年, Dibenedetto 等^[32] 利用多相催化剂: $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2/$ 、 Nb_2O_5 在 1.8 MPa 、 160°C 以上催化 CO_2 与甘油合成甘油碳酸酯, 催化活性比上述有机 Sn 催化活性有所提高, 但仍不理想.

二氧化碳和甘油合成甘油碳酸酯的反应的优点是原料易得且环境友好, 产物容易分离且选择性较高, 但存在着反应产率低的问题, 一方面是因为二氧化碳的自身化学惰性, 另一方面是因为反应生成水容易引起催化剂中毒, 因此开发更有效的催化体系催化此反应将是解决问题的主要途径.

1.3 酯交换法

1.3.1 碳酸二甲(乙)酯生成甘油碳酸酯 甘油可以与直链碳酸酯, 如碳酸二甲酯(DMC)或碳酸二乙酯发生酯交换反应, 生成甘油碳酸酯和相应的醇(Scheme 9). 其中研究最多是 DMC, 它是重要的有机化工原料和中间体, 可以进行羰基化、甲基化、甲氧基化和羧甲基化反应^[33], 在化学反应过程中表现出极优良的反应活性.

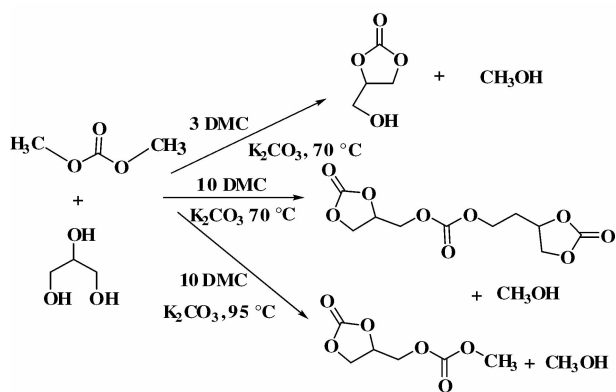


图式 9 甘油与直链碳酸酯反应

Scheme 9 Reaction of glycerol and straight-chain carbonates

2005 年, Rokicki 等^[34] 利用碳酸钾催化碳酸二甲酯与甘油的反应, 在 70°C 时甘油碳酸酯的收率达到 97% , 当投料比不同时, 会有甘油碳酸酯的衍生物生成(Scheme 10). 该工艺虽有高产率和高选择性, 但是存在原料碳酸二甲酯价格较高且容易有副产物生成, 不利于产物的分离等问题.

早在 1985 年, Hamaguchi 等^[35] 等首次利用酶拆分法催化合成甘油与碳酸二乙酯. Kim 等^[36] 又于 2007 年利用酶催化剂催化碳酸二甲酯与甘油的反应.



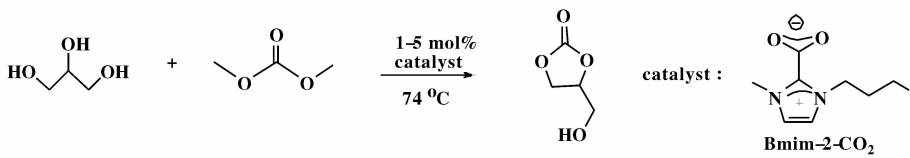
图式 10 甘油与碳酸二甲酯反应

Scheme 10 Reaction of glycerol and DMC

2009 年, GS Caltex Corporation 公司^[37] 申请了具有生物活性的脂肪酶作为催化剂催化甘油和碳酸二甲酯反应的专利, 但是反应效果并不很好. 2009 年, 江南大学胡婉男等^[38, 39] 用脂肪酶 *Candida Antarctica B* 在四氢呋喃中催化甘油和碳酸二甲酯的反应, 最佳反应条件为: 初始加水量为甘油质量的 8% , 60°C , $n(\text{甘油}):n(\text{碳酸二甲酯})=1:1$, 加酶量为 3889 U/g 碳酸二甲酯, 0.05 g 甘油/ mL 四氢呋喃, pH 为 7 时, 反应 23 h 后甘油的转化率达 45% .

2009 年, Gómez-Jiménez-Aberasturi 等^[40] 考察了不同碱性物质对甘油与碳酸二甲酯反应催化效果的影响. 发现经高温焙烧过的氧化钙的催化活性最高, 在 95°C 反应 1 h 可以达到 95% 的甘油碳酸酯收率. 2011 年, BASF SE^[41] 申请了碱性氧化物催化甘油与碳酸二甲酯的反应的专利, 分别采用了金属氧化物及其不同组合: $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 、 CaO/ZrO_2 、 MgO/ZrO_2 、 CaO/TiO_2 、 CaO/SiO_2 、 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 、 CaO 、 MgO 为催化剂, 其中 CaO/ZrO_2 的活性最高, 可达 92.2% 的产率. 河北工业大学王延吉等^[42] 研究了 CaO-PbO 作为催化剂催化甘油和碳酸二甲酯的反应, 同时也考察了催化剂的制备对反应的影响. 在适宜条件制备的 CaO-PbO , 在 85°C , 催化剂用量为 1.5% , 反应 1.5 h, 可以得到 97.8% 的甘油碳酸酯收率.

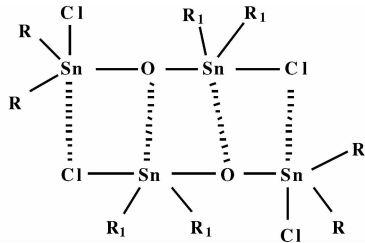
2009 年, Naik 等^[43] 利用 Bmim-2-CO_2 (Scheme 11) 作为催化剂催化此反应, 在 74°C 下反应 30 min 就可以得到几乎 100% 的甘油碳酸酯收率. 这是有机催化剂 Bmim-2-CO_2 在甘油和碳酸二甲酯酯交换反应中的首例报道^[43].



图式 11 Bmim-2-CO₂ 催化碳酸二甲酯与甘油合成甘油碳酸酯

Scheme 11 Synthesis of glycerol carbonate from DMC and glycerol with Bmim-2-CO₂ as catalyst

同年, Patel 等^[44]研究了环状碳酸酯合成过程中催化剂的亲油性对反应的影响, 他们利用有机锡化合物 (ClRRSnOSnR₁R₁Cl) 为催化剂, 用量为 0.5%, 在 100 °C 反应 2 h 可以得到 90% 左右的甘油碳酸酯收率, 且产物无需进一步纯化就可以达到很好的分离效果, 并且催化剂可以回收利用, 此外, 研究发现, 在催化过程中催化剂以二聚体结构发挥作用 (Scheme 12).



图式 12 ClRRSnOSnR₁R₁Cl 二聚体结构

Scheme 12 Dimeric structure of 1,3-Dichlorodistannoxanes

2010 年, Takagaki 等^[45]利用高比表面积的镁铝滑石碱性催化剂催化二烷基碳酸酯与甘油反应合成甘油碳酸酯, 不同的镁铝比率, 对甘油碳酸酯的影响很大, 在甘油与碳酸二甲酯的反应中, 当镁铝量比值为 5 时, 效果最好, 达到 99% 的甘油碳酸酯收率. 相比之下, 碳酸二乙酯的反应活性较低, 在

相对苛刻的反应条件下, 收率只能达到 77%. 此外, 他们还运用其它的多相和均相碱性催化剂催化此反应, 分别采用了氧化钙、氧化镁、氢氧化镁、氧化铝、碳酸氢钠、氢氧化钠等, 结果发现均相催化剂氢氧化钠和碳酸氢钠可以达到 100% 的甘油碳酸酯收率, 而其它多相催化剂的效果较差.

华中科技大学白荣献等^[46]申请了负载型氟化钾-金属氧化物/羟基磷灰石 (KF-MO_x/HAP) 催化甘油和碳酸二甲酯的发明专利, 在 KF-MO_x/HAP 组成中, 氟化钾 (KF) 的重量百分比为 1% ~ 50%, 金属氧化物 (MO_x) 的重量百分比为 1% ~ 20%, 其余为羟基磷灰石 (HAP), 所述的金属氧化物可以是 ZrO₂、La₂O₃、Al₂O₃、CaO、ZnO 或 MgO. 他们发明的催化剂具有催化活性高、易于分离回收、环境友好等特点.

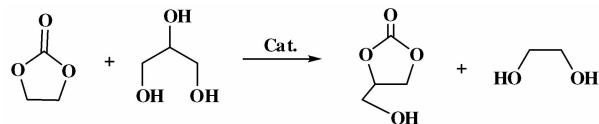
碳酸二甲酯与甘油反应合成甘油碳酸酯的研究最多, 如表 1 所示. 直链碳酸酯, 尤其是碳酸二甲酯作为羰基化试剂与甘油发生酯交换反应生成甘油碳酸酯的过程条件温和, 催化剂选择范围广, 常见的碱性催化剂都可以催化此反应, 但是由于碳酸二甲酯自身的反应活性较高, 容易有其它衍生物的生成. 此外, 由于碳酸二甲酯与甘油碳酸酯的物理性质有些相近, 产物分离困难也是此反应的缺点之一.

表 1 碳酸二甲酯与甘油的反应

Table 1 Reaction of DMC and glycerol

Catalyst	T(°C)	t (h)	Solvent	Yield(%)	Ref.
K ₂ CO ₃	70	3	—	97	[34]
Sodium methylate	110	3	—	100	[35]
Candida antarctica lipase B	70	10 ~ 24	tert-butyl alcohol	100	[37]
Candida Antarctic B	60	23	tetrahydrofuran	45	[38]
CaO	95	1	—	95	[40]
CaO/ZrO ₂	80	21	—	92.2	[41]
CaO-PbO	85	1.5	—	97.8	[42]
1-butyl-3-methylimidazolium-2-carboxylate	74	0.5	—	100	[43]
1,3-dichloro-1,1,3,3-tetrabutyl-distannoxane	100	2	—	99	[44]
Mg-Al hydrotalcite	100	2	N,N-dimethyl-formamide	99	[45]

1.3.2 环状碳酸酯合成法 近年来,人们开发出了甘油和环状碳酸酯,尤其是碳酸乙烯酯(EC),发生酯交换反应合成甘油碳酸酯的新工艺路线(Scheme 13),由于环状碳酸酯很容易通过二氧化碳和环氧化合物的环加成反应获得,同时反应中联产重要聚酯原料1,2-二元醇,因此该路线成为人们合成甘油碳酸酯的首选。



图式 13 甘油与碳酸乙烯酯反应合成甘油碳酸酯

Scheme 13 Synthesis of glycerol carbonate from EC and glycerol

早在 1959 年, Bell 等^[47]人曾利用碳酸氢钠催化 EC 与甘油合成甘油碳酸酯,在 130 °C 得到 81% 的产率。Zephirin 等^[48]利用沸石为催化剂、乙二醇为溶剂反应得到 88% 的甘油碳酸酯收率。

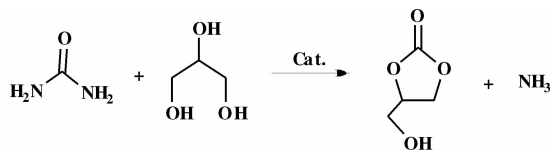
Vieville 等人^[49]在超临界二氧化碳下利用分子筛和离子交换树脂催化该反应,研究表明,EC 可以完全溶解在超临界二氧化碳中,两者的相互作用能促进甘油转化为甘油碳酸酯。温度和压力对反应都有很大的影响,在 40 °C、10 MPa 时产率只有 1.3%,当升高到 73 °C、13 MPa 时产率达到 4.7%。产率差别的原因在于低温低压下甘油的溶解性差,反应物不能很好的混合均匀。如果温度过高,则会引起 EC 副反应的发生。通过对不同分子筛或树脂的催化效果比较,发现碱性分子筛的催化效果最好,并且分子筛的形状、不同的 Si/Al 比及反应底物在催化剂活性中心的分散度都对反应有一定的影响,但总体来说该反应的转化率不高。

Corma 等^[50]考察了甘油与 EC 为底物的反应,发现碱性较强的铝钙混合氧化物的催化活性最高,当催化剂的负载量为 0.5% 时,35 °C 反应可以得到 89% 的甘油碳酸酯收率,催化剂第 3 次使用时收率仍达到 72%。

从上可以得出,碳酸乙烯酯和甘油反应多采用碱性催化剂,不仅可以在温和条件反应下得到甘油碳酸酯,也可以联产乙二醇,乙二醇在工业生产中有广泛的应用,因此此反应是附加值较高的化学反应,但是该反应也存在着产物难分离和有副产物产生的问题,所以越来越多地采用多相催化剂催化此反应。

1.4 氨基法

氨基法主要是指尿素与甘油的反应,它们直接反应生成甘油碳酸酯(Scheme 14)。因尿素的活性较强,且反应生成氨气,有利于产物的分离,所以此反应体系研究的较多。



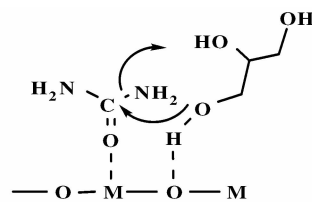
图式 14 甘油与尿素反应合成甘油碳酸酯

Scheme 14 Synthesis of glycerol carbonate from urea and glycerol

早在 1996 年, Moulouloungui 等^[48]利用 MgSO_4 作催化剂催化甘油和尿素的反应,在 150 °C 得到 81% 的甘油碳酸酯收率。

2009 年, Aresta Dibenedetto 等^[51]采用 $\gamma\text{-ZrP}$ ($\gamma\text{-Zirconium phosphate}$) 催化甘油和尿素反应合成甘油碳酸酯,在 140 °C 反应 3 h 伴随着 20 Pa 的气体压力,催化剂质量百分比为 0.6% ~ 1.5% 时,产率可以达到 80%,并且催化剂容易回收且可以重复使用。

Climent 等^[50]利用水滑石催化甘油和尿素反应,并提出了催化剂中的酸性部分活化尿素的羰基,而碱性部分活化甘油(Scheme 15)的催化机理。



图式 15 金属氧化物中酸碱对的作用

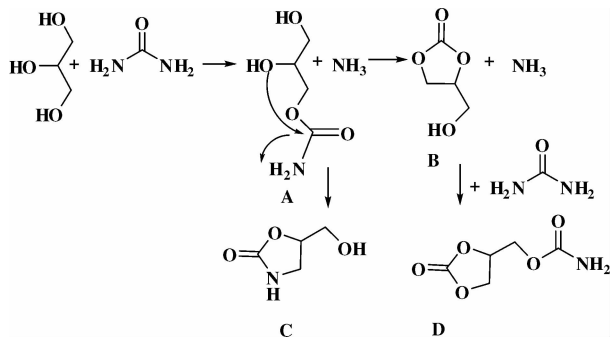
Scheme 15 The role of acid-base pairs in metal oxide

浙江华诺化工有限公司^[52]申请了含锌羟基磷灰石($\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 含锌羟基磷灰石的含锌量为 0.001 ~ 5 mmol/g)催化甘油和尿素反应的专利,反应条件为:脱水温度 85 °C,真空度 0.13 KPa,反应 10 h。我们的发明生产成本低廉,催化剂可以回收循环利用,生产过程对环境友好。

卡迪夫公司^[53]申请了贵金属作为催化剂催化尿素和甘油的反应。他们利用金、钯、银、镓或铂等重金属添加到其它氧化物组成催化剂,如金和氧化镁的质量百分比为 2.5% 时,达到很好的催化效果。

Rubio-Marcos 等^[54]制备出一种催化尿素和甘

油的反应的复合催化剂: $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 并对催化剂进行了详细的表征, 实验发现, 此催化剂有很好的反应活性, 在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 4 h , 可以达到 69% 的产率和 100% 的选择性. 此外他们还对催化机理进行了描述 (Scheme 16). 他们认为甘油中间和端位的羟基在催化剂作用下进攻尿素的羰基碳, 经过脱除氨气关环反应生成甘油碳酸酯, 并且解释了反应中容易生成副产物 C 和 D 的反应机理.



图式 16 甘油和尿素反应机理

Scheme 16 Reaction mechanism for the reaction of glycerol and urea

花王公司^[55]申请了利用甘油碳酸酯合成缩水甘油的专利, 其中甘油碳酸酯是由甘油和尿素在路易斯酸的催化下合成的, 他们采用的催化剂是硫酸锌、硫酸锰或硫酸镁.

Dibenedetto 等^[32]利用多相催化剂 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 在 1.8 MPa 、 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 催化 CO_2 与甘油合成甘油碳酸酯, 同时还利用它催化了甘油与尿素的反应, 活性明显高于与二氧化碳的反应.

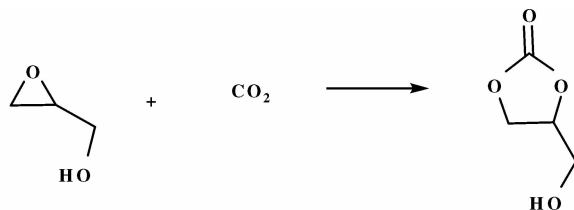
2012 年, 河北工业大学的郭爽等^[56]利用硫酸锌催化甘油与尿素的反应, 并详细考察了催化剂的结构和反应条件对反应的影响, 得出煅烧温度和时间都对反应有一定的影响.

尿素作为羰基化试剂与甘油反应, 反应条件温和, 且反应产率高, 产物易分离, 在工业研究中占据比例最大, 但该工艺虽然可以采用廉价的尿素, 反应中产生副产物氨气, 不仅造成资源的浪费且对环境不利, 而且因生成气体, 对反应装置和设备的要求较高.

2 缩水甘油为原料的合成方法

二氧化碳与环氧化物生成环状碳酸酯是二氧化碳利用的重要的化学反应之一^[57, 58]. 环氧化物因结构的不稳定性, 导致活性高, 很容易与二氧

化碳反应生成环状碳酸酯^[59]. 缩水甘油 (glycidol) 是环氧化物的一种^[60], 可以与二氧化碳反应生成甘油碳酸酯 (Scheme 17).



图式 17 缩水甘油与二氧化碳反应生成甘油碳酸酯

Scheme 17 Reaction of hydroxymethyl-oxirane and Carbon dioxide to synthesis glycerol carbonate

Rokicki 等^[61]采用碱金属盐与冠醚类化合物体系催化二氧化碳和缩水甘油反应合成甘油碳酸酯, 并且实验证明碳酸钾、18 冠醚的效果最好.

Mori 等^[62]研究了含锌的羟基磷灰石在二甲氨基吡啶中催化二氧化碳和缩水甘油反应合成甘油碳酸酯. 在二氧化碳压力为 1.0 MPa , $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时反应 24 h , 最高产率可达 96% .

2008 年, Michael 等^[63, 64]申请了二聚 salen 铝化合物为催化剂, 卤化物为共催化剂催化二氧化碳和缩水甘油反应合成甘油碳酸酯的发明专利. 他们采用 $[\text{Al}(\text{salen})]_2\text{O}$ 、四丁基溴化铵在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3 h 可以得到 36% 的甘油碳酸酯收率. Melendez 等^[65]将二聚 salen 铝催化剂进行负载, 达到了相对好的回收利用效果.

Clegg 等^[66]也研究了 Salen Al 配合物催化合成环状碳酸酯的反应. 他们详细地表征了催化剂的特征, 并且证实了催化剂的可回收利用性. 他们认为该反应对于 salen 铝、二氧化碳以及环氧化物均为一级反应, 而对于助催化剂, 如四丁基溴化铵为二级反应.

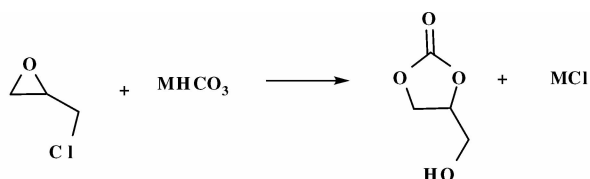
Buckley 等^[67]在 2011 年提出了利用原电池的方法催化环氧化物与二氧化碳的反应. 当缩水甘油为底物时, 在 0.1 MPa 的二氧化碳压力, 60 mA 的电流, 采用铜为负极、镁为正极的原电池, 在四丁基溴化铵存在下、乙腈溶剂中, 甘油碳酸酯的产率为 90% .

从上可以看出, 在缩水甘油与二氧化碳反应直接生成甘油碳酸酯的反应中, 采用最多的催化剂为冠醚及 Salen 金属配合物, 此类催化剂不仅能催化缩水甘油与二氧化碳, 对于其它环氧化物形成环状碳酸酯也适用. 此反应产物只有甘油碳酸酯, 分

离比较容易,但是缩水甘油的价格相对昂贵,因此,此反应的应用并不广泛。

3 其它底物合成甘油碳酸酯

甘油碳酸酯还可以有其它途径获得,如, Rokicki 和 Kossev^[68, 69] 分别利用碳酸钾、18 冠醚与季铵盐、三级胺和 18 冠醚等催化氯甲基环氧乙烷与碳酸氢盐合成甘油碳酸酯的研究,其中季铵盐的催化活性最高,最高可以达到 70% 的甘油碳酸酯收率 (Scheme 18)。



图式 18 甘油与氯甲基环氧丙烷反应生成甘油碳酸酯

Scheme 18 Reaction of glycerol and 1-chloro-2,3-epoxypropane to synthesis glycerol carbonate

4 总 结

甘油碳酸酯是多官能团的分子,可以参与多种化学反应,是优良的化学中间体及反应溶剂。甘油碳酸酯可以通过甘油与其它物质反应而得。其中甘油是生物制柴油的副产品,其优良的性能及丰富的来源使其作为绿色化工试剂的研究越来越多。由甘油合成甘油碳酸酯有四类方法:光气法、羰化法、酯交换法和氨酯法。光气法因光气有毒已经停止使用。羰化法可以分为一氧化碳氧化羰化法和二氧化碳羰化法,其中一氧化碳活性较高,但是存在有毒且存在安全隐患的缺点;二氧化碳羰化法是最环境友好的反应,但是存在产率低,催化活性差的问题;酯交换法包括直链碳酸酯和环状碳酸酯,其中最典型的是碳酸二甲酯和碳酸乙烯酯。甘油与碳酸二甲酯反应的条件最温和,但是存在选择性差,副产物不易分离的问题;甘油与碳酸乙烯酯反应,除生成甘油碳酸酯外,还联产乙二醇,工业价值最高,但是此反应存在分离难度大的问题。甘油与尿素的反应因分离较容易,工业应用最广,但因生成氨气,对设备的要求较高。酯交换反应产率较高,但产物分离方面还需继续深入工作。当以缩水甘油为底物时,反应在 Salen 金属配合物的催化下温和条件下进行,但是存在着缩水甘油难获取,成本高的问题。因此,甘油碳酸酯的合成方法各有利弊,

综上所述,鉴于二氧化碳与甘油反应的环境友好和碳酸乙烯酯与甘油反应联产乙二醇反应的经济效益性,未来合成甘油碳酸酯的热点将在寻求高效催化剂催化此两类反应上。

参考文献:

- [1] Zhang Y, Chen X, Shen Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock [J]. *Chem. Rev.*, 2008, **108** (12): 5 253-5 577
- [2] Rousseau J, Rousseau C, Sackus A, *et al.* Tosylated glycerol carbonate, a versatile bis-electrophile to access new functionalized glycidol derivatives [J]. *Tetrahedron*, 2009, **65** (41): 8 571-8 581
- [3] Zhou C H, Beltrami J N, Fan Y X, *et al.* Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **37** (3): 527-549
- [4] Ochoa-Gómez J R, Gómez-Jiménez-Aberasturi O, Ramírez-López C, *et al.* A brief review on industrial alternatives for the manufacturing of glycerol carbonate, a green chemical [J]. *Org. Process. Res. Dev.*, 2012, **16** (3): 389-399
- [5] Gu Li-ping (顾黎萍), Le Chuan-jun (乐传俊). 甘油转化的主要产品及其市场分析 [J]. *Tech. Market* (技术与市场), 2011, **18** (6): 283-286
- [6] Chen Song-cong (陈松丛), Liu Jian-hua (刘建华), Wang Yan (汪妍), *et al.* 二氧化碳的间接利用: 碳酸乙烯酯应用研究进展 [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2010, **24** (6): 556-568
- [7] Liu Xue-min (刘学民), Zhu Zhao-ning (褚昭宁), Liu Zhi-wei (刘志伟). 甘油法合成缩水甘油 [J]. *Chem. Eng. Prog.* (化工进展), 2009, **28** (8): 1 445-1 448
- [8] Zhu Zhao-ning (褚昭宁). *Master dissertation of jiangnan university* (江南大学硕士论文) [D]. 2009
- [9] Dam J, Hanefeld U. Renewable chemicals; dehydroxylation of glycerol and polyols [J]. *Chemsuschem*, 2011, **4** (8): 1 017-1 034
- [10] Katryniok B, Kimura H, Skrzyńska E, *et al.* Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals [J]. *Green Chem.*, 2011, **13** (8): 1 960-1 979
- [11] Beatriz A, Araújo Y K, DeLima D P. Glycerol: a brief history and their application in stereoselective syntheses [J]. *Quim. Nova.*, 2011, **34** (2): 306-319
- [12] Rahmat N, Abdullah A Z, Mohamed A R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review [J].

- Renew. Sus. Energ. Rev.*, 2010, **14** (3): 987-1 000
- [13] Gu Y L, Jerome F. Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry [J]. *Green Chem.*, 2010, **12**: 1 127-1 138
- [14] Yang F X, Hanna M A, Sun R C. Value-added uses for crude glycerol-a byproduct of biodiesel production [J]. *Biotechnol Biofuels*, 2012, **5** (13)
- [15] Souza A C C, Silveira J L. Hydrogen production utilizing glycerol from renewable feedstocks-The case of Brazil [J]. *Renew. Sus. Energ. Rev.*, 2011, **15** (4): 1 835-1 850
- [16] Holser R A. Degradation rates of glycerol polyesters at acidic and basic conditions [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **128** (1-2): 10-11
- [17] Musial I, Cibis E, Rymowicz W. Designing a process of kaolin bleaching in an oxalic acid enriched medium by *Aspergillus niger* cultivated on biodiesel-derived waste composed of glycerol and fatty acids [J]. *Appl. Clay. Sci.*, 2011, **52** (3): 277-284
- [18] Santibanez C, Varnero M T, Bustamante M. Residual glycerol from biodiesel manufacturing, waste or potential source of bioenergy: A review [J]. *Chil. J. of Agr. Res.*, 2011, **71** (3): 469-475
- [19] Martin A, Armbruster U, Atia H. Recent developments in dehydration of glycerol toward acrolein over heteropolyacids [J]. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 2012, **114** (1): 10-23
- [20] Strain F. US [P]. 2 446 145, 1948
- [21] Royer S, Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides [J]. *Chemcatchem*, 2011, **3** (1): 24-65
- [22] Teles J H, Rieber N, Harder W. US [P]. 5 359 094. 1994
- [23] Hu J, Li J, Gu Y, *et al.* Oxidative carbonylation of glycerol to glycerol carbonate catalyzed by PdCl₂(phen)/KI [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, **386** (1-2): 188-193
- [24] Doro F, Winnertz P, Prokofieva A, *et al.* Adapting a Wacker-type catalyst system to the palladium-catalyzed oxidative carbonylation of aliphatic polyols [J]. *Green Chem.*, 2011, **13**: 292-295
- [25] Pearson D M, Conley N R, Waymouth R M. Palladium-catalyzed carbonylation of diols to cyclic carbonates [J]. *Adv. Synth. Catal.*, 2011, **353** (16): 3 007-3 013
- [26] Mizuno T, Nakai T, Mihara M. New synthesis of glycerol carbonate from glycerol using sulfur-assisted carbonylation with carbon monoxide [J]. *Heteroatom Chem.*, 2010, **21** (2): 99-102
- [27] Ma J, Sun N, Zhang X, *et al.* A short review of catalysis for CO₂ conversion [J]. *Catal. Today*, 2009, **148** (3-4): 221-231
- [28] Sakakura T, Choi J C, Yasuda H. Transformation of carbon dioxide [J]. *Chem. Rev.*, 2007, **107** (6): 2 365-2 387
- [29] Aresta M, Dibenedetto A, Nocito F, *et al.* A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **257** (1-2): 149-153
- [30] Huang Shi-yong (黄世勇), Wang Fu-li (王富丽), Wei Wei (魏伟), *et al.* 碱催化二氧化碳和丙三醇合成丙三醇碳酸酯的研究 [J]. *Modern chemical industry* (现代化工), 2008, **10**: 35-37
- [31] Zhao Yi (赵毅), Hao Rong-jie (郝荣杰), Shen Yan-mei (沈艳梅), *et al.* CO₂ 和丙三醇合成丙三醇碳酸酯的热力学分析 [J]. *Natural Gas Chemical Industry* 天然气化工 (C1 化学与化工), 2010, **6**: 8-12
- [32] Dibenedetto A, Angelini A, Aresta M, *et al.* Converting wastes into added value products: From glycerol to glycerol carbonate, glycidol and epichlorohydrin using environmentally friendly synthetic routes [J]. *Tetrahedron*, 2011, **67** (6): 1 308-1 313
- [33] Tundo P, Selva M. The chemistry of dimethyl carbonate [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35** (9): 706-716
- [34] Rokicki G, Rakoczy P, Parzuchowski P, *et al.* Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate [J]. *Green Chem.*, 2005, **7**: 529-539
- [35] Hamaguchi S, Yamamura H, Hasegawa J, *et al.* Enzymatic Resolution of 2-Oxazolidinone Esters [J]. *Agr. Bio. Chem.*, 1985, **49** (5): 1 509-1 512
- [36] Kim S C, Kim Y H, Lee H, *et al.* Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification [J]. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2007, **49** (1-4): 75-78
- [37] Jung K S, Jae H K, Hee C, *et al.* US [P]. 2009979A1, 2010
- [39] Hu Wan-nan (胡婉男). *Master dissertation of jiangnan university* (江南大学硕士论文) [D]. 2009
- [40] Ochoa-gomez J R, Gomez-Jimenez-Aberasturi O, Maestro-madurga B, *et al.* Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: catalyst screening and reaction optimization [J]. *App. Catal. A: Gen.*, 2009, **366** (2): 315-324

- [41] Basf S E, US [P]. 201 828, 2011
- [42] Kang Li-juan (康丽娟), Zhao Xin-Qiang (赵新强), An Hua-Liang (安华良), *et al.* CaO-PbO 催化酯交换合成甘油碳酸酯 [J]. *Petrochem. Tech.* (石油化工), 2011, **2**: 140-145
- [43] Naik P U, Petitjean L, Refes K, *et al.* Imidazolium-2-carboxylate as an efficient, expeditious and ecofriendly organocatalyst for glycerol carbonate synthesis [J]. *Adv. Synth. Catal.*, 2009, **351** (11-12): 1 753-1 756
- [44] Patel Y, George J, Pillai S M, *et al.* Effect of liophilicity of catalyst in cyclic carbonate formation by transesterification of polyhydric alcohols [J]. *Green Chem.*, 2009, **11** (7): 1 056-1 060
- [45] Takagaki A, Iwatani K, Nishimura S, *et al.* Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dialkyl carbonates using hydrotalcite as a reusable heterogeneous base catalyst [J]. *Green Chem.*, 2010, **12**: 578-581
- [46] Bai Rong-xian (白荣献), Li Guang-xing (李光兴), Wang Shu (王 庶), *et al.* CN [P]. 101822992A. 2010
- [47] Naik P L, Refes K. US [P]. 2 915 529, 1959
- [48] Mouloungui z Y J, Gachen C, Gaset A. EP [P]. 739 888, 1996
- [49] Vieville C, Yoo J, Pelet S, *et al.* Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins [J]. *Catal. Lett.*, 1998, **56**(4): 245-247
- [50] Climent M J, Corma A, De Frutos P, *et al.* Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs [J]. *J. Catal.*, 2010, **269** (1): 140-149
- [51] Aresta M, Dibenedetto A, Nocito F, *et al.* Valorization of bio-glycerol: new catalytic materials for the synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea [J]. *J. Catal.*, 2009, **268** (1): 106-114
- [52] Liang Wei (梁 伟), Yang Jian-hong (杨建洪), Shen Gen-hua (沈根华), CN[P]. 101811971A . 2010
- [53] Sanchez L, Antonio J, John G. WO [P]. 2010/097585A1. 2010
- [54] Rubio-marcos F, Fernandez J F, Calvino-casilda V, *et al.* Novel hierarchical Co₃O₄/ZnO mixtures by dry nano-dispersion and their catalytic application in the carbonylation of glycerol [J]. *J. Catal.*, 2010, **275** (2): 288-293
- [55] Yuichiro Seki, Tomoaki Sasa, Hiroki Takeuchi, US [P]. 7 868 192. 2011
- [56] Guo Shuang (郭 爽), Li Jin-Li (李金丽), Wang Jia-xi (王家喜). 尿素与甘油反应制甘油碳酸酯的绿色合成工艺 [J]. *Chem. Eng. Prog.* (化工进展), 2012, **3**: 658-661
- [57] Dai W L, Luo S L, Yin S F, *et al.* The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2009, **366**(1): 2-12
- [58] Dong Dong-yin (董冬吟), Yang Li-ping (杨俐苹), Hu Wen-hao (胡文浩). Organic reactions with carbon dioxide [J]. *Progress in Chem.* (化学进展), 2009, **21** (6): 1 217-1 228
- [59] Darensbourg D J, Holtcamp M W. Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **153**: 155-174
- [60] Badawi H M, Ali S A. A study of internal rotations and vibrational spectra of oxiranemethanol (glycidol) [J]. *Spectrochim. Acta. A*, 2009, **74** (2): 558-562
- [61] Rokicki G, Kuran W, Pogorzelska-marciniak B. Cyclic carbonates from carbon dioxide and oxiranes [J]. *Monatsh. Chem.*, 1984, **115**, 205-214
- [62] Mori K, Mitani Y, Hara T, *et al.* A single-site hydroxyapatite-bound zinc catalyst for highly efficient chemical fixation of carbon dioxide with epoxides [J]. *Chem. Commun.*, 2005, **26**: 3 331-3 333
- [63] Michael N, WO, WO [P]. 132,474, 2008
- [64] Michael N, WO, WO [P]. 109,765, 2009
- [65] Melendez J, North M, Villuendas P. One-component catalysts for cyclic carbonate synthesis [J]. *Chem. Commun.*, 2009, **18**: 2 577-2 579
- [66] Clegg W, Harrington R W, North M, *et al.* Cyclic carbonate synthesis catalysed by bimetallic aluminium-salen complexes [J]. *Chem. Eur. J.*, 2010, **16** (23): 6 828-6 843
- [67] Buckley B R, Patel A P, Wijayantha G U. Electrosynthesis of cyclic carbonates from epoxides and atmospheric pressure carbon dioxide [J]. *Chem. Commun.*, 2011, **47**: 11 888-11 890
- [68] Kossev K, Koseva N, Troev K. Preparation of 4-hydroxy-methyl-1,3-dioxolan-2-one under phase transfer catalysis conditions [J]. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2003, **79** (1): 11-18
- [69] Rokicki G, Kuran W. Cyclic carbonates obtained by reactions of alkali metal carbonates with epihalohydrins [J]. *et al.* 1984, **57** (6): 1 662-1 666